

## **IL PROFUMO:**

da tempo gli addetti ai lavori, sia del marketing sia dell'industria delle fragranze, ricercano il modo d'usare il potere unico che gli odori hanno di suscitare le emozioni direttamente nella sede che presiede alla loro elaborazione, il sistema limbico, per influire sui comportamenti d'acquisto del consumatore.

In effetti, l'olfatto è il primo e più primordiale senso degli organismi vivi, il loro ultimo ricorso per identificare e riconoscere il buono dal cattivo. La mela può essere bella rossa, ma se, quando la si porta in bocca "sa" di marcio, la si butta via. Questo "sa" del linguaggio comune, rivela come sono intime ed intrecciate le nozioni di "odorare" e di "sapere". Un topo cieco può sopravvivere, trovando il suo cibo al fiuto, ma privo dell'olfatto, morirà di fame, incapace di identificarlo.

Nella psiche umana, il buon odore è associato alla nozione stessa di "buono". In tutte le sfere della loro realtà, fisica, psichica e morale. Nella lingua araba la parola "tayyib" è usata indifferentemente per dire "profumato" e "buono". Come stai? "Tayyib", bene, Al hamdulillah, Lode a Dio al quale appartiene il buono (tayyibat, profumato), sono parole e frasi quotidiane nel mondo arabo.

## PROFUMI-PROFUMAZIONI

Profumo dal francese “*per fume*” cioè attraverso il fumo

- sottolinea l'importanza dell'incenso dei tempi antichi
- il termine moderno indica un condensato di essenze fragranti (15-30%) diluite in una minima quantità di alcol ad alta gradazione (90-95%)

Ogni altra miscela contenete una minore concentrazione di essenze viene definita “acqua”:

Eau de parfume	8-19%	derivante dal profumo
Eau de Toilette	5-8%	derivante dal profumo
Eau de toilette fraiche	3-5%	sviluppata in modo indipendente
Eau de Cologne	3-5%	
Eau de Cologne “echt”	=autentica	indica che è stata prodotta a Colonia ed è marchio brevettato

I profumi possono essere **formulati** in tre modi diversi

- 1) struttura classica costituita da tre parti: Testa, Corpo, Fondo
- 2) fragranza o nota singola: hanno odore di un singolo fiore o altra fragranza e sono costituiti da
  - un solo olio essenziale
  - un olio con aggiunta di altri ingredienti, stabilizzatori, intensificatori
- 3) nel 1980 venne introdotta una terza formulazione detta delle Fragranze lineari o Orizzontali: molto forti e fatte per dare una impressione istantanea che non cambia nel tempo (come la formulazione classica)

**Nemico** dei profumi: essendo composti di molte sostanze volatili, chimicamente reattive (aldeidi) e modificabili, temono aria, luce e calore; una volta aperte tendono a perdere le note alte e a cambiare di composizione.

Il **termine Aroma** viene usato essenzialmente per composti alimentari e bevande

Mentre il **termine Fragranza** viene utilizzato soprattutto nel campo dei profumi

Molte sostanze, molecole, oli essenziali vengono usati in entrambi i settori:

- acido cinnamico, cinnamaldeide
- eugenolo
- cumarina
- Linalolo
- etc.

### **Ingredienti:**

- ) oli essenziali (circa 400-500 diverse piante o parti di esse: corteccia, fiori, foglie e radici)
- ) sintetiche naturali: moltissime sostanze sono poco stabili o presenti in percentuali bassissime per cui la resa di estrazione risulta molto bassa, allora vengono prodotte per sintesi.
- ) sintetiche (non presenti in natura) possono avere un profumo simile a sostanze note o del tutto nuovo.
- ) sostanze di origine animale (pochissime)
  - Ambra grigia - capodoglio
  - Muschio - bue muschiato.....
  - Zibetto - zibetto
  - Castoreum* - castoro

**Tabella 3.1**

Sostanze odorose.

Sostanze odorose naturali

Sostanze odorose sintetiche

Animali

Vegetali

Isolate e semisintetiche

Chimiche

**Ghiandolari e derivanti da secrezioni animali**  
 Ambra\*  
 Castoreum  
 Muschio  
 Zibetto

**A Spezie**  
**B Balsami, resine e resinoidi** (estratti purificati solubili e concentrati)  
**C Oli essenziali** estratti da radici, cortecce, foglie, frutti, semi  
**D Essenze floreali.** Ottenute per:  
 Estrazione  
*Enfleurage*  
 Macerazione  
 Assorbimento

Anetolo,  
 Anisaldeide,  
 Borneolo,  
 Canfora,  
 Carvone,  
 Citrale  
 Citronellale  
 Citronellolo  
 Eugenolo  
 Geraniolo  
 Eliotropina  
 Ionone  
 Mentolo  
 Rodinolo  
 Timolo  
 Vanillina

**A Idrocarburi.** Composti principali: bromostirene, p-cumene, difenilmetano, idrocarburi terpenoidi (terpene, sesquiterpeni, per esempio azulene, cadinene, limonene, pinene).

**B Alcoli.** Composti principali: 2-ottanolo, alcol benzilico, alcol feniletilico, alcol cinnamico, alcoli terpenoidi (citronellolo, farnesolo, geraniolo, linalolo, mentolo, nerolo, terpineolo).

**C Aldeidi e acetali.** Composti principali: metilnonilacetaleide, aldeide undecilénica, aldeide amilcinnamica, anisaldeide, benzaldeide, eliotropina, fenilacetaleide, aldeidi terpeniche (citrale, citronellale, geraniale, idrossicitronellale), acetali (dimetilacetale dell'aldeide fenilacetica).

