



FABIANO NART
QUANDO LA CHIMICA DIVENTA DIVULGAZIONE



www.gdsdolomiti.org
www.fabianonart.it

LA CHIMICA DEI PROFUMI

Note integrative al seminario

Autore: Dott. Fabiano Nart

Dolomiti in Scienza 2021

Nota dell'autore

Questo testo rappresenta una nota integrativa al seminario "La chimica dei profumi" tenuto in occasione della manifestazione di divulgazione scientifica *Dolomiti in Scienza*, organizzata dal GDS Dolomiti "E. Fermi" il 30 gennaio 2021.

Dott. Fabiano Nart

Dott. Fabiano Nart, nato a Belluno nel 1981, sposato e padre della splendida Ellen, fondatore e Presidente del GDS dal 2006 al 2018, ne è ora Consigliere. Laureato in Chimica, successivamente in Fisica ed Astrofisica presso l'Università degli Studi di Ferrara, ha poi conseguito il titolo di international MBA presso la Johannes Kepler Universität di Linz (Austria). Ha lavorato per molti anni in ricerca e sviluppo, dapprima in collaborazione con centri di ricerca austriaci, poi per un'importante multinazionale chimica svedese per la quale, ora, è responsabile qualità ed EHS per lo stabilimento italiano. Sempre per quest'azienda ha anche rivestito il ruolo di responsabile ricerca e sviluppo per la costruzione e avvio del nuovo impianto produttivo in Cina, trascorrendo in questo Paese dei lunghi periodi. Le sue attività di divulgazione della chimica, patrocinate dall'Ordine dei Chimici e dei Fisici del quale ne è membro, sono numerose e visibili sul sito www.fabianonart.it, principalmente conferenze e laboratori didattici che tiene sia in lingua italiana che in lingua tedesca. Coautore del libro "29 giugno 1873. Quindi seguì una scossa e un tremolio...", si è occupato della traduzione dal tedesco all'italiano dell'opera originale del geologo Alexander Bittner. Grande appassionato di ultratrail, ciclismo, sci di fondo e skiroll, nel tempo libero si dedica anche al trekking e all'alpinismo. È stato correlatore di una tesi di laurea presso l'Università degli Studi di Venezia, con tema l'analisi isotopica dei minerali di piombo del Bellunese, Trentino e Alto Adige.

Un CV più dettagliato è disponibile al seguente link:

<https://www.linkedin.com/pub/fabiano-nart/20/588/3a0>

Indice

I	Aspetti storici	1
1	Intoduzione	2
1.1	Le origini dei profumi	2
1.2	Cronistoria essenziale	4
II	La chimica dei sensi	8
2	La percezione degli odori	9
2.1	Una descrizione semi-quantitativa	9
3	La classificazione degli odori	11
3.1	Il cerchio di Symrise e lo spettro di Givaudan	11
3.1.1	Il cerchio di Symrise	11
3.1.2	Lo spettro di Givaudan	12
3.1.3	Una piccola integrazione	12
3.2	Un approccio olistico	13
4	La relazione struttura-odore	15
4.1	Il gruppo osmoforico	16
4.2	Il concetto di profilo e gruppo ingombrante	17
III	Ingegneria dei profumi	19
5	Ricerca di nuove fragranze	20
5.1	Un modello	21
5.2	I dettagli importano	21
5.3	Gli 8 gradi di libertà	23

6	I terpenoidi	24
6.1	terpenoidi di origine petrolchimica	24
7	Profumi di origine naturale	26
7.1	Iononi, Damascenone, Iso & Super	26
7.1.1	Iononi	26
7.1.2	β -damascenone	26
7.1.3	Iso & Super	26
7.1.4	Utilizzo nei profumi, esempi	27
7.2	Oli essenziali principali	28
7.2.1	Utilizzo nei profumi, esempi	30
7.3	Profumi di origine animale	31
7.3.1	Utilizzo nei profumi, esempi	32
IV	Bibliografia	I
	Bibliografia	II

Parte I
Aspetti storici

Capitolo 1

Introduzione

Che sia vero oppure no che la chimica dei profumi e l'arte della profumeria siano nate dalla tentazione di Adamo ed Eva di mangiare il frutto dell'albero dei profumi, come scritto da Michel Tournier nella sua novella "La légende des parfumes", possiamo comunque affermare che l'esistenza umana è intimamente intrecciata con le emozioni olfattive. Difatti il senso dell'olfatto ci accompagna ogni giorno, sia che ne siamo consci o no. L'olfatto controlla ciò che vogliamo mangiare, ma anche le nostre emozioni, ad esempio noi scegliamo il nostro partner soprattutto in funzione della cascata molecolare che il suo odore scatena nel nostro cervello. Ma ci aiuta anche nei ricordi del passato, quante volte ci rimane un ricordo di una persona o di una certa situazione grazie alle emozioni che un dato odore ci diede in quello specifico momento?

L'olfatto si colloca in un campo complesso multidisciplinare, dato che le sue basi scientifiche si basano su chimica, biologia, neurofisiologia, psicologia, per citare alcune macro scienze. Il suo potere mistico nasce molti anni fa...

1.1 Le origini dei profumi

L'uso di odori o odoranti è pratica molto antica, molto probabilmente si colloca prima della comparsa di *Homo sapiens* e coincide con il controllo del fuoco. Le testimonianze ci portano indietro di 790.000 anni, quindi nel basso Pleistocene quando erano presenti *Homo erectus* e *Homo ergaster*, i quali bruciavano legni resinosi per insaporire il cibo cotto. Addirittura l'antropologa Richard Wrangham specula che cucinare fosse un presupposto biologico per la sopravvivenza degli ominidi e che quindi si possa ricondurre l'utilizzo degli odori e dei profumi a 1,7 milioni di anni fa.

Odori e profumi potrebbero aver anche avuto un importante ruolo nella nostra evoluzione, dato che il nostro caratteristico viso appiattito, rispetto ad altri animali, è tale per permettere una maggiore sensibilità nell'assaporare il cibo tramite la cavità retronasale. Sempre la percezione retronasale potrebbe spiegare il pronunciamento del seno femminile, giacché i bambini possono contemporaneamente bere, assaporare il latte materno e annusare la propria madre.

Specie fragranti sono anche legate alla medicina, in effetti fino al diciannovesimo secolo si credeva che le sostanze che odoravano piacevolmente fossero utili per combattere le infezioni, perché coprivano le secrezioni maleodoranti. Non era del tutto scorretto, perché oggi sappiamo che molte sostanze odoranti hanno proprietà antimicrobiche.

I profumi e le sostanze odoranti hanno avuto un ruolo centrale durante i riti religiosi, nello specifico durante la cremazione dei defunti, in quanto coprivano i cattivi odori dovuti alla combustione; ma venivano intensi anche come un modo di passaggio tra il qui ed ora e il dopo, una sorta di veicolo per portare messaggi agli Dei. È proprio in questo contesto che nasce il termine "profumo", *per fumum* ovvero attraverso il fumo, cioè la trasformazione di una sostanza in qualcosa di volatile grazie al fumo che sale dal fuoco. In tali occasioni venivano bruciati legni di cedro o altre resine. Rimanendo in ambito religioso abbiamo due tra i più antichi odoranti, ovvero incenso e mirra; se guardiamo alla civiltà dei Faraoni allora troviamo un ampio uso del sandalo, perché ha la proprietà di durare molto a lungo. La Bibbia considera il sandalo come uno dei più importanti doni.

Ma i profumi sono stati cantati anche dai più grandi filosofi e scrittori, ecco quindi che troviamo storie connesse ai profumi e scritte da Erodoto, Ovidio, Plinio, per citarne alcuni.

