بالابردن کارایی عطرها با مواد شیمیایی سنتزی

چارلز سل

صنعت عطرسازی قدمت زیادی دارد ومبدأ آن را می‌توان‌ازروی دست‌نوشته‌های نخستین تمدنها ردیابی کرد. تا اواسط قرن ۱۹ استفاده از عطریات مختص ثروتمندان جامعه بود،ولی امروزه وضع به‌گونهٔ دیگری است. باید پذیرفت‌که امروزه استفاده از عطریات مختص خانه‌های ثروتمند نیست بلکه به‌مقدار زیاد در محصولات مختلفی نظیر صابونها، شوینده‌ها و حتی سفیدکننده‌ها استفاده می‌شود.

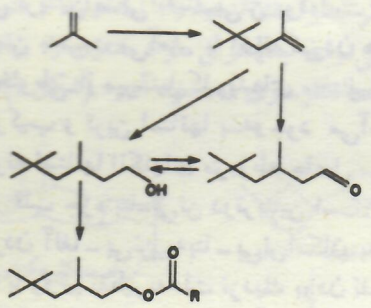
ایجاد دگرگونی فاحش در استفاده از عطریات به‌علت گسترش شیمی آلی و در نتیجه دسترسی به‌مواد شیمیایی مخصوص این صنعت است. تا صد سال پیش عطرها را از مواد طبیعی به‌دست می‌آوردند، ولی امروزه در صنایع عطرسازی به‌مقدار زیادی از مواد شیمیایی سنتزی استفاده می‌شودکه مقدارآنها به‌صدها هزار تن می‌رسد.

الگوی توسعهٔ مواد شیمیایی سنتزی در صنایع عطرسازی به‌الگوی‌صنایع شیمیایی‌دیگر بسیار نزدیک‌است. آغازکار جداکردن عطرها یا موادخوشبو از منابع طبیعی است. با تعیین ساختار مولکولی اجزای مهمی‌که اندامهای بویایی را متأثر می‌سازند موادی مشابه آنها سنتز می‌شود و از این‌رو شیمیدانها ترکیبات مشابه ساده آنها را می‌سازند. توسعه بیشتر این صنعت از جمله استفاده از تکنیکهای QSAR منجر به‌سنتز موادی می‌شودکه در مقایسه با مواد طبیعی ازکارایی بیشتری برخوردارند.

مهمترین نقطهٔ عطف در تاریخ این صنعت را می‌توان احتمالا ورود عطری به نام شانل شماره ۵* در سال ۱۹۲۱ به‌بازار دانست. این اولین عطری بوده است‌که در ساخت آن از مواد شیمیایی سنتزی‌که خصوصیات بارزی داشته‌اند استفاده شده‌است. ازآن زمان به‌علت موفقیت چشمگیر این عطر در بازار استفاده‌از مواد شیمیایی در صنایع عطرسازی مرسوم‌گردید و معلوم شد که خاصیت بارز این عطربه‌علت وجود آلدهیدهای آلیفاتیک در آن است.

در دههٔ ۱۹۲۰ این‌آلدهیدها از طریق واکنش گرما کافت مخلوط نمکهای کلسیم کربوکسیلیک اسیدهابا کلسیم فرمات، تهیه‌می گردید.

این فرایند، که در سال ۱۸۵۹ به‌وسیله برتاگنی‌نی[1] کشف‌شد، نمی‌تواند یك فرایندایده‌آل برای تولیدهای صنعتی جدید تلقی‌شود و امروزه قسمت اعظم این‌گونه آلدهیدهای آلیفاتیك را می‌توان ازطریق واکنشهای مناسبتری مثل هیدروفرمیل‌دار کردن به‌دست آورد. برای‌مثال هیدروفرمیل‌دارکردن دی‌ایزوبوتیلن منجر به‌تهیه ایزو-نونیل آلدهید یا الکل مربوطه و در نتیجه استرهای الکل مزبور می‌شود، همان‌آلدهید واسترهایی‌که‌در عطرها مورداستفاده قرارمی‌گیرند (شکل۱).