**D Chetoni.** Composti principali: benzalacetone, chetoni terpenici (canfora, irone, gelsomino, ionone, fencione).

**E Fenoli ed eteri fenolici.** (anetolo, eugenolo, timolo).

**F Acidi ed esteri.** Un numero straordinario di sostanze fragranti: benzilacetato, bornilacetato, eptinoato di metile, isobornilacetato, salicilato di isoamile, salicilato di metile, terpinilacetato, vetiverilacetato.

**G Lattoni.** Composti principali: ambrettolid, cumarina, exaltolid.

**H Altri composti.** Antranilato di metile, essenze di muschio sintetiche, indolo, scatolo.

Essenze floreali artificiali

**Complessi per profumeria**

Essenze di fantasia

\* L'ambra è una secrezione patologica del capodoglio.

## **COMMERCIALMENTE:**

Ben diversi sono i prezzi delle fragranze sintetiche rispetto quelle naturali;

sintetiche vanno da 10-100 \$/Kg per il 90%

da 100-250\$/Kg per il restante 10%

fragranze naturali mediamente 100-250 \$/Kg con alcune eccezioni:

olio di pachtouli	20\$/Kg
olio di lavanda	60\$/Kg
olio di gelsomino	<u>600\$/Kg</u>
olio di rosa turca	<u>2500\$/Kg</u>

Nella così detta profumeria funzionale, saponi, detersivi, prodotti per la casa....dove il prezzo del prodotto è contenuto, si usano esclusivamente sostanze sintetiche.

Solo in profumeria sono presenti i prodotti naturali, poiché l'elevato prezzo dei profumi consente l'uso anche di materie prime costose.

## **INTERROGATIVO?????**

Se vi sono già 2500 ingredienti a cui i profumieri possono attingere, perché c'è bisogno di trovarne-crearne altri?

- per creare profumazioni nuove e eccezionali,
- aumentare l'intensità (abbassare la soglia di percezione)
- creare composti più ecologici (biodegradabilità),
- migliorare la stabilità (soprattutto in detersivi etc.),
- composti non tossici.

## Profumo classico: testa, corpo, fondo

TESTA: Insieme di sostanze odorose leggere, chiare, frizzanti

A causa della loro volatilità elevata vengono percepite immediatamente

Si usano generalmente fragranze fresche

- sostanze agrumate (olio essenziale di arancia, bergamotto) in questi casi si parlerà di testa di agrumi
- aldeidi alifatiche, per cui si dirà testa di aldeidi
- profumi di foglie e erba etc.

CORPO: sostanze moderatamente volatili

E' il nucleo olfattivo attorno a cui viene costruito il profumo, la nota fondamentale che conferisce identità al profumo e la cui evaporazione deve essere armoniosa e prolungarsi per diverse ore.

FONDO o BASE: è la parte che determina il carattere del profumo, si usano composizioni odorose poco volatili e con buona persistenza. La base contiene anche i fissatori che servono per trattenere il più a lungo i composti volatili contribuendo a stabilizzare l'effetto olfattivo prodotto dal profumo. Sono soprattutto:

- e sostanze animali (zibetto, *castoreum*, ambra, muschio)
- resinoidi
- muschi vegetali naturali
- muschi sintetici

Questa suddivisione testa, corpo, fondo non ha però confini netti, vi sono numerose sfumature, inoltre ci possono essere aggiunte di altre componenti come gli adiuvanti per legare ulteriormente le parti e rendere continuo il processo di liberazione delle sostanze odorose

La preparazione classica dei profumi può essere a sua volta di due tipi:

**LINEARE:** si ottiene mescolando in rapporti ben definiti le diverse sostanze odorose, oli essenziale etc., creando le note di testa, corpo e fondo

**COMPLESSA:** vengono miscelati profumi base costituiti a loro volta da diversi componenti e già di per se completi di testa, corpo, fondo e fissatori. Questa costruzione porta ad una migliore rotondità del profumo e questi profumi possono arrivare a contenere centinaia di componenti.

2		<i>Bouquet Floral</i>		g (quantità in 1000 g)	
Costruzione lineare di un profumo floreale	Profumazione di testa	5	Undecil-2-angelaldeide	5	$\omega$ -Decenolo
		20	2,6-Dimetileptan-2-olo	60	Diidromircenolo
		50	Essenza di bergamotto	30	Linalolo
		10	Olio essenziale di fiori di arancio		
Complesso floreale	Rosa	50	Citronellolo	30	Geraniolo
		80	Alcol feniletileico		
	Lilla	25	Terpineolo		
	Gelsomino	75	Aldeide $\alpha$ -esilcinnamica	25	Aldeide $\alpha$ -amilcinnamica
		30	Benzilacetato		
	Mughetto	120	Aldeide p-tert-butil- $\alpha$ -metil-idrossicinnamica	40	4-(4'-idrossi-4'-metil-pentil)-3-cicloesencarbossialdeide
		10	Aldeide p-i-propil- $\alpha$ -metil-idrocinnamica		
Gardenia	15	Stirolilacetato			
Iris/violetta	60	$\gamma$ -Metilionone	25	Acetato di p-tert-butil-cicloesile	
Garofano	10	Eugenolo	5	Eugenolmetiletere	
Fissatore	Dolce	25	Alcol cinnamico	20	Cumarina
	Legno	60	Acetilcedrene/Acetiltuiopsene		
	Ambra	5	1,2-Furan-2,5,5,8a-tetrametildecilina al 10% in dietilftalato		
Muschio	40	1,1,2,2,3,3,5-Eptametil-6-acetilindano	10	Ciclopentadecanolide	
	30	4-tert-Butil-3,5-dinitro-2,6-dimetil-acetofenone	30	6-tert-Butil-5-metil-2,4-dinitroanisolo	