Per chiudere questa breve sezione di storia, prima di entrare nel vivo della chimica dei profumi, facciamo un breve accenno ai primi studi sul senso dell'olfatto. Fu Tito Lucrezio, scrittore e filosofo romano, che abbozzò per la prima volta l'idea che le molecole di profumo dovessero in qualche modo agganciarsi ai recettori interni al nostro corpo, quindi stabilire un contatto. Secondo lui odori gradevoli erano dovuti a molecole rotondeggianti, mentre quelli sgradevoli a sostanze più "spigolose". Forse la maggior parte dei lettori ricorda l'analogia enzima-substrato, simboleggiato dal modello chiave-toppa, sviluppato dal chimico Emil Fischer, ma 2000 anni dopo... La scoperta dei nervi olfattivi risale al II secolo d.C. a cura di Galeno, oggi ricordato per le preparazioni galeniche, ma allora medico personale dell'imperatore Marco Aurelio. In Italia nel 1300 si inventa la serpentina di distillazione, che qualche anno dopo, esattamente nel 1370, venne usata in Francia per la prima volta per la produzione di un profumo a base alcolica. Tale profumo

commissionato dalla regina di Ungheria al suo alchimista di corte, venne chiamato in suo onore *Eau de Hongrie*. Tale preparato trovavo uso anche in ambito medico, non è un caso che il commerciante italiano Giovanni Maria Farina a Colonia nel 1709, dapprima lo chiamò *Aqua Admirabilis* perché usato come medicinale interno, ma poi diventa la più famosa *Kölnisch Wasser* o *Acqua di Colonia*. E qui abbiamo un fatto storico degno di nota da menzionare: Napoleone era solito versarsi sopra due bottiglie di *Acqua di Colonia* al giorno. Molto probabilmente per il suo apprezzamento verso i profumi stabilisce in un decreto il termine "profumo" e sentenza che un profumo non possa usato come un medicinale. Se un profumo era inteso dal suo produttore anche come medicinale interno, il produttore avrebbe dovuto dichiararlo; ovviamente molti profumieri decisero di non reclamare le proprietà curative dei loro preparati, per evitare lungaggini burocratiche e questo sancì la nascita del profumo come oggetto di moda!

1.2 Cronistoria essenziale

L'inizio della chimica dei profumi può essere fissato nel 1818 quando Jacques-Julien Houtou de Labillardière stabilì attraverso l'analisi elementare che l'olio di trementina era caratterizzato da una relazione di 5:8 tra gli atomi di C e di H. Questa relazione fu trovata identica per tutti i terpeni, per i quali vale la formula bruta $(C_5H_8)_x$. Torneremo in dettaglio sui terpeni nella sezione 6.1. Negli anni seguenti vennero stabilite le formule corrette di composti come, ad esempio, il mentolo, la camfora, il borneolo, il limonene e la benzaldeide. Quest'ultima responsabile dell'odore di mandorla può essere considerata come il primo profumo naturale preparato sinteticamente. Una pietra miliare della chimica dei profumi venne posta dal chimico tedesco e premio Nobel Otto Wallach, che con oltre 125 pubblicazioni scientifiche dimostrò le formule chimiche corrette dei più importanti oli essenziali.

Ma fu solo grazie alla sintesi creativa e con "libertà artistica" su larga scala, quindi commercialmente vantaggiosa, di nuovi odoranti identici a quelli in natura, oppure a suoi derivati, che la moderna profumeria iniziò il suo cammino. Questi composti sintetici permisero la creazione di profumi fantasiosi, alcuni dei quali sono ancor oggi di moda. Se la chimica dei profumi nacque nel 1818, la profumeria moderna nasce nel 1868, quando William Henry sintetizzò la cumarina con le sue note distintive di fieno appena tagliato e di marzapane. Il capo profumiere di Houbigant, Paul Parquet, utilizzò la cumarina nella creazione di una fragranza che potesse evocare il profumo di felce (se ne hanno uno, dato che la maggior

parte non odorano); il risultato fu il profumo *Fougère¹ Royal*, comparso sul mercato nel 1884. Rimase nei negozi fino al 1950 e, sebbene una sua reintroduzione nel 1988 non ebbe successo, la famiglia "fougère" costituisce ancora oggi uno dei principali concetti di fragranza, difatti profumi famosi come *Pacco Rabanne pour Homme* o *Cool Water* di La Roche lo contengono.

Due chimici ed amici, uno francese e l'altro tedesco, Ferdinand Tiemann e Wilhelm Haarmann sintetizzarono la vanillina attraverso una sintesi partendo da estratti di conifere. La vanillina venne usata per la prima volta da Aimé Guerlain nel 1889 nella sua famosa creazione *Jicky*, in accordo con la cumarina, il linalolo, ma anche con estratto di bergamotto, lavanda, sandalo e civetone. Data la sua complessità può essere considerato come il primo profumo moderno, ma anche il più longevo! Difatti è ancora sul mercato, insieme all'*Acqua di Colonia*. Oggi *Jicky* è considerato un profumo per donna, ma alla sua comparsa sul mercato era destinato agli uomini, essendo il suo carattere troppo all'avanguardia per le donne.

Forse l'essenza più usata in profumeria è quella di viola, tuttavia il suo olio essenziale era economicamente svantaggioso da estrarre e quindi ancora Tiemann, questa volta col suo collaboratore Paul Krüger, si mise al lavoro cercando di derivarne la sua struttura chimica, ma lavorando sugli estratti della radice di iris, convinto che entrambi i fiori avessero lo stesso principio attivo. Questa vicenda è caratterizzata da un buon esempio di serendipità, difatti Tiemann era convinto di aver trovato la corretta formula attraverso l'analisi elementare, solo che il prodotto di reazione poi realizzato era inodore; stavano quindi pulendo la vetreria quando dalla beuta sentirono un forte odore di viola in fiore, scoprendo così accidentalmente cosa stavano cercando. Il profumo di viola è dato da una miscela di α -ionone e β -ionone, come vedremo più avanti. Il profumo *Vera Violetta* venne lanciato nel 1893 e diventò un'archetipo dei successivi profumi con note di violetta.

I primi quarant'anni della storia dei profumi è caratterizzata da molecole molto simili tra loro e con una struttura composta da un ciclo a sei termini con sostituenti idrossilici o chetoni. È solo nel 1910 che compare nella chimica dei profumi l'uso estensivo delle aldeidi, nello specifico la metil-nonilacetaldeide (o aldeida C12 MNA), che introdotta nel profumo *Quelques Fleurs* rappresentò una svolta, in quanto finalmente si riuscì a riprodurre un profumo naturale che sembrava impossibile da sviluppare in laboratorio, quello di mughetto con tutte le sue sfaccettature. Ad introdurre questa novità fu ancora la profumeria Houbigant, questa volta attraverso Robert Bienaimé, successore di Paul Parquet. Ma la fragranza più nota in assoluto per la sua overdose di aldeide è *Chanel N°5*, inventata da

¹felce in francese.