شکل ۱

آلدهیدهای آلیفاتیکی، نتهای بالای* بسیار مفیدی در عطرهای ذیقیمت می‌باشند، ولی به‌علت ناپایداریشان در مجاورت عوامل اکسیدکننده و در pH خیلی پایین یا خیلی بالا استفاده ازآنها محدود می‌شود. مشخص شده است که نیتریلها تقریباً همان خاصیت بویی آلدهیدهای مربوطه را در عطرها دارند و لذا بسیاری ازآنها مثل ژرانونیتریل‌که بویی شبیه به‌سیترال دارد در عطرها استفاده می‌شوند.

قسمت اصلی یك عطر یعنی بخش نت وسطی[2] ازاسانس گلهایی مانندگل سرخ وگل یاسمن استخراج می‌شده است. به‌علت قیمت بسیار بالای این‌گونه اسانسهای طبیعی استفاده ازآنها درعطرهای

---

1. Bertagnini

* top note اجزایی که در عطرها از فراریّت بیشتری برخوردارند.

2. middle note

* Chanel No.5

معمولی به‌هیچ وجه مقرون به‌صرفه نیست و لذا از آنها فقط می‌توان در عطرهای مخصوص و منحصر به‌فرد استفاده کرد. بنابراین جایز است اسانسهای شیمیایی را جایگزین آنها نمود، که از جمله می‌توان به‌معروفترین آن یعنی ۲- فنیل اتانول با بوی رزگونه اشاره کرد.

احتمالاً مونوترپنهای سنتزی مهمترین مواد نت وسطی در عطرها به‌حساب می‌آیند. میزان‌تخمینی مصرف مواد ترپنوییدهای با زنجیربازحدود ۲۵۰۰۰ تن با ارزش معادل ۲۰۰ میلیون دلار می‌باشد. مهمترین ترپنهایی که در صنعت عطرسازی ازآنهااستفاده می‌شودعبارت‌انداز: لینالول،ژرانیول‌وایزومرآن‌نرول، سیترونلول وسیترونلال. استرهای این گونه الکلها و همچنین هیدروکسی سیترونلال ومشتقات آن مثل اکسید اسانس گل‌سرخ‌همگی به‌عنوان موادکلیدی در عطرها تلقی می‌شوند. از سیترال به‌ندرت به‌نحو مطلوبی به‌عنوان یکی از اجزای عطرسازی استفاده می‌شود ولی ماده مزبور یکی از مهمترین مواد این صنعت است. دلیل این‌امر این است‌که سیترال به‌عنوان یك مادهٔ حد واسط در تهیه یونونها به‌کار می‌رود.

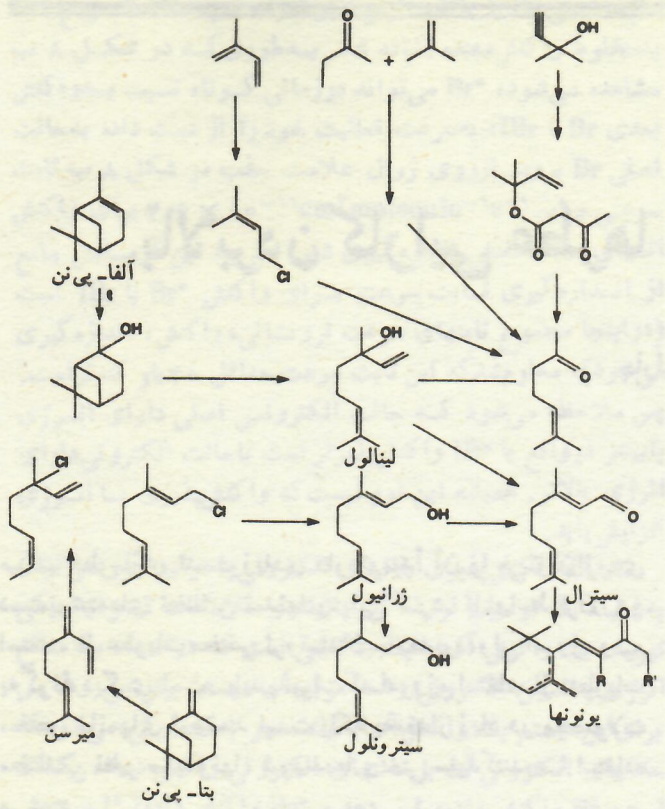
فروش سالانهٔ یونونها در جهان خود به‌هزاران تن و میلیونها دلار بالغ می‌شود. سنتزمواد دربخش مونوترپنها به‌دوقسمت‌تقسیم می‌شود: اول یك روش نیمه سنتزی‌که درآن از سولفات‌ترپنتین، که محصول جانبی در صنایع کاغذسازی است، استفاده می‌شود و دوم روشی‌که درآن مواد پتروشیمی به‌کارمی‌رود (شکل۲).