Base di rosa g. (quantità in 1000 g)

Costruzione complessa

Testa	15	Undecil-2-angelaldeide al 10% in dietilftalato
	5	$\omega$ -Decenolo
	5	Dimetilacetale di fenilacetaleide
	20	Decanale all'1% in dietilftalato
Corpo	300	Feniletalcol
	200	Citronellolo
	100	Geraniolo
	20	Acetato di geranile
	160	Dietilacetato di feniletile
	25	Nerolo
	20	Farnesolo
	25	Nerolidolo
5	Eugenolo	
Fissatore	20	Acetato di triclorometilfenile
	30	Alcol cinnamico
	50	Fenilacetato di feniletile

## **PROFUMAZIONI FONDAMENTALI**

A differenza del gusto tutti i tentativi di classificare le qualità olfattive sono finora falliti. In passato si era pensato che ogni odore potesse essere descritto con appena sette caratteristiche distintive; attualmente si sa che esistono almeno 50 differenti "odori primari", ma il nostro linguaggio non ci permette di descrivere correttamente le sensazioni provate.

Nel campo dei profumi si è fatta una distinzione grossolana tra:

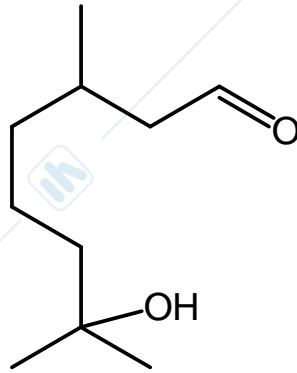
- A)** profumazioni simili a odori naturali
- B)** profumazioni fantasia

**A) profumazioni simili a odori naturali** cercano di riprodurre con la massima verosimiglianza un odore naturale, mescolando sostanze odorose naturali e/o sintetiche  
es: Mughetto



viene estratto con solventi organici volatili e concentrato.

Al concentrato viene aggiunto idrossicitronellale che ne raddoppia la fragranza



Il farnesolo è un composto sintetico che ha la fragranza di mughetto e spesso viene usato nelle profumazioni con questa nota

Es: Diorissimo

Testa : Foglia verde, Bergamotto

Cuore : Mughetto, Gelsomino, Giglio, Amarillide

Fondo : Sandalo, Zibetto

Altre profumazioni naturali:

-fiori: gelsomino, lavanda, giglio, rosa, narciso etc.

-legno: sandalo, cedro ....

-frutti: ananas, mela, pesca ....

## **B) profumazioni fantasia**

Sono creazioni dei produttori di profumi. La maggior parte di questi ha un aroma prevalente al quale vengono aggiunte altre sostanze per conferire particolari caratteristiche

Principali profumazioni fantasia sono:

- profumazioni verdi
- profumazioni di agrumi
- profumazioni aldeidiche
- profumazioni alla lavanda
- profumazioni floreali
- profumazioni al muschio (Chypre)
- profumazioni alla felce (Fougère)
- profumazioni alle spezie orientali
- profumazioni al legno
- profumazioni al tabacco
- profumazioni al cuoio

mentre le caratteristiche conferite da altre sostanze sono:

- aspro, pungente
- dolce
- fresco
- speziato
- balsamico
- orientale
- animale
- pesante etc.