Ernest Beaux e messo sul mercato nel 1921. Beaux, affascinato dal successo di *Quelques Fleurs*, iniziò a lavorare a nuove fragranze, la prima fu *Rallet N°1*, una fragranza fine sviluppata per Alphonse Rallet & Co. di Mosca ed inizialmente chiamata "Le Bouquet de Catherine" in onore di Caterina la Grande, in occasione del trecentesimo anniversario della dinastia Romanov. Le aldeide usate furono la C-10, C-110 e C-12, ma senza in realtà conoscerne il rapporto relativo, perché la gas cromatografia non era ancora stata inventata. In seguito alla rivoluzione russa Beaux si trasferì in Costa Azzurra, dove nel 1920 venne introdotto a Coco Chanel dal suo amante il Gran Duca Dimitri Pavlovitch, primo cugino dello Zar Nicola II. Presumibilmente Beaux presentò a Coco dieci campioni, numerati da 1 a 5 e da 20 a 24, lei selezionò il numero 5, perché riteneva tale numero il suo numero fortunato. È facile pensare che tali campioni fossero adattamenti di Rallet N°1, ottenuti con le materie prime che Beaux poteva procurarsi in Costa Azzurra. Oggi sappiamo che il profumo più famoso di sempre cerca di imitare *Quelques Fleurs*, ma con note aumentate di gelsomino e rosa e controbilanciate con le tre aldeidi al 2%, il tutto a diluizione 10%. Questa intuizione cambiò per sempre la storia dei profumi, dato che *Chanel N°5* dominò le top-10 dei profumi più venduti in tutto il mondo per più di un secolo; è la fragranza che ha avuto più successo di tutti!

Facciamo ora un salto al 1944, quando Edmond Roudnitska di Rochas introdusse il γ -undecalattone nel tentativo di addolcire il concetto di *Chypre*, una famiglia di profumi introdotta da Guerlain. Quello che ne uscì è oggi noto come *Femme*, uno dei più famosi profumi da donna. Sempre Roudnitska iniziò l'altro grande trend della profumeria, introducendo l'hedione con le sue reminiscenze di magnolia, gelsomino e limone, in concentrazione del 2% in *Eau Savage* di Dior. Oggi l'hedione è onnipresente in profumeria, non solo nelle fragranze fini.

Un'altra fragranza molto apprezzata in profumeria è quella di rosa, la comprensione del suo principio attivo e la sintesi in laboratorio non fù semplice. Tra coloro i quali lavorarono allo scopo si annovera Leopold Ruzicka, premio Nobel per la chimica. La prima molecola introdotta fù l' α -damascone, poi accompagnata dalla sua versione β e dal suo parente stretto damascenone (in analogia agli iononi citati prima). È il 1979 quando Guerlain utilizza il damascone per il suo profumo *Nahéma*, ma fu Maurice Roge di Parfums Christian Dior ad usarlo in overdose per realizzare *Poison* sei anni più tardi.

Sempre Dior invase il mercato con un'altra creazione che ha fatto la storia, si tratta di *Fahrenheit* che nel 1988 nei primi tre mesi di lancio vendette 1,4 milioni di bottiglie nella sola Europa. La molecola responsabile di questo successo è stata il metil-eptincarbossilato con le sue penetranti note di verde astringente che ricordano il cetriolo fresco tagliato, pur non trovandosi questa molecola in natura.

Oggi tale molecola è vietata perché responsabile di irritazioni alla pelle, quindi l'effetto è ottenuto da molecole analoghe.

Chiudiamo questa breve cronistoria al 1990, con un'altro profumo famoso, la controparte femminile di *Fahrenheit*, ovvero *Trésor* di Lancôme, che vede la mescolanza del già citato heidone con altre due molecole, Iso E Super e il galaxolide con le loro note di ambra e di muschio rispettivamente. Interessante ricordare che *Trésor* nacque dall'idea della sua creatrice Sophia Grojsman che intendeva sviluppare un profumo tutto per lei e che corrispondesse alla sua idea di fragranza perfetta.

Parte II
La chimica dei sensi

Capitolo 2

La percezione degli odori

Odori e gusti sono il risultato dell'interazione tra composti chimici ed il sistema recettivo periferico. I gusti sono sentiti dalla lingua e possiamo sentirne solo cinque, ovvero dolce, salato, amaro, acido ed umami; mentre per gli odori la paletta è praticamente infinita. Inoltre i gusti devono avere una concentrazione piuttosto alta per essere percepiti, per gli odori invece bastano concentrazioni in tracce.

L'aria che ci entra nelle narici trasporta le varie molecole fino all'epitelio olfattorio, circa a 7cm dalle narici. Nella parte più interna ci sono circa 30 milioni di cellule sensoriali primarie che sono a contatto col bulbo olfattivo del cervello e che terminano su 20-30 ciglia olfattorie nella parte esterna a contatto con l'atmosfera. Le ciglia olfattorie contengono dei recettori costituiti da un complesso sistema proteico che interagisce con la molecola odorante attraverso interazioni di Van der Waals, di Coulomb o, molto più importanti, attraverso legami ad idrogeno. Ad oggi sono noti 391 recettori, un odorante generalmente interagisce con differente affinità con un set di differenti recettori. Le combinazioni possibili sono 5×10^{117} , quindi è corretto dire che presi due odoranti questi non potranno mai odorare uguale.

2.1 Una descrizione semi-quantitativa

Parlare di profumi, di percezione degli odori in generale, non è semplice perché la questione è molto soggettiva ed inoltre la magnitudine dell'interazione molecola substrato varia di molti ordini di grandezza tra molecole anche simili. Serve quindi un approccio statistico, il quale ci porta alle seguenti conclusioni valide:

- le donne hanno una sensibilità maggiore rispetto agli uomini;
- la sensibilità agli odoranti si sviluppa dopo la pubertà;
- la sensibilità cala dopo i 70 anni, drasticamente dopo gli 80;
- la sensibilità ha una dipendenza dalle condizioni psicologiche, fisiologiche, endocrinologiche e patologiche;
- il 62,4% della popolazione perde la percezione con l'influenza, l'1,2% soffre di anosmia, ovvero non sente gli odori;
- la sovraesposizione allo stimolo produce una desensibilizzazione (il processo è reversibile, cioè la capacità di percepire un dato odore ritorna se l'esposizione è terminata).

Ogni molecola odorante può essere descritta dal suo valore di soglia, ovvero la concentrazione minima percepibile, tipicamente misurata in aria per evitare di avere un secondo equilibrio di fase (quello di "fuga" dalla soluzione acquosa se si considera tale mezzo), giacché uno è quello che si stabilisce tra aria e mucosa nasale. Inoltre una stessa molecola può avere differenze importanti tra il valore di soglia in aria o in acqua. La correlazione tra la concentrazione e il livello di soglia è specifico per ogni molecola, ed è descritta dalla legge di Stevens

$$\Psi(I) = \hat{K} * I^\alpha,$$

dove I rappresenta la concentrazione dello stimolo, $\Psi(I)$ la magnitudine soggettiva della sensazione percepita, α rappresenta un fattore dipendente dal tipo di stimolo e \hat{K} è una costante di proporzionalità. Sono state raccolte ad oggi 1580 valori di soglia in acqua e 1150 in aria e questo serve per confermare quanto una stessa molecola abbia volatilità diverse in base al mezzo. Ad esempio il furanolo, responsabile del profumo di mango e ananas ha una soglia di $0,04\mu\text{g}/l$ in acqua e di $1,7\text{mg}/l$ in aria, un fattore di circa 40.000!

Capitolo 3

La classificazione degli odori

3.1 Il cerchio di Symrise e lo spettro di Givaudan

Abbiamo visto come discutere di profumi sia qualcosa di molto soggettivo, meglio ancora un processo psicofisico, quindi ai chimici o a chi lavora con i profumi in generale serve una terminologia di riferimento. Serve una descrizione qualitativa che può essere ottenuta in due modi:

- approccio semantico;
- per confronto diretto.

