

شیمی اسانس

روش های جداسازی و شناسائی ترکیبات متشکله
روغن های اسانسی

تالیف :

دکتر سهیلا صداقت

سرشناسه : صداقت ، سهیلا
عنوان و نام پدید آورنده : شیمی اسانس / تالیف سهیلا صداقت
مشخصات نشر : تهران ، سهیلا صداقت ، ۱۳۸۶
مشخصات ظاهری : ۱۹۷ ص : مصور ، جدول
شابک : ۱-۱۱۸۴-۰۴-۹۶۴-۹۷۸
وضعیت فهرست نویسی : فیپا
یادداشت : کتابنامه ، ص ۱۹۰-۱۹۵
یادداشت : واژه نامه
موضوع : اسانسها - تجزیه و تحلیل - مصارف درمانی
رده بندی کنگره : ۱۳۸۶ - ۹ش - ۴ص / ۹۵۸ TP
رده بندی دیویی : ۶۶۱/۸۰۶
شماره کتابشناسی ملی : ۱۱۵۱۳۰۳

* نام کتاب : شیمی اسانس
* مولف : دکتر سهیلا صداقت
* طرح روی جلد : بهناز سهرابیان
* چاپ اول : پائیز ۱۳۸۷
* تیراژ : ۲۰۰۰ نسخه
* ناشر : دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال
* لیتوگرافی ، چاپ و صحافی : دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات
* شابک : ۰-۹۸۱-۴۵۰-۹۶۴-۹۷۸
* قیمت : ۴۰۰۰۰ ریال

پیشگفتار

امروزه ، روغن های اسانسی در صنایع بهداشتی - آرایشی ، غذایی و دارویی بسیار کاربرد داشته و برخی از انواع مورد نیاز آن به صورت سنتزی در لابراتوار و یا در مقیاس صنعتی تهیه می گردد . روغن های اسانسی طبیعی ، به علت عدم آلودگی و حضور مواد متنوع تشکیل دهنده بسیار مورد توجه می باشد . در کشور ما با توجه به تنوع آب و هوایی و شرایط مناسب کاشت و برداشت گیاهان معطر ، تولید اسانس های استخراجی می تواند علاوه بر تامین نیاز داخلی ، در صادرات نیز مطرح گردد .

طی سالیان گذشته شاهد علاقه دانشجویان شیمی در دوره های مختلف تحصیلی به خصوص دوره های کارشناسی ارشد و دکترا به شیمی ترکیبات طبیعی بوده ام . به همین منظور کتاب حاضر به مبانی شیمیایی تهیه ، استخراج و شناسایی روغن های اسانسی از این گروه از ترکیبات طبیعی اشاره دارد . این کتاب دانستی های مناسبی را در اختیار گروه های مختلف دانشجویی قرار داده و می تواند دانشجویان علاقمند به ادامه تحصیل در دوره کارشناسی ارشد فیتوشیمی را یاری نماید.

همچنین از اساتید گرانقدر خود ، پروفسور عبدالحسین روستائیان و پروفسور مرتضی خسروی که در این خصوص مرا یاری و مورد تشویق قرار دادند تشکر و قدردانی می نمایم .

از متخصصان و کارشناسان شیمی گیاهی (فیتو شیمی) که با ارائه نظرها ، انتقادات و پیشنهاد های ارزنده خود مرا در این زمینه راهنمایی خواهند نمود ، سپاس گزار می باشم .

دکتر سهیلا صداقت -- استادیار دانشکده شیمی

دانشگاه آزاد اسلامی - واحد تهران شمال

سال ۱۳۸۷

فهرست

صفحه	عنوان
۱	فصل اول - تاریخچه مواد معطر
۱۸.....	فصل دوم - روغن‌های اسانسی.....
۴۱.....	فصل سوم - شیمی ترپنوئیدها.....
۷۷.....	فصل چهارم - بیوستز ترکیبات تشکیل دهنده روغن‌های اسانسی.....
۱۱۸.....	فصل پنجم - عطر و رایحه.....
۱۴۵.....	فصل ششم - روش‌های جداسازی و شناسایی ترکیبات متشکله روغن‌های اسانس.....
۱۵۲.....	فصل هفتم - بررسی برخی از گونه‌های گیاهی بومی ایران.....
۱۹۰	مراجع
۱۹۶	واژه نامه

فصل اول

تاریخچه مواد معطر

از ابتدای خلقت، آدمی در زندگی خود با عطر و مواد معطر آشنا بوده است. شواهد نشان می‌دهد که این ماده در دوران قدیم در مراسم مذهبی و در درمان بیماری‌ها به کار می‌رفته است. در تمدن باستان که عطر با مواد خوش‌بو مترادف بوده، به علت کمیاب بودن و قیمت بالا بسیار مورد توجه تجار قرار می‌گرفته است.

در دوران قدیم، اولین ساخت عطرهای طبیعی به وسیله پزشکان صورت گرفته و آنان برای تهیه داروهای درمانی خود به جستجوی منابع طبیعی این قبیل ترکیبات می‌پرداختند. پس می‌توان گفت، اولین فرمولاسیون عطرها توسط پزشکان انجام شده است.

هیچ اطلاعی در مورد آغاز فرآیند تولید عطر در منابع وجود ندارد و مانند بسیاری از صنایع چگونگی شروع فرآوری آن در تمدن انسانی مجهول مانده است. در چین، هند، مصر و ایران عطرها در مراسم مذهبی به کار می‌رفته‌اند. در آن زمان، هنر عطرسازی پیشرفت کرده و با استفاده از مواد طبیعی خام، داروهای آرام‌بخش معطری را جهت درمان بیماری‌ها از گیاهان و جانوران جداسازی می‌کردند. در سنگ‌نوشته‌های تاریخی که از مصریان (تمدن نیل) به جای مانده به تهیه روغن‌ها،^۱ صمغ‌ها^۲ و لیکور تخمیری^۳ اشاره شده است.

در کتابی تحت عنوان Harvest and Pressing Lilies مربوط به دوره بین

1 - Oils

2 - Balsames

3 - Fermented Liqueurs

سده چهارم و هفتم قبل از میلاد که در موزه لوور پاریس نگهداری می‌شود، روش استخراج مواد معطر گل‌ها عنوان شده است.

خورشید همواره در شرق می‌تابد. این جمله حقیقتی را می‌رساند که شرق گهواره تمدن بوده است و در تاریخ نوشته شده که فرآوری مواد معطر به روش تقطیر در شرق آغاز شده است و این اولین اصل اساسی در تهیه روغن‌های معطر می‌باشد. اطلاعات ما درباره وسایل به کار رفته، روش و نتایج حاصل از روش تقطیر در زمان گذشته مبهم است. به نظر می‌رسد این روش برای جداسازی ترباتین از صمغ درخ کاج^۱ به کار می‌رفته است. اولین توصیف از روش تقطیر روغن‌های معطر مربوط به پزشک کاتالونیایی^۲ به نام Arnold de Villanova (۱۲۳۵ - ۱۳۱۱) است، او با الهام از آیین دین مسیح، کاربرد روغن‌های معطر را در درمان بیماری‌ها مؤثر می‌دانست.

در قرون وسطی از روش تقطیر برای تهیه آب مقطر استفاده می‌شد. اگر روغن بر روی آب دیده می‌شد دلیل بر حضور محصول جانبی یا ناخالصی بود در سال ۱۵۰۰ (ابتدای رنسانس) در دست‌نویس‌های مردم ونتی^۳ از ایتالیا اولین توصیف از تقطیر جهت جداسازی روغن اسانسی از گیاه مریم‌گلی^۴ و رزماری^۵ (اکلیل کوهی) اشاره شده است.

پزشک سوئیسی به نام Paracelsus (۱۵۴۱ - ۱۴۹۳) امکان جداسازی روغن‌های اسانسی^۶ را بر مبنای تقطیر عنوان کرد. او نام این فرضیه را عنصر پنجم^۷ یا عصاره روح نام داد.

او معتقد بود که این عامل، عنصر مؤثر اصلی در تهیه مواد درمانی بوده و این جداسازی را هدف علم فارماکولوژی دانست.

بین سال‌های (۱۵۰۷ - ۱۵۰۰) پزشک استراسبورگی به نام Brunschwig

-
- 1 - Turpentin
 - 2 - Catalanian
 - 3 - Venetian
 - 4 - Clary Sage
 - 5 - Rosemary
 - 6 - Essential Oil
 - 7 - Quintaessentia

طی انتشار کتاب اسانسی "Liber de arte Distillandi" به جداسازی روغن‌های گیاهان کاج، سرو،^۱ رزماری و گل اسطوخودوس^۲ اشاره کرد. او در این کتاب چگونگی تولید اسانس از گل‌های اسطوخودوس را در استانی از کشور فرانسه توصیف کرده بود.

در طی این مدت مشاهده شده بود که از تمام گیاهان طی روش تقطیر با بخار آب روغن‌های اسانسی معطر به دست نمی‌آید. Nicolas Lemery طی کتابی تحت عنوان " Cours de Chymie " تجربیات خود را در مورد گل‌های یاسمن^۳ و بنفشه^۴ گزارش کرد. او در این کتاب اشاره داشت که برخی از مواد معطر گل‌ها جاذبه خوبی نسبت به چربی‌ها به ویژه در دمای بالا نشان می‌دهند. لذا در قرن نوزدهم روش Enflurage ارایه شد. طی این روش با استفاده از تماس مستقیم گل‌ها با چربی (نفوذ کامل) تحت دمای پایین روغن‌های معطر استخراج می‌گردید. قبلاً این روش در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده بود، ولی محصول بازیابی شده در آن زمان بویی کاملاً متفاوت از گل‌های طبیعی را نشان می‌داد. در طی قرن نوزدهم این روش به آخرین پیشرفت خود رسید، ولی چون نیاز به نیروی انسانی ماهر داشت، پس از جنگ دوم جهانی کمتر از آن استفاده شد.

در سال ۱۸۷۵ Dr. Quesneville چنین عنوان کرد، که با مخلوط کردن مواد تغلیظ شده اسانسی حاصل از گیاهان در الکل و حل کردن آنها کیفیت این مواد حفظ شده و کاربرد آنها را ساده‌تر می‌سازد.

در این دوران تولید روغن‌های اسانسی و عصاره استخراجی گیاهان به روش Enflurage با حلال‌های فرار در حال تکامل بود. اما به علت فقدان روش‌های تجزیه‌ای مناسب برای بررسی هر چه بهتر ترکیب حقیقی این مواد به خصوص در مورد روغن‌های اسانسی اطلاعات کافی در دست نبود.

1 - Juniper

2 - Lavander

3 - Jasmin

4 - Violet

در سال ۱۸۸۰ والاش^۱ آسیستان ککوله^۲ مشاهده کرد، که در تعدادی از فلاسک‌های آزمایشگاهی روغن‌های اسانسی وجود دارد. او به این مسئله علاقه‌مند گردید و به مطالعه در زمینه شیمی این مواد پرداخت. در آن زمان ککوله هیدروکربن‌هایی را که دارای فرمول مولکولی $C_{10}H_{16}$ بودند، به علت حضور در گیاه کاج، ترپن‌ها^۳ نامیده بود. از طرف دیگر موادی با فرمول $C_{10}H_{16}O$ و $C_{10}H_{18}O$ که به طور آشکار به ترپن‌ها ارتباط داشتند، تحت نام ژنریک کامفر^۴ گفته می‌شد. این ترپن‌ها موادی بسیار مرموز بودند که مطالعه آنها مشکل به نظر می‌رسید. در آن زمان به علت نامفهومی و پیچیدگی حاکم بر این زمینه و نامگذاری انجام شده بر روی این ترکیبات بر اساس منشأ گیاهی آنها، بررسی بیشتر در زمینه شیمی این مواد مورد نیاز بود. والاش مطالعات خود را در این زمینه آغاز نمود و طرح خود را برای ادامه کار به شرح زیر ارائه کرد:

- بررسی خواص مواد اصلی در این زمینه

- بررسی مواد شیمیایی خالص که می‌توان جداسازی کرد

- تعیین ترکیب شیمیایی دقیق مواد تشکیل دهنده

در سال ۱۸۸۴ طی اولین مقاله در این زمینه وی عنوان کرد، ترپن‌های گوناگون که تحت نام‌های متفاوت گفته می‌شود، در حقیقت مواد مشابه می‌باشند. در سال ۱۸۹۱ وی یک لیست از نه ترپن مختلف را که شناسایی کرده بود، ارائه کرد که عبارت بودند از:

Pinene	Camphene	Fenchone	Limonene
Phellandrene	Terpinolene	Sylvestrene	Dipentene

سیلوسترین یک ترکیب طبیعی نبود، بلکه حاصل تغییر شکل کارن^۵ تحت اثر

^۱ - Otto Wallach

^۲ - Kekule

^۳ - Terpenes

^۴ - Camphor

^۵ - Carene

اسیدها می‌بود. او دریافت که ترکیبات پینن، ترپینولین و فلاندرن مخلوطی از ایزومرها می‌باشند. لذا لیست اولیه نیاز به تفصیل بیشتری داشت. روش‌های تجزیه‌ای به وسیله والاش برای جداسازی این ترکیبات به صورت مرتب بر روی فراکسیون تقطیری از روغن‌های اسانسی انجام گرفت. جهت بررسی بهتر، او فراکسیون‌های مختلف را با واکنشگرهای معدنی ساده نظیر هیدروکلریک اسید، بروم، نیتروزیل کلراید، اکسیدهای نیتروژنی و مشابه آن ترکیب کرد. محصولات کریستالی حاصل شد که شناسایی آنها باعث روشن شدن ساختار ترکیبات اصلی گردید. به طوری که مشخص شد ترکیب ۳- کارن و هیدروکلریک اسید در صورت واکنش با یکدیگر به سیلوسترون تبدیل می‌گردند.

طی سال‌های ۱۹۱۴ - ۱۸۸۴ والاش ۱۸۰ مقاله در این زمینه منتشر کرد، که بعداً در کتابی تحت عنوان *Terpene and Camphor* جمع‌آوری شد. والاش نه تنها بر روی ترپن‌های هیدروکربنی بلکه ترکیبات اکسیژن‌دار در روغن‌های اسانسی مطالعه کرد. در سال ۱۸۸۷ او بحث واقعی را درباره ارتباط بیوجنزی ترکیبات آغاز کرد و بیان داشت که این ترکیبات از واحدهای ایزوپرنی تشکیل شده‌اند.

والاش مطالعات خود را به دو سزکوئی ترپن جدا شده کاریوفیلین،^۱ کادینن^۲ گسترش داد ولیکن به علت نداشتن اطلاعات کافی در این زمینه مطالعات خود را محدود کرد. او توصیف کرد که مطالعه روغن‌های اسانسی قلمرو کاملاً مدرنی است که می‌بایست در کنار آن با دنیای گیاهان نیز آشنا بود.

کار والاش از چنان اهمیتی برخوردار بود که در سال ۱۹۱۰ جایزه نوبل شیمی را به علت توسعه شیمی آلی و شیمی صنعتی به واسطه کارهای جدیدش در زمینه مواد زنجیری و غیرحلقوی دریافت کرد.

^۱ - Caryophyllene

^۲ - Cadinene

آدولف بایر^۱ در آزمایشگاه ککوله کار می‌کرد و ۱۲ سال از والاش بزرگ‌تر بود. در سال ۱۸۶۵ که ساختار فرضی ککوله ارایه شد، او اولین شیمیست بود که تحقیقات خود را با این ساختار تطبیق داد. او در زمینه‌های زیر فعالیت داشت:

- مطالعه رنگ‌های طبیعی (اندیکو) و شناسایی روش کاملاً سنتزی آن،
- مطالعه رنگ سنتزی تری‌فنیل‌متان و رودامین (که در نهایت به تهیه معرف‌های فنل فتالین، فلورسئین و ائوزین انجامید).

این مطالعات او را به تئوری ظرفیت کربونیوم در سال ۱۹۰۲ رساند و حالت کاملاً نوینی را در ساختار تری‌فنیل‌متان توصیف کرد. این کار باعث گسترش شیمی آلی فلزی شد. برای مدت ۳۰ سال کار او بررسی پایداری مواد برای فهم تئوری آروماتیستی بود. هدف اصلی او از مطرح کردن تقارن در فرمول بنزن دست‌یابی به تئوری‌های شیمی مدرن مجهول مانده بود. در این زمان کارهای والاش توجه او را به خود جلب کرد، در این قسمت او پلی میان دو نوع ترکیبات شیمیایی ایجاد کرد (شیمی ترکیبات آروماتیک و شیمی ترکیبات غیرحلقوی) و برای گونه‌های طبیعی مترادف‌های ساختاری از هیدروکربن‌ها به شکل ترپن‌های حلقوی رسم کرد. والاش با ۱۰ سال کار در این زمینه این علم را پایه‌ریزی کرد.

در کنار والاش، بایر به توصیف ساختار و خواص پینن پرداخت و یقین داشت که در ساختار آن یک واحد سیکلوبوتیلوجود دارد. مطالعات او نشان می‌داد که حلقه‌های کوچک برای داشتن پیوندهای دوگانه به ویژه در کربوکسیل‌های کوچک محدودیت دارند. او عنوان داشت که کربوسیکل‌های پلی‌متیلنی ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ کربنه، آرایش مرتبی از اتم‌های کربن دارند و تغییر پیوند کربن - کربن با توجه به انرژی مکانیکی لازم جهت تغییر شکل باعث گسستگی این سیستم است. لذا در سال ۱۸۸۵ بایر تئوری کشش^۲ را به صورت تغییر شکل دائمی ناشی از

- در سال ۱۹۴۷ رابرت رابینسون (Robert Robinson و ۱۹۷۵ - ۱۸۸۶) قاعده ایزوپرن والاش را تکمیل کرده و عنوان کرد که این اتصال واحد به صورت سر به دم است و جایزه نوبل شیمی را برای پژوهش درباره محصولات گیاهی با اهمیت زیست‌شناختی دریافت کرد.

^۱ - Aolf Von Baeyer

^۲ - Theory of Strain

گسترش یا کاهش اندازه زاویه پیوندی نسبت به زاویه میان همان پیوندها با کمترین مقدار انرژی عنوان داشت. وون بایر مطالعات خود را بر روی توجون^۱ و ایزومر شدن آن در سولفوریک اسید ادامه داد. ساختار محصولات به دست آمده از این واکنش در ۱۹۰۵ توسط هالر^۲ به شکل کاروتاناستون^۳ ارایه گردید. واکنش مواد قلیایی بر روی ترکیب برموهیدرات از دی‌هیدروکارون^۴ کتون دو حلقه‌ای غیرمعمولی را حاصل کرد. این ترکیب را کارون^۵ نام داد و ساختار آن به جز حضور قطعه سیکلوپروپیل در آن شناسایی نگردید. طی سال‌های ۱۸۹۰ - ۱۸۸۸ وون بایر تئوری خود را در مورد ایزومری شدن بسط داد (ایزومری شدن بایر)، حلقه‌های بسته شده از مواد می‌بایست ایزومری سیس و ترانس باشند، بسته به سطحی که این حلقه‌ها نسبت به هم دارند. اولین ساختار قابل قبول برای ∞ - پینن در سال ۱۸۹۴ توسط واگنر ارایه گردید.

اکسیداسیون کامفر و گروه لاکتونی آن تحت اثر پرسولفوریک اسید باعث گسترش واکنش تحت عنوان (اکسیداسیون کتون به استر به وسیله پرسولفوریک اسید) Baeyer-Villiger Oxidation شد و در سال ۱۹۰۵ به واسطه فعالیت‌های بایر در زمینه توسعه شیمی آلی و شیمی صنعتی با کار بر روی مواد رنگاز و پیوندهای آروماتیک جایزه نوبل شیمی را دریافت کرد.

افراد زیادی در آلمان و فرانسه ادامه دهنده کارهای والاش بودند.

به نظر می‌آید یک نکته، مورد توجه والاش قرار نگرفت و بایر بر روی آن کار کمی انجام داد، و آن شیمی کامفر بود. این ماده از ترکیب‌های ترپنوئیدی شناخته شده قدیمی بود که گاهی اصطلاحاً Camphor of Bornea خوانده می‌شد و در دمای اطلاق حالت کریستالی داشت، لذا خالص‌سازی و مطالعه آن ساده می‌نمود. در سال ۱۸۴۰، Pelouze گزارش کرد که اکسیداسیون کامفر

¹ - Thujone

² - Haller

³ - Carvotanacetone

⁴ - Dihydrocarvone

⁵ - Carvone

محصول معینی به دست می‌دهد، که آن را می‌توان در روغن گیاه کامفر^۱ داشت. در سال ۱۸۵۸ برتوله^۲ کامفر را از اکسیداسیون مستقیم کامفن^۳ به دست آورد. در سال ۱۸۵۹ عاملی الکی حاضر در بورنئول^۴ شناسایی شد. در سال ۱۸۷۰، Baubigny کامفر را در مجاورت سدیم و تولوئن آبدار احیا کرد و دو الکل به دست آورد که تنها یکی از آنها بورنئول بود. در سال‌های بعد بود که ساختار واقعی بورنئول تعیین گردید.

در سال ۱۸۹۹ واگنر به بررسی نحوه آرایش ترین‌های دو حلقه‌ای گوناگون و نحوه نوآرایی آنها پرداخت. در حقیقت تاریخ مطالعه نوآرایی^۵ ترکیبات به ۴۰ سال قبل از این یعنی ۱۸۶۰ برمی‌گردد، که Gottingen پیناکول را تحت رفلاکس با سولفوریک اسید ۳۰ درصد قرار داده و محصول آگیری شده‌ای را با نام پیناکولون^۶ به دست آورد. این نوآرایی تحت عنوان Pinacol-Rearrangement نامیده شد. واگنر^۷ دانشجوی باتلروف^۸ و مارکونیکوف^۹ از

St. Petersburg به بررسی ترکیبات ترینی دو حلقه‌ای پرداخته و مروین^{۱۰} با تنظیم آنها نوآرایی واگنر - مروین^{۱۱} را به صورت یک واکنش عمومی در شیمی آلی ارایه کرد که در واکنش‌های استخلافی، حذف و افزایش کاربرد دارد. او فرض کرد که یون کربونیوم حد واسط این نوآرایی‌هاست.

علیرغم این تلاش‌ها، ساختار مواد مونوترپنی تا اوایل قرن بیستم کشف نشد. در سال ۱۹۱۰، Semmler ساختار صحیح اولین ترکیب سزکوئی ترینوئیدی به نام β -Santalene را ارایه کرد.