## PROFUMAZIONI AL MUSCHIO:

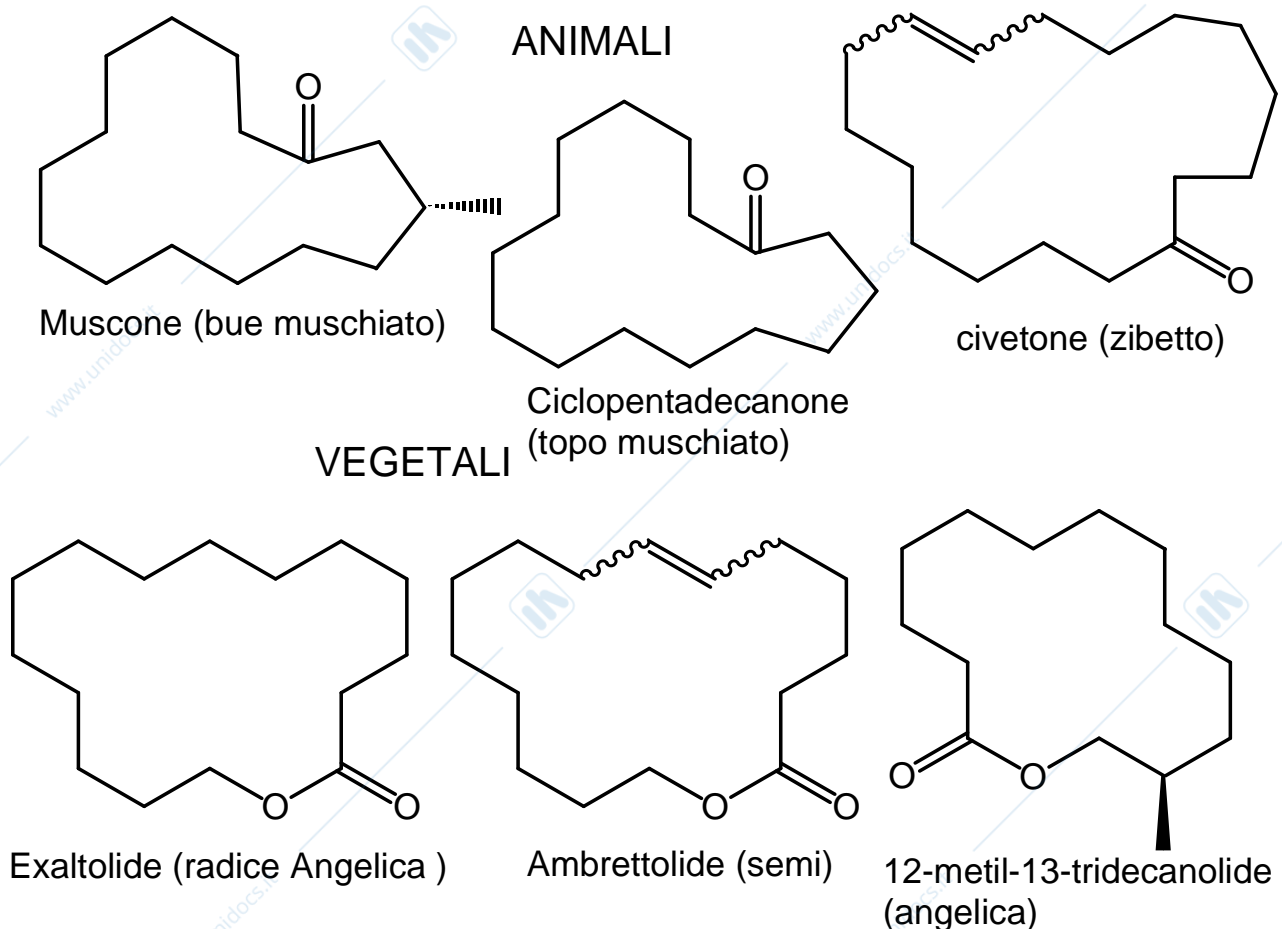
Il muschio è prodotto dal maschio di un piccolo cervo dell'Indù Kush e dell'Himalaya, il *moschus moschiferus*, animale sedentario che marca il suo territorio seminandoci le palline di muschio che si formano in due borsette attaccate sotto la pancia che assomigliano veramente a dei testicoli. Il cervo muschiato dissemina il muschio durante la stagione degli amori come un messaggio destinato alle femmine che contiene tutte le informazioni al suo riguardo; età, stato di salute e patrimonio genetico, una vera carta d'identità olfattiva dall'effetto afrodisiaco...



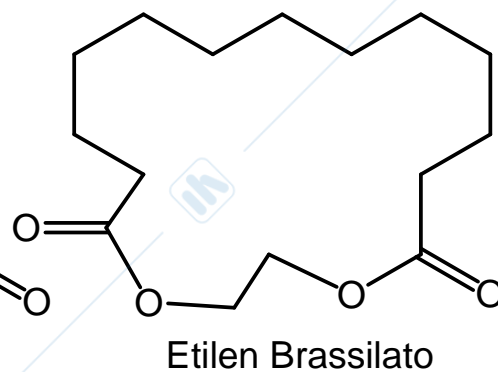
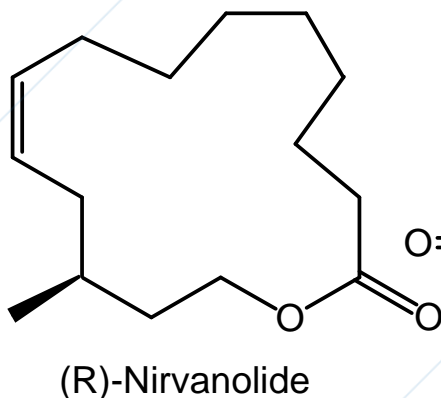
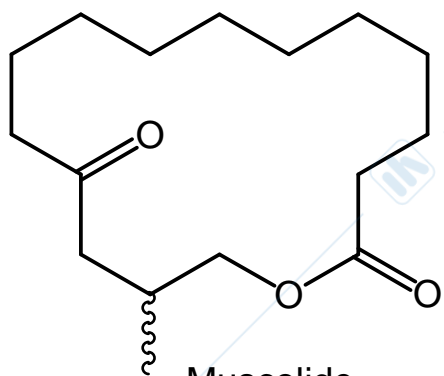
Oggi il piccolo animale è quasi estinto, i cacciatori gli sparano e tagliano le preziose borsette dentro le quali il muschio si conserva perennemente. I prezzi sono ovviamente altissimi e le fregature numerose. Esistono degli allevamenti di moschus in Cina dove il muschio si raccoglie senza che sia ucciso l'animale. Il muschio così ottenuto è reputato di qualità inferiore in confronto a quello selvatico.

Il nome **del muschio** è conosciuto dall'umanità intera ma, al giorno d'oggi, poche migliaia di persone hanno avuto il privilegio di sentirne la fragranza. Fu il profumo dei re e degli imperatori ed il comune mortale lo poteva sentire solo nella scia dei potenti della terra. Il muschio è l'archetipo stesso del Profumo e possiede una potenza straordinaria sia nel senso olfattivo che per la sua azione sulla psiche e per le sue virtù curative.