Entrambi i metodi portano comunque ad un profilo multidimensionale in riferimento ad una pletora di profumi noti, ovvero ad una descrizione di essi. Si capisce che data una certa fragranza, questa è più un mosaico di fragranze costituito da elementi di altre categorie.

3.1.1 Il cerchio di Symrise

Il metodo semantico venne sviluppato da Ulrich Harder di Symrise e viene chiamato "cerchio delle fragranze di Symrise". Questo metodo parte dal suo centro dove si collocano le note floreali, le più complesse e che in prima istanza possono essere caratterizzate da tre aggettivi: leggere, verdi, pesanti. Tutte le note floreali possono essere ottenute dalla composizione di 17 famiglie primarie non floreali. Il cerchio è così organizzato che le note alte o di testa sono poste in alto, mentre quelle basse o basali sono collocate in basso. Le note alte sono le componenti più volatili e che si sentono subito appena il profumo è aperto, le note basse sono quelle meno

3 La classificazione degli odori

3.1 Il cerchio di Symrise e lo spettro di Givaudan

volatili e che si sentono solo una volta che tutte le altre sono evaporate, generalmente costituite da note di muschio, di legno e di animale. In mezzo a queste due note si trova il cuore, o note di mezzo, sono queste che costituiscono la maggior caratteristica di un profumo; sono generalmente molecole moderatamente volatili e quindi con peso molecolare medio. Note del cerchio adiacenti rappresentano una transizione armonica, mentre note opposte generalmente si combinano bene.

3.1.2 Lo spettro di Givaudan

La profumeria Givaudan ha sviluppato invece il secondo metodo, quello del confronto diretto. Tutti i materiali odoranti sono stati suddivisi in otto macro categorie commercialmente importanti: fruttato, verde, marino, floreale, speziato, legnoso, ambrato, muschiato. Le otto categorie sono disposte attorno ad un cerchio, insieme a nove molecole, perché ogni molecola si colloca a metà tra due categorie. Ad esempio la molecola Dynascone che ricorda l'ananas collega la nota floreale con quella verde, mentre l'Azurone fa da legante tra la nota marina e quella floreale.

Interessante notare che la nota floreale che nel cerchio di Symrise viene identificata come una nota complessa, nel spettro di Givaudan è contemplata come una nota primaria. Inoltre si osserva che partendo dall'alto e girando in senso orario, il peso molecolare medio aumenta, questo significa che le molecole in alto sono tipicamente utilizzate per le note alte, poi troviamo quelle del cuore ed infine quelle più pesanti della base. Il cerchio si chiude con l'Helvetolide che lega due note apparentemente molto diverse, quella muschiata e quella fruttata. Come per il cerchio di Symrise, note opposte si combinano bene, ad esempio nelle note ambrate ritroviamo delle reminiscenze di marino; in effetti le due molecole di riferimento sono somiglianti in una parte della loro struttura, ma di questo dettaglio parleremo nel Capitolo 4.

3.1.3 Una piccola integrazione

Ovviamente quando i chimici si trovano a sviluppare e descrivere nuovi profumi, non si accontentano dei due metodi sopra descritti, ma utilizzano anche altri concetti. Ad esempio è importante poter descrivere l'importanza di un singolo componente all'interno dell'impressione generale, per fare questo si utilizza l'*odor unit* (unità di odore) e così definito:

$$OU = \frac{\text{concentrazione componente}}{\text{concentrazione soglia componente}}$$

I ricercatori di Givaudan hanno poi rielaborato il concetto di unità di odore, sviluppando l'*odor value* (valore di odore), come di seguito definito

$$OV = \frac{\text{tensione vapore componente}}{\text{concentrazione soglia componente}}$$

OV caratterizza quante volte la concentrazione di soglia è contenuta nello spazio di testa saturo, quindi è una misura diretta della potenza di un odorante. I composti vari caratterizzati dal loro OV, vengono poi mappati in un grafico bidimensionale, aiutando i chimici con un veloce confronto tra le varie potenze di composti diversi.

3.2 Un approccio olistico

Sebbene il nostro cervello sia dedicato molto di più all'elaborazione dei segnali visivi, è il senso dell'olfatto quello più collegato al cervello, non a caso abbiamo molti più geni collegati a questo senso che agli altri. L'uomo ha una capacità discriminatoria per gli odori molto sviluppata, sappiamo discernere tra diversi odori, ma abbiamo molte difficoltà a tradurre i nostri sentimenti verbalmente.

Il processo attraverso il quale il messaggio olfattivo viene interpretato non è ancora pienamente compreso, ma sappiamo che esso è trasmesso dal bulbo olfattivo lungo il nervo olfattivo direttamente al cervello, dove viene diviso in due. Una parte va alla corteccia olfattoria locata sulla parte frontale del cervello, qui i diversi odori vengono riconosciuti; una parte invece va al sistema limbico situato al centro del cervello e ritenuto il centro delle emozioni. Ecco perché è così difficile avere una descrizione oggettiva di un dato profumo, serve quindi un approccio olistico quando si vuole, ad esempio, lanciare un nuovo profumo, o semplicemente descriverne uno. Serve un mix di tecniche, tra cui la statistica, che permettono di valutare i seguenti aspetti:

- analisi di mercato;
- analisi sensoriale, composta dai seguenti quattro parametri:
 1. soglia di rilevabilità (concentrazione minima rilevabile)
 2. soglia di riconoscimento (concentrazione minima alla quale si capisce quale sostanza è responsabile dell'odore)
 3. soglia di differenziazione (concentrazione minima alla quale si discerne tra due odoranti)

4. intensità (legge di Stevens);

- multisensorialità;
- psicologia.

Tutte queste informazioni convogliano poi in un output, tipicamente sotto forma grafica e che permette di comparare i vari profumi.

Capitolo 4

La relazione struttura-odore

Come abbiamo compreso nella sezione precedente, a differenza di colori o suoni, un odore difficilmente è caratterizzabile da dati fisici, ma più da un vocabolario di descrizioni associative, come ad esempio fruttato o verde. Tuttavia se uno scrive la formula chimica di un odorante ignoto in tutti i suoi dettagli, si potranno determinare non solo le sue proprietà chimico-fisiche, ma anche le sue proprietà sensoriali.

Un odorante per poter interagire col sistema olfattivo deve superare due barriere:

- deve evaporare nella fase gas, cosa che richiede alta tensione di vapore, quindi una bassa polarità ed un basso peso molecolare;
- deve superare la mucosa nasale, il che richiede un comportamento anfifilico, ovvero la molecola deve avere sia una parte lipofila che idrofila, ed ancora un basso peso molecolare.

Ad oggi il peso molecolare massimo noto è di 342,50 uma, corrispondente ad una soglia di 1,4ng/l in aria di un composto dell'essenza *musk*¹. Tale peso molecolare è anche dettato dal fatto che i recettori hanno un loro limite di volume accettabile.

Le interazioni che si stabiliscono con i recettori sono dovuti o alle interazioni di Van der Waals dovute a parti di molecola con parziale dislocazione di carica,

¹In questo testo verrà usato sempre il termine *musk* per indicare quella famiglia di essenze che ricordano il progenitore ottenuto dalle ghiandole del mosco siberiano. Spesso *musk* viene reso col termine "muschio", ma questo potrebbe trarre in inganno e confondere con la vera essenza vegetale di muschio, definita in profumeria come muschiata. A volte viene reso col termine "mosco".

oppure ai più importanti legami ad idrogeno, i quali richiedono che ci siano parti accettori o donatori di protoni. Si capisce quindi che la condizione necessaria per una molecola per interagire con i recettori non è tanto quella di avere gruppi in grado di stabilire connessioni, piuttosto che essa abbia un momento di dipolo diverso da zero; ovviamente non deve essere troppo polare, altrimenti le due barriere descritte sopra non sarebbero superabili.