¹ - Oil of Comphor

² - Bertholet

³ - Camphene

⁴ - Borneol

⁵ - Rearrangement

⁶ - Pinacolone

⁷ - Wagner

⁸ - Butlerov

⁹ - Markownikoff

¹⁰ - Meerwein

¹¹ - Wagner-Meerwein Rearrangement

سه سال بعد در Kerschbaum، ۱۹۱۳ ساختار ۲- ترانس و ۳- ترانس فاز نزول^۱ را که دومین ساختار سزکوئی ترپنوئیدی بود، گزارش کرد. از این سال به بعد گزارش‌های مبنی بر تعیین ساختار ترکیبات مونو، دی، سزکوئی و تری ترپنوئیدی بالغ بر ۵۰۰۰ مورد بوده است.

حدود ۲۰۰ مقاله در مورد مونوترپن‌هایی است که تمام آنها جزو ۱۵ خانواده اصلی می‌باشند و ساختار اسکلت کربنی آنها مشخص شده است. این تعداد، ایریدوئیدها^۲ را که برای اولین بار از ماده دفاعی نوعی مورچه شناسایی گردید، نیز شامل می‌شود که دارای یک حلقه سیکلوپنتیل می‌باشند. تعداد زیادی از مونوترپنوئیدها به صورت β - گلیکوزیدی از برگ، میوه، بذر، ریشه و پوست گیاهان جداسازی شده است. خاصیت انحلال این مواد در آب باعث می‌گردد که این مواد در تمام بافت‌های گیاهان پخش شوند، برعکس ترپنوئیدهای آزاد که در محل‌های خاص جمع می‌شوند. این مونوترپن‌های آزاد همواره خوشبو بوده، در حالی که گلیکوزیدها معمولاً بدون بو می‌باشند. برخی از گلیکوزیدها در مواد معطر گیاهی یا قسمت‌هایی از گیاهان دیده می‌شوند. سافرون^۳ به صورت گلیکوزیدی و با طعمی ویژه در پرچم‌های گل دارای حالت سمی است ولی شکل آزاد آن به صورت مونوترپن حلقوی آلدهیدی سافرانال^۴ دارای بویی خاص می‌باشد.

در طی ۲۰ سال حدود ۳۰ نوع مختلف سزکوئی‌ترین شناسایی شد که تمام آنها به ۱۵ نوع اسکلت ساختاری تعلق داشتند. ۱۰ سال بعد ۳۰۰ نوع سزکوئی‌ترین که به ۴۰ خانواده ساختاری مربوط می‌شدند، شناخته شدند. در حال حاضر بالغ بر ۱۰۰۰ نوع سزکوئی‌ترین شناخته شده است که به حدود ۲۰۰

^۱ - Farnesol

^۲ - Iridoides

^۳ - Saffron

^۴ - Safranal

خانواده سزکوئی‌ترین تعلق دارند. با به کارگیری روش‌های تجزیه‌ای جدید، هر روزه این شناسایی‌ها با توان بالاتر و بیشتری گسترش می‌یابد. پیشرفت در روش‌های کروماتوگرافی به ویژه گاز کروماتوگرافی که برای مطالعه آنالیز مواد معطر به کار می‌رود، بسیار قابل ملاحظه می‌باشد.

اکنون به صراحت می‌توان گفت که روغن‌های اسانسی ترپنوئیدی از مواد یا عناصر تشکیل دهنده ترکیبات معطر می‌باشند.

این جمله را با مثال زیر می‌توان توضیح داد، بیش از ۷۰ درصد روغن‌های اسانسی گیاهان متفاوت مثل:

بهار نارنج،^۱ ترنج،^۲ مریم گلی و اسطوخودوس را لینالول و استات آن تشکیل می‌دهند. علیرغم این تشابه اساسی بوی این روغن‌ها غالباً بسیار متفاوت است. این دلیلی بر آن است که حضور مقدار کمی از سایر ترکیبات با تأثیر زیاد در این روغن‌ها، اثرات شاخصی بر روی بوی مواد دارد. روش‌های گوناگون تجزیه‌ای به شناسایی چند ترکیب مختلف با داشتن گروه‌های عاملی مشخص (مثل هیدروکربن‌های آلیفاتیک سیر شده، اترهای تک‌عاملی و پلی‌اتیلنی، الکل‌ها، آلدئیدها، ترکیبات گوگردی، فنل‌ها، آمین‌ها و نیتریل‌های آروماتیک به غیر از مشتقات اکسیژن‌دار و نیتروژن‌دار هتروسیکل) انجامید. ولی در سال‌های بعد پژوهشگران توانستند از محصول استخراج شده به وسیله حلال‌های فرار از روغن اسانسی گل‌سنگ^۳ مشتقات هالوژن‌دار و در روغن استخراجی از گیاه ایلانگ^۴ ترکیبات نیتروآروماتیکی را شناسایی و گزارش نمایند.

گاهی به هنگام استخراج، مواد شبه ترپنوئیدی مثل متیل هپتانون،^۵

^۱ - Neroli
^۲ - Bergamot
^۳ - Lichens
^۴ - Ylang Ylang
^۵ - Methyl Heptanone

کریپتون^۱ و نورپاچلنول^۲ در مواد طبیعی دیده شده که اغلب حاصل واکنش‌های متوالی در طی روش تقطیر با بخار آب و تخریب آنزیمی گیاه است. به طور معمول، تولید صنعتی روغن اسانسی به وسیله تقطیر با بخار آب در ظروف فلزی انجام شده و تحت این شرایط اسیدهای آلی از ماده گیاهی آزاد می‌شوند. در روش تقطیر با آب^۳ بر روی گیاه ژرانیوم^۴ pH آب باقی‌مانده در ظرف ۳/۰ - ۲/۸ است، و این واضح است که تحت این شرایط تبدیل‌های شیمیایی متفاوت نظیر هیدرولیز، حلقه‌زایی، دکربوکسیلاسیون یا نوآرایی اتفاق می‌افتد. بدین علت، ترکیب شیمیایی روغن‌های اسانسی استخراجی از مواد معطری که از منابع گیاهی طبیعی به دست می‌آید، متفاوت می‌باشد. این اسانس‌ها هنوز پایه فرمولاسیون تجاری در صنایع عطرسازی است، حتی اگر محصولات تبدیلی دارای بویی متفاوت با بوی اصلی گیاه طبیعی باشد. استخراج با حلال‌های فرّار، بوی مواد گیاهی اصلی را به خصوص تحت دمای پایین استخراجی حفظ می‌نماید.

هنگام انجام مطالعات بیوشیمیایی در مواد گیاهی، لازم است که ابتدا آن را تا دمای نیتروژن مایع سرد کرد، سپس آنها را خرد نموده و با استفاده از حلال خاص استخراج کرد. این تنها روش اجتناب از واکنش‌های ثانویه است. به طور خاص عمل فسفات‌ها که در بین آنزیم‌های فعال فراوان است، تحت این شرایط به طور کامل متوقف می‌شوند. در ۳۰ °C- هنوز استرهای فسفات‌ها قابلیت هیدرولیز دارند، و الکل‌های آزاد شده در نتیجه هیدرولیز اغلب عامل مشخص در بوی روغن اسانسی است.

در بحث بر روی اسکلت ترپنی محصولات طبیعی می‌توان گفت که مکانیسم آغازین از مولونیک اسید و ایزوپنتیل پیروفسفات عامل تشکیل مواد ترپنی است.

^۱ - Cryptone

^۲ - Norpatchoulenol

^۳ - Hydrodistillation

^۴ - Geranium

در روغن اسانسی به دست آمده از گیاهان:

بادیان رومی^۱، ریحان^۲، برگ‌بو^۳، پوست و برگ دارچین^۴، غنچه میخک^۵، فلفل شیرین^۶، فلفل^۷، ساسافراس^۸، آویشن^۹، پونه کوهی^{۱۰}، ایلانگ مواد با ساختار فنیل پروپانوئید به عنوان مواد تشکیل دهنده آروماتیک اصلی استخراج شده است. تشکیل این ترکیبات به وسیله گیاهان نتیجه مکانیسم بیوجنزی است، که کاملاً با مکانیسم تشکیل ترپنوئیدها متفاوت است. این مواد از فسفات انولی شکل پیروویک اسید^{۱۱} و وانیلین^{۱۲} نزدیک است. این دو ماده در صنایع عطر و رایحه کاربرد فراوان دارد. نوع دیگر از ترکیبات آروماتیک استخراجی از روغن اسانسی، ترکیبات آروماتیک حاصل از گل‌سنگ است، این مواد نتیجه حلقه‌زایی زنجیره پلی‌کتون است که خود نتیجه تراکم واحدهای استیک مالونیک می‌باشد. این روش متفاوت بیوجنزی است و لیکن عنصر استیل کوآنزیم A همانند ایزوپروپانوئیدها در آن به کار رفته است.

در گیاهان دارای فنیل پروپانوئیدها، سینامیک اسید^{۱۳} در روغن‌های اسانسی در مجاورت حدواسط متابولیکی، در فرآیندهای سنتزی به نام پاراهیدروکسی سینامیک اسید^{۱۴} دیده می‌شود. این ترکیبات که معمولاً فنولی هستند به شکل گلیکوزید غیر فرآر در گیاهان دیده می‌شوند. پس از جدا کردن گیاه (مرگ) و

-
- 1 - Anise
 - 2 - Basil
 - 3 - Bay
 - 4 - Cinnamon
 - 5 - Clove
 - 6 - Pimento
 - 7 - Pepper
 - 8 - Sassafras
 - 9 - Thyme
 - 10 - Oregano
 - 11 - Pyruvic Acid
 - 12 - Vanilin
 - 13 - Cinnamic Acid
 - 14 - P-hydroxy cinnamic acid

تسهیم آنزیمی، فرآیندهای کاتابولیکی باعث جداسازی آگلیکول^۱ شده و عنصر مؤثر در روغن اسانسی آزاد می‌گردد.

در اینجا قابل ذکر است که در تعدادی از گیاهان و جانوران مقادیر اندکی مواد ماکروسیکلیک دارای بوی مُشک^۲ دیده شده است. شیمی این ترکیبات مورد توجه استفن روزیکا^۳ و شاگردان او قرار گرفت و در سال ۱۹۳۹ به واسطه تحقیقاتش در زمینه ترکیبات پلی‌متیلنی، آکادمی علمی استکهلم او را برای دریافت جایزه نوبل شیمی معرفی کرد. بنابراین می‌توان گفت در کمتر از ۳۰ سال سه جایزه نوبل شیمی به تحقیقات شیمیدان‌ها در زمینه عطر و اسانس تعلق گرفته است.

با پیشرفت در روش‌های آنالیز ساختاری در طی سال‌های بعد امکان جداسازی و خالص‌سازی بیش از صدها ترکیب معطر فراهم گردید. به طور خاص توسعه روش‌های اسپکتروسکوپی نظیر اولتراویوله، مادون قرمز، NMR، MS، دیفراکسیون، X-RAY، چرخش نوری وسایل قابل تأملی را برای شناسایی مواد در دست شیمیست‌ها قرار داده است.

مسئله سنتز و ساخت این ترکیبات به علت داشتن ساختار پیچیده و سنتزهای فضا ویژه، مشکل می‌باشد. از ابتدا سنتز مواد معطره مورد توجه قرار داشت. در سال ۱۸۵۶ Chiazza، سینامیل آلدهید را از تراکم بنز آلدهید و استالدهید در حضور کلریدریک اسید به دست آورد. سینامیل آلدهید خام برای اولین بار در ۱۸۳۳ توسط Blanchet به روش تقطیر با بخار آب از پوست دارچین تهیه شده بود. در سال ۱۸۳۴ Peligot و Dumas فرمول مولکولی خواص آن را مطالعه کردند. در سال ۱۸۵۳ Bertagnini گزارش کرد که مشتق بی‌سولفیت سینامیل آلدهید امکان خالص‌سازی را فراهم می‌کند. این شناخت باعث گسترش استخراج و خالص‌سازی انواع ترکیبات کربونیل‌دار گردید.

¹ - Aglicol

² - Musk

³ - Leopold Ruzick (1887-1976)

سینامیل آلدهید^۱ در صنایع عطرسازی به عنوان ماده حدّواسط در سنتز ترکیبات با مقادیر زیاد به کار می‌رود، همچنین در ساخت موادی مثل سینامیل الکل، فنیل پروپیل الکل و استرهای مربوطه مهم در صنایع عطرسازی کاربرد دارد.

سینامیک اسید یک ماده معطر بوده و به عنوان ماده خام معطر سنتزی به شکل آزاد یا به شکل استری نظیر سینامیل سینامات، بنزیل سینامات، ... وجود دارد. این ماده از استخراج اسانس با حلال فرّار از صمغ‌ها به دست آمده و دارای بوی خوشایند با طعم گرم و شیرین بوده و مدت زمان پایداری مناسبی دارد. در سال ۱۸۶۶ Erlenmeyer روش سنتزی خود را برای تهیه سینامیل آلدهید ارایه کرد. در این روش بنزالدهید و استیک انیدرید در حضور سدیم استات حرارت داده می‌شود. این روش تحت عنوان روش پرکین^۲ در سنتز اسیدهای سیر نشده α و β کاربرد دارد. سینامیل الکل در سال ۱۹۰۵ از گیاه سنبل ایرانی استخراج و از آن به بعد سینامیل آلدهید و سینامیک اسید کاربرد گسترده‌ای در ساخت عطرها پیدا کرده‌اند.

ماده مهم دیگر در صنعت عطر، ماده استخراجی از گل آفتابگردان به نام پیپرونال^۳ است. این ماده بوی گل آفتابگردان^۴ را تداعی می‌کند، اما هرگز در آن دیده نشده و فقط مقدار کمی از آن در گیاه افاقیا^۵ شناسایی شده است. این ماده یکی از محصولات شیمیایی است که به هنگام تحقیق در زمینه‌ای غیر از عطر و اسانس به دست آمده است. در سال ۱۸۵۲ Anderson طی کار بر روی آلکالوئید فلفل^۶ اعلام کرد، که اکسیداسیون این ماده تحت اثر نیتریک اسید محصولی با بوی خوش تولید می‌نماید. فرمول مولکولی و خواص فیزیکی آن در سال ۱۸۷۱

¹ - Cinnamic aldehyde

² - Perkin method

³ - Piperonal

⁴ - Heliotropine

⁵ - Acacia

⁶ - Piperine

در اثر اکسیداسیون پرمنگناتی پیپرک اسید^۱ تعیین گردید. در سال ۱۸۸۰ عطر گل آفتاب‌گردان ارزشمند شد، زیرا به وسیله اکسیداسیون پیپرک اسید حاصل از پیپرین فلفل قابل تهیه می‌بود. در سال ۱۸۸۵ Eykman ضمن مطالعه بر روی ترکیب شیمیایی حاصل از تولید کامفر که شیکیمول^۲ نام داشت، محصولی با بوی مشابه گل آفتاب‌گردان در اثر اکسیداسیون پرمنگناتی به دست آورد. در سال‌های بعد Polekun عنوان داشت که با اکسیداسیون پرمنگناتی ایزوسافرول (ایزومریزاسیون قلیایی سافرول حاصل از روغن اسانسی گیاه ساسافراس) می‌توان اسانس گل آفتاب‌گردان را به دست آورد. او ثابت کرد که شیکیمول و سافرول محصول مشابه هستند، لذا قیمت اسانس گل آفتاب‌گردان که در صنایع عطرسازی به کار می‌رفت، کاهش یافت.

در ۱۹۰۴ روش گل‌سیدیک^۳ در سنتز آلدهیدها کشف شد و در تهیه متیل نونیل استالدهید و متیل نونیل‌کتون از روغن سداب^۴ به کار رفت. کشف دیگر، امکان تهیه هیدروکسی سیترونلال از روغن سیترونلا^۵ بود که بویی شبیه اسانس گل یاس^۶ داشت.

امروزه تعداد مواد سنتزی معطر افزایش پیدا کرده است و به هزاران ترکیب رسیده است. علاوه بر این تحقیق به سمت تهیه مواد معطر مشابه با نوع طبیعی آنها پیش می‌رود و در این میان مواد معطر جدیدی به وسیله شیمیست‌ها در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی فرانسه - سوئیس - آلمان - انگلیس - آمریکا و ژاپن تهیه می‌گردد. سنتزهای اشاره شده در بالا کاملاً ساده بوده و تنها دارای یک یا دو مرحله می‌باشند و مواد آغازین آن ارزان قیمت و در دسترس است. اما امروزه تحقیقات در دو سطح ادامه دارد:

¹ - Piperic acid

² - Shikimol

³ - Glycidic method

⁴ - Rue Oil

⁵ - Citronella

⁶ - Lily of The Vally

اول سنتزهای انجام شده در دانشگاه‌ها است که از نظر روش‌های سنتزی کاملاً رضایت‌بخش بوده و مراحل متعددی را شامل می‌گردد. اما هیچ توجیه اقتصادی برای تبدیل آن به مقیاس صنعتی نمی‌توان یافت. یک مثال خوب از این سنتزها، سنتز روغن صندل^۱ است. بوی اسانس در گیاه، مربوط به حضور دوسزکوئی‌ترین به نام α و β سانتالول ماده آغازی (+) کامفر را طی یک واکنش سیزده مرحله‌ای به π -بروموتری سایکلن تبدیل کرده که گسترش و بسط این روش به مقیاس صنعتی مشکل است.

دوم سنتز صنعتی ترپنوئیدها است که اغلب به عنوان روش‌های نیمه سنتزی^۲ از آن یاد می‌شود، زیرا از مواد طبیعی به عنوان ماده آغازین استفاده می‌گردد.

در سال ۱۹۵۵ روش کاملاً سنتزی برای لینالول با قیمت اندک ارائه گردید. این روش سنتز استیلینک^۳ نامیده می‌شد. بر اساس این روش علاوه بر سنتز لینالول، امکان تهیه مونو و دی‌آلیفاتیک‌ها، سزکویی ترپنوئیدها و حتی سنتز ویتامین A، E و K و انواع کاروتنوئیدها فراهم شده است.

علیرغم این موفقیت مسلم، سنتز کاملاً صنعتی روغن‌های اسانسی دارای ترکیبات اصلی متنوع میسر نگردیده است. (مثل Cedar Patchouly و Sandal Wood و Wood) و لذا تمام مواد معطر طبیعی در ساخت عطرها کماکان جای ارزشمند خود را حفظ کرده‌اند. صنایع عطرسازی جهت حفظ بهای کالاهای خود ناگزیرند به دنبال روش‌هایی برای سنتز ترکیبات اصلی باشند. از طرف دیگر سنتز این مواد یک پارامتر مؤثری در تنظیم اقتصاد بازار بین‌المللی برای این محصولات خواهد بود، تا یک هماهنگی بین ترکیبات طبیعی و محصولات سنتزی ایجاد کند. در اینجا می‌توان گفت که با به‌کارگیری تمام جنبه‌های سنتز ترکیبات آلی

¹ - Sandal Oil

² - Half syntheses

³ - Acetylenic Syntheses

باید به تهیه یک ماده معطر پرداخت که با داشتن بوی جالب و مناسب، فشار بخار نسبتاً بالایی را جهت دریافت به وسیله گیرنده‌های حس بویایی داشته باشد، و بالاخره روش تهیه آن در مقیاس صنعتی توجیه اقتصادی داشته باشد.

فرد باید به خاطر بسپارد که درک بو مهمترین ضابطه در شیمی عطر و اسانس است و هیچ جایگزین رضایت‌بخش دیگری برای بویایی در بررسی خواص و کیفیت عطرها در دست نیست.

در پایان می‌توان چشم‌انداز فعالیت‌های آتی در زمینه شیمی عطر و اسانس را در موارد زیر خلاصه کرد:

- ۱- تحقیقات در جهت شناسایی و توسعه شیمی اسانس؛
- ۲- کنترل کیفی عطرها و تهیه ترکیبات آن از لحاظ سنتزی و طبیعی؛
- ۳- مطالعه چگونگی پایداری عطرها و سایر خواص؛
- ۴- تهیه مقاله‌های تحقیقاتی.

فصل دوم

روغن‌های اسانسی

یک گروه از مواد مؤثره موجود در گیاهان را اسانس‌ها تشکیل می‌دهند. اسانس‌ها از نظر ترکیب شیمیایی همگن نیستند. بلکه، به صورت مخلوطی از ترکیبات مختلف می‌باشند. این ترکیبات اغلب از گروه شیمیایی موسوم به ترپنوئیدها هستند. معمولاً اسانس‌ها از بو و مزه تندی برخوردار بوده و وزن مخصوص آنها غالباً از آب کمتر است.

اسانس‌ها در سلول‌ها و کرک‌های ترش‌هی منفرد یا مجتمع، غده‌های ترش‌هی مجاری ترش‌هی در قسمت‌های سطحی و درونی اندام‌های مختلف: برگ‌ها، گل‌ها، میوه‌ها، جوانه‌ها و شاخه‌های گیاهان وجود دارند. سلول‌ها و بافت‌های ترش‌هی مزبور ممکن است تنها در یک اندام گیاه وجود داشته باشد (مثلاً تنها در گل یا میوه) یا ممکن است در اندام‌های مختلف گیاهان پراکنده باشند. در این صورت اسانس‌های حاصله از نظر کمیت و کیفیت و همچنین اجزاء و عناصر تشکیل‌دهنده از اندامی به اندام دیگر تفاوت دارند. به طوری که مثلاً تولیدکنندگان عطر و ادوکلن می‌دانند که اسانس‌های حاصله از گل‌های نارنج تلخ در مقایسه با اسانس استخراج شده از پوست و میوه این گیاه از کیفیت و ارزش بیشتری برخوردار می‌باشد. از این رو یکی از مهمترین مسائل در استخراج روغن‌های اسانسی مطالعه و تحقیق در مورد نوع اسانس موجود در اندام‌های مختلف یک گیاه و مقایسه آنها از نظر کمیت و کیفیت با یکدیگر می‌باشد.

اسانس‌ها معمولاً در داخل سلول‌های گیاهی به شکل قطرات کروی و گلبول مانند جای گرفته‌اند.

وجود اسانس تنها در حدود ۲۰۰۰ گونه از ۲۵۰۰۰۰ گونه گیاه گل‌داری که تاکنون شناخته شده گزارش گردیده است. مهمترین گیاهان حاوی اسانس متعلق به خانواده‌های: نعناع،^۱ سداب،^۲ مورد،^۳ گشنیز،^۴ کاسنی،^۵ کاج،^۶ سرو و تعداد کمی از گیاهان خانواده‌های دیگر می‌باشد. دلیل اصلی ساخت و تشکیل اسانس‌ها در گیاهان هنوز به خوبی مشخص نگردیده است. ولی به طور کلی اسانس‌ها بازمانده‌های ناشی از فرآیندهای اصلی متابولیسم گیاهان به ویژه در حالات خاص محسوب می‌شوند.