La fragranza di Muschio, sebbene originariamente riferita alla sostanza ottenuta dal bue muschiato, in realtà si trova in natura anche in altre specie animali e vegetali, ed è correlata a sostanze macrocicliche simili:

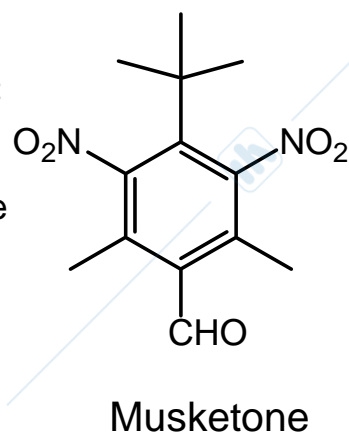
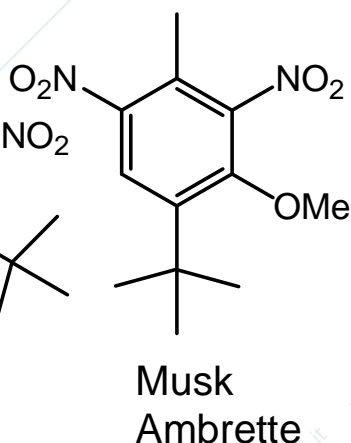
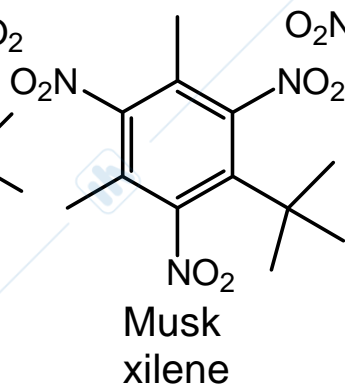
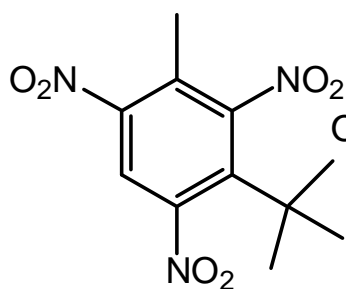


Oggi si usano esclusivamente i macrocicli sintetici

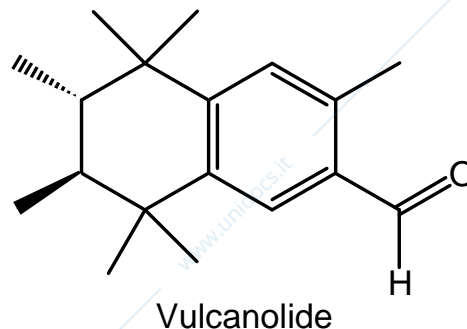
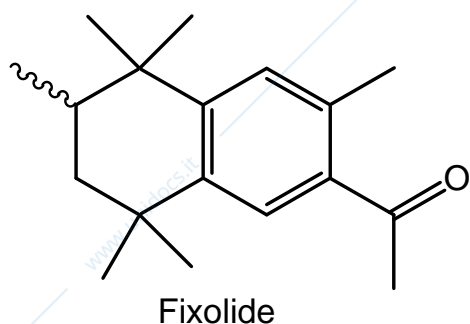
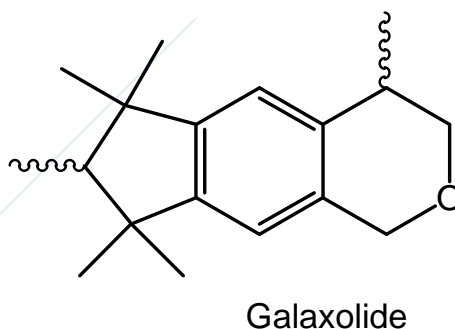
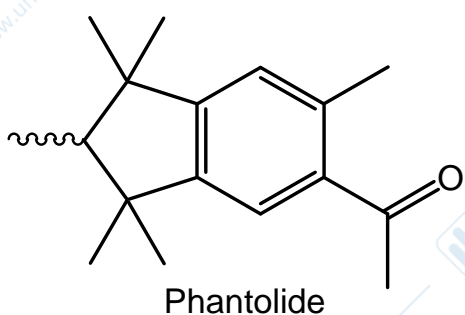


E composti sintetici di altre famiglie che hanno odore muschiato:

I nitro benzenoidi:

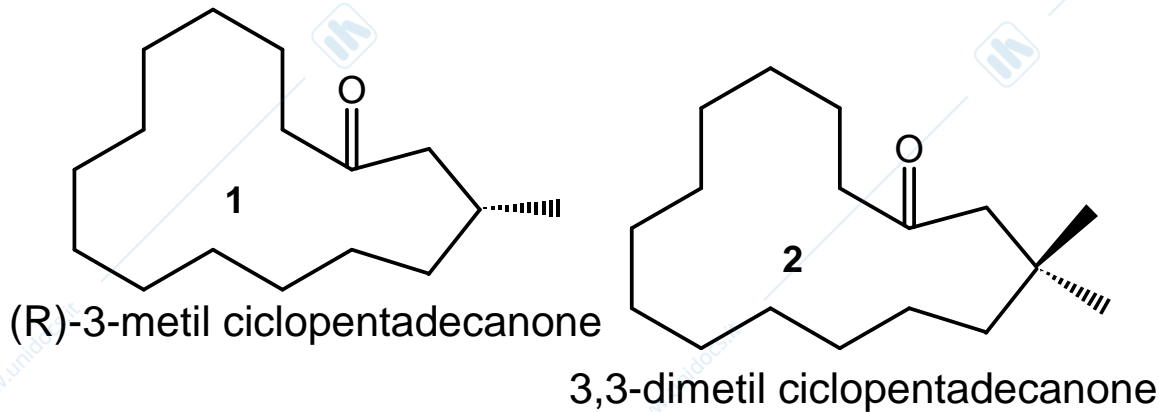


Benzenoidi senza nitro:



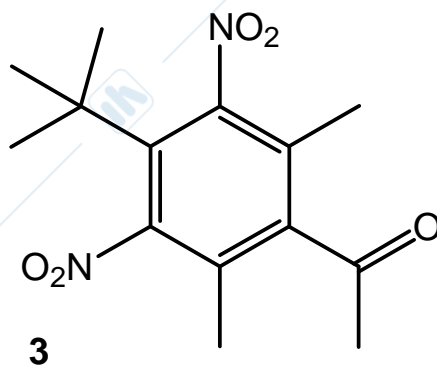
## STORIA

Il principale componente odoroso del muschio è il Muscone (1), scoperto nel 1926



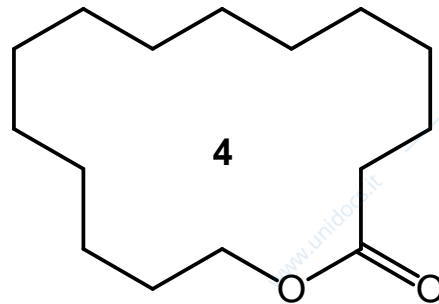
Il suo enantiomero (S) presenta un odore povero e molto meno forte. Risultati di studi comparativi sembrano dimostrare che il gruppo metile (S) non entra nel recettore, questo sembra essere confermato dal fatto che il 3,3-dimetil derivato (2) è quasi del tutto inodore.

Il primo composto commerciale venduto per l'odore di muschio, ma di origine sintetica e strutturalmente completamente diverso è il Muschetone (3), un nitro arene scoperto nel 1894 da un chimico tedesco che cercava nuovi potenti esplosivi



Questo composto aveva un odore molto simile a quello del muschio ma con una soglia di percezione più bassa. Il Muschetone è il primo rappresentante dei muschi benzenoidi.

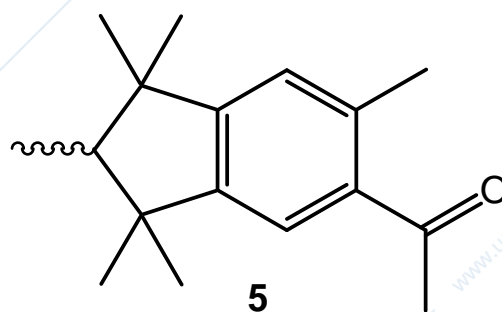
Nel 1927 venne scoperto un altro macrociclo Muschiato, il 15-pentadecanolide (**4**) presenta nella radice dell'*Angelica officinalis*



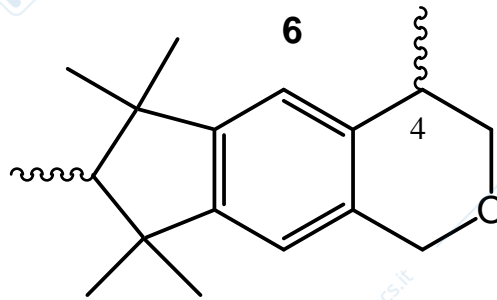
Questo divenne il macrociclo Muschiato più diffuso sul mercato noto con i nomi commerciali di Ciclopentadecanolide® (Haarman & Reimer), Exaltolide® (Firmenich), Pentalide® (Soda Aromatics) e Thibetolide® (Givaudan).

Tuttavia il costo elevato dei macrocicli al tempo ha fatto sì che questi non scalzassero dal mercato i nitroareni, sebbene il muschetone sia fotosensibile e desse fenomeni di sensibilizzazione della pelle. Questi problemi hanno però spinto verso lo sviluppo di benzenoidi policiclici.

1952 venne presentato il Phantolide® (**5**) primo benzenoide senza Nitro gruppi.

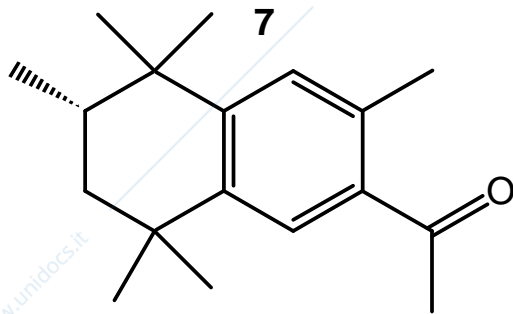


Dopo il Phantolide® la successiva pietra miliare dei benzenoidi muschiati fu il Galaxolide® (6) 1965



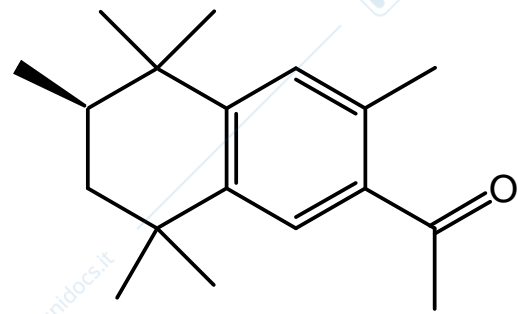
Composto con elevata stabilità chimica e una soglia di percezione ancor più bassa, le sue proprietà odorose sono attribuibili ai soli isomeri 4(S). Questo composto è ancora oggi il più usato, anche se i macrocicli guadagnano terreno per la loro maggiore biodegradabilità

Un altro composto della famiglia dei benzenoidi è il Tonalide® o Fixolide® (7) che mostra diverse proprietà odorose nei due enantiomeri



(S)-(-)