4.1 Il gruppo osmoforico

Il fatto che una molecola debba avere una funzione di donatore o di accettore per il legame ad idrogeno come prerequisito per l'attività olfattiva venne scoperto già nel 1900 da Hans Rupe e Karl von Majewski della scuola chimica di Mulhouse in Alsazia. I due definirono tali gruppi polari interagenti col recettore come gruppo osmoforico od osmoforo. Tali gruppi sono ad esempio gli ossidrili -OH, i loro equivalenti eteroatomici, i carbonili C=O, gli esteri, oppure doppi o tripli legami cumulati.

Caratteristica principale degli osmofori è la loro intercambiabilità, senza avere un effetto sulle proprietà olfattive, fintantoché un donatore di H è sostituito da un altro donatore, oppure un accettore è scambiato con uno simile. L'interscambio tra gruppi chimici deve essere tale che venga preservata la geometria del gruppo osmoforico, affinché esso possa entrare nello stesso sito recettivo. Questo vuol dire, ad esempio, che l'odore tipico di mandorla della benzaldeide, può essere ottenuto anche dal nitrobenzene o dal benzonitrile, ma anche da molecole apparentemente diverse come i loro analoghi eteroatomici del furano con sostituente aldeidico o nitro. Usare il benzonitrile in luogo della benzaldeide è di grande valore per la profumeria, in quanto il nitrile è gruppo più stabile di quello aldeidico. L'interscambiabilità deve però garantire la stessa geometria molecolare, cosa abbastanza realizzata per le molecole appena citate, ma che viene a mancare quando, ad esempio, si prende l' α -terpineolo che contiene un gruppo OH e che odora piacevolmente di giacinto, e lo si trasforma nell'omologo tio, ovvero con lo zolfo al posto dell'ossigeno. Il cambio è molto più profondo che il semplice interscambio di un atomo, difatti l'angolo di legame C-O-H di $107,5^\circ$ (quasi tetraedrico) si riduce a $95,5^\circ$ per il legame C-S-H; la conseguenza è che il composto ha il classico odore pungente di solfuro, ma che se diluito in acqua in concentrazione di $1\mu\text{g}/\text{l}$ assume il piacevole odore di pompelmo.

4.2 Il concetto di profilo e gruppo ingombrante

Mettendo insieme i due concetti emersi nella precedente sezione (momento di dipolo e geometria molecolare) si conclude che la proprietà olfattiva di un dato composto dipende dalla sua struttura stereoelettronica. Per investigare questa correlazione la struttura di un dato odorante deve essere modificata sistematicamente, ad esempio cambiando l'intorno chimico dell'osmoforo, passando da odoroso a inodore, magari con transizioni con odori molto diversi.

Abbiamo già visto durante l'introduzione che Tito Lucrezio prima di Cristo ipotizzava una certa correlazione tra odore suscitato e la forma molecolare, duemila anni dopo di lui la stessa teoria venne sostenuta dal doppio premio Nobel Linus Pauling. Ma furono molti gli studiosi che nei primi decenni del 1900 ipotizzarono varie teorie, cercando di definire le dimensioni che eventualmente le molecole dovevano avere per riuscire ad entrare nel volume del sito recettore. Oggi rimane valida la modellizzazione di una molecola nell'ottica del vecchio e valido adagio chiave-lucchetto di Emil Fischer. Prendiamo ad esempio il Galaxolide, una delle principali molecole onnipresente per il suo odore di *musk*; possiamo distinguere tre componenti:

1. l'osmoforo, corrispondente all'ossigeno (in nero) che serve per entrare nel recettore olfattivo e stabilire il legame ad idrogeno. L'osmoforo rappresenta la parte terminale dello stelo della chiave;
2. il profilo, corrispondente al metile a sinistra dell'osmoforo, che codifica per la maggior parte dell'informazione. Il profilo rappresenta la parte della chiave che fa girare il chiavistello, detta pettine;
3. il gruppo ingombrante, corrisponde a tutto il resto della molecola, la parte più idrofobica e quindi assicura un valido legame sul recettore. Tale gruppo rappresenta l'impugnatura della chiave.

La struttura stereoelettronica è la conseguenza della struttura della molecola nella sua interezza, quindi dall'insieme di osmoforo, profilo e gruppo ingombrante. Facciamo ora un esempio considerando due molecole, con la stessa formula chimica ma isomeri costituzionali (o strutturali), ovvero la vanillina e la isovanillina. La prima possiede un metile in meta ed un ossidrilico in para, la seconda ha questi due sostituenti invertiti; la prima la conosciamo tutti per il suo utilizzo nella preparazione di dolci ed il nome non viene a caso, la seconda è quasi inodore. Tale differenza è dovuta al momento di dipolo, che nella vanillina punta verso

4 La relazione struttura-odore 4.2 Il concetto di profilo e gruppo ingombrante

l'osmoforo (l'ossigeno del carbonile), quindi ne rafforza il legame ad idrogeno col recettore perché spinge gli elettroni in tale direzione, mentre nell'isovanillina è diretto verso l'idrogeno del carbonile.

Parte III

Ingegneria dei profumi

Capitolo 5

Ricerca di nuove fragranze

L'industria dei profumi ha a disposizione più di 3000 ingredienti tra cui scegliere quando un nuovo profumo deve venir creato, per cui c'è da chiedersi come mai i chimici siano pagati, ed anche molto profumatamente (per rimanere in tema), per sviluppare continuamente nuove fragranze.

I motivi della costante ricerca di nuove fragranze sono vari, i principali sono:

- abbassare i costi di produzione, ovvero alzare la marginalità del produttore;
- migliorare la biodegradabilità in un'ottica di economia sostenibile;
- migliorare la diffusività, quindi la preferenza dei consumatori;
- migliorare la ritenzione su substrati specifici, perché non tutti i profumi stabiliscono lo stesso legame su diversi substrati (pelle, vestito, oppure si pensi ad un profumo intenso venir usato per profumare un prodotto molto ossidante come la varecchina, etc. . .);
- migliorare le proprietà edonistiche, ovvero l'effetto di piacere che il consumatore prova nel mettersi un dato profumo;
- aggiungere funzionalità, questo è un requisito non tanto per i profumi di moda, ma per i profumi intesi essere usati nei prodotti, ad esempio, per la detergenza (avere un profumo che ha anche proprietà disinfettanti è un *plus*);
- aumentarne l'unicità, pensiamo a *Chanel N°5* e alla sua impareggiabilità.

Inoltre dobbiamo considerare anche altri fattori, soprattutto per quella parte di fragranze non intese per i profumi di moda. L'industria delle fragranze si colloca

tra quella petrolchimica e quella farmaceutica per quanto riguarda i volumi ed il costo al kg. I volumi sono più vicini a quelli del farmaco, mentre il costo a quello della chimica di base. I profumi con i volumi più alti si aggirano attorno alle 5.000-6.000 tonnellate annue, ma quelli con potere odorante molto forte sono richiesti in quantità di solo qualche kg, con un costo tra 0,5 e 1euro/kg. I chimici devono quindi lavorare duro e creativamente per avere nuovi materiali con costi di produzione accettabili. A complicare lo scenario c'è il fatto che molti ingredienti vengono prodotti e venduti tra i vari concorrenti, ma si deve anche considerare che molti ingredienti sono prodotti e venduti da aziende che non sono del business dei profumi. Ad esempio lo stesso comparto petrolchimico produce una serie di sotto-prodotti, come i terpeni, non più utili allo stesso, ma ingredienti di base per la profumeria.