۲-۱ خواص روغن‌های اسانسی

اگرچه ترکیبات شیمیایی اسانس‌ها با هم تفاوت دارند، اما در تعدادی از خواص فیزیکی با هم مشترک می‌باشند:

الف) رنگ:

اغلب اسانس‌ها وقتی که تازه و خالص باشند بی‌رنگ هستند و یا اینکه می‌توان با تقطیر مجدد آنها را بی‌رنگ نمود. در اثر مجاورت با هوا اسانس‌ها به رنگ‌های مختلفی در می‌آیند: سبز مانند اسانس افسنتین،^۷ زرد مانند اسانس نعناع، قرمز مانند اسانس پونه کوهی. اما رنگ آبی اسانس بابونه^۸ به علت حضور یک هیدروکربن غیراشباع (کامازولن) می‌باشد که این اسانس حتی در حالتی که

^۱ - Mentha

^۲ - Ruca

^۳ - Myrtle

^۴ - Coriandrum

^۵ - Cichorium

^۶ - Pinus

^۷ - Worm wood

^۸ - Chamomilla

تازه تقطیر شده باشد به رنگ آبی می‌باشد.

ب) بو:

بوی اسانس‌ها به علت تفاوت در ترکیبات مشخص آنها با یکدیگر است. حضور هوا باعث تغییر در بوی اسانس^۱ می‌شود. اسانس‌های ترپن‌دار در مجاورت هوا به آهستگی اکسید شده بوی آنها تغییر قابل توجهی پیدا می‌کند. اسانس لیمو و پرتقال چنین خاصیتی ندارند. بوی یک اسانس به مقدار ترکیبات ترپنوئیدی موجود در آن بستگی ندارد، به عنوان مثال در مورد سیر یا پیاز بو مربوط به ترکیبات سولفیدی است. همچنین یک گیاه می‌تواند غنی از یک ماده ترپنی بی‌بو باشد.

ج) طعم:

مزه اسانس‌ها با یکدیگر فرق می‌کند. بعضی از آنها دارای طعم^۲ شیرین و ملایم و برخی دیگر زننده، گس، تلخ و سوزاننده می‌باشد.

د) چگالی:

وزن مخصوص^۳ اسانس‌ها بین ۰/۸۴۲-۱/۱۷۲ است و اکثراً از آب سبکتر می‌باشند.

ه) فعالیت نوری:

اغلب اسانس‌ها از لحاظ فعالیت نوری^۴ بر روی نورپلاریزه مؤثرند و از درجه چرخش آنها می‌توان به عنوان یک عامل تشخیص استفاده کرد.

^۱ - Odor of the Oil

^۲ - Taste

^۳ - Density

^۴ - Optical Activity

و) ضریب شکست:

مقدار ضریب شکست^۱ یک روغن اسانسی برای تعیین خلوص اسانس به کار می‌رود.

ز) دامنه جوش:

چون اسانس‌ها مخلوط پیچیده‌ای از انواع ترکیبات هستند، در اثر حرارت دادن اسانس در دستگاه تقطیر ابتدا قسمتی از آن که نقطه جوش^۲ پایین‌تری دارد تقطیر می‌شود و سپس با افزایش درجه حرارت اجزای بعدی تبخیر می‌شوند. اسانس‌ها در مجاورت هوا و در حرارت عادی به سرعت تبخیر می‌شوند، به همین علت آنها را روغن‌های فرار^۳ می‌نامند.

ح) حلالیت:

آب حلال ضعیفی برای اسانس‌ها می‌باشد. اگرچه در مجاورت با اسانس مقداری از بو و عطر آن را کسب می‌کند. الکل، اتر، کلروفرم، بنزن، استیک اسید، پترولیوم اتر و حلال بنزن اسانس‌ها را در خود حل کرده و اسانس‌ها به آسانی در روغن، چربی، رزین،... حل می‌شوند.

ط) زوال و فساد:

در مجاورت با نور و هوا کیفیت روغن‌های اسانسی تغییر کرده و عطر اسانس تخریب^۴ می‌شود. پراکسیدهای حاضر در اسانس‌ها به مرور زمان باعث رزینی و غلیظ شدن اسانس شده و ترکیبات کریستالی موجود در آنها رسوب می‌کند.

^۱ - Refractive Index

^۲ - Boiling Point

^۳ - Volatile

^۴ - Detoriation

۲-۲- مواد تشکیل دهنده روغن‌های اسانسی

در روغن‌های اسانسی مواد شیمیایی متفاوت شناخته شده است که شامل ترپنوئیدها و ترکیبات غیر ترپنوئیدی می‌باشند.

۲-۲-۱- ترپنوئیدها

بیشترین درصد ترکیبات مواد طبیعی در گیاهان را ترپنوئیدها تشکیل می‌دهند. واژه ترپنوئید را برای تمامی اجسامی که از واحدهای ایزوپرنی بدون در نظر گرفتن عوامل مؤثر آنها ساخته شده‌اند، به کار می‌رود. بوی اغلب گیاهان را ترپنوئیدهای سبک با داشتن ده یا پانزده کربن تشکیل می‌دهند.

ایزوپرن که واحد اصلی تشکیل دهنده ترپن‌ها می‌باشد به روش‌های مختلف به هم وصل شده و ترپنوئیدهای گوناگون را به وجود می‌آورد. بیشتر اتصالات به روش سر به دم بوده مانند میرسن که از اتصال دو واحد ایزوپرن تشکیل شده است. این نظم در مونوترپن‌ها و سزکویی ترپن‌ها و دی‌ترپن‌ها وجود دارد، ولی در تری‌ترپن‌ها و تتراترپن‌ها اتصالات نوع دیگر مثل دم به دم نیز بین واحدهای کربنی دیده می‌شود.

۲-۳-۳- ترکیبات غیر ترپنوئیدی

اجزای غیر ترپنوئیدی را در گروه‌های زیر می‌توان تعریف کرد:

اسیدهای آزاد

همه گیاهان دارای مقادیر مختلفی اسید آزاد می‌باشند که می‌تواند به وسیله بخار آب یا استخراج با حلال‌های آلی به دست آید. اسیدهای تا C_6 فرار هستند و می‌توانند همراه با بخار آب در عمل تقطیر جدا گردند. اسیدهای C_8 و C_{10} فراریت کمتری دارند و جهت خارج شدن کامل احتیاج به تقطیر طولانی دارند. به

عبارت دیگر در اسانس‌های حاصل از روش‌های غیر از تقطیر با بخار آب، اسیدهای چرب با وزن مولکولی بالا نظیر پالمیتیک اسید و استئاریک اسید نیز دیده می‌شود.

الکل‌های آلیفاتیک آزاد

همه الکل‌های زنجیره بلند تا C_{10} در گیاهان به صورت الکل‌های آزاد یافت می‌شوند، به علاوه تعدادی الکل شاخه‌دار هم دیده شده است. به عنوان مثال می‌توان از بوتیریک الکل و ایزوآمیل الکل در اساس بابونه و متیل هپتیل کاربینول در اسانس گل رز نام برد.

الکل‌های موجود در گیاهان به صورت اشباع و غیراشباع بوده و در اثر تقطیر با بخار آب، الکل‌های آلیفاتیک تا C_{13} از مخلوط جدا می‌شوند. در صورت افزایش زمان تقطیر، الکل‌های تا C_{18} قابل جداسازی می‌باشد.

استرهای آلیفاتیک

بعد از ترکیبات ترپنوئیدی در گیاهان، استرهای آلیفاتیک و خطی بیشترین سهم را در ایجاد بو نسبت به سایر ترکیبات فرار شیمیایی دارا می‌باشند. از آن جمله می‌توان آمیل استات، بوتیل استات، اتیل بوتیرات، متیل فرمات را در اسانس سیب نام برد.

آلدهیدهای آلیفاتیک

آلدهیدهای آلیفاتیک تا ۱۲ کربن از بافت‌های گیاهی جداسازی شده است. حتی ممکن است عطر و بوی برخی از گیاهان ناشی از حضور ترکیبات آلدهیدی باشد. مثلاً بوی خاص بیشتر برگ‌های بریده شده از ۲- هگزانال است.

کتون‌های آلیفاتیک

بیشتر کتون‌های فرار جدا شده از بافت‌های گیاهی شامل ۱۳ یا تعداد کربن کمتر می‌باشد.

الکل‌های آروماتیک

تنوع این گروه از ترکیبات که از بافت‌های گیاهی به روش تقطیر با بخار آب و یا استخراج با حلال جدا شده‌اند، بیشتر از هر نوع ترکیب دیگر است. فنل‌اترها یا فنل‌استرها که پلاریته کمتری نسبت به ترکیبات هیدروکسیل (فنل‌ها) دارد، اغلب به روش تقطیر با بخار آب جدا می‌شوند. فنیل پروپانوئیدها که گروه مهمی از ترکیبات تشکیل‌دهنده اسانس‌های فرار هستند، اکثراً به شکل فنل یا فنل‌تر با اسانس‌ها یا ترپنوئیدهای فرار از گیاهان استخراج می‌شوند. این مواد دارای حلقه فنیل شش کربنه می‌باشند که متصل به زنجیره جانبی سه کربنه هستند. این ترکیبات در گیاهان از اسیدهای آمینه معطر نظیر فنیل‌آلانین و تیروزین بیوسنتز می‌شوند. در برخی موارد زنجیره جانبی پروپیل ممکن است کوتاه شده و تولید اجسام هفت کربنه مثل سالیسیلات‌ها یا اجسام نه کربنه مثل فنیل‌اتیل‌الکل را بنماید.

۲-۴- روش‌های جداسازی روغن‌های اسانسی

مواد معطره موجود در گیاهان که قسمت اعظم آن را روغن‌های اسانسی تشکیل می‌دهد، مخلوطی از ترکیبات متنوع است که جداسازی و شناسایی این مواد تلفیقی از سه عنصر: هنر (ارزیابی بو، خلاقیت)، شیمی (بررسی مواد تشکیل‌دهنده) و روش‌های تجزیه دستگاهی (گاز کروماتوگرافی و اسپکتروسکوپی) می‌باشد. اولین قدم حساس در جداسازی موادمطمینان از نمونه برداری صحیح است. نمونه برداری باید آن چنان انتخاب گردد تا تمام خواص کل ماده را در بر داشته باشد. مقایسه بین بوی مواد معطر استاندارد و نمونه در دسترس، نقطه آغاز مناسبی جهت شناسایی ترکیبات موجود در روغن‌های اسانسی است. در اغلب موارد با این روش می‌توان به تفاوت ترکیبات ممکن پی برد.

امروزه جهت جداسازی ترکیبات روغن‌های اسانسی از روش‌های مختلفی استفاده می‌گردد که برحسب عواملی نظیر نوع گیاه، خشک بودن گیاه، قرار گرفتن اسانس در اندام‌های گیاهی، نوع مواد و ترکیبات تشکیل‌دهنده و سرانجام درجه خلوص فرآورده نهایی، روش مناسب انتخاب می‌شود.

۲-۴-۱ تقطیر

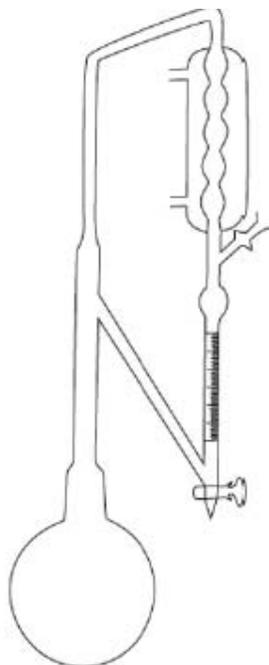
تقطیر با بخار آب

روش تقطیر با بخار آب^۱ در مورد گیاهان تازه به کار می‌رود. در این روش گیاه را پس از جمع‌آوری به داخل دستگاه تقطیر وارد نموده (شکل ۱) و سپس بخار را با فشار از میان گیاه عبور می‌دهند. تحت تأثیر گرما و بخار آب، روغن‌های اسانسی از اندام‌های گیاه به صورت قطره‌های بسیار کوچکی به همراه ذرات بخار خارج می‌شوند و در قسمت سردکننده جمع می‌گردند. در این روش به کمک کاهش فشار می‌توان تقطیر را در دماهای پایین ($t < 100^{\circ}\text{C}$) انجام داد، تا از هیدرولیز و تجزیه مواد متشکله روغن‌های اسانسی جلوگیری شده و از مرغوبیت آن کاسته نشود. محصول نهایی را از طریق جداسازی وزنی^۲ (اختلاف وزن مخصوص آنها از آب) یا استخراج با حلال^۳ تفکیک می‌نمایند. تقطیر با بخار آب باعث جداسازی مواد فرار از مواد غیر فرار است. طول مدت گرم کردن برای هر گیاه بستگی به نوع گیاه و مقدار روغن‌های اسانسی موجود در آن دارد.

^۱ - Steam Distillation

^۲ - Gravity Separated

^۳ - Solvent Extracted



شکل ۱- دستگاه کلونجر

تقطیر جزء به جزء

در روش تقطیر جزء به جزء^۱ با استفاده از ستون پر شده^۲ و درصد رفلکس بالا^۳ جداسازی عناصر تشکیل دهنده روغن‌های اسانسی بر حسب نقطه جوش آنها صورت می‌گیرد. بنابراین حجم نگهداری^۴ ماده در ستون بالا بوده و لذا در مورد نمونه‌های با حجم کم کاربرد ندارد. این روش در مورد موادی به کار می‌رود که ترکیبات آنها به حد کافی پایدار باشد و تخریب نگردد.

تقطیر مولکولی

روش تقطیر مولکولی^۵ برای جداسازی عناصر متشکله دارای فراریت بالا از روغن‌های اسانسی به کار می‌رود. در این حالت تقطیر به صورت لایه نازک، یک

^۱ - Fractional Distillation

^۲ - Packed Column

^۳ - High Reflux Ratio

^۴ - Hold-up Volume

^۵ - Molecular Distillation

طرفه و تحت خلاء انجام شده و مواد در مدت زمان بسیار کوتاه حرارت می‌بینند. لذا احتمال تغییر شکل و از دست رفتن عناصر حساس موجود در روغن اسانسی بسیار اندک است.

۲-۴-۲- استخراج

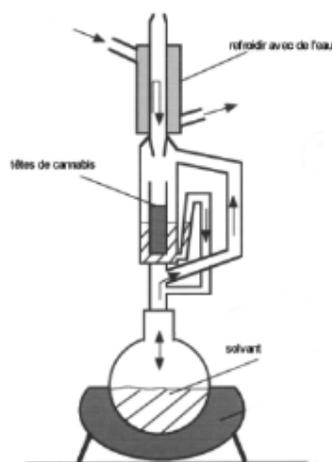
استخراج به کمک حلال‌های فرار

روش استخراج به کمک حلال^۱ به علت سادگی و عدم تأثیر زیان‌آور بر روی عناصر تشکیل‌دهنده اسانس کاربرد گسترده‌ای دارد. عامل مهم در این روش خلوص حلال مورد استفاده می‌باشد. برخی از حلال‌های رایج عبارتند از: پترولیوم اتر، متیلن کلرید، دی‌اتیل اتر، اتیل استات، الکل (متانول، اتانول) و... بر اساس نوع جداسازی مورد نظر می‌بایست حلال‌ها را قبل از به کارگیری تقطیر کرد تا احتمال حضور ناخالصی و مواد زاید از بین برود. به ویژه در مورد اتر باید از حضور اپوکسیدها اجتناب کرد زیرا دارای اثرات تخریبی کاتالیزوری بر روی عناصر تشکیل‌دهنده روغن‌های اسانسی است. در این روش امکان فراهم‌سازی یکنواخت دما در طول استخراج امکان‌پذیر است، لذا روغن‌های به دست آمده دارای بویی مطبوع‌تر می‌باشند.

جهت استخراج از دستگاه سوکسله^۲ استفاده می‌شود (شکل ۲) و از طریق مجاورت نمونه با حلال بهترین استخراج را خواهیم داشت. برای جداسازی فاز استخراجی می‌توان از روش فیلتراسیون، سانتریفوژ در سرعت بالا و جداسازی وزنی استفاده کرد. به واسطه طبیعت محصول استخراجی، افزایش مقدار کمی آب باعث سادگی جداسازی و راندمان بالا در حالت امولسیون است. از روش روتاوپور که وسیله مناسب جهت بازیابی است، در مواردی می‌توان استفاده کرد که ترکیبات حاصل نسبت به دمای بالا حساس نباشند.

^۱ - Direct Solvent Extraction

^۲ - Soxhelt Extraction



شکل ۲- دستگاه سوکسله برای استخراج

استخراج به کمک حلال‌های غیر فرار

این روش بیشتر جهت گیاهانی که مقدار روغن فرار در آنها کم است، مخصوصاً بر روی گیاهان تازه مثل گلبرگ گل‌ها به کار می‌رود. در این روش مخلوطی از روغن‌های ذوب شده بی‌بو مانند مخلوط چربی گاو و خوک را روی سطح یک سری صفحه‌های شیشه‌ای به صورت یک ورقه نازک پهن می‌نمایند و گل‌ها را روی آنها قرار می‌دهند. بدین ترتیب گل‌ها بین دو لایه از چربی قرار خواهند گرفت و تقریباً در طی مدت ۲۴ ساعت اسانس خود را آزاد می‌کنند. بعد از این مدت گل‌ها را بیرون آورده و گل‌های تازه را جایگزین می‌کنند. این عمل را چندین بار و به مدت چند هفته انجام می‌دهند تا لایه‌های چربی موجود در صفحه‌ها از روغن فرار اشباع شود. این زمان اشباع بستگی به نوع گل‌ها دارد. مثلاً استخراج روغن فرار از گل‌های یاسمن به این طریق ۱۷ روز طول می‌کشد. پس از

Enflurage کامل گل‌ها چربی‌های دارای روغن فرار را با الکل مطلق مخلوط می‌نمایند. در این حالت الکل، روغن فرار را در خود حل نموده و سپس عصاره الکی به دقت سرد می‌گردد و به وسیله صاف کردن چربی‌ها را از آنها جدا می‌نمایند. این عمل استخراج در سه نوبت با الکل انجام داده می‌شود. برای به دست آوردن روغن فرار خالص عصاره الکی را در دمای صفر درجه در خلاء تبخیر کرده و یا عصاره الکی را با آب رقیق کرده و مقداری سدیم کلرید در حدّ اشباع به آن اضافه می‌کنند و سپس روغن فرار را به وسیله دکانتور از آب و الکل جدا می‌نمایند.

اگر به جای روغن جامد از روغن مایع استفاده گردد در این صورت، مراحلی از عملیات با روش بالا فرق می‌کند. بدین ترتیب که ابتدا قطعاتی از پارچه را انتخاب و آنها را با روغن مایع آغشته می‌نمایند و سپس هر یک از این قطعات را بر روی یک چهارچوب نصب می‌کنند. گل‌ها در لابلای این قطعات قرار داده می‌شود و پس از آن که پارچه‌های روغنی شده به وسیله روغن فرار اشباع شدند با فشار دادن آنها، روغن‌های فرار به همراه روغن مایع از آنها خارج می‌شود و سپس روغن فرار را مطابق روش بالا از سایر ترکیبات استخراج می‌نمایند.

استخراج انتخابی

روش استخراج انتخابی¹، تلفیقی از جداسازی و شناسایی است. کاربردهای گسترده و نتایج رضایت‌بخشی از این فرآیند حاصل شده است. در این روش، ترکیبات دارای عوامل اسیدی یا بازی را با استفاده از سیستم حلالی زیر به طور انتخابی جدا می‌نمایند. با این فرض که روغن اسانسی در یک محلول "آب - حلال" غیرقابل اختلاط قرار دارد.

¹ - Selective Extraction Techniques

جدول شماره ۱

Applied Solvent	Extracted Material
NaHCO ₃ (1%)	Carboxylic acids
NaOH, KOH (5%)	Lactones & Phenols
HCl (5%)	Bases & Amines

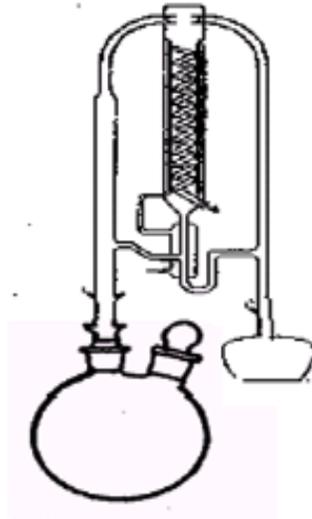
در این روش ابتدا ترکیبات اسیدی به نمک‌های قلیایی مربوطه تبدیل می‌گردد و سپس لایه آبی را با حلال شستشو می‌دهند. در ادامه محلول آبی اسیدی می‌شود و ترکیبات اسیدی آزاد شده را با استفاده از حلال آلی جهت تغلیظ و شناسایی جدا می‌نمایند. یک مثال از این روش جداسازی ترکیبات بازی، فنل، اسیدی، لاکتونی و فراکسیون خنثی از گیاه گاردنیا (جدول شماره ۱) می‌باشد. با کنترل غلظت اسیدی یک جداسازی انتخابی مناسب خواهیم داشت.

استخراج و تقطیر به صورت همزمان

با ایجاد تغییراتی در ساختار دستگاه تقطیر می‌توان با استفاده از روش استخراج و تقطیر همزمان^۱ ماده مورد نظر را تقطیر و استخراج کرد. (شکل ۳) لذا امکان بازیابی بهتری از عناصر متشکله روغن‌های اسانسی فراهم می‌شود. استخراج روغن اسانسی گیاه رازک^۲ به وسیله پنتان گزارش شده است.

¹ - Simultaneous Steam Distillation / Solvent Extraction

² - Hop Oil

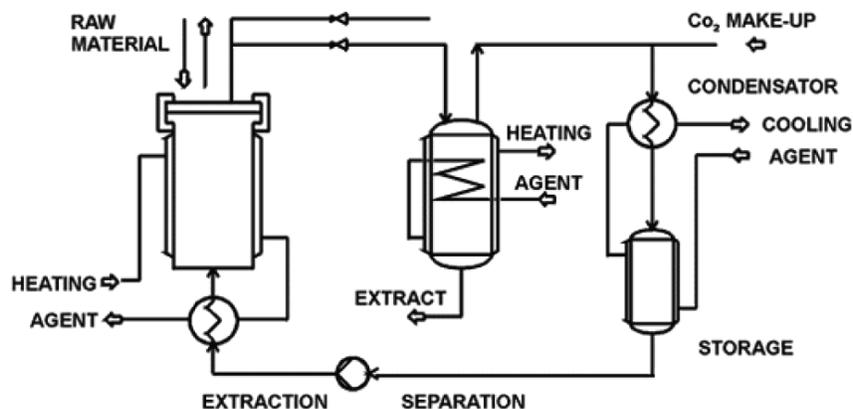


شکل ۳- دستگاه استخراج و تقطیر به صورت همزمان

استخراج با گاز تحت حالت فوق بحرانی

استخراج شیمیایی مبتنی بر روش‌های خاصی با استفاده از گازها نیز وجود دارد. گازهای مناسب برای این کار عبارتند از: دی‌اکسیدکربن و برخی از گازهای هیدروکربنه نظیر پروپان، بوتان... یا برخی دیگر از گازها نظیر تری‌کلروفلوروئورومتان. از روش استخراج به کمک گاز دی‌اکسیدکربن^۱ می‌توان برای استخراج آن دسته از اسانس‌هایی استفاده نمود که به دماهای زیاد حساس می‌باشند. اصول آن بر پایه نقطه میعان گاز دی‌اکسیدکربن در حوالی نقطه بحرانی است. دی‌اکسیدکربن به حالت مایع قادر است اسانس را در خود حل

^۱ - Supercritical Fluid Extraction



شکل ۴- سیستم استخراج اسانس به کمک دی‌اکسیدکربن

کند و در حالت گازی آن را از خود جدا سازد و تشکیل دو فاز دهد. در حوالی نقطه بحرانی طی این دو عمل متفاوت، به طور فشرده، ابتدا دی‌اکسیدکربن به صورت مایع در می‌آید و در این حال اسانس اندام گیاه مورد نظر را می‌گیرد و در خود حل می‌کند. سپس با تبدیل از حالت مایع به حالت گازی اسانس را از خود جدا می‌سازد (شکل ۴). چون در این روش از آب و حرارت استفاده نمی‌شود، اسانسی که به دست می‌آید کاملاً خالص و طبیعی است. با توجه به این که گاز کربنیک حلالی - لیپوفیل است، ترکیبات قطبی در آن غیرمحلول بوده و مولکول‌های لیپوفیل کوچک (مونو و سزکوئی ترپن‌ها) موجود در روغن‌های اسانسی در آن به خوبی حل می‌شوند.