روش قدیمی ترپنتین متکی به‌بتا-پی‌نن بوده‌است که خود از گرماکافت میرسن به‌دست می‌آمد. با اضافه کردن هیدروژن‌کلرید به‌محصول، مخلوطی از میرسنیل‌کلریدهای مختلف حاصل می‌شد که با استات ترکیب و ترپن استاتها به‌وجود می‌آمدند و پس‌از آبکافت این‌گونه استاتها الکلهای مربوطه حاصل می‌شدند. نقطهٔ ضعف این روش قلت جزء بتا-پی‌نن درترپنتین است.

ایزومری‌کردن آلفا - پی‌نن به‌بتا - پی‌نن‌امکان پذیراست، ولی جداسازی آنها با روش تقطیربه‌علت نزدیك بودن نقطه جوششان به‌یکدیگر عملی دشوار می‌باشد. مضافاً اینکه بتا-پی‌نن نقطهٔ جوش بالایی دارد و این بدان معنی است‌که در تقطیر مزبور ابتدا می‌بایست تمامی آلفا تقطیرشود. این موضوع باعث می‌گردد که تبدیل‌کاتالیزوری ترکیب بالاگران تمام شود، زیرا به‌انرژی زیادی احتیاج است وعمل مزبور باید چندین‌بار بازگردان شود. یکی از طرق حل این مسئله هیدروژن دهی آلفا - پی‌نن یامخلوط دوایزومر وتبدیل‌آن به‌پی‌نان است‌که می‌توان با خود اکسایش‌آن را به‌پینانول تبدیل و متعاقب آن به‌لینانول تجزیه کرد.

قدیمیترین روش تجارتی متکی برمواد پتروشیمی اضافه کردن استیلن به‌استون و متعاقب آن هیدروژن دهی محصول و به‌دست آوردن متیل بوتنول است. این الکل اگردرمعرض واکنش کارول بااستواستیك استرقراربگیرد، متیل هپتنون را به‌وجود می‌آوردکه سپس با افزودن استیلن و هیدروژن دهی محصول، لینالول را می‌توان ازاین طریق به‌دست آورد.

دریکی دیگرازروشهای‌سنتز این ماده، از واکنش این[2] بین‌متیل



شکل ۲

وینیل‌کتون و ایزوبوتیلن استفاده می‌شود وازاین طریق‌ایزومر متیل هپتنون به‌وجود می‌آید. درصورتی‌که لازم باشد این ایزومر به‌یونونها یا ویتامینها حلقه‌ای شود آن را می‌توان مستقیماً در تبدیلهای بعدی واردکرد. برای استفاده‌ازاین ماده درتهیه‌الکلهای عطرگل سرخ لازم است‌که پیوند دوگانه دراین ماده به‌محلهایی با استخلاف بیشتر ایزومری شود.

درسومین مسیرعمده سنتز از ایزوپرن به‌عنوان یك ماده اولیه استفاده می‌شود. با هیدروکلردار کردن این ترکیب پرنیل کلرید به‌دست می‌آیدکه برای تبدیل آلکیلات استون به‌متیل هپتنون مصرف می‌شود.

هریك ازطرحهای بالا فراهم‌کنندهٔ فقط یك یادو مادهٔ‌مونوترپن کلیدی است، ولی تبدیلهای درون‌گروهی این‌گونه مواد نسبتاً ساده است و به‌مقدار زیادی در صنعت عطرسازی گسترش یافته است.