5.1 Un modello

Animali e piante producono sostanze odorose per i più svariati motivi, per cui la natura, come spesso accade in altri ambiti scientifici, rappresenta un modello da imitare, o dal quale partire. La maggior parte degli odoranti naturali appartengono alla famiglia dei terpenoidi (metaboliti secondari), cioè derivati del terpene, ovvero con formula chimica pari a multipli del blocco C_5H_8 , come già accennato durante l'introduzione.

Ma come mai i terpenoidi sono così diffusi? Per rispondere prendiamo l'esempio del mondo vegetale, dove attraverso la fotosintesi clorofilliana l'anidride carbonica viene trasformata in glucosio. Questo viene poi trasformato in piruvato seguendo la via metabolica della glicolisi, quindi diventa mevalonato grazie alla reazione con l'acetilcoenzima A; quest'ultimo tramite decarbossilazione e riarrangiamento interno si trasforma in isoprene, l'unità base C_5H_8 che polimerizzando poi produce i terpeni. Gli omologhi eteroatomici dei terpeni sono chiamati terpenoidi.

Il ruolo del chimico è quello, quindi, di prendere ispirazione dai terpenoidi presenti in natura, replicarli in laboratori e migliorarli. Questo processo, come vedremo nella prossima sezione non è privo di insidie.

5.2 I dettagli importano

Abbiamo già visto esempi in cui minimi cambiamenti nella struttura di una molecola, pur mantenendo intatta la formula bruta, porti a cambiamenti importanti

nella percezione umana. Questo punto è di cruciale importanza per i chimici quando sviluppano una nuova essenza, soprattutto pensando che nelle sintesi organiche non si ottiene solo la molecola desiderata, ma anche altre specie che devono quindi essere separate.

Di seguito sono citati tre esempi per sottolineare ancora una volta l'importanza dei dettagli:

1. il β -ionone, la principale molecola per ottenere la fragranza di violetta, possiede un doppio legame. Se al doppio legame si aggiunge un metile si ottiene il metil- β -ionone, il quale può avere due isomeri detti diastereoisomeri e indicati con le lettere E e Z. E sta per *entgegen* (dal tedesco opposto) ad indicare che i due sostituenti più pesanti sono legati a parti opposte del doppio legame, Z sta per *zusammen* ad indicare il contrario, ovvero "insieme". In configurazione Z la molecola ha un odore molto più intenso.
2. il limonene possiede uno stereocentro, ovvero un carbonio otticamente attivo o chirale. Questo fa sì che si abbiano due molecole dette isomeri ottici e identificati con le lettere R e S. L'isomero R odora di arancia e si trova in abbondanza nella buccia delle arance, invece l'isomero S odora di trementina e prevale nella buccia di limone.
3. il vitispirano, come succede al β -ionone, possiede un doppio legame, il quale presuppone due isomeri, in questo caso detti *cis* o *trans* (corrispondono a Z ed E visti sopra, ma questa nomenclatura è storicamente preferita se l'alchene non è tri- o tetrasostituito). La forma *cis* odora di fresco, verde, fruttato e floreale, mentre l'omologo *trans* ricorda fiori esotici con reminiscenze legnose.

I chimici fanno ampio uso di programmi di analisi che cercano di predire il comportamento di una nuova molecola, basandosi anche su molte regole di stereoelettronica che contemplano, ad esempio, le distanze di legame, gli angoli di legame etc. ... Vengono poi usati modelli di vario tipo, il principale è il QSAR -*Quantitative Structure Activity Relationship* - che confronta nuove molecole con le esistenti per cercare di capire se le nuove avranno lo stesso effetto, o più potente. Un esempio è dato nel caso dell'Azurone (in nero), molecola già incontrata e che fornisce l'essenza di marino, che viene confrontata con due nuove molecole ingegnerizzate per essere più potenti (in argento e in oro).

5.3 Gli 8 gradi di libertà

Abbiamo già ampiamente parlato del fattore costo come uno dei punti chiave per l'industria delle fragranze. Insieme al costo ci sono altri sette gradi di libertà, quindi tutti e otto insieme servono per definire quanta libertà ha il chimico durante lo sviluppo di una nuova molecola.

Gli otto gradi di libertà sono:

1. costo;
2. prestazioni;
3. odore accettabile;
4. sicurezza sulla pelle;
5. proprietà fisiche;
6. valore aggiunto;
7. sicurezza ambientale;
8. stabilità.

Se il chimico può giocare con tutti gli otto gradi di libertà, avrà meno impedimenti e più margine di ricerca. Più gradi di libertà vengono tolti, più sarà difficile per il chimico raggiungere l'obiettivo e l'ottagono iniziale si riduce a figure di grado inferiore. Consideriamo il cerchio centrale, in tale situazione il chimico potrà giocare solo con la stabilità ed il costo, dovendo assicurare tutti i rimanenti sei gradi di libertà a valori prefissati.

Capitolo 6

I terpenoidi

Come già ricordato i terpenoidi sono molto diffusi in natura e sono, tra le altre cose, i costituenti degli oli essenziali. Però sono altamente lipofili, quindi poco adatti per il loro utilizzo in profumeria, dato che rendono difficile il passaggio della mucosa nasale, per cui dagli oli essenziali devono essere tolti. Tuttavia rimangono il punto di partenza per lo sviluppo di profumi.

La fonte principale è la resina di pino, detta trementina. La trementina è costituita da due componenti principali, l' α - ed il β -pinene, da essi si deriva il miricene; da questi tre composti si producono migliaia di odoranti!

6.1 terpenoidi di origine petrolchimica

Abbiamo già detto che l'industria petrolchimica ha molti sottoprodotti adatti alla produzione di fragranze, uno di questi è proprio l'isoprene. Esso, difatti, è sottoprodotto del cracking termico della nafta, ma anche della produzione di etilene. Ad ogni modo, come informazione di completezza, la produzione naturale di isoprene da parte delle piante è di un miliardo di kg all'anno. Dal miricene si derivano poi migliaia di terpeni e terpenoidi, alcuni di essi mostrati in figura. La chimica che sta alla base è vasta, difatti i chimici utilizzano svariate strategie di sintesi, alcune di esse fanno parte della conoscenza di base e sono:

- Friedel-Crafts
- Diels-Alder
- Markovnikov

- anti-Markovnikov
- Claisen
- Wagner-Meerwein
- Carroll
- Meyer-Schuster.

Capitolo 7

Profumi di origine naturale

La maggior parte delle fragranze viene oggi prodotta da derivati petrolchimici, ma hanno la stessa formula chimica dei loro omologhi naturali.

7.1 Iononi, Damascenone, Iso & Super

7.1.1 Iononi

Nella sezione 1.2 è già stata trattata la storia della scoperta degli iononi, vale la pena qui ricordare che α - e β -ionone sono derivati dell' α -carotene. Si vede in figura che la rottura del carotene tramite la carotenoide deossigenasi alle due estremità fornisce le due molecole di ionone che sono responsabili del profumo di violetta.

7.1.2 β -damascenone

Strutturalmente e biogeneticamente connesso agli iononi è il β -damascenone con tutti i suoi chetoni coniugati. Abbiamo incontrato il suo omologo α nella sezione dedicata alla cronistoria dei profumi. La famiglia dei damascenoni è nota in profumeria come *rose ketones* dato che è il principale composto usato per le note di rosa.