۲-۴-۳- جداسازی از فاز بخار

امروزه روش جداسازی از فاز بخار^۱ به طور گسترده در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی برای بررسی مواد معطر و در دانشگاه‌ها بر روی ترکیبات تشکیل‌دهنده روغن‌های اسانسی گل‌ها به کار می‌رود. این روش جداسازی به دو صورت زیر رایج می‌باشد:

الف) جمع‌آوری مواد فرّار به وسیله خلاء^۲

ب) به تله انداختن مواد به وسیله جذب سطحی^۳

در روش اول ترکیبات تشکیل‌دهنده فرار از ماتریکس بیولوژیک تحت خلاء خارج شده و به یک تله سرد وارد می‌شود. این تله به وسیله نیتروژن مایع در دمای °C ۱۹۶- سرد می‌گردد. مواد معطر گل که همراه با گاز حامل در دستگاه جاری است. پس از تغلیظ در جاذب مناسبی (زغال فعال یا پلیمر آلی) جذب می‌شوند (شکل ۵). دستگاه شامل یک بالن ته‌گرد، دو تله سرد است که از طریق یک لوله شیشه‌ای به همدیگر متصل شده‌اند.

با قرار دادن گل‌ها در بالن، مواد معطر گل همراه با رطوبت موجود در آن وارد اولین تله شده و سرد می‌گردد. دومین تله که به صورت متوالی بسته شده در اتصال با لوله‌ای حاوی ذغال فعال است. این وسیله از ورود ناخالصی به وسیله پمپ به سیستم جلوگیری می‌کند. مواد معطر در تله سرد به وسیله دیفوزیون بازگشتی تغلیظ می‌شوند. با عبور دادن محصول از یک حلال آلی می‌توان آب را نیز جدا کرد. در نهایت امر روش‌های MS و GC آنالیز را انجام می‌دهند.

اگرچه این روش در اغلب موارد نتایجی با کیفیت و حساسیت بالا ارائه

¹ - Vapour Phase Isolation Techniques & Equilibrium Headspace methods

² - Vacuum Headspace

³ - Trapping by Adsorption

می‌دهد ولیکن می‌بایست برای انجان آن گل، برگ، میوه و... را از گیاه جدا کرد که این خود باعث تغییراتی در پروفیل مواد معطر است.

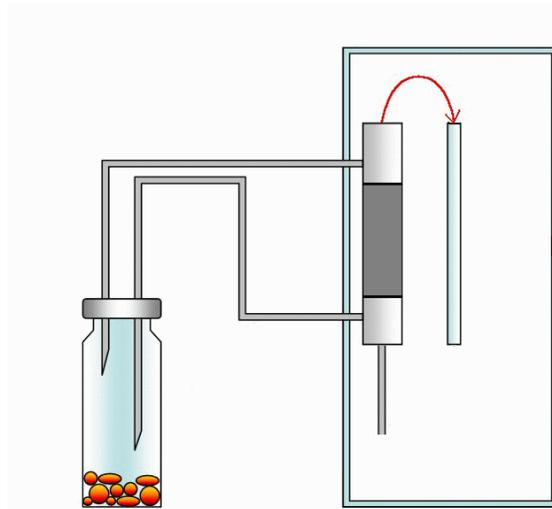
در روش دوم یا روش به تله انداختن مواد به وسیله جذب سطحی می‌توان به صورت مستقیم از گیاه زنده استفاده کرد. (شکل ۶)

در این دستگاه هوا به وسیله یک پمپ سیرکولاسیون به طور مداوم در گردش است. مواد تشکیل‌دهنده ماده معطر گل به وسیله هوای در گردش حمل شده و جذب ذغال فعال پر شده در لوله شیشه‌ای می‌شود. جهت محافظت سیستم از حضور ناخالصی یک لوله ذغال فعال ثانوی به صورت سری در سیستم بسته شده است. ظرف شیشه‌ای را متناسب با نوع گل مورد بررسی در نظر می‌گیرند. به طور کلی امکان آنالیز تمام گیاهان به این روش وجود دارد. هنگام کار در محیط خارج می‌توان پمپ را با یک باتری ۹ ولت به کار انداخت و گل‌ها را به جای ظرف شیشه‌ای عایق گاز در یک بالن مخروطی قرار داد. جهت بستن بالن بهتر است از یک پارچه یا کاغذ استفاده کرد تا ساقه گل صدمه نبیند.

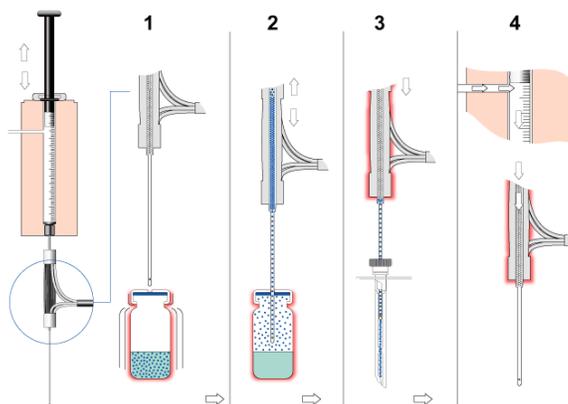
۲-۵- نگهداری روغن‌های اسانسی

معمولاً واکنش‌های شیمیایی که بعد از استخراج اسانس در آن به وقوع می‌پیوندد سبب کاهش کیفیت و یا فاسد شدن اسانس می‌گردد.

ترکیب شیمیایی اجزای تشکیل‌دهنده اسانس متفاوت است. تحت تأثیر عوامل مختلفی نیز تجزیه می‌گردد. مثلاً هیدروکربورهای ترپن‌دار تحت تأثیر هوا به سرعت اکسیده و پلی‌مریزه می‌گردند. یون فلزات سنگین به خصوص مس در درجه حرارت بالا حتی در مقادیر بسیار کم به سرعت سبب تجزیه اسانس می‌شود.



شکل ۵- سیستم *Vacume Headspace*



شکل ۶- سیستم *Trapping by Adsorption*

اگرچه فعل و انفعالات شیمیایی موجود در اسانس‌ها اغلب در دمای کم به کندی صورت می‌پذیرد، ولی با این وجود، ماندن و کهنه شدن این مواد در مدت نسبتاً طولانی و در دماهای پایین سبب ایجاد واکنش‌های کند و نامطلوب تشکیل‌دهنده و تغییر ماهیت تدریجی آنها می‌گردد.

وجود مقدار بسیار کمی آب در اسانس حتی در حد چند دهم در صد سبب تجزیه «استر» های موجود در اسانس‌ها به میزان ده برابر مقدار آب موجود در آنها می‌شود، و در این حال مقدار اسیدهای چرب به نحو چشمگیری افزایش می‌یابد. همین امر یعنی وجود اسیدهای چرب، خود سبب واکنش‌های نامطلوب دیگری در اسانس می‌گردد.

به طور کلی برای نگهداری اسانس‌ها باید حضور تمام عواملی را که سبب کاهش کیفیت آنها می‌شود، به حداقل ممکن رسانید. مثلاً حتی‌الامکان باید در دماهای پایین‌تر اقدام به نگهداری اسانس‌ها نمود. یا برای کاهش تمام اسانس‌ها با هوا که سبب اکسیده شدن آنها می‌شود باید ظروف محتوی اسانس را کاملاً پر و درب آن را کاملاً محکم نمود تا ورود هوا به داخل ظرف و تماس آن با سطح اسانس امکان‌پذیر نشود.

از آنجا که سیتریک اسید مانعی برای انجام واکنش‌های خاص شیمیایی یون فلزات سنگین است، چنانچه از ظروف فلزی برای نگهداری اسانس استفاده می‌شود می‌توان از مقادیر کمی سیتریک اسید استفاده نمود.

برخی از اسانس‌ها تحت تأثیر نور تجزیه می‌گردند. از این رو، بهتر است برای نگهداری این گونه مواد از ظروف شیشه‌ای تیره رنگ استفاده نمود.

روی ظروف نگهداری اسانس باید اطلاعاتی نظیر نام اسانس، تاریخ ورود آن به انبار، وزن و سایر موارد لازم نوشته شود. انبارهای نگهداری اسانس نیز باید مجهز به وسایل اطفای حریق و به دور از تردد افراد غیرمسئول باشد.

۲-۶- کاربرد روغن‌های اسانسی

امروزه روغن‌های اسانسی دارای مصارف مختلفی در صنایع شیمیایی، عطرسازی، غذایی، تهیه و ساخت فرآورده‌های آرایشی، بهداشتی و دارویی می‌باشند.

مهمترین مصرف گیاهان اسانس‌دار و مواد اسانسی حاصل از آنها جهت معطر ساختن می‌باشد. در صنایع عطرسازی، روغن‌های اسانسی جزء اصلی مواد اولیه عطرها محسوب می‌شوند. مانند فنیل اتیل الکل که یکی از مواد اصلی عطرها بوده و در صنعت تهیه عطر مصنوعی استفاده می‌شود.

از کاربرد این مواد در صنایع غذایی می‌توان به خوشبوکننده‌ها و طعم‌دهنده‌های محصولات غذایی اشاره کرد. انواع مختلف ادویه‌ها در این دسته قرار می‌گیرند. علاوه بر این روغن‌های اسانسی به عنوان آنتی‌اکسیدان در فرآورده‌های غذایی کاربرد دارند به طور مثال روغن‌های اسانسی مانند اسانس میخک^۱ و روغن آویشن^۲ حاوی اوژنول و تیمول در فرآورده‌های غذایی مانند کره به عنوان آنتی‌اکسیدان مصرف می‌شوند. تیمول همچنین اثر آنتی‌هیدرولیتیکی داشته و از هیدرولیز آنزیمی جلوگیری می‌کند.

فرآورده‌های آرایشی و بهداشتی محصولاتی هستند که جهت زیبایی و بهداشت و در مجموع به منظور ایجاد احساس آراستگی استفاده می‌شوند. مهمترین موارد مصرف روغن‌های اسانسی در ساخت یک فرآورده آرایشی و بهداشتی شامل معطر و خوشبو ساختن فرآورده و کاربرد این ترکیبات به عنوان محافظ در ساخت محصولات آرایشی و بهداشتی می‌باشد.

مهمترین روغن‌های اسانسی به دست آمده از گیاهان اسانس‌دار که در ساخت محصولات آرایشی مصرف می‌شوند عبارتند از: روغن اسطوخودوس، روغن

^۱ - Clove oil

^۲ - Thyme Oil

اکلیل کوهی، اسانس گل شعاعی^۱، اسانس ترنج. علاوه بر این از روغن‌های اسانسی در تهیه دهان‌شوویه‌ها، خمیر دندان، فرمولاسیون شامپوهای طبی استفاده می‌شود.

۷-۲- اثرات فارماکولوژیک روغن‌های اسانسی

اثرات گوارشی

مصرف خوراکی روغن‌های اسانسی باعث تحریک ملایم غشاءهای موکوسی دهان و دستگاه گوارش می‌شود. همچنین ایجاد احساس گرمی و افزایش بزاق را نیز به دنبال دارد به همین خاطر به عنوان بادشکن و ضد نفخ مؤثر می‌باشد.

اثرات تنفسی

از فرآورده‌های دارویی حاوی سننول، اکالیپتول، منتول و روغن لیمو در فرمولاسیون فرآورده‌های درمان دستگاه تنفسی مانند رینیت و برونشیت استفاده می‌شود. روغن اسانسی حاصل از *pumilia pine* فرم استنشاقی در کاهش سرفه و احتقان بینی مؤثر است.

اثرات قلبی و عروقی

با آزمایشات فارماکولوژیک بر روی قلب خوکچه هندی مشخص شده است که از روغن اسانس حاصل از اپی‌نفرین *cymbopogon goeringii* قابلیت انقباض و تحریک جلوگیری و زمان تحریک‌ناپذیری را طولانی می‌کند. بنابراین دارای اثرات ضد آریتمی است.

^۱ - Ray Oil

کاهش قند خون

ترکیب دی‌فنیل‌آمین موجود در روغن اسانسی *Artemisia monospera* دارای اثر پایین آورنده قند خون می‌باشد.

اثر ضد میکروبی و ضد قارچ

یکی از شاخص‌ترین اثرات اسانس‌ها، اثرات ضد میکروبی و ضد قارچی است. باکتری‌های گرم مثبت در مقابل اثرات ضد میکروبی روغن‌های اسانسی حساس‌تر از باکتری‌های گرم منفی می‌باشند.

اثر بر بیماری‌های پوستی

بکارگیری روغن‌های اسانسی بر روی پوست سالم باعث تحریک (قرمزی، احساس گرمی، سوزش و به دنبال آن بی‌حس‌کنندگی موضعی) شده و به همین علت این ترکیبات به عنوان ضد تحریک عمل می‌کنند. منتول به عنوان ضد تحریک و ضد خارش موضعی بر روی پوست استفاده می‌شود.

۲-۸- تأثیر عوامل محیطی بر میزان روغن‌های اسانسی

می‌دانیم که گیاهان منبع روغن‌های اسانسی می‌باشند. مواد مذکور اگرچه اساساً با هدایت فرآیندهای ژنتیکی ساخته می‌شوند، ولی ساخت آنها به طور بارزی تحت تأثیر عوامل محیطی قرار می‌گیرد. به طوری که عوامل محیطی سبب تغییراتی در رشد گیاهان و نیز در مقدار و کیفیت روغن‌های اسانسی می‌گردد. محصول یک گیاه از نظر اقتصادی هنگامی مقرون به صرفه می‌باشد که مقدار روغن‌های اسانسی آن به حد مطلوب رسیده باشد. با انتخاب عوامل محیطی دو نوع گیاه مناسب می‌توان به حداکثر مقدار محصول دست یافت.

همچنین زمان کاشت، حاصلخیزی خاک، انتخاب علف‌کش و آفت‌کش‌های مناسب نقش عمده‌ای در بهبود کیفیت روغن‌های اسانسی دارند. بر پایه تحقیقات انجام شده عوامل محیطی در محل رویش گیاه در سه بخش زیر تأثیر می‌گذارند:

- تأثیر بر مقدار کلی روغن‌های اسانسی گیاه،
 - تأثیر بر عناصر تشکیل‌دهنده روغن‌های اسانسی گیاه،
 - تأثیر بر مقدار تولید وزن خشک گیاه.
- تأثیر اوضاع اکولوژیک بر گیاهان مختلف متفاوت است. از مهمترین این عوامل می‌توان:
- نور (کیفیت نور، شدت روشنایی، مدت روشنایی)، دما، آب و آبیاری، خاک و گیاه، مکان رویش، موجودات پیرامون گیاه را نام برد.

فصل سوم

شیمی ترپنوئیدها

ترپنوئیدها با واحدهای ساختمانی پنج کربنه، شامل ترکیباتی با اسکلت C_5 ، C_{10} ، C_{15} ، C_{20} ، C_{25} ، C_{30} (یا بیشتر) می‌باشند. این مواد تحت عنوان ترپنوئیدها، ترپین‌ها یا ایزوپروپنوئیدها نیز خوانده شده‌اند. تاکنون هیچ توافقی بر روی نامگذاری این ترکیبات صورت نگرفته است. زیر گروه‌های ترپنوئیدها را می‌توان با پسوند *oid* یا *ene* نام برد. به عنوان مثال مونوترپنوئیدها یا مونوترپین‌ها. در این متن از پسوند *oid* - استفاده شده است و در سایر موارد مانند آلکالوئیدها یا فلاونوئیدها نیز این موضوع رعایت گردیده است. توصیه می‌شود پسوند *ene* - به بخش آلکن‌ها اختصاص داده شود.

این ترکیبات به صورت رایج در تمام قسمت‌های گیاهان (بذر - گل - ریشه - چوب - شاخ و برگ)، خزه‌ها، جلبک‌ها و سایر ارگانسیم‌های دریایی، گل‌سنگ‌ها و همچنین در حشرات یا باکتری‌ها دیده می‌شوند. کامفر^۱ که در حالت خالص کریستالی بوده و یک ترکیب جامد معطر است، برای اولین بار در قرن یازدهم از کشورهای شرق دور به اروپا آورده شد. در طی سال‌های ۶۰۰ تا ۱۴۰۰ میلادی

^۱ - Camphor

روغن اسانس حاصل از گونه‌های گیاهی اسطوخودوس، اکلیل کوهی، آویشن و افسنتین به عنوان دارو و عطر بکار گرفته شد. امروزه ترپنوئیدهای سبک‌تر (ترکیبات C_{10} و C_{15}) موضوع مطالعه شیمی مدرن است. تعدادی از ترکیبات سزکوئی ترپنوئیدها و دی‌ترپنوئیدها نیز در طی قرن اخیر جداسازی و مطالعه شده است.

یک گروه دیگر از ترکیب طبیعی که به طور مستقل یک طبقه را تشکیل می‌دهند. استروئیدها می‌باشند. این مواد به طور گسترده در منابع گیاهی و حیوانی و برخی میکروارگانیسم‌ها وجود دارند. این ترکیبات (به صورت مواد C_{30} تجزیه شده) قبلاً شناخته شده بودند. ولی ارتباط آنها با دیگر ترپنوئیدها تا سال ۱۹۵۰ ثابت نگردیده بود. کاروتنوئیدها (ترکیبات C_{40} که به عنوان تتراترپنوئیدها خوانده می‌شوند) در رنگدانه‌های گیاهی دیده شده است. اگرچه رابطه آنها با دیگر ترپنوئیدها تا سال‌های اخیر مشخص نشده بود.

جدول شماره ۲- طبقه‌بندی ترپنوئیدها

C_n	نام	ماده اولیه	منبع گیاهی
C_5	همی‌ترپنوئید	IPP, DMAPP	اسانس
C_{10}	مونوترپنوئید	GPP	اسانس - گلبرگ‌ها
C_{15}	سزکوئی ترپنوئید	FPP	اسانس - عصاره گلبرگ‌ها
C_{20}	دی‌ترپنوئید	GGPP	اسانس - عصاره - چوب
C_{25}	سس‌ترترپنوئید	GFPP	اسانس - عصاره - چوب
C_{30}	تری‌ترپنوئید	اسکوآلن	عصاره - چوب - موم
C_{40}	کاروتنوئید	فیتونن	بافت سبز - ریشه - گلبرگ
C_n	پلی‌ایزوپرنوئید	GGPP	لاتکس - موم

($n = 45$ تا 10^5)

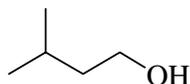
گسترش شیمی ترپنوئیدها را می‌توان با پیشرفت اصول شیمی آلی همزمان دانست. نوآرایی واگنر - مروین^۱ در مورد یون‌های کربونیوم غیرکلاسیک، تئوری آنالیز کنفورماسیونی و.... بیشتر مرهون شیمی ترپنوئیدها است. سنتز کلی ترپنوئیدهای مختلف چند حلقه‌ای باعث گسترش شیمی آلی شده است.

۳-۱- ترکیبات ترپنوئیدی

در این فصل، هدف گردآوری اطلاعات کلی در زمینه انواع ترکیبات ترپنوئیدی با توجه به اطلاعات بیوجنزی و سیستم‌های نامگذاری مختلف می‌باشد. برای مواد ترپنوئیدی سیستم‌های نامگذاری مختلفی به کار رفته است و گاهی برای یک ترکیب چند نام وجود دارد. سعی شده است که رایج‌ترین نام با توجه به کتاب Dictionary of Terpenoides^۲ ارائه گردد. در رابطه با موضوع روغن‌های اسانسی، چون تاکنون حضور گروه‌های ترپنوئیدی با زنجیره بزرگتر از C_{۲۰} گزارش نشده است، لذا ترکیبات ترپنوئیدی تا C_{۲۰} بررسی می‌شود.

۳-۱-۱- همی ترپنوئیدها

همی ترپنوئیدها^۳ که تنها از یک واحد ایزوپرنی تشکیل شده‌اند به ندرت در گیاهان دیده می‌شوند. مثالی از این گروه ایزوآمیل‌الکل^۴ و پرنول^۴ است که در روغن اوکالیپتوس^۵ وجود دارد.



1 - مهاجرت یک هیدرید یا R به مرکز یک یون کاربنیوم، از اتم کربن مجاور آن، که به همین دلیل جابجایی - ۱ و ۲ نام گرفته است (Wagner - Merrwein Rearrangement).

2 - Hemiterpenoids

3 - Isoamyl Alcohol

4 - Prenol

5 - Eucalyptus

۳-۱-۲- مونوترپنوئیدها

مونوترپنوئیدها^۱ از دو واحد ایزوپرن با ده اتم کربن به فرمول عمومی $C_{10}H_{16}$ تشکیل شده‌اند. مونوترپنوئیدها ترکیباتی روغنی، با نقطه جوش ۱۸۰ - ۱۴۰ درجه سانتیگراد می‌باشند که غالباً حاصل متابولیسم ثانویه گیاهان هستند. اگرچه در بعضی حیوانات و میکروارگانیسم‌ها نیز دیده شده‌اند ولی می‌توان گفت که در حقیقت مونوترپنوئیدها ترکیب اصلی روغن‌هایی هستند که به وسیله تقطیر با بخار آب یا استخراج با حلال، قابل استخراج از گیاهان می‌باشند. این مواد روغنی شکل، بی‌رنگ و نامحلول در آب بوده و مواد تشکیل‌دهنده اصلی گیاهان هستند که از نظر اقتصادی نیز بسیار مهم می‌باشند. به علت مخلوط بودن این مواد در گیاه، خالص‌سازی آنها مشکل بوده و در ضمن عمل ممکن است فرم فضایی آنها تغییر کند. بنابراین بیشتر ترکیبات موجود در اسانس‌ها را به وسیله کروماتوگرافی جداسازی می‌نمایند.