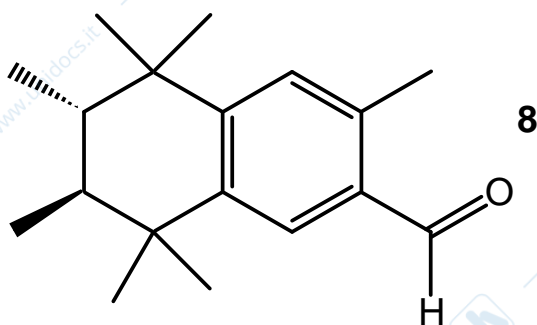
Forte odore di muschio  
con buone proprietà  
fissanti



(R)-(+)

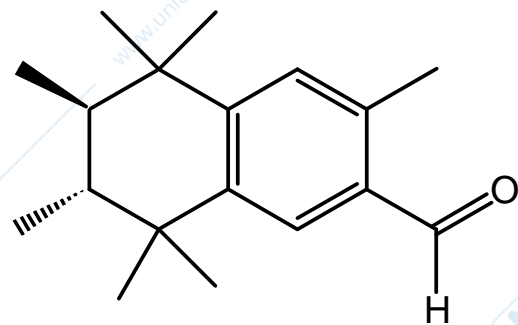
odore leggero caratteristiche  
aromatiche dolciastre

Nel 1989 fu sintetizzata l'aldeide con struttura molto simile, chiamata Vulcanolide® (8) che si è rivelata 10-20 volte più forte del Tonalide®



(6S,7S)

Forte odore di muschio  
con fondo terroso e  
ambrato

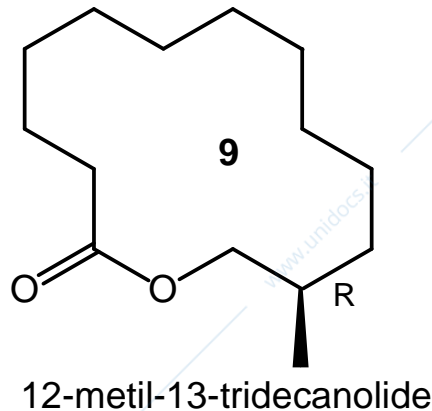


(6R,7R)

odore leggero  
meno terroso con tonalità di  
legno aggiuntive

Nell'ambito dei composti Macro ciclici molti sono i composti naturali o sintetici che hanno trovato mercato come sostanze dall'odore muschiato

Il composto (9) ottenuto sempre dalla radice di Angelica in rapporto R/S 72/28

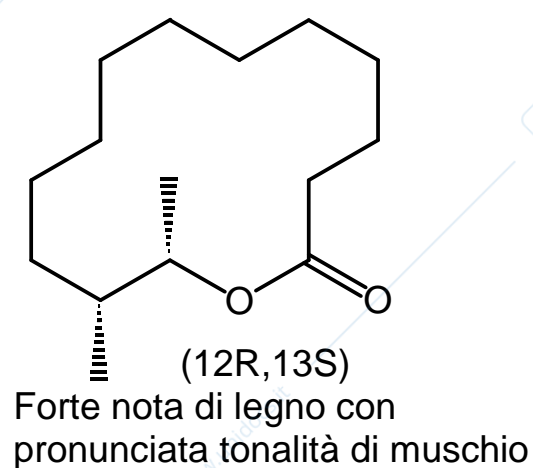
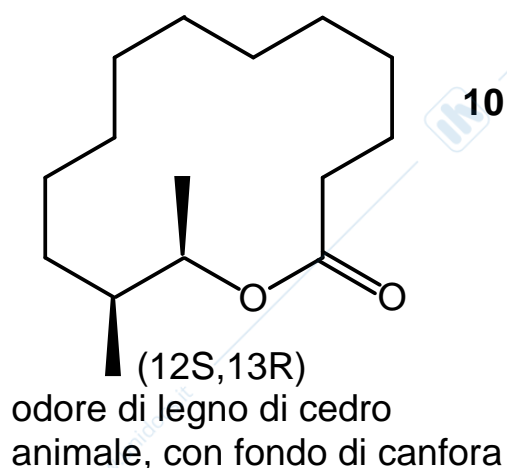


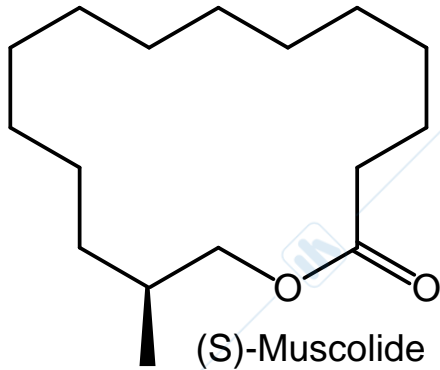
Sono stati sintetizzati e separati i due enantiomeri e si è visto che :

R presenta tonalità di muschio, elegante, chiaro con accento di legno di sandalo

S tonalità animali con aspetto canforoso.

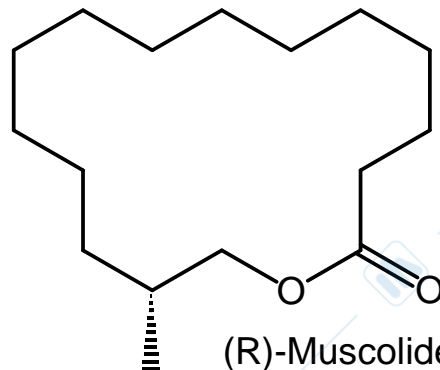
Molti altri macrocicli vennero prodotti molti dei quali con diverse proprietà odorose nei corrispettivi enantiomeri, tra cui:



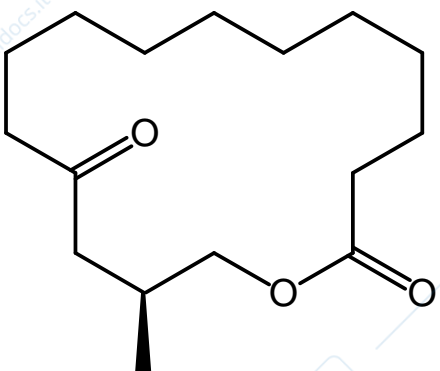


11

(S)-Muscolide  
debole ma con gradevole nota  
di muschio e carattere animale

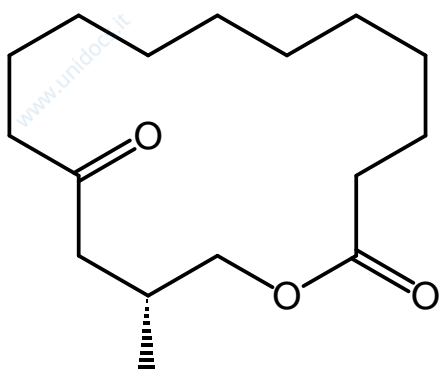


(R)-Muscolide  
correlato al (R)-Muscone, ricorda  
la naturale tintura di muschio



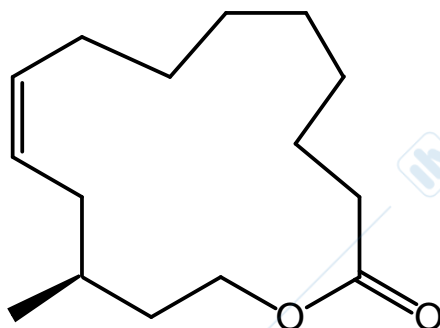
12

nota debole di muschio senza  
carattere animale



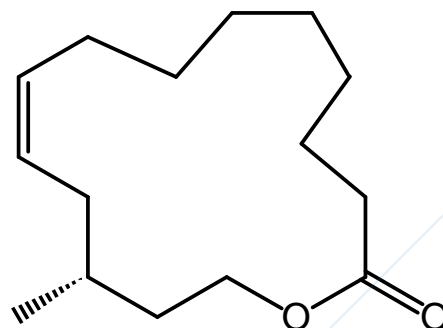
leggermente muschiato e dolce,  
non animale

Il macrociclo di ultima generazione è il Nirvanolide® (Givaudan)  
preparato nel 1999 e introdotto nel 2001



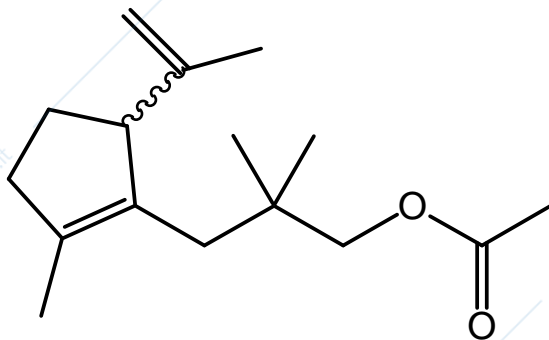
13

(R)-Nirvanolide  
muschiato e fruttato

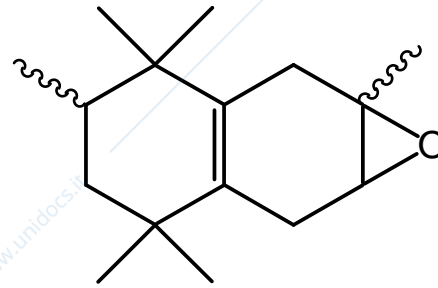


(S)-Nirvanolide  
inodore

Vi sono anche composti con odore di muschio, non appartenenti né ai macrocicli né ai benzenoidi, sono il Cyclomusk® scoperto dalla BASF nel 1975, e il Moxalone® con struttura di epossido, della Givaudan 1983.



Cyclomusk



Moxalone

## CORRELAZIONE STRUTTURA -ODORE

Come si è visto vi sono diverse classi di composti con odore di muschio, questo ha creato non poche difficoltà nello studio della relazione struttura odore.

Le sfumature diverse tra le famiglie di composti ha fatto supporre ad alcuni l'esistenza di 2 recettori distinti; altri, invece, hanno cercato di speculare su parametri comuni alle due famiglie.

Macro cicli:

- chetoni C13-C18 hanno odore di muschio con C15 (ciclopentadecanone) avente la fragranza più intensa.
- Macro cicli con 2 gruppi funzionali sono più complessi:
  - a) un doppio legame può aumentare l'intensità (civetone > diidrocivetone), e a volte cambiare la tonalità da floreale ad animale
  - b) la sostituzione di un CH<sub>2</sub> con un O generalmente aumenta l'intensità nei chetoni e la diminuisce nei lattoni
  - c) dichetoni e dilattoni hanno odore più forte se i gruppi sono vicini (etilen brassilato)

La flessibilità conformazionale dei macro cicli ha spinto ad un importante interrogativo, quale conformazione è responsabile dell'odore di muschio?

Il confronto con le altre strutture come il Galaxolide ha suggerito che una conformazione allungata con 2 lunghe catene

idrocarburiche parallele possano giocare un ruolo fondamentale nel generare l'odore, altri dati sembrano supportare tale tesi

Studi analoghi sono stati effettuati sulle altre famiglie di composti muschiati:

- nitro benzenoidi
- benzenoidi senza nitro

soprattutto su questi ultimi poichè, a causa del prezzo elevato e della minore stabilità dei macrocicli, i benzenoidi rappresentavano i composti più attraenti da progettare a "tavolino".