7.1.3 Iso & Super

Un'altra molecola chimicamente e strutturalmente connessa agli iononi è quella di Iso & Super, scoperta nel 1973 tramite sintesi di laboratorio (non esiste tale molecola in natura, quindi questo la rende ancor più pregiata e viene inserita in

questa sezione per la sua analogia con gli iononi), inizialmente chiamata Isociclemone. Il nome Isociclemone era di derivazione tecnica, quindi poco appetibile per il mercato, i due scopritori quindi optarono per Iso & Super, dove Iso deriva dal nome tecnico e Super da *Superior* grazie al miglioramento ottenuto per il processo produttivo. Interessante notare che Iso & Super odora poco con una soglia di 500ng/l , ma durante la sua sintesi si ottiene anche un 5% di un suo isomero chiamato arborone il quale è totalmente responsabile del profumo legnoso ambrato molto apprezzato. La miscela si chiama Iso & Super Plus, anche se viene commercializzata semplicemente col nome di Iso & Super. L'arborone ha una soglia di $0,005\text{ng/l}$, quindi 5 ordini di grandezza inferiore rispetto ad Iso & Super puro!

7.1.4 Utilizzo nei profumi, esempi

Prima di vedere alcuni esempi di utilizzo di queste molecole che possiamo considerare della macro famiglia degli iononi, vale la pena menzionare che esistono due metil-derivati degli iononi, chiamati Raldeine e Isoraldeine corrispondenti al derivato n-metile e a quello isometile. I due derivati hanno una soglia rispettivamente di $1,5$ e $0,46\text{ng/l}$, contro i $3,2\text{ng/l}$ dell' α -ionone.

Il primo profumo che fece uso estensivo dell'essenza di viola fu *Vera Violetta* lanciato da Roger & Gallet nel 1894 e diventato poi capostipite di tanti altri simili profumi. C'è comunque da dire che sia grazie alla facile reperibilità degli iononi che la facile e non costosa sintesi dei derivati metilati, il profumo di viola è diventato ubiquitario, difatti lo troviamo in molti saponi, ma anche in ammorbidenti e detersivi per i capi da vestiario.

Nel 1904 Coty introdusse *La Rose Jacqueminot* inserendo gli iononi insieme a molecole sintetiche, ottenendo un mix molto piacevole e di successo.

Fu Dior invece a elevare il Damascenone come importante molecola per profumi grazie all'uscita sul mercato di *Poison* nel 1985; secondo le indiscrezioni sembra che sia stata l'assistente di Edouard Fléchier, Nathalie, a dar vita a *Poison* grazie all'errore di dosare il Damascenone dieci volte quanto la ricetta prevedeva.

Iso & Super ha rappresentato un'importante transizione nella profumeria moderna, non a caso Dior ne usa il 25% in *Fahrenheit*, ma lo troviamo anche in creazioni di Cartier e Shiseido e fino al 55% in *Terre d'Hermès* di Hermès.

7.2 Oli essenziali principali

Sugli oli essenziali e sul ruolo dei terpenoidi in essi contenuti è già stato accennato, si ricorda che essi sono in uso fin dall'antichità, anche come mezzo curativo, e sono tutt'oggi attuali nell'industria dei profumi e delle fragranze. Vengono di seguito riportati alcuni tra i più importanti oli essenziali utilizzati:

- lavanda
- agrumi
- gelsomino
- patchouli
- rosa
- geranio
- vetiver
- cedro
- sandalo.

L'olio essenziale di lavanda viene prodotto in quantità di 100 tonnellate all'anno, principalmente in Alta Provenza, Spagna, Portogallo e Bulgaria. In esso sono contenuti 300 componenti, i principali che forniscono l'odore caratteristico sono il linalolo ed il suo estere acetico che assommano al 70%.

L'essenza di agrumi è fondamentale in profumeria per la creazione di accordi raggianti e freschi, spesso riferiti come esperidici, riferendosi alla mitologia greca e al giardino delle Esperidi, dove crescevano le mele dorate dell'immortalità. Gli agrumi utilizzati sono moltissimi, ma tutti concentrano l'olio tra la buccia e la cuticola, la produzione annuale è di 20.000 tonnellate, provenienti principalmente dai paesi del Mediterraneo, Florida, California e Sud America. A differenza della lavanda non c'è un componente responsabile principale del suo odore, perché quest'olio contiene una miscela di terpeni strutturalmente correlati, oltre che di metaboliti secondari. Ad ogni modo, guardando alla composizione è il limonene a prevalere, con percentuali variabili in funzione del frutto, altri componenti menzionabili sono il pinene, il camfene e il miricene.

Il gelsomino è pianta tipica delle valli basse dell'Himalaya indiano, venne portato in Spagna dai mori e grazie alla sua facilità di coltivazione venne ben

presto diffuso in tutta l'area del Mediterraneo. Il 75% in peso dell'olio essenziale di gelsomino è costituito da acetato di benzile, benzilacetato, alcol benzilico, linalolo, 1H-indolo e cis-jasmone.

Il Patchouli è uno delle fragranze più potenti del mondo vegetale. Inizialmente coltivato solo nelle Filippine, in Indonesia e in Malesia, venne poi esteso a Cina, Madagascar, Brasile e Uruguay. Divenne famoso in Europa solo nel XIX secolo grazie alle importazioni di cashmere che venivano abbondantemente ricoperte da foglie di questa pianta, dato che è un ottimo repellente. Ci vollero quasi cento anni per definire la struttura chimica della molecola principale, il patchoulolo, contenuto in percentuali variabili dal 23,6 al 45,9. Ha note caratteristiche legnose, canforacee e di terra.

Nonostante la grande varietà di rose che esistono al mondo, solo due sono utili per l'estrazione del suo olio essenziale, rosa damascena e rosa centifolia. La prima, probabilmente originata in Damasco (da qui il nome del Damascenone) rappresenta la specie più importante per l'estrazione dell'olio, mentre la seconda viene impiegata per la produzione dell'acqua di rosa. L'eccezionale odore della rosa centifolia venne riconosciuto già da Erodoto. L'olio essenziale di rosa costituisce un giro d'affari annuo di quindici milioni di dollari. Molti scienziati cercarono di decifrarne i suoi segreti, senza nessun successo fino al 1957, quando una serie di composti, ognuno in concentrazione non superiore all'1%, fu trovata rappresentare l'83% della formulazione, tuttavia nessuno responsabile del caratteristico odore di rosa. Ci vollero altri vent'anni e l'arrivo della gas cromatografia per isolare il composto principe dell'olio essenziale di rosa, il β -damascenone.

L'olio essenziale di geranio è estratto da coltivazioni divise tra Sud della Francia e Nord Africa, alle quali si aggiunge l'ex Unione Sovietica. Le due molecole principali sono il citronello e il geraniolo, assommando all'80%.

Il vetiver è un'erba che cresce spontaneamente o coltivata in zona tropicali e subtropicali, quali ad esempio Java, India, Seychelles, Haiti e Brasile. Le sue note legnose, di terra, con reminiscenze di pompelmo e rabarbaro, sono dovute ad oltre 150 terpenoidi, il cui principale è il vetivone.

Il cedro, legno biblico giacché molti templi e barche erano costruite con questo materiale, ha origini in Libano, anche se oggi il suo olio essenziale è molto importante in Texas. Un suo concorrente è una varietà di cipresso proveniente dalla Cina. Metà della sua composizione è data da una miscela 1:1 di α -cedrene e thujospene, un altro 15% è fornito dal cedrolo.

Il legno di sandalo indiano è uno degli ingredienti più longevi della profumeria, come testimoniano alcune scritture di 4.000 anni fa. Sebbene considerato un ingrediente pregiato fino a qualche anno fa, il suo impiego era comunque alto, di

qualche punto percentuale nelle varie formulazioni.