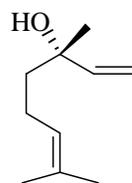
مونوترپنوئیدها را در رابطه با اسکلت ساختمانی آنها می‌توان به چند گروه تقسیم کرد که عبارتند از:

مونوترپنوئیدهای غیر حلقوی

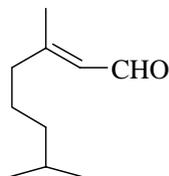
مونوترپنوئیدهای خطی^۲ معمولی، حاصل اتصال سر به دم واحدهای ایزوپرن است که در گیاهان و ترشحات حشرات یافت می‌شوند. به علت داشتن ساختار خطی، تمام این ترکیبات اسکلت ۲ و ۶ دی‌متیل‌اکتان را دارا می‌باشند. از انواع مونوترپنوئیدهای خطی می‌توان به ترکیبات زیر اشاره داشت.

¹ - Monoterpenoids

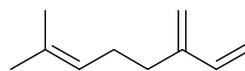
² - Acyclic Monoterpenoids



Linalool



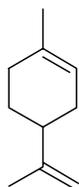
Geranial



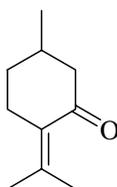
Myrcene

- مونو پنوئیدهای تک حلقه‌ای

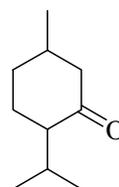
از رایج‌ترین مواد در این گروه می‌توان به گروه منتان‌ها^۱ اشاره داشت. گروه منتان‌ها شامل سه نوع ایزومر ارتو، متا و پارا می‌باشند که در این میان، پارامنتان بیشترین گستردگی را دارد و در اثر حلقوی شدن مونوترپنوئیدهای غیرحلقوی با قاعده به وجود می‌آید. ارتو و متامنتان به ندرت وجود دارند و احتمالاً به وسیله مهاجرت گروه اکیلل از پارامنتان به وجود می‌آیند.



Limonene



Pulegone



Menthone

- مونو پنوئیدهای دو حلقه‌ای

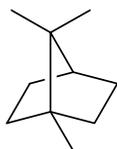
مونوترپنوئیدهای دو حلقه‌ای^۲ به صورت بیوژنتیکی بیشتر به وسیله حلقوی شدن ترپنوئیدهای یک حلقه‌ای و به دنبال یک سری مختلف از نوآرایی‌های ساختمانی تشکیل شده و برخی محصولات جانبی نیز به دست می‌آید. این دسته از مواد را به پنج گروه تقسیم می‌نمایند که عبارتند از:

¹ - Menthanes

² - Bicyclo Monoterpenoidss

الف) کامفن (Camphene)

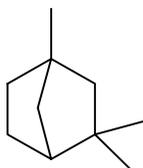
این گروه دارای ساختمان اصلی کامفن بوده و از مونوترپنوئیدهای دو حلقه‌ای می‌باشد. مونوترپنوئیدهای گروه کامفن‌ها دارای حلقه‌های شش و پنج عضوی هستند. مشتق اصلی کامفن‌ها، کامفر می‌باشد که یک کتون فعال نوری است.



Camphene
(1,7,7-Trimethyl bicycle – [2.2.1] heptane)

ب – فنچان (Fenchane)

این گروه از ترکیبات نیز دو حلقه‌ای هستند و در آنها حلقه‌های پنج و شش عضوی دیده می‌شود. فنچون^۱ در اسانس تعداد زیادی از گیاهان مثل رازیانه^۲ وجود دارد.



Fenchane
(1,3,3-Trimethyl bicycle [2.2.1]heptane)

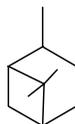
ج) پینان (Pinane)

این گروه از مونوترپنوئیدها دارای حلقه‌های چهار و شش عضوی می‌باشند.

¹ - Fenchone

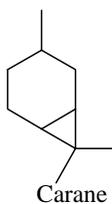
² - Foeniculum

یکی از مهمترین مونوترپنوئیدهای هیدروکربنی آلفا - پینن است که در اغلب روغن‌های اسانسی وجود دارد. بتا - پینن اغلب با ایزومر آلفا همراه است و معمولاً در مقادیر کم ظاهر می‌شود.



د) کاران (Carane)

مونوترپنوئیدهای این گروه دارای دو حلقه شش و سه عضوی هستند که در آنها حلقه سه عضوی در خارج از حلقه شش عضوی قرار گرفته است. ۲- کاران در اسانس برگ‌های گوجه‌فرنگی دیده می‌شود.



Carane
(3,7,7-Trimethyl bicyclo-[4.1.0] heptane)

ه) توجان (Thujane)

این گروه نیز مانند گروه قبل از دو حلقه شش و سه عضوی تشکیل شده است با این تفاوت که در اینها حلقه سه عضوی در درون حلقه شش عضوی قرار گرفته است. آلفا - توجان در گیاهان زیادی منجمله اوکالیپتوس، شوید،^۱ گشنیز وجود دارد.

^۱ - Anethum



Thujane
(4-Methyl-1 (1-methylethyl) – bicycle [3.1.0] hexane)

۳-۱-۳- سزکوئی ترپنوئیدها

سزکوئی ترپنوئیدها^۱ ترکیبات پانزده کربنه‌ای با فرمول $C_{15}H_{24}$ می‌باشند که در اسانس و عطر اغلب گیاهان وجود دارند و به وسیله استخراج با حلال‌های مناسب و تقطیر با بخار آب از گیاه خارج می‌شوند.

گروهی از سزکوئی ترپنوئیدها به صورت هیدروکربن‌های غیراشباع ساده می‌باشند اما بیشتر آنها دارای عوامل فعال قوی هستند که این عوامل ممکن است به صورت الکل، کتون یا کربوکسیلیک اسید باشند.

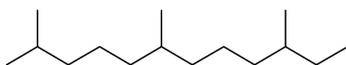
سزکوئی ترپنوئیدها عمدتاً روغن‌های بی‌رنگ ، با نقطه‌جوش بالا (بین ۱۶۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد) می‌باشند که بعضی از آنها دارای بوی مطبوع و برخی دیگر حاوی طعم تند و تیز هستند.

طبق بررسی‌های انجام شده بیش از ۱۰۰۰ سزکوئی ترین که ساختمان شیمیایی آنها کاملاً مشخص شده و دارای یک صد نوع هسته کربنی متفاوت می‌باشند. این ترکیبات ترپنوئیدی را نیز می‌توان مانند مونوترپنوئیدها به وسیله دستگاه GC / MS جداسازی و شناسایی نمود. اسکلت ساختمانی برخی از سزکوئی ترپنوئیدهای شناخته شده در اسانس گیاهان عبارتند از:

¹ - Sesquiterpenoids

۱) سزکوئی ترین فارنزان‌های ساده (Simple Farnesane)
(Sesquiterpenoids)

این ترکیب دارای ساختمان کربنی تری‌متیل دودکان است.

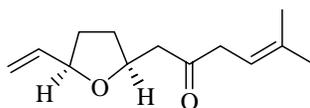


Farnesane
(2, 6,10 – Trimethyl dodecane)

۲) فارنزان‌های فورانوئیدی (Furanoid Farnesanes)

استفاده از سیستم شماره‌گذاری فارنزان برای این گروه رایج است مثل:

داوانون



2 (5-Ethenyl – tetrahydro – 5 – methyl – 2 – furanyl)
– 6 – methyl – 5- hepten-3-one

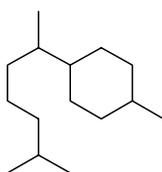
۳) سیکلو فارنزان‌ها (Cyclofarnesane)

سیکلو فارنزان‌ها در اثر حلقوی شدن بین کربن ۶ و ۱۱ در فارنزان تولید می‌شود. یکی از این مواد آبسی سیک اسید^۱ است که به عنوان هورمون رشد در گیاهان می‌باشد. از مهاجرت گروه متیل، ساختمان سیکلو فارنزان نوآرایی شده به دست می‌آید.

¹ - Abscisic Acid

۴) بیزابولان (Bisabolanes)

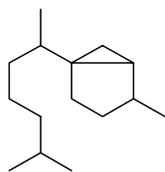
بیزابولان‌ها گروه نسبتاً بزرگی از سزکوئی ترپنوئیدها با حلقه شش عضوی هستند که از فارنزول حاصل شده و در گیاهان عالی دیده می‌شود. از آنجایی که حلقه سیکلوهگزان دارای سطح تقارن است، اجزای اصلی در حلقه به صورتی شماره‌گذاری می‌شود که حتی‌الامکان باند دوگانه در موقعیت ۱ و ۶ تشکیل نگردد.



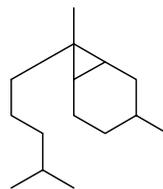
Bisabolane
1- (1, 5-Dimethylhexyl) – 4- methylcyclohexane

۵) سیکلوبیزابولان (Cyclobisabolanes)

این دسته از سزکوئی ترپنوئیدها، به صورت ساختارهای کربنی سزکوئی کاران و سزکوئی سابینان هستند.



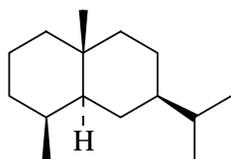
Sesquisabinane
1-(1, 5-Dimethylhexyl)- 4-
methlbicyclo [3.1.0]- hexane,
9CI



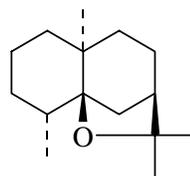
Sesquicarane
3, 7-Dimethyl-7-(4-methyl-3-
pentenyl) bicyclo [4.1.0]
heptane, 9CI

۶ اودسمان‌ها (Eudesmanes)

این گروه از ترکیبات در مقاله‌های قدیمی سلینان (Selinanes) نامیده می‌شوند. اودسمان‌هایی که در گیاهان عالی دیده می‌شوند عموماً دارای استریوشیمی زیر می‌باشند:



Eudesmane
Decahydro-1,4 α -dimethyl-7-(1-methylethyl) - naphthlene, 9CI



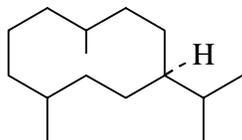
Dihydro- β -agarofuran
2,2,5,9-Tetramthyl-2H-3, 9 α -methano-1-benzoxepin, 9CI

۷ ژرمکران‌ها (Germacrenes)

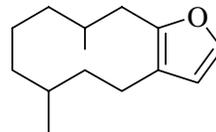
حضور یک سطح متقارن میان کربن ۲ و ۷ نامگذاری این ترکیبات را مشکل کرده است. باید به قرار گرفتن هیدروژن شماره (۷) در موقعیت آلفا توجه داشت. ژرمکران‌ها همواره در موقعیت‌های (۱۰) ۱ و ۴ دارای پیوند دوگانه می‌باشند لذا دارای دو نام کلی با ساختار ملامپولید و ساختار هلیانگولید هستند.

1 (10) Z, 4E Melampolides

1 (10) E, 4Z Heliangolides



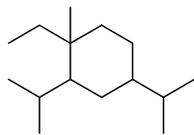
Germacrane
1, 7-Dimethyl-4-(1-methyl-ethyl) cyclodecane, 9CI



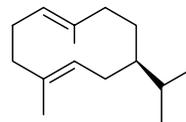
Furanogermacrane
4,5,6,7,8,9,10,11-Octahydro-3,6,10-trimethylcyclodeca[b]-furan, 9CI

۸) المانها (Elemenes)

این ترکیبات مشابه ادسمانها و ژرمکرنها شماره گذاری می شوند. آنها از طریق نوآرایی کوپ^۱ از 1(10),4-Germacradiene به دست می آیند و احتمالاً این ترکیبات محصولات فرعی به وجود آمده در مراحل جداسازی هستند.



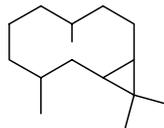
Elemene
1-Ethyl-1-methyl-2,4-bis-
(1-methylethyl)cyclo-hexane,
9CI



1(10), 4-Gemacradiene

۹) ژرمکرنهای دوحلقه‌ای (Bicyclogermacrenes)

این گروه از ترکیبات دارای اتصال حلقوی سیکلو پروپان به صورت سیس بوده و در گیاهان عالی دیده می شود.



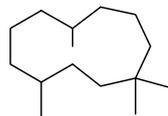
Bicyclogermacrane
3,7,11,11-Tetramethylbicyclo [8.1.0]undecane, 9CI

۱۰) هیومولانها (Humulanes)

هیومولان دارای اسکلت اصلی یا حلقه یازده عضوی می باشد. برای تعیین ساختار این ترکیبات از روش شماره گذاری فارنزانها استفاده شده است:

^۱ - Cope Rearrangement

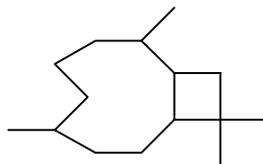
جابجایی سیگماتروپی [۳ و ۳] گرمایی در یک دی ان - ۱ و ۵ که منجر به ایزومری آن می شود.



Humulane
1,1,4,8-Tetramethylcycloundecane, 9CI

(۱۱) کاریوفیلان‌ها (Caryophyllanes)

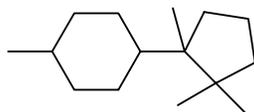
مشتقات کاریوفیلان در سال ۱۹۸۳ شناخته شدند. اسکلت اصلی شامل دو حلقه چهار و نه عضوی می‌باشد. این ساختار از حلقوی شدن بعدی هیومولان بین کربن ۲ و ۱۰ به وجود می‌آید. این ترکیبات نیز بر اساس ساختار فارنزان شماره‌گذاری می‌شوند:



Caryophyllane
2,6,10,10-Tetramethyl bicyclo [7.2.0] undecane

(۱۲) کوپاران‌ها (Cuparanes)

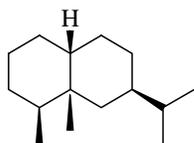
این گروه از ترکیبات در خزها، گیاهان عالی و ارگانسیم‌های دریایی یافت می‌شوند. ساختمان آن در اثر حلقوی شدن بین کربن‌های ۶ و ۱۱ ساختمان بیزابولن به دست می‌آید.



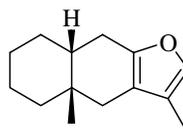
Cuparane
(Most have an aromatic ring and are named
in CA as substituted benzenes)

۱۳) ارموفیلان (Ermophilanes)

این گروه از ترکیبات در خزها، گیاهان و ارگانوسم‌های دریایی یافت می‌شوند. ساختمان آن در اثر حلقوی شدن بین کربن‌های ۶ و ۱۱ ساختمان بیزابولن به دست می‌آید.



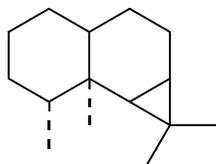
Eremophilane
Decahydro-1,8 α -dimethyl-7-(1-methylethyl)-naphthalene,
9CI



Furanoeremophilane
4,4 α ,5,6,7,8 α ,9-Octahydro-3,4 α ,5-trimethylnaphtho-[2,3-b]furan,
9CI

۱۴) آریستولان‌ها (Aristolanes)

این دسته از مواد از آریستولوچیا (*Aristolochia* spp.) و ۶ و ۱۱-سیکلوارموفیلان جدا شده‌اند.



Aristolane

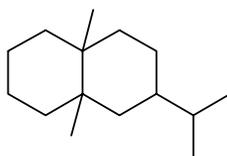
[Decahydro-1,1,7,7 α -tetramethyl-1H-cyclopropa-[α]naphthalene,9CI

۱۵) کاکالولها (Cacaloles)

سزکوئی ترین کاکالول در کاکلیو (*Caclio spp.*) دیده شده و جزو ارموفیلانها می باشد و دارای یک حلقه آروماتیک است به صورتی که کربن شماره ۱۴ بر روی حلقه آروماتیک مهاجرت کرده است.

۱۶) والرانها (Valeranes)

این مواد تحت نام جاتامانسان (*Jatamansanes*) بوده و عمدتاً از والریانا (*Valeriana spp.*) به دست می آید. این مواد ساختار اودسمان دارد و در آنها گروه متیل نزدیک به کربن شماره ۴ به کربن شماره ۵ مهاجرت کرده است. وجود گروه کربونیل نزدیک کربن شماره ۴ امری عادی است.



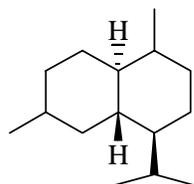
Valerane

Decahydro-4 α , 8 α -dimethyl-2-(1-methylethyl) naphthalene

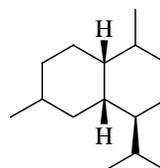
۱۷) کادینانها (Cadinanes)

شماره گذاری و استریوشیمی مطلق این گروه از ترکیبات مثل ژرماکرانها

است به علاوه به ساختمان‌های معطر این گروه اسامی مانند کالامین (Calamenene) و کادالین (Cadale) داده شده است.



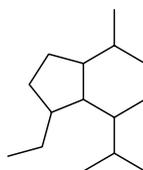
Cadinane
Decahydro-1,6-dimethyl-
4-(1-methylethyl)-naphthalene



Muurolane

۱۸) اوپلوپان‌ها (Oplopanes)

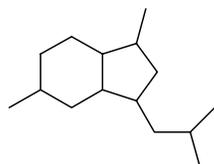
این گروه از ترکیبات در گیاهان عالی که دارای 3(4-5)-Abeocadinanes هستند، دیده می‌شود.



Oplopane
1-Ethyl octahydro-4-methyl-7 (1-methylethyl)-1H-indene

۱۹) موتیسیانتول‌ها (Mutisiantholes)

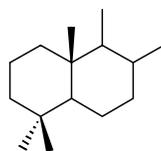
این ترکیب به صورت 6(7-8)Abeocadinanes از موتیسیا (Mutisia spp.) و جانگیا (Jungia spp.) بدست می‌آید.



Mutisianthol group skeleton
Octahydro-1,5-dimethyl-1H-indene

۲۰ دریمان‌ها (Drimanes)

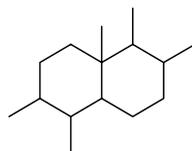
حاصل حلقوی شدن مستقیم یکی از مشتقات فارنزان بوده که در قارچ‌ها و گیاهان عالی یافت می‌شود.



Drimane
Decahydro-1,1,4 α ,5,6-pentamethylnaphthalene

۲۱ کولوران‌ها (Coloranes)

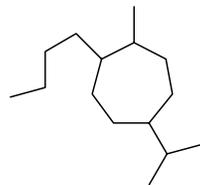
ساختار این گروه از ترکیبات، حاصل مهاجرت گروه متیل در ساختار دریمان از کربن شماره ۴ به کربن شماره ۳ است.



Colorane
Decahydro-1,2,4 α ,5,6-pentamethylnaphthalene

۲۲) گزانتان‌ها (Xanthanes)

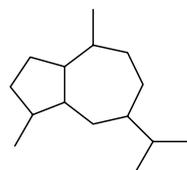
این ترکیبات ابتدا از گزانتیوم (*Xanthium spp.*) جدا شده و جزو 4,5- Secoguaines می‌باشند.



Xanthane
1-Butyl-2-methyl-5-(1-methylethyl) cycloheptane

۲۳) گوایان (Guianes)

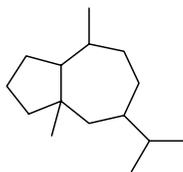
این گروه از ترکیبات شامل دو حلقه پنج و هفت عضوی می‌باشند.



Guaiane
Decahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethyl)azulene

۲۴) شبه گوایان‌ها (Pseudoguaianes)

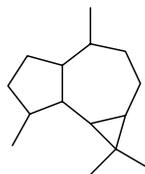
ساختار این گروه از ترکیبات حاصل مهاجرت گروه متیل موجود در ساختار گوایان از کربن شماره ۴ به کربن شماره ۵ است.



Pseudoguaiane
Decahydro-4,8 α -dimethyl-7-(1-methylethyl) azulene

(Aromadendranes) آرومادندران‌ها (۲۵)

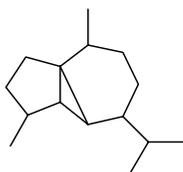
این دسته از ترکیبات جزء 6,11-Cycloguaianes می‌باشد.



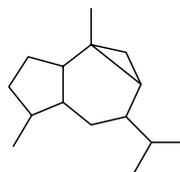
Aromadendrane
Decahydro-1,1,4,7-tetramethyl-1H-cycloprop[e]azulene

(Cubebanes) کوببان‌ها (۲۶)

این گروه از ترکیبات دارای ساختار 1,8-cycloguaianes یا 1,6 هستند.



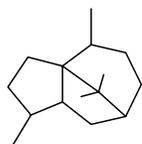
Cubebane
Octahydro-3,7-dimethyl-4-(1-methylethyl)-1H-cyclopenta [1,3] cyclopropano [1,2] benzene,9CI



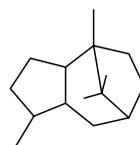
Ivaxillarane

۲۷) پاچولان‌ها (Patchoulanes)

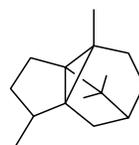
پاچولان‌ها دارای ساختار 1,11-Cycloguaianes می‌باشند. نوعی پاچولان نوآرایی شده در روغن پاچولی (Pachouli oil) شناسایی شده است.



Patchoulane



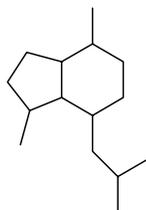
Rearrged



Patchoulanes

۲۸) والرنان‌ها (Valerenanes)

این ترکیبات دارای ساختار Abeoguaianes (6-7)8 می‌باشند

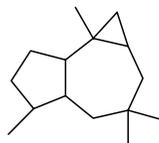


Valerenane

Octahydro-1,4-dimethyl-7-(2-methylpropyl)-1H-indene

۲۹) آفریکانان‌ها (Africananes)

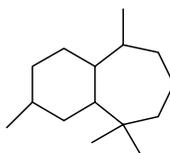
برای این گروه از ترکیبات از سیستم شماره گذاری فارنزان استفاده می‌شود.



Africanane
Decahydro-3,3,5,7b-tetramethyl-1H-cycloprop [e] azulene

۳۰) هیماکالان‌ها (Himachalanes)

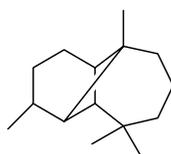
این گروه از ترکیبات دارای حلقه‌های شش و هفت عضوی هستند و از طریق نوآرایی دکالین‌ها (Decalines) به وجود می‌آیند.



Himachalane
Decahydro-2,5,9,9-tetramethyl-1H-benzocycloheptene

۳۱) لانجی پینان‌ها (Longipinanes)

این گروه از ترکیبات همان 2,7-Cyclohimachalanes هستند.