ازدیگرگروههای‌مهم‌موادنت‌وسطی سینام‌آلدهیدهای استخلاف شده نظیر هگزیل‌سینامیك آلدهید، لیلیال، سالیسیلات استرها، بنزیل استرها و بنزوات استرها می‌باشند (شکل۳).

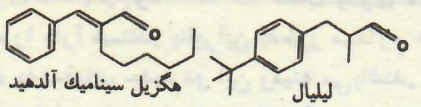
اجزایی‌که در عطرها از فراریت‌کمتری برخوردارند، نت نهایی[1]، می‌توانند دونقش را ایفاکنند یکی نقش ترکیبات پایه عطرها و دیگری «تثبیت‌کننده» اجزایی که از فراریت کمتری برخوردارند. نمونه ترکیباتی‌که در این‌گروهها بوی عطرها را فراهم می‌سازند شامل مشکها، عنبرها و مواد بلسانی می‌باشند.

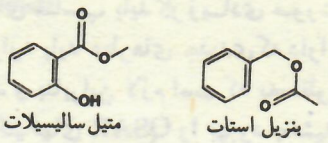
مشکها در اصل از منابع حیوانی وگیاهی به‌دست می‌آیند.

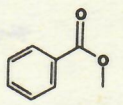
---

1. Carroll reaction 2. Ene reaction

1. end note

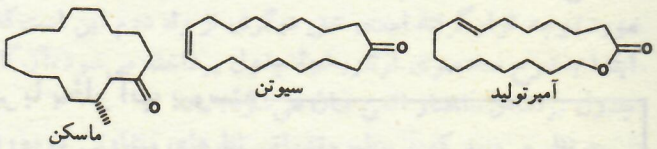






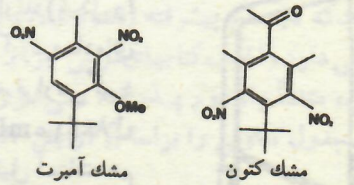
شکل ۳

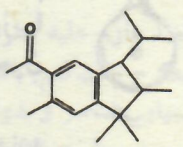
برای مثال ماسکن[1] از مشک آهو، سیوتن[2] از مشک گربهٔ زباد و آمبرتولید[3] ازدانه‌های گیاه آمبرت[4] حاصل می‌شوند (شکل ۴). به‌علت گرانقیمت بودن این گونه مواد، ازآنها فقط به‌مقدار بسیار جزئی و در عالیترین عطرها استفاده می‌شود.

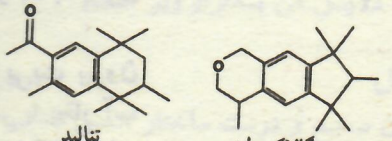


شکل ۴

تودهٔ مشکهایی که امروزه صرف صنایع عطرسازی می‌شوند سنتزی هستند و به‌سه‌دسته تقسیم می‌شوند (شکل۵). مشکهای نیترونظیرمشکهای آمبرت وکتون اولین مشکهایی بودندکه سنتز شدند. گرچه این گونه مواد قیمت ارزانی دارند ولی از آنها نمی‌توان به‌علت بروز مسائلی به‌مقدار زیاد استفاده کرد.







شکل ۵

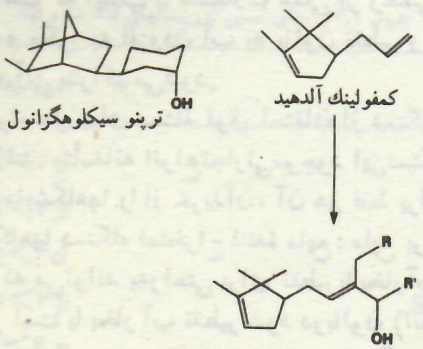
1. muscone 2. civetone 3. ambrettolide 4. ambrette

بنابراین قسمت اعظم مشکهایی که امروزه در این صنعت مصرف می‌شوند به‌دو قسمت مشکهای ایندان[1] و تترالین[2] تقسیم می‌گردندکه‌دربین آنها از تراسولید[3]، تنالید[4]، گالاکسولید[5] می‌توان نام‌برد. مصرف جهانی مشکهای‌مختلف بالغ برهزاران تن با قیمت بیش از ۱۰۰ میلیون دلار است.