7.2.1 Utilizzo nei profumi, esempi

Vediamo ora alcuni esempi di utilizzo nei profumi.

L'olio essenziale di lavanda è utilizzato principalmente per profumi maschili, cosa radicata nel fatto che il già citato *Fougère Royale* lanciato nel 1882 conteneva un mix di lavanda, cumarina e muschio (inteso quello vegetale) e divenne il capostipite della famiglia *fougère*. Importanti profumi che lo contengono in elevata concentrazione sono *Jicky* (Guerlain), *Hypnose Homme* (Lancôme) e *Pacco Rabanne pour Homme* (Paco Rabanne).

Le note esperidiche sono ubiquitarie in profumeria, l'*Acqua di Colonia* ne contiene il 25%, anche *Chanel N°5* lo contiene (5% di bergamotto) ed ancora *Jicky* ha un mix di bergamotto:limone in proporzione 32:2%.

L'olio essenziale di gelsomino è tipico di profumo per donne. Viene utilizzato in *Chanel N°5* che lo contiene al 4%, ma anche nella formulazione *N°19* alla modesta concentrazione del 13%. Dior lo utilizza in ragione di circa un paio di punti percentuali nella formulazione di *Miss Dior* e di *Eau Sauvage*.

C'è un vasto numero di fragranze del patchouli e le troviamo in *Miss Dior* e *Chanel N°5*, in ragione del 9,2 e dell'1,9% rispettivamente. Prada lo inserisce al 20% nel suo profumo *Prada Eau de Parfum Intense*.

Tipico per profumi per donna, l'olio essenziale di rosa trova applicazioni nelle principali marche, quali Chanel, Bulgari, Lancôme, Hermès, Laura Biagiotti, Guerlain, Calvin Klein. Ha una nicchia anche nei profumi per uomo però, vale la pena qui ricordare *Egoïste* di Chanel.

Il geraniolo è considerato la rosa maschile, uno degli esempi più importanti è *Sport* di Paco Rabanne con l'1,5%, ma lo troviamo anche nel profumo maschile di Chanel, *Egoïste* con il 3%.

Sebbene il vetiver sia un'apprezzata essenza per maschi, lo troviamo anche in *Chanel N°5* in virtù dello 0,5%. Mentre tra i profumi maschili vale la pena di ricordare *Kenzo Air* (Kenzo) che ne contiene ben il 6%.

Anche l'olio essenziale di cedro viene ampiamente utilizzato per profumi maschili. Troviamo, ad esempio, *Gentleman* (Givenchy), *Polo explorer* (Ralph Laurent) e *Black* (Cavalli) che lo contengono in percentuali variabili tra il 5 ed il 10.

L'essenza di sandalo, che ricorda prodotti caseari cremosi, con reminiscenze di pelle e petali di rosa, lo troviamo, ad esempio, al 4,5% in *Prada Eau de Parfum* e in *Egoïste* (Chanel).

7.3 Profumi di origine animale

L'uomo è affascinato da migliaia di anni dalle secrezioni animali provenienti da ghiandole o organi, dapprima usate per cerimonie religiose e poi per uso farmaceutico.

Il primo animale che viene qui trattato ed anche uno dei più simbolici per la profumeria è il mosco siberiano, una sorta di cervo che vive nell'area himalayana e che possiede delle ghiandole contenute in una sacca nella zona genitale, le quali si ingrossano fino alle dimensioni di un uovo durante il periodo del calore. Ingrossandosi emettono anche un forte odore, usato dall'animale per marcare il territorio, e tanto desiderato nei secoli precedenti come materia per produrre profumi. Molecola responsabile principale del suo odore caratteristico è il muscone, un macrociclo con funzionalità chetoniche e che odora di urina e di animalesco.

Anche lo zibetto, animale tipico dell'Etiopia, è stato ricercato per anni e anni per ottenere le sue secrezioni dalle ghiandole perianali. Le secrezioni odorano di tabacco orientale e sono dovute principalmente alla molecola di civetone, anch'essa un chetone macrociclico.

Sia per lo zibetto che per il mosco siberiano, troviamo nelle loro ghiandole anche altri due macrocicli più grandi che sono l'Exaltolide e l'ambrettolide.

Un caso molto interessante di profumi di origine animale è quello dell'ambra grigia, che come il mosco ha avuto un ruolo molto importante nella storia culturale dell'uomo. Usata prima come farmaco, poi come spezia nella cucina asiatica, ma anche come afrodisiaco ed infine come importante ingrediente in profumeria. Essa è un metabolita patologico dello sperma delle balene, e la sua funzione biologica è quello di cauterizzare le ferite allo stomaco indotte dalla digestione di piovre giganti. L'ambra grigia si rinviene in noduli di circa 100kg, essendo di colore grigio e assomigliando all'ambra, viene così chiamata. Composto principale, ma inodore è l'ambreina, e siccome l'ambra grigia è più leggera dell'acqua, assorbe l'ossigeno contenuto nell'aria e si ossida nel composto Ambrox. Ambrox conferisce all'ambra grigia il tipo odore di incenso e tabacco, con reminiscenze di esotico e di oceano.

Completiamo questa breve carrellata con il castoreo che secreta il *castoreum* o castoreo, una sostanza feromonica gialla, ma che in realtà ha il ruolo principale di rendere il pelo idrofobo. La sua composizione chimica dipende fortemente dalla dieta dell'animale, sono state isolate oltre 60 componenti, tipicamente fenoli alchil sostituiti ed altri alcaloidi che conferiscono un odore di nicotina e cuoio, insieme alle sue note animalesche e di castoreo, ovviamente.

7.3.1 Utilizzo nei profumi, esempi

Sebbene gli ingredienti di origine animali siano oggi severamente vietati, i loro omologhi sintetici sono più che mai richiesti in profumeria, dato che i costi di sintesi sono abbordabili. Hanno caratteristiche sensuali che conferiscono calore e vitalità, in particolar modo gli odoranti della famiglia del mosco, meglio noti come *musk*, sono indispensabili in profumeria, perché definiscono ed armonizzano la composizione e conferiscono pure un effetto erogeno; si dice che costituiscono lo scheletro di un profumo, perché danno volume, diffusività, e come detto poc'anzi, armonizzano. Raramente oggi un profumo non contiene odoranti tipo *musk*.

Il profumo più famoso di tutti i tempi, *Chanel N°5*, conteneva nella sua formulazione originale fino al 3,5% di musk-chetone e il 15% di civetone. Sempre il civetone era contenuto in *Jicky* (Guerlain), anche se oggi il suo effetto viene conferito da un nitrocomposto. Mentre *Trèsor* (Lancôme) contiene il 20-25% di un musk policiclico che ritroviamo anche in *Tom Ford for Men* (Tom Ford) e in *1 Million* (Paco Rabanne). Per quanto riguarda l'ambra grigia, *Eau des Merveilles* di Hermès contiene il 12% di Ambrox, mentre *Hugo* (Boss) contiene una miscela di composti tipici dell'ambra grigia.

Parte IV
Bibliografia

Bibliografia

- [1] *Scent and Chemistry. The Molecular World of Odors.*
M. Ohloff, W. Pickenhagen, P. Kraft. Wiley-VCH, **2012**.
- [2] *The Chemistry of Fragrances. From Perfumer to Consumer.*
Edited by C. S. Sell. RSC Publishing, **2006**.
- [3] *The Organic Chemistry of Biological Pathways.*
J. McMurry, T. Begley. Roberts and Company Publishers, **2005**.