Longipinane
2,6,6,9-Tetramethyltricyclo [5.4.0.0^{2,8}] undecane, 9CI

۳۲) لانجی فولانها (Longifolanes)

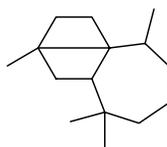
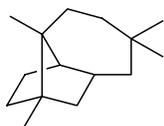
این گروه از ترکیبات مانند هیماکالانها دارای حلقه‌های شش و هفت عضوی هستند و از نوآرایی دکالینها به دست می‌آیند.



Longifolene
Decahydro-4,8,8,9-tetramethyl-1,4-methanoazulene

۳۳) لانجی بورنانها (Longibornanes)

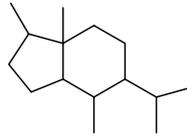
این گروه از ترکیبات همانند 3,7-Cyclohimachalanes می‌باشند.



Longibornane
Decahydro-1,5,5,8 α -tetramethyl-1,4-methanoazulene

۳۴) پیکروتوکسانها (Picrotoxanes)

جزو ترکیبات سمی ارکیداکا (Orchidaceae) و تلخ مزه می‌باشد. همچنین این ترکیبات معمولاً اکسید کننده هستند.

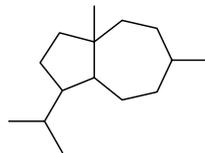


Picrotoxane

Octahydro-1,4,7 α -trimethyl-5-(1-methylethyl)-1H-indene

(۳۵) دوکان‌ها (Daucanes)

این دسته از ترکیبات از ترکیبات کاروتان (Carotanes) نیز نامیده می‌شوند. از سیستم شماره‌گذاری دوکان استفاده شده است.

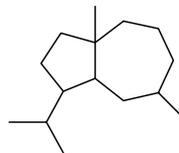


Daucane

Decahydro-3 α , 6-dimethyl-1-(1-methylethyl) azulene

(۳۶) ایزودوکان‌ها (Isodaucanes)

این ترکیبات به گروه دوکان‌ها وابسته می‌باشند. این ترکیبات سالویولان‌ها (Salviolanes) نامیده می‌شوند.

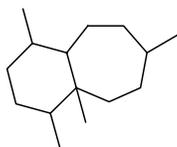


Isodaucane

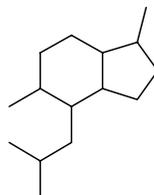
Decahydro-3 α , 7-dimethyl-1-(1-methylethyl) azulene

۳۷) پرفوران‌ها (Perforanes)

گروه کوچکی از ترکیبات هستند که در لورنسیا (*Laurencia spp.*) موجود می‌باشند.



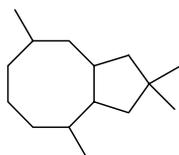
Perforane
Decahydro-1,4,7,9 α -tetra-
methyl-1H-benzocyclo-heptene



Pacifigorgiane
Octahydro-1,5-dimethyl-4-
(2-methylpropyl)-1H-indene

۳۸) آستریسکان‌ها (Asteriscanes)

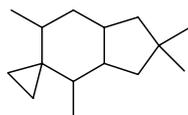
گروه کوچکی از ترکیبات هستند که از آستریسکوس (*Asteriscous spp.*) جدا شده‌اند.



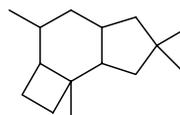
Asteriscane
Decahydro-2,2,4,8-tetramethyl-1-Hcyclopentacyclooctene

۳۹) ایلودان‌ها (Illudaanes)

خصوصیات بیولوژیکی این مواد به خصوصیات ترپنوئیدی ماکروسیکلیک مربوط می‌شود.



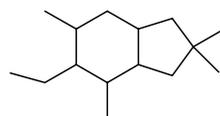
Illudane
Decahydro-2',2',4',6'-tetra-
Methylspiro [cyclopropane-
1,5'-[5H]indene]



Protoilludane
Decahydro-3,6,6,7b-tetra-
methyl-1H-cyclobut[e]-
idene

۴۰ ایلودالان‌ها (Illudalanes)

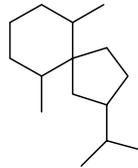
این دسته از مواد همان 4,6-Secoilludanes هستند.



Illudalane
5-Ethyldecahydro-2,2,4,6-tetramethyl-1H-indene

۴۱ اسپایروویتوان‌ها (Spirovetivanes)

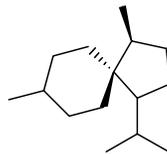
اسکلت اصلی در اسپایروویتوان‌ها شامل دو حلقه پنج و شش عضوی است که به صورت اسپایرو (Spiro) به هم متصل شده‌اند. این دسته از ترکیبات همچنین تحت نام وتیس پیران‌ها (Vetispiranes) نیز شناخته می‌شوند و در روغن وتیور (Vetiver) موجود می‌باشند. همچنین به صورت فیتوآلکسین‌ها (Phytoalexines) در سیب‌زمینی‌های آفت‌زده یافت می‌شود.



Spiroveticane
6, 10-Dimethyl-2-(1-methylethy) spiro [4.5] decane, 9CI

۴۲) آکوران‌ها (Acoranes)

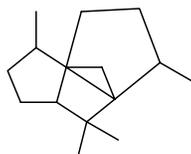
این گروه از ترکیبات که به وسیله اسکلت ساختمانی Spirocyclic توصیف می‌شوند دارای یک حلقه شش عضوی متقارن هستند.



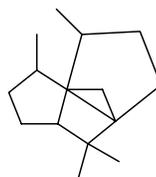
Acorane
1,8-Dimethyl-4-(1-methylethyl) spiro [4.5] decane, 9CI

۴۳) سدران‌ها (Cedranes)

این گروه از ترکیبات از پیش ماده بیزابولن به دست آمده به وسیله اسکلت ساختمانی اسپایروسیکلیک توصیف می‌شوند. سدران‌ها در روغن چوب (Wood Oil) و رزین (Lac Resin) به وجود می‌آیند. برای شماره‌گذاری از سیستم فارنزان استفاده می‌شود.



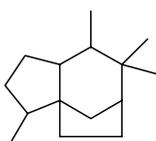
Cedrane
Octahydro-3,6,8,8-tetra-
methyl-1H-3 α , 7-methano-azulene



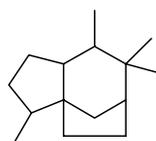
Isocedrane
Octahydro-3,4,8,8-tetra-
methyl-1H-3 α , 7-methano azulene

۴۴) زیزآن‌ها (Zizaanes)

اسکلت اصلی زیزآن از دو حلقه پنج و هفت عضوی تشکیل شده است. این ساختمان‌ها در روغن چوبی که دارای روغن وتیور (Vetiver oil) است، موجود



Zizaane
Octahydro-3,7,8,8-tetra-
methyl-1H-3 α , 6-methano-azulene, 9CI

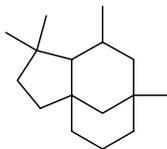


می‌باشند.

Prezizaane
Octahydro-3,7,7,8-tetra-
methyl-1H-3 α , 6-methano azulene

۴۵) کلوان‌ها (Clovanes)

تنها یک کلوان طبیعی وجود دارد که احتمالاً به صورت محصول جانبی از نوآرایی کاتالیز شده اسیدی کاریوفیلین (Caryophyllene) بدست آمده است.



Clovane
Decahydro-11,7-trimethyl-3 α , 7-methano-
3 α H-cyclopentacyclooctene, 9CI

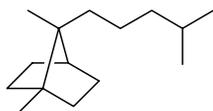
۴۶) کامفران‌ها، آلفا - سانتالان‌ها، بتا - سانتالان‌ها

(Campherenanes, α -Santalanes, β -Santalanes)

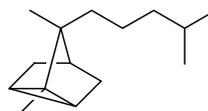
کامفران‌ها مشتق شده از (Cinnamomum camphora) و آلفا سانتالان‌ها

و بتاسانتالان‌ها موجود در Sandal wood oil به صورت بیوژنتیکی بهم وابسته

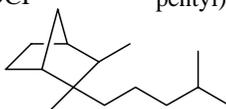
هستند.



Campherenane
1,7-Dimethyl-7-(4-methyl-pentyl)
bicycle [2.2.1]-heptane, 9CI



α -Santalane
2,3-Dimethyl-2-(4-methyl-
pentyl)tricycle [2.2.1.0^{2,6}]-heptane

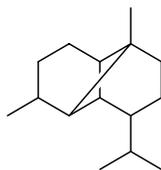


β -Santalane
2,3-Dimethyl-2-(4-methylpentyl) bicyclo[2.2.1]heptane

۴۷) کوپان‌ها (Copaenes)

این ترکیبات می‌توانند به صورت 5,10-Cyclocadinanes یا 1,6-

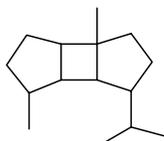
Cycloeudesmanes تعریف شود.



Copaane
1,3-Dimethyl-8-(1-methylethyl) tricycle [4.4.0.0^{2,7}]decane

۴۸) بوربونانها (Bourbonanes)

این گروه از مواد 6,10-Cycloguaianes هستند.



Bourbonane
Decahydro-3 α , 6-dimethyl-1-(1-methylethyl) cyclobuta [1,3: 3,4]-
Dicyclopentene, 9CI

۳-۱-۴- دی ترپنوئیدها

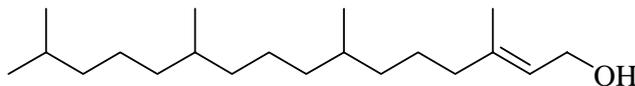
این گروه از ترپنوئیدها با بیست اتم کربن، از چهار واحد ایزوپرن تشکیل شده‌اند و فرمول عمومی آنها $C_{20}H_{32}$ می‌باشد. دی ترپنوئیدها^۱ به دلیل وزن مولکولی بیشتری که نسبت به ترپنوئیدهای قبلی دارند، نقاط جوش بالایی (حدود $400^{\circ}C$) داشته و به همین دلیل کمتر در اسانس و بیشتر در رزین‌ها^۲ و ترشحات صمغی گیاهان وجود دارند. انواعی از دی ترپنوئیدها نیز در حیوانات مشاهده شده است. دانسیته این مواد حدود $\frac{0.95 \text{ gr}}{\text{cm}^3}$ است و بیش از ۱۲۰۰ نوع از این ترکیبات در مواد طبیعی یافت می‌شود. دی ترپنوئیدها را می‌توان در رابطه با فرم ساختمانی آنها به چندین گروه تقسیم نمود که این گروه‌بندی به صورت زیر می‌باشد:

¹ - Diterpenoids

² - Resins

۱- دی‌ترپنوئیدهای خطی

معروف‌ترین دی‌ترپنوئید خطی، فیتول^۱ با فرمول ساختمانی $C_{27}H_{46}OH$ می‌باشد، به فرم استری به ساختمان کلروفیل متصل است. هنگامی که کلروفیل در محیط قلیایی هیدرولیز می‌شود، در کنار سایر مواد تولید شده فیتول الکلی نیز به دست می‌آید. این ترکیب برای اولین بار در سال ۱۹۰۹ توسط ویل استارتر کشف شده و معمولاً به عنوان ماده اولیه در تولید صنعتی ویتامین‌های E و K به کار می‌رود.



۲- دی‌ترپنوئیدهای تک حلقه‌ای

از میان دی‌ترپنوئیدهای تک حلقه‌ای مهم می‌توان ویتامین A_۱ را برشمرد.

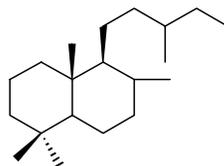
۳- دی‌ترپنوئیدهای دو حلقه‌ای

دی‌ترپنوئیدهای دو حلقه‌ای به چند دسته تقسیم می‌شوند، که عبارتند از:

- لابدانها (Labdanes)

یکی از انواع دی‌ترپنوئیدهای دو حلقه‌ای لابدانها هستند.

¹ - Phytol

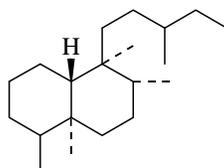


Labdane

Decahydro-1,1,4 α , 6-tetra methyl-5-(3-methyl-pentyl) naphthalene, 9CI

- کلردان‌ها (Clerodanes)

تفاوت کلردان بالا بدان‌ها در موقعیت متیل ۱۸ و ۲۰ می‌باشد. اسکلت کربنی کلردان‌ها به صورت زیر می‌باشد:



Ent-Clerodane

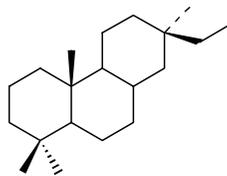
Decahydro-1,2,4 α , 5-tetramethyl-1-(3-methyl-pentyl) naphthalene, 9CI

۴- دی‌ترپنوئیدهای سه حلقه‌ای

دی‌ترپنوئیدهای سه حلقه‌ای به چند دسته تقسیم می‌شوند که عبارتند از:

- پیماران‌ها (Pimaranes)

اسکلت اصلی پیماران‌ها به صورت زیر می‌باشد، این ترکیبات از حلقوی شدن ساختار لابدان بدست می‌آید.

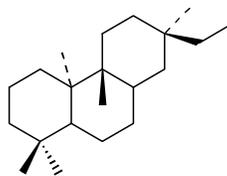


Pimarane

7-Ethyltetradecahydro-1,1,4 α ,7-tetramethyl-phenanthrene

- رزانها (Rosanes)

تفاوت در اسکلت رزان و پیماران در جابجایی متیل شماره ۲۰ می باشد. که در فرم رزان روی کربن شماره ۹ و در فرم پیماران روی کربن شماره ۱۰ واقع است.

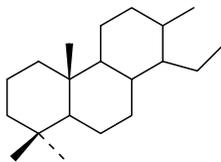


Rosane

7-Ethyltetradecahydro-1,1,4 α ,7-tetramethyl-phenanthrene

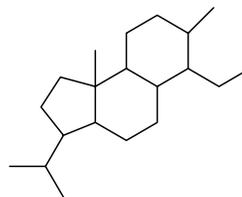
- کلیستانتانها (Cleistanthanes)

ساختار این ترکیبات حاصل مهاجرت گروه اتیل از کربن ۱۳ به کربن ۱۴ در پیمارانها می باشد.



Cleistanthane

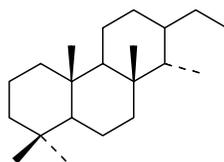
8-Ethyltetradecahydro-1,4,4 α ,7-tetramethyl-phenanthrene



Isocleistanthane skeleton

- کازانها (Cassanes)

اسکلت اصلی این گروه از ترکیبات به صورت زیر می‌باشد، حاصل مهاجرت گروه متیل از کربن ۳ به ۱۴ در اسکلت پیماران است.

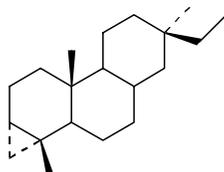


Cassane

7-Ethyltetradeca-hydro-1,1,4 α ,8-tetramethyl-phenanthrene

- پارگوارانها (Pargueranes)

تفاوت این اسکلت با پیماران در این است که بین کربن شماره ۳ و متیل ۱۸ اتصال وجود دارد.

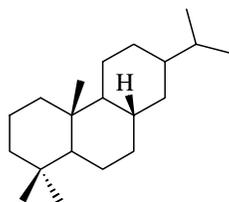


Paraguarane

5-Ethyltetradeca-hydro-1 α ,5,7b-trimethyl-1H-cyclopropa[α] phenanthrene

- آبتیانها (Abietanes)

اسکلت اصلی این دسته از ترکیبات به صورت زیر می‌باشد، حاصل مهاجرت گروه متیل از کربن ۱۳ در اسکلت پیماران است.

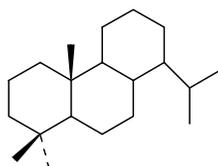


Abietane

Tetradecahydro-1,4,4 α -trimethyl-7-(1-methylethyl)-phenanthrene

- توتاران (Totaranes)

اسکلت اصلی این دسته از ترکیبات به صورت زیر می‌باشد، حاصل مهاجرت گروه ایزوپروپیل از کربن ۱۳ به ۱۴ در اسکلت آبتیان است.



Totarane

Tetradecahydro-1,4,4 α -trimethyl-8-(1-methylethyl)-phenanthrene

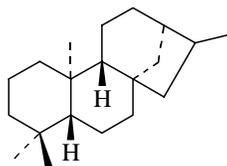
۵- دی‌ترپنوئیدهای چهار حلقه‌ای

دی‌ترپنوئیدهای چهار حلقه‌ای خود به گروه‌های مختلفی تقسیم می‌شوند که این گروه عبارتند از:

- کاورن‌ها (Kauranes)

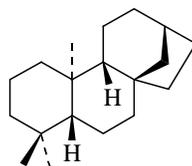
بسیاری از گیاهان از گیاهان جنس *Rabdosia* از خانواده لابیاته، در داروهای چینی که برای درمان امراض مختلف به کار می‌روند. فیتوشیمی این گیاهان نشان می‌دهد که این گیاهان حاوی تعداد زیادی از کاورن‌های اکسیژن‌دار

می باشد.



Ent-Kaurane \equiv Kaurane, 9CI

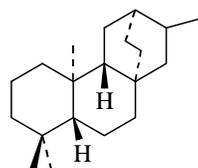
- بیرن دارای اسکلت ساختمانی زیر است، حاصل حلقه‌زایی یک حالت حدّواسط از کاتیون پیماران بدون نوآرایی است.



Ent-Beyerane

- آتیسان‌ها (Atisanes)

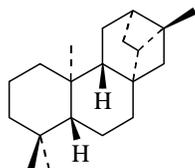
اسکلت اصلی این نوع از دی‌ترپنوئیدهای چهار حلقه‌ای به صورت زیر است:



ent-Atisane \equiv Atisane

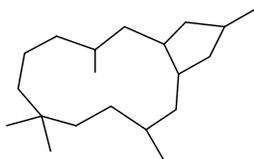
- تراچیلوبان‌ها (Trachylobanes)

اسکلت کربنی این گروه از ترکیبات به صورت زیر می‌باشد:



ent-Trachylobane \equiv Trachylobane, 9CI

۶- دی‌ترپنوئیدهای ماکروسایکلیک (Macrocyclic Terpenoids)
 از انواع دی‌ترپنوئیدهای ماکروسایکلیک می‌توان *Jatrophane* را نام برد که
 دارای خواص ضدسرطان خون است.



Jatrophane

فصل چهارم

بیوجنز ترکیبات تشکیل‌دهنده روغن‌های اسانسی

در سال ۱۸۸۷ والاش قانون ایزوپرن^۱ را به صورت فرضیه‌ای برای سنتز ترپنوئیدها عنوان کرد و این ترکیبات را حاصل اتصال واحدهای ایزوپرن (۲- متیل ۱- و ۳- بوتادی‌ان) در یک ساختار منظم به یکدیگر دانست. او به خاطر توسعه شیمی آلی در زمینه مواد زنجیری شکل و غیرحلقوی، جایزه نوبل شیمی را در سال ۱۹۱۰ میلادی دریافت کرد.

بر طبق قاعده ایزوپرن، ترپنوئیدها تماماً دارای ساختمان‌هایی هستند که نتیجه آرایش سر به دم^۲ واحدهای ایزوپرن می‌باشند. ولی هر چه ساختمان‌های ترپنوئیدی بیشتری مورد بررسی قرار گرفت، عدول از نظم این قانون، بیشتر مشاهده گردید. و این عدم تبعیت ساختاری بعداً با فرضیات نوآرایی زنجیره ایزوپروانوئیدی تطبیق پیدا کرد. این نوآرایی می‌توانست نتیجه حلقوی شدن طبیعی زنجیره هیدروکربنه باشد.

از تلفیق قانون ایزوپرن با قانون جدید، قانون بیوجنز ایزوپرن^۳ با پشتوانه تجربی ارائه شد. این قانون برای اولین بار در سال ۱۹۵۳ توسط روزیکا^۴ منتشر گردید.

^۱ - Regular Isoperene Rule

^۲ - head - to - Tail

^۳ - Biogenetic Isoperene Rule

^۴ - Leopold Ruzika

اگرچه این قاعده بر اساس علم بیوجنز آن دوران عنوان شده بود ولیکن امروزه این فرضیه به خوبی اثبات شده است. این قاعده کلی تأکید می‌کند که هر کدام از ترپنوئیدها از یک واحد ترکیب اصلی مشتق شده‌اند که خاص آن گروه می‌باشد و اعضای گروه به وسیله حضور این واحد به یکدیگر ارتباط دارند. به عنوان مثال انواع سزکوئی ترپنوئیدها از $2E$ و $6E$ فارنزیل پیروفسفات (FPP) مشتق شده‌اند، در اینجا یک توالی مستقیم از حلقوی شدن، ایجاد گروه‌های عاملی و برخی نوآرایی‌های معین مطابق مکانیسم‌های شیمی آلی بکار گرفته شده است.

روزیکا طرح این مسیر را شناسایی کرده و برخی از مسیرهای انشعابی را برای تولید محصولات مشخص به صورت مکانیسمی ثابت شده ارائه کرد. این کار اساسی تأکید دارد که شناخت شیمی ترپنوئیدها (که برای محصولات طبیعی لازم است) از طریق اصول بیوجنزی امکان‌پذیر است. طرح روزیکا را امروز می‌توان به طور مناسبی به صورت زیر خلاصه و گسترش داد.

الف) مولونیک اسید [$MVA(3R) +$ ایزومر] ترکیب C_6 است که ماده تشکیل‌دهنده بنیادین تمام ترپنوئیدها می‌باشد.