درحال حاضر مشکهای درشت حلقه‌ای‌که گروه سوم مشکهای سنتزی‌را تشکیل‌می‌دهند سالانه‌به‌مقدار بسیار جزئی‌درجهان‌مصرف می‌شوند، ولی احتمالاً آینده بسیار خوبی خواهند داشت. با ورود فنون جدیدی نظیر واکنشهای مبادلهٔ اولفینی وانتقال بیولوژیکی به‌این صنعت، مسئله حلقه سازی مواد به‌راحتی انجام‌می‌گیرد و لذا برعکس گذشته آنهارا می‌توان باارزانی تهیه و به‌مقدارزیادی مصرف کرد.

در بخش چوبهای معطر(عودها) به‌علت ارزان بودن‌فقط‌بعضی از مواد طبیعی و همچنین پیچیدگی ساختار مولکولی اجزای‌اصلی آنها، استفاده از مواد نیمه سنتزی به‌مقدار زیادی متداول شده است. روغن چوب‌سدر نسبتاً ارزان قیمت وبه‌عنوان جزئی‌ازعطر به‌طور «خودبه‌خود» می‌تواند به‌مصرف برسد، ولی با مصرف سالانهٔ هزاران تن در جهان به‌طور عمده به‌صورت آسیلات در صنعت عطرسازی به‌کار گرفته می‌شود.

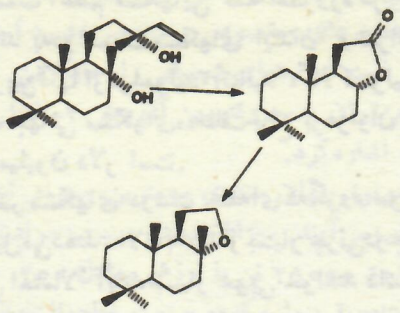
در بخش چوب صندل سفید، برعکس مواد سنتزی غالب‌است. با افزایش واحدهای ترپنویید به‌فنولها و هیدروژن دهی محصول، مخلوط پیچیده‌ترپنیل سیکلوهگزانولهای‌ایزومری به‌وجودمی‌آید. در حالی‌که اگرکمفولنیک‌آلدهید با آلدهیدها وکتونهای مختلف متراکم شود می‌توان جدیدترین مواد سنتزی را برای تولید بوی عطرها در صنعت عطرسازی به‌وجود آورد (شکل۶).



شکل ۶

عنبر ماده‌ای است‌که ازترشح داخلی اسپرم نهنگ به‌دست می‌آید. این‌عطربسیار نادر وگرانبهاست ولذا برای‌به‌وجودآوردن بوی آن در عطرها از مواد سنتزی و یا نیمه سنتزی استفاده می‌کنند. در میان این گونه مواد سنتزی نفتوفوران که مهمترین آنهاست در شکل ۷ نشان داده شده است، این ماده را می‌توان از اسکلارول‌که یك دی‌ترپن‌حاصل ازکلاری‌ساژ است سنتزنمود. تخریب‌همراه‌بااکسایش‌اسکلارول‌باعث‌به‌وجودآمدن‌اسکلارئولید

1. Indane 2. Tetralin 3. Traseolide
4. Tonalid 5. Galaxolide



شکل ۷

لاکتونی می‌شود که سپس می‌توان آن را با عمل کاهش به‌فوران مطلوب تبدیل کرد.

استرهای سنگین اسیدهای سالسیلیك، سینامیك و بنزوئیك نمونه‌هایی از مواد سنتزی بلسانی می‌باشند.

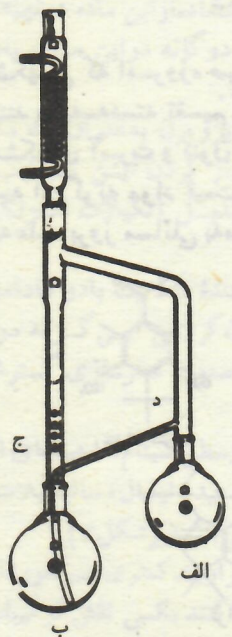
امروزه شیمی عطرها بامسائل هیجان‌آمیزی روبرو گشته‌است. با پیشرفتهایی که در روشهای تجزیه‌ای شده است ترکیبات کم‌مقدار بیشتری با بوی نافذ به‌وجود آمده کـه همان بـوی مواد طبیعی استخراج شده را دارا هستند. بنابراین به‌طور مـداوم دانشمندان در پی رسیدن به‌هدفهای جدید در این زمینه می‌باشند.