ب) منشاء زیرگروه‌ها عبارتست از:

همی ترپنوئیدها از ایزوپنتیل فسفات (IPP) و 3 و 3 -دی‌متیل‌آلیل پیروفسفات (DMAPP)،

مونوترپنوئیدها از ژرانیل پیروفسفات (GPP)،

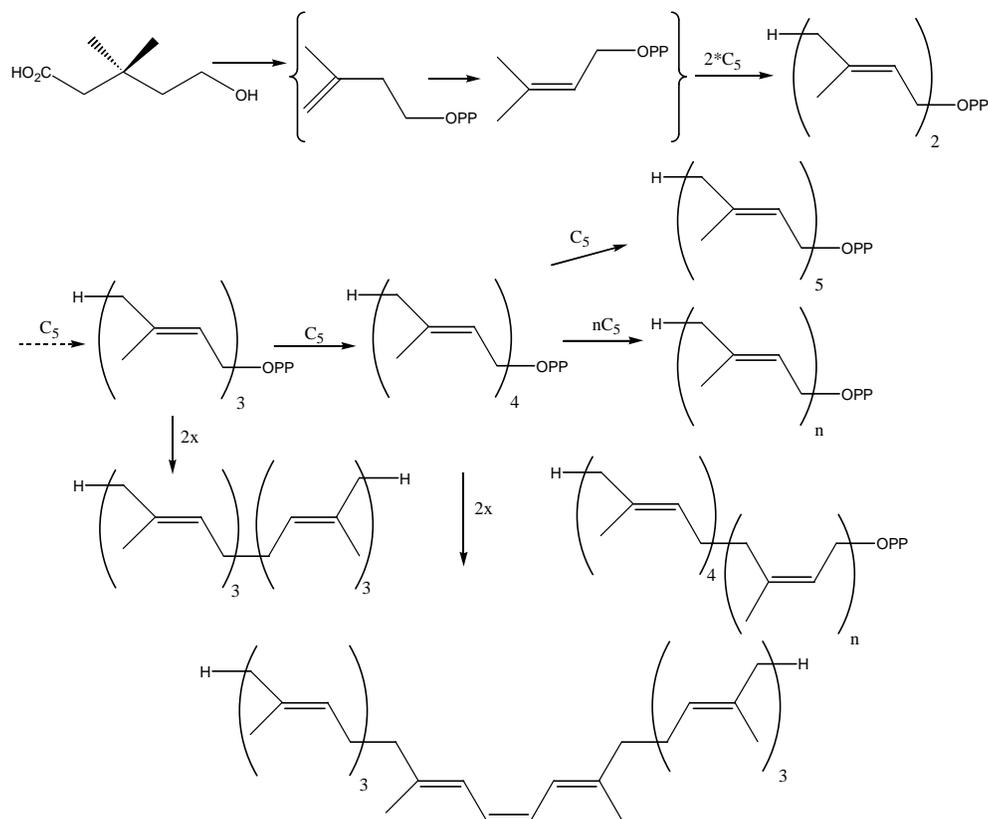
سزکوئی ترپنوئیدها از $2E$ و $6E$ فارنزیل پیروفسفات (FPP)،

دی‌ترپنوئیدها از $2E$ و $6E$ و $10E$ ژرانیل پیروفسفات (GGPP)،

سس‌تر ترپنوئیدها از $2E$ و $6E$ و $10E$ و $14E$ ژرانیل فارنزیل پیروفسفات (GFPP)،

تری ترپنوئیدها از اسکوالن،

کاروتنوئیدها از فیتوئن.



شکل ۷- بیوجنز ترینوئیدها

ج) مکانیسم اصلی برای ترکیبات بالاتر از C_{25} شامل افزایش متوالی قطعات C_5 مشتق شده از IPP به یک واحد آغازین مشتق شده از DMAPP می‌باشد.
 د) در ترکیبات C_3 و C_4 جفت شدن احیایی از دو گروه FPP و GGPP را داریم.

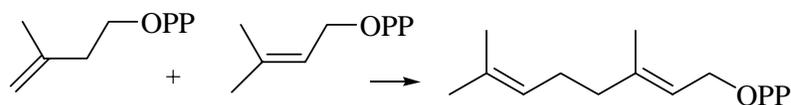
کائوچو و دیگر پلی ایزوپروپنیلیدها که توسط روزیکا مشخص نشده بودند، نیز

به وسیله افزایش مکرر واحدهای C_5 به یک واحد آغازین به نام GGPP ساخته می‌شوند. مکانیسم سنتز نشان داده شده در (شکل ۷) در جانوران و میکروارگانیسم‌ها و به صورت رایج در تمام سلسله گیاهان دیده می‌شود و می‌تواند روش تهیه ترپنوئیدهای مشتق شده از GPP، FPP، GGPP، اسکوالن و فیتون را توضیح دهد.

با توجه به نحوه طبقه‌بندی، تنها یک گروه کوچک از گیاهان بر اساس متابولیت‌های ثانویه به تصویر کشیده شده است و اگر بر اساس ترپنوئیدها بررسی گردد، می‌توان گفت تنها ۱۵ درصد از نیم میلیون گیاه مورد بررسی قرار گرفته است. پس یک چشم‌انداز عالی برای مطالعات به وسیله روش‌های مدرن نظیر GC-MS و GC-FTIR وجود دارد.

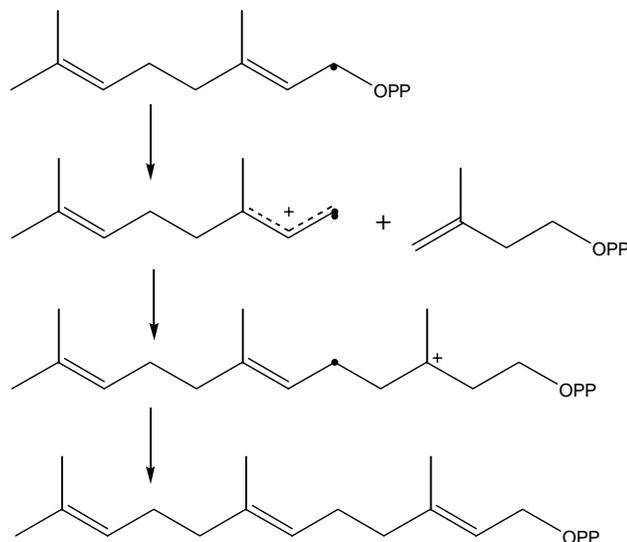
۴-۱- فرایند تشکیل پیوند کربن - کربن در بیوجنز ترپنوئیدها

خواص شیمیایی ایزوپنتیل پیروفسفات و دی‌متیل آلایل پیروفسفات به گونه‌ای مکمل یکدیگر است که این دو با هم به راحتی واکنش داده و پیوند کربن - کربن بین دو واحد ایزوپرن به وجود می‌آید. یونیزاسیون ابتدایی واحد آغازگر باعث ایجاد کاتیون آلیلی شده و سپس افزایش آن بر واحدهای دیگر (IPP)، فarnیزیل پیروفسفات را تولید می‌نماید. حضور آنزیم فarnیزیل دی‌فسفات و یون‌های Mg^{++} و Mn^{++} به عنوان کوفاکتور در این واکنش ضروری است.



این آلکن همان ژرانیل پیروفسفات (GPP) است که واحد اصلی تشکیل‌دهنده منوترپنوئیدها (C_{10}) می‌باشند. هیدرولیز گروه استری پیروفسفات

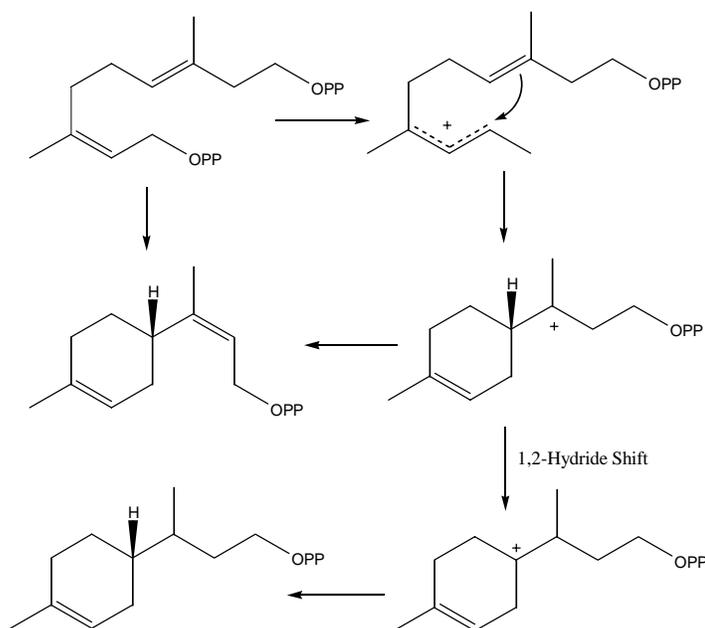
تولید ژرانیول نموده که یک منوترین طبیعی (اسانس گل رز) است. ژرانیل پیروفسفات یک پیروفسفات آللی است و شبیه دی‌متیل آلیل پیروفسفات می‌تواند به عنوان عامل آلکیله کننده ایزوپنتیل پیروفسفات عمل کند. (شکل ۸)



شکل - ۸

اتصال IPP و DMAPP از طریق یک پل تک کربنه باعث ایجاد مولکول‌های حلقوی است مثلاً در (شکل ۹) یونیزاسیون قطعات DMAPP را داریم که به دنبال آن آلکیلاسیون متوالی صورت گرفته و یک کاتیون حلقوی به دست می‌آید. محصول این واکنش فعالیت نوری دارد که در نتیجه کنترل هوشمند مولکول بر روی کنفورماسیون می‌باشد.^۱

^۱ - Y. Maki, A. Masukawa, Med. Chem. Lett., 1995, 5, 1605.



شکل - ۹

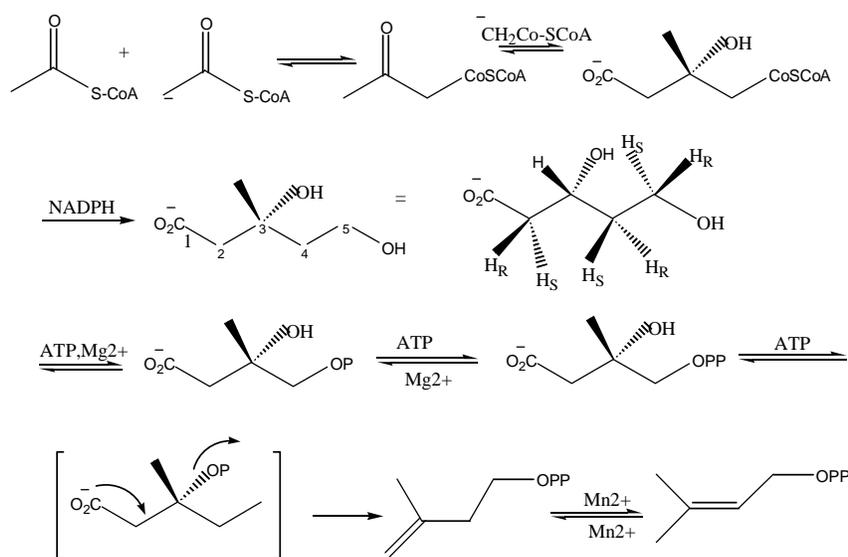
۴-۲- همی ترپنوئیدها (ترکیبات C_۵)

ماده اولیه ترپنوئیدها یک ترکیب C_۵ به نام (+) ۳R- موالونیک اسید است که در سال ۱۹۵۶ به عنوان یک متابولیت از یک گونه لاکتوباکتریوم جداسازی گردید و یک فاکتور قوی برای رشد مخمر بود. معمولاً این مواد را به شکل آنیونی می‌نویسند. زیرا شکل غیر آنیونی (اسیدی) آن به سرعت به شکل لاکتون درآمده و از لحاظ بیوجنز خنثی است. (-) ۳S- اسید یا لاکتون مربوطه کاربرد مناسبی ندارد. قبل از کشف نقش موالونیک اسید (MVA)، شناسایی اکی‌والان بیوجنز به صورت واحد C_۵ پیچیده می‌نمود و بر اساس قوانین ایزوپرن بر روی آن بحث

می‌شد. ترکیبات C_5 نظیر ۳ و ۳ دی متیل آکرلیک، تیگیگ و آنجلیک اسید یا آمینواسیدهایی نظیر والین، لوسین فرض می‌شد که دارای نقش اساسی در بیوجنز هستند. ایزوپرن به خودی خود اگرچه یک محصول شناخته شده از پیرولیز مونوترپن‌ها است، نمی‌توانست به صورت جدی مطرح گردد. زیرا هیچ مسیر بیوشیمیایی با استفاده از این ترکیب در دست نبود.

مطالعات دقیق آنزیمی با استفاده از عصاره سلولی حاصل از سلول‌های مخمر و کبد در حدود سال ۱۹۵۰ میلادی توسط Conforth, Bloch, Lynen و سایر همکاران برای شناسایی متابولیسم MVA انجام گرفت. استیل کوآنزیم A، ($CH_3CO-S-COA$) تحت تراکم کلایزن^۱ قرار گرفته و در نتیجه ۳- هیدروکسی ۳- متیل گلوئاریل کوآنزیم (HMG-COA) بدست می‌آید، که در نهایت به MVA احیا می‌گردد. مراحل پایانی به وسیله HMG - کوآنزیم A ردوکتاز بسیار مهم است. این واکنش‌ها اساساً برگشت‌پذیر بوده و در این توالی یک کنترل‌کننده سرعت حضور دارد. همچنین واحدهای C_2 متصل شده به MVA داریم که هیچ نقش سوخت و ساز در مراحل سنتز ترپنوئیدها به عهده ندارند. (MVA نمی‌تواند طی مراحل برگشت‌پذیر تخریب گردد. اگرچه در برخی از ارگانیسم‌ها طی یک تغییر مسیر مستقل شکسته می‌شود) پس فعالیت HMG-COA ردوکتاز که در محل سنتز به صورت فعال و غیرفعال حضور دارد، تحت کنترل فضایی اجزا بوده و در مکان‌های درون مولکول بر روی راندمان سنتز ترپنوئیدها اثر می‌گذارد.

¹ - Claisen Condensation



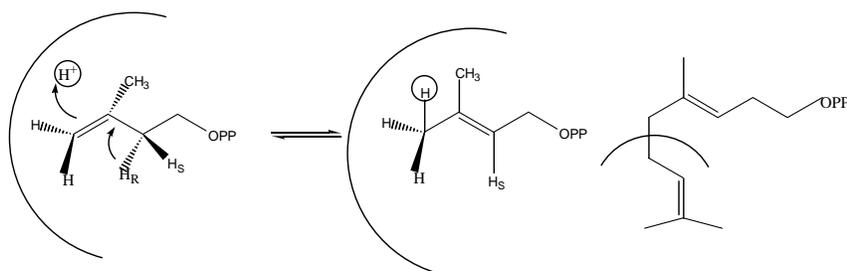
(OP=Phosphate,OPP=Pyrophosphate,CoA-SH=Coenzyme A)

شکل - ۱۰

MVA در دو مرحله فسفریله شده از شکل قابل جداسازی مونوپیروفسفات (MVAP, MVAPP) به شکل تری فسفریله تبدیل می‌گردد که حالت حدواسط پایداری نبوده و به سرعت دکربوکسیله می‌شود و ایزوپنتیل پیروفسفات تولید می‌کند که به ۳ و ۳-دی متیل آلایل پیروفسفات (DMAPP) ایزومریزه می‌شود. سپس IPP و DMAPP به صورت هم ارز یک واحد ایزوپرن را نشان می‌دهند. پس استر حاصل به صورت ویژه‌ای (ترجیحاً حدود ۱:۱۳ در حالت تعادل) همی ترپنوئید ایجاد می‌کند.

جانشین کردن هر کدام از ۶ محل پیش کایرال هیدروژن‌های متیلن در

MVA با ^2H یا ^3H از لحاظ سنتز امکان پذیر است و سرنوشت شش MVA نشان دار که در ترپنوئیدها تعقیب می شود به وسیله تغذیه همزمان با ^{14}C -MVA و اندازه گیری نسبت های ایزوتوپی ($^2\text{H} : ^{14}\text{C}$) در محصولات امکان پذیر است. جای تعجب نیست که تمام مراحل آنزیمی که در آن این هیدروژن های پیش کایرال بکار رفته اند، فضا ویژه می باشند. پس آنزیم ایزومر از باعث اتصال بین IPP و DMAPP از طریق هیدرژن Pro-R در C-2 از IPP است. استرئوشیمی آن بدین شکل است:



شکل - ۱۱

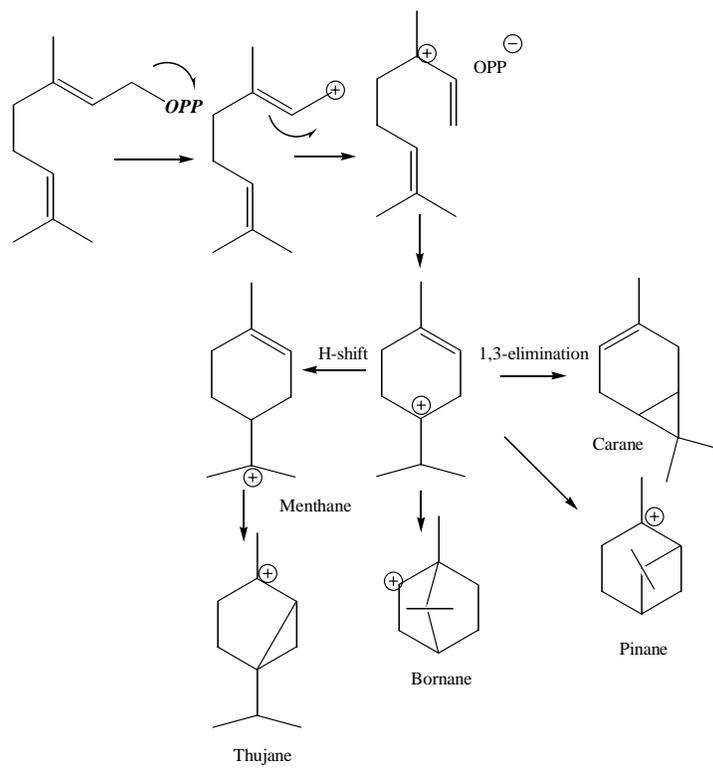
دقت کنید که گروه CH_3 در DMAPP نسبت به گروه استری به صورت ترانس است. این امر از تغذیه [$^{14}\text{C} - 2$] در MVA به گونه *Rosa spp.* صورت گرفته و در صورت جفت شدن DMAPP و IPP ژرانیول نشان دار تولید می گردد. ایزوپرن منتشر شده از برگ برخی از گونه های گیاهی مثل اتیلن، ایزوپنتن اول، ۳-۳ و دی متیل آلایل الکل (حاصل از تسهیم IPP و DMAPP) می تواند نقش مهمی را به عنوان هورمون گیاهی داشته باشد. این مواد در برخی از اسانس ها به صورت آزاد یا به شکل استری دیده می شوند و علیرغم گسترش آن در گیاه به علت فراریت در طی کار با گیاه از آن حذف می گردد. استات حاصل از این الکل C_5 به صورت یک عامل هشداردهنده زنبورها می باشد و فراریت آن یک مزیت محسوب می گردد.

۴-۳- منوترپنوئیدها (ترکیبات C_{۱۰})

از طریق واکنش برخی از قسمت‌های اسانس گیاهی با نیتروزیل کلراید مشتقات کریستالی شکل به دست آمده که باعث گسترش مطالعات پس از سال ۱۸۸۰ میلادی (توسط Wallach-Semmler-Tilden) شد. اما تا قبل از اختراع دستگاه گاز کروماتوگرافی (GC) در سال ۱۹۵۳ گونه‌های خالص از هیدروکربن‌های این خانواده به ندرت به دست آمده بود. الکل‌ها و کتون‌ها به سرعت قبل از کریستاله شدن جدا می‌شدند. این مونوترپنوئیدها به صورت طبیعی به شکل هر دو نوع انانتیومری حضور دارند، ولی از لحاظ بو و مزه در اغلب موارد با هم متفاوت می‌باشند. مثلاً (+) کارون و (-) کارون در گیاه نعناع معمولی و زیره سیاه حضور دارند.

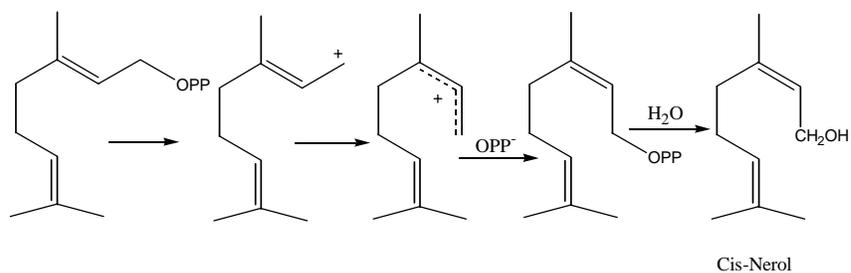
مطالعات آنزیمی بر روی سرعت واکنش مواد نشان می‌دهد که IPP ماده آغازین این گروه از مواد است که در اثر افزایش الکتروفیلی قطعات C_۵ از DMAPP به IPP و سپس حذف متوالی هیدروژن Pro-۲R ترکیبات متنوع مونوترپنوئیدی حاصل می‌شود. در محیط آزمایشگاه ۳۰ نوع ساختار فرض شده است ولیکن تنها ۶ نوع آن رایج می‌باشد. تشکیل این مواد به صورت متوالی از واکنش‌های افزایش - حذف و نواریابی بر روی کربوکاتیون‌های فرضی مرتب شده است. شکل ۱۲ در سال ۱۹۵۹ توسط روزیکا ارایه شد.

کربوکاتیون آزاد بسیار فعال بوده تا بتواند ماده حد واسط در طی این سری از واکنش‌ها باشد. بهتر است که هم ارز متصل شده به آنزیم یا جفت یونی را گونه‌های واقعی در نظر گرفت.



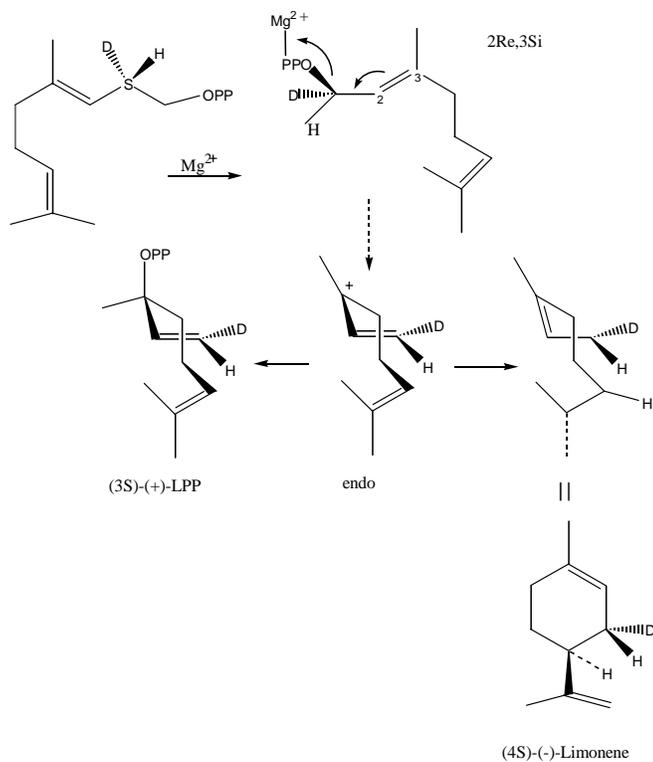
شکل - ۱۲

بیوسنتز برخی از مونوترپنوئیدهای مهم را در زیر مطرح می‌کنیم:
 در بیوسنتز برای نرول، ژرانیل پیروفسفات به علت داشتن کنفیگوراسیون
 ترانس با کمک آنزیم‌ها به حالت سیس تبدیل شده و سپس با از دست دادن
 H_2O سیس نزول بدست می‌آید.