همچنین باید فرایندهای مناسبتری را در این راه توسعه داد تا بتوان موادرا بهتروبابهرهٔ بیشتری تهیه کرد. برای مثال،درزمینه کشف کاتالیزورهای مناسب بایدکار زیـادی صورت گیرد. با ورود مواد جدید به‌بازار، باید عطرهای جدیدی که دارای کارایی بهتری هستند تهیه شوند و بنابراین لازم است که به‌منظور طراحی مواد شیمیایی معطر تکنیکهای QSAR را بهبود بخشید.

ترجمهٔ منصور کیان‌پور راد و فاطمه غازیانی

• Synthetic Chemicals Aid Perfume Performance
Charles Sell
Performance Chemicals, November 1987

یك دستگاه ساده برای تقطیر با بخار آب پیوسته



تقطیر با بخارآب روشی‌مفید برای جداسازی ترکیبات فرارازبخشهای گیاهی یا سایرمخلوطهای پیچیده است که اغلب با مشکلات عملی پر زحمتی همراه است. از جملهٔ این مشکلات نیاز متناوب و مکرر به افزودن آب به بالون تقطیر و استخراج مقادیر زیاد آبی است که همراه حلالهای‌آلی متراکم می‌شود.

یك راه حل برای مسئلهٔ فوق استفاده از دستگاه تقطیری است‌که بخارآب آن پیوسته در گردش‌باشد. متأسفانه انواع‌تجارتی‌موجود این‌دستگاهامحدوداست، و قیمت تقریباً گران آن بیشترآزمایشگاهها را از خریدآن، آن هم فقط برای مصارف‌موقتی، باز می‌دارد. ولی بیشتر آزمایشگاهها دستگاه استخراج‌کنندهٔ مایع ـ مایع برای ترکیبات سنگینتر ازآب دارند (شکل را ببینید) که می‌تواند به‌راحتی برای تقطیربا بخارآب پیوسته مورد استفاده قرارگیرد. ماده‌ای که قرار است با بخار آب تقطیر شود دربالون (الف) استخراج‌کنندهٔ مایع ـ مایع قرارمی‌گیرد وباآب پوشیده‌می‌شود. بالون‌استخراج (ب) باآب پرمی‌شود ومقدارکمی (۲ تا ۱۰mL)حلال مناسب به‌گردن (ج) استخراج‌کننده اضافه می‌شود به نحوی که سطح فوقانی اتیل استات هم ارتفاع با بالاترین نقطهٔ لولهٔ ارتباط (د) شود. بـرای این‌کار اتیل‌استات مطلوبتراست زیرا به‌سادگی‌با استفاده از تبخیرکنندهٔ دواربیرون‌آورده می‌شود ولی آن‌قدر فرارنیست که همچون بیشترحلالهای فرار ازقبیل دی‌اتیل‌اتردرضمن تقطیربا بخارآب، تبخیرشود.

درجریان تقطیربا بخارآب، مواد فرار، بعد ازآنکه همراه بخارآب متراکم و مایع شدند، به‌وسیلهٔ اتیل‌استات استخراج می‌شود، درحالی‌که آب مایع شده ازطریق لولهٔ رابط به بالون تقطیر (الف) بازمی‌گردد.

بعد از اینکه تقطیربا بخار آب پایان پذیرفت اتیل‌استات به‌راحتی به‌وسیلهٔ پی‌پت بیرون آورده می‌شود. از مزیتهای این روش این است که با نظارت کم می‌توان تقطیر با بخار آب جامعی را انجام داد.در ضمن مقدار حلال به کار رفته ناچیز است و بالاخره زمان لازم برای استخراج تقلیل می‌یابد.

ترجمهٔ مسعود شبانی

• *Journal of Chemical Education*, January 1988