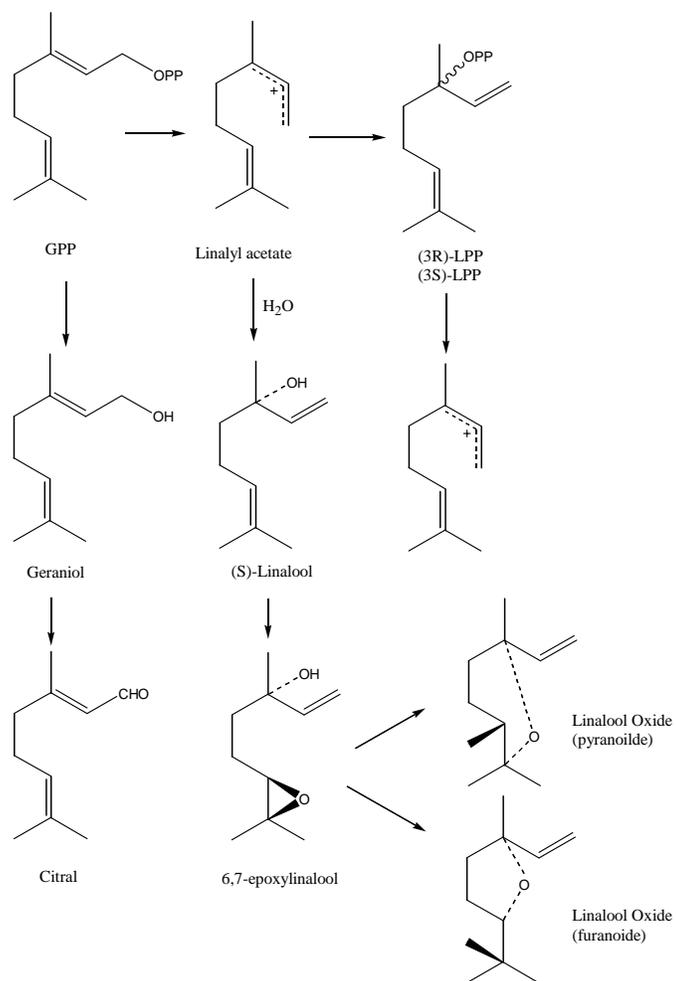
شکل - ۱۳

حضور آنزیم‌های بیوشیمیایی باعث انجام واکنش‌های ایزومریزاسیون -
حلقوی شدن در طی تبدیل GPP به لیمونن است.



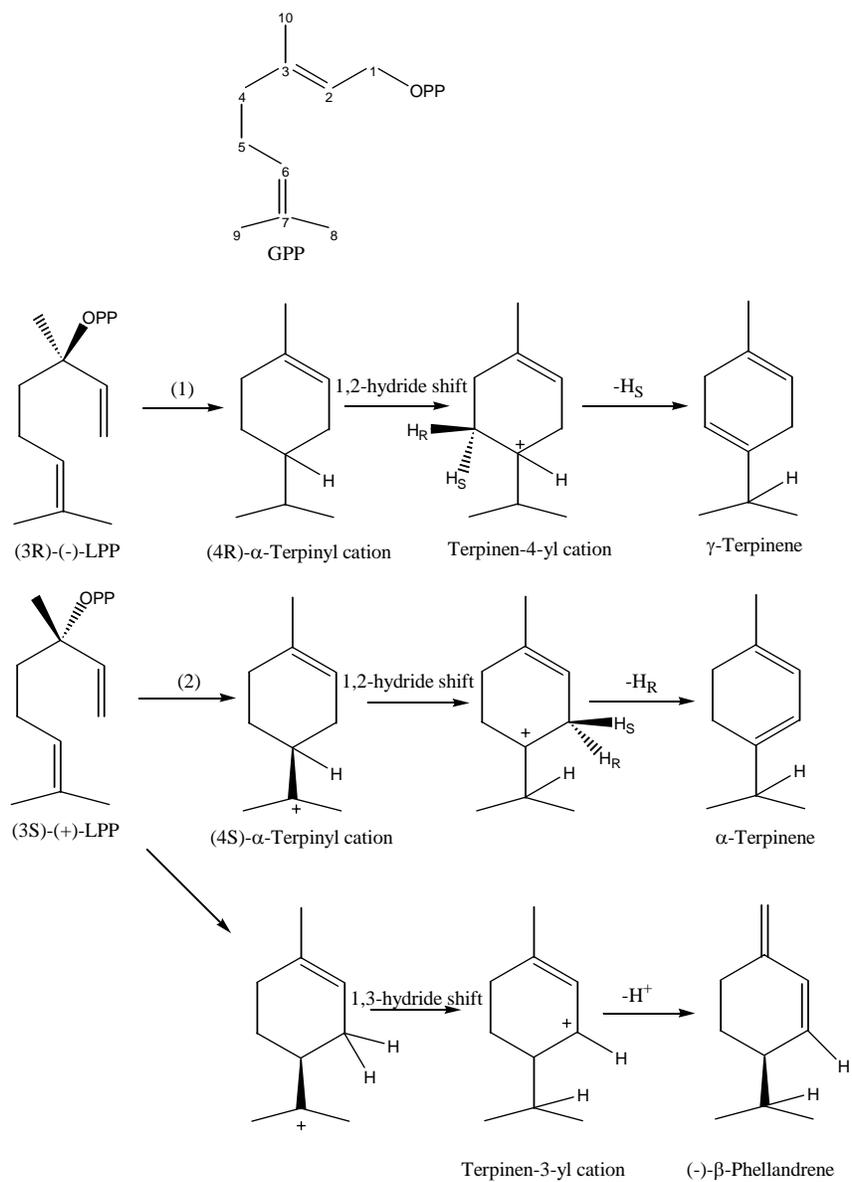
شکل - ۱۴

با بررسی‌های ایزوتوپی نشان داده شده که حذف گروه دی‌فسفات به صورت
 (۳Si و ۲Re) از GPP و ایزومریزاسیون آن به شکل کاتیون لینالیل حلقوی با
 آرایش فضایی endo را می‌دهد.^۱



شکل - ۱۵

^۱ - H. Y. Pyun, R. M. Coates, J. Org. Chem, 1993, 58, 3998.



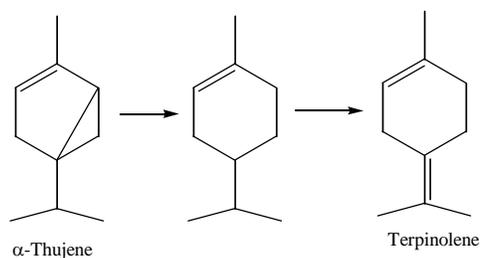
شکل - ۱۶

تبدیل ژرانیل پیروفسفات (GPP) به منوترپن‌های حلقوی ساده از طریق ایزومریزاسیون ابتدایی به (-) 3R و (+) 3S لینالیل دی‌فسفات شروع می‌شود. و

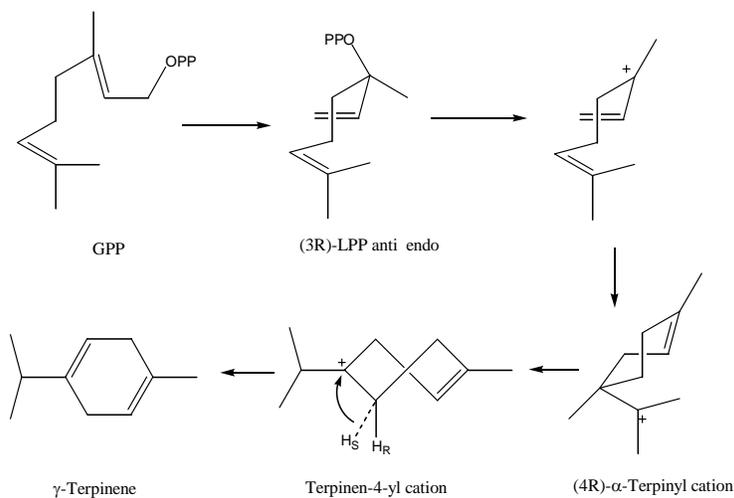
سپس یک سری واکنش‌های ایزومریزاسیون و حلقوی شدن متوالی به وسیله آنزیم این واکنش‌ها را کاتالیز می‌کند.^۱

سرعت واکنش (۱) از واکنش (۲) بیشتر است (شکل ۱۶) اگرچه هر دو واکنش به تهیه دو انانتیومر می‌انجامد.^۲

ترپینولن یکی دیگر از مونوترپن‌های حلقوی است که از طریق واکنش‌های بیوشیمیایی از آلفا - توجان به دست می‌آید.



شکل - ۱۷

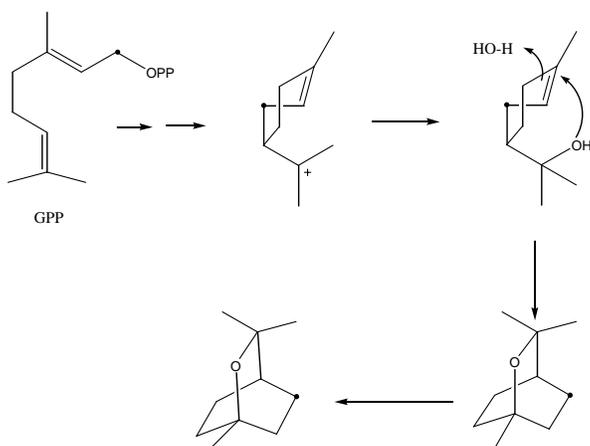
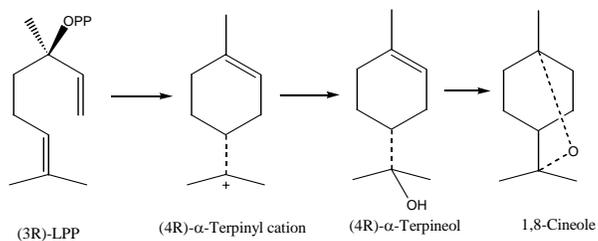


شکل - ۱۸

^۱ - E. Pichersky, E. Lewinsohn, Arch Biochem. Biophys., 1995, 316, 803.

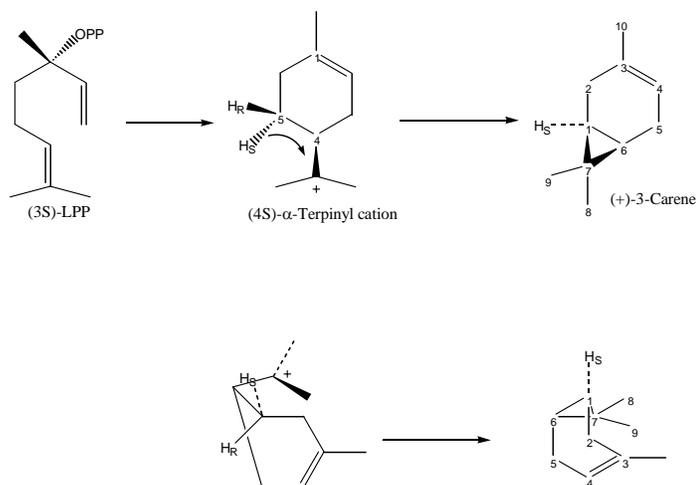
^۲ - R. E. Lafever and R. Croteau, Arch. Biochem. Biophys., 1993., 301, 361

روابط استریوشیمی تهیه γ - ترپینن نشان می دهد که مرحله ایزومریزاسیون تک رخی و به صورت حدّ واسط شیمیایی با کنفورماسیون anti-endo می باشد.



شکل - ۱۹

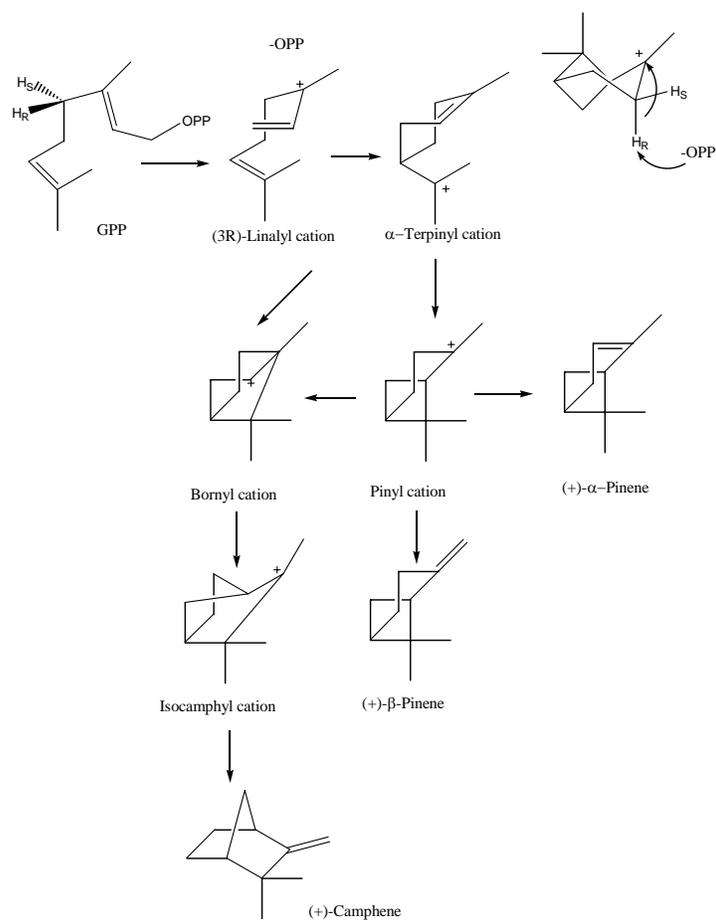
۳R-LPP برای واکنش (شکل ۱۹) از لحاظ استریوشیمی مناسب‌تر از S-
 ۳LPP می‌باشد. همچنین واکنش‌های ایزومریزاسیون - حلقه‌زایی در این ماده
 سریع‌تر از GPP است. مطالعات ایزوتوپی نشان می‌دهد که اتم اکسیژن از مولکول
 آب حاصل شده است. به نحوی که کاتیون α -ترپنیل توسط آب احاطه شده و
 α -ترپینئول را تولید می‌کند که به دنبال آن عامل الکلی به پیوند دوگانه حمله
 می‌کند. پس α -ترپینئول به وسیله سیستم آنزیمی ایجاد می‌گردد نه از طریق
 استرهای فسفات. این امر نشان می‌دهد که یک تغییر کنفورماسیونی در طی
 واکنش وجود دارد.



شکل - ۲۰

با حذف پروتون ۵-Pro-R از C-۵، حلقه سیکلو پروپان تشکیل می‌گردد
 (شکل ۲۰).
 در ۳S-LPP بسته شدن حلقه و حذف هیدروژن به گونه‌ای است که وارونگی
 کنفیگوراسیون را در C-۵ به دنبال دارد. این بسته شدن حلقه سیکلوپروپیل از

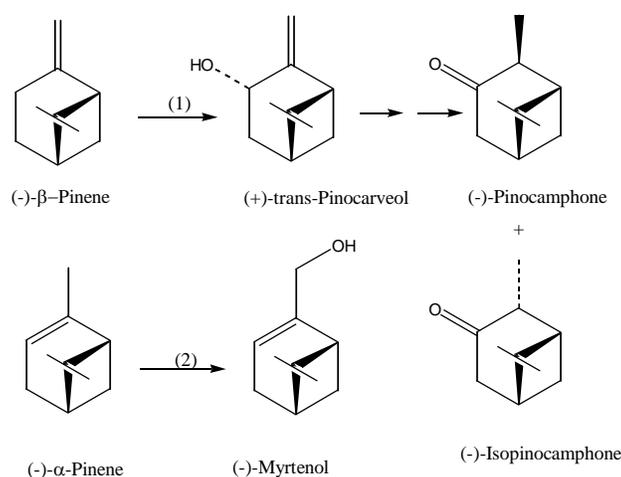
طریق ۳- elimination و ۱- anti صورت گرفت که نیاز به داشتن کنفورماسیون صندلی شکل با مرکز کاتیونی نوع سوم در موقعیت α است. گروه ترک کننده از روی صفحه با تشکیل حلقه سه تایی جدا می‌گردد. بنابراین یک چرخش 90° حول پیوند ۶-۷ (کارن) برای انجام حذف آنتی و وارونگی کنفیگوراسیون ضروری است.^۱



شکل - ۲۱

^۱ - T. J. Savage and R. Croteau, Arch. Biochem. Biophys., 1993, 301, 361

آخرین مرحله از تشکیل α -پینن از دست رفتن پروتون از کاتیون پینیل است. حذف هیدروژن محوری را در این حالت داریم که باعث می‌گردد تا حداکثر همپوشانی اربیتال sp^3 محوری را با اربیتال p خالی از مرکز کاتیونی داشته باشیم.^۱ در حالی که همتای یونی دی‌فسفات در صفحه مخالف پل ژم - دی‌متیل قرار گرفته است و این آنیون به عنوان یک باز جداکننده پروتون رفتار می‌کند.



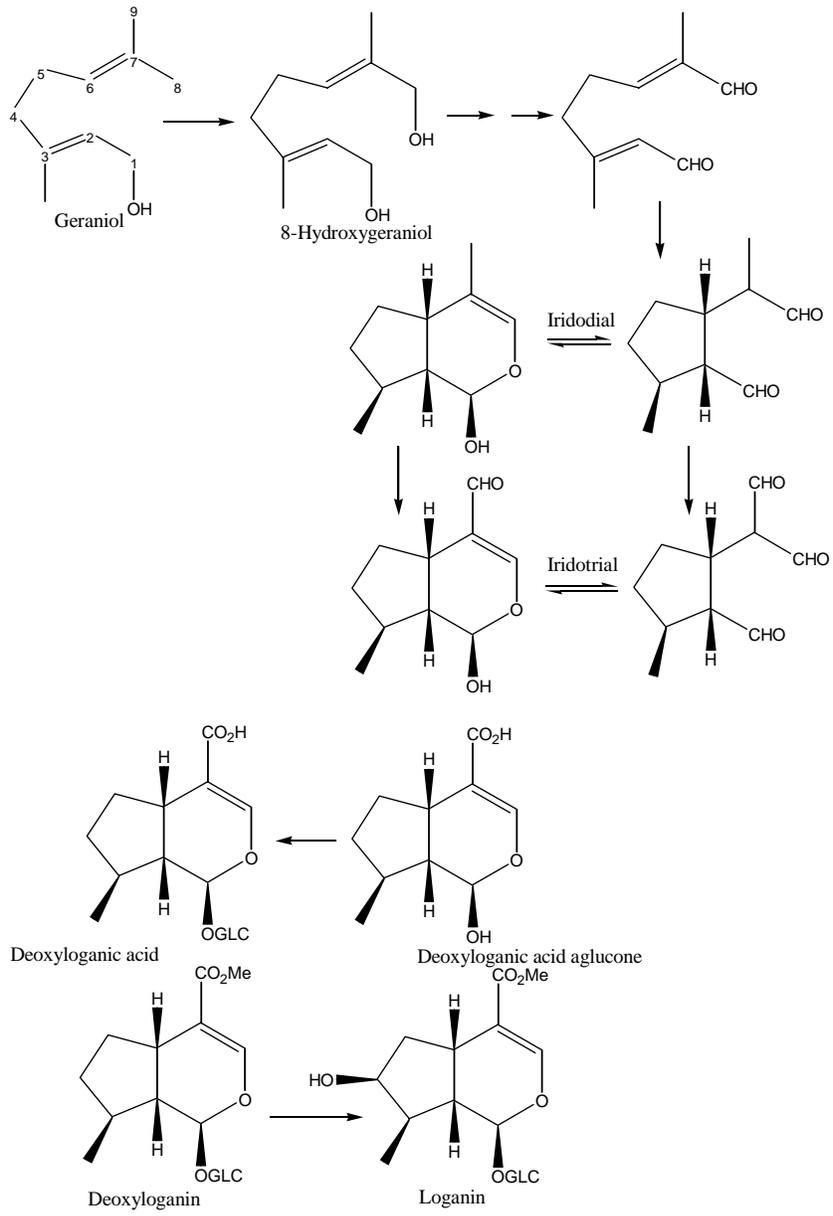
شکل - ۲۲

سرعت واکنش اول بیشتر از واکنش دوم است.

ایریدوئیدها از طریق واکنش هیدروکسیل‌دار شدن در متیل شماره ۸ از ژرانیول به دست می‌آید. سیستم آنزیمی باعث اکسید شدن ترکیب ۸- هیدروکسی ژرانیول در محل دو گروه هیدروکسیل شده و ترکیب دی‌آلدهید حاصل می‌شود.^۲

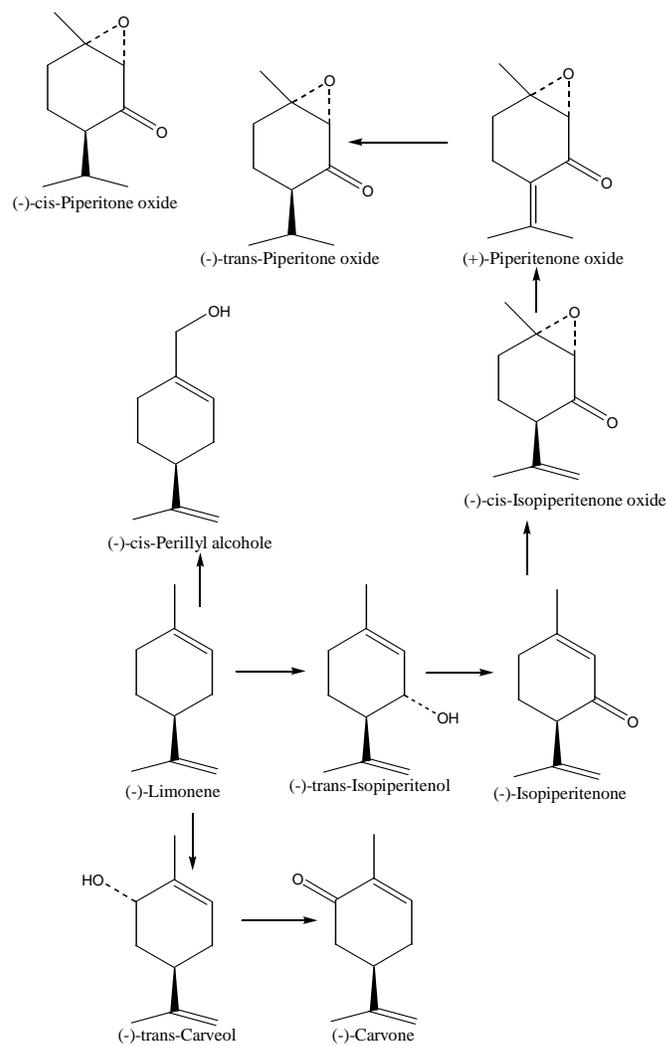
^۱ - H. J. Pyun, K. C. Wagschal, Arch. Biochem. Biophys, 1994, 320, 257.

^۲ - D. L. Hallahan, S. M. C. Lau, Biochem. Biophys. Acta, 1994, 1201, 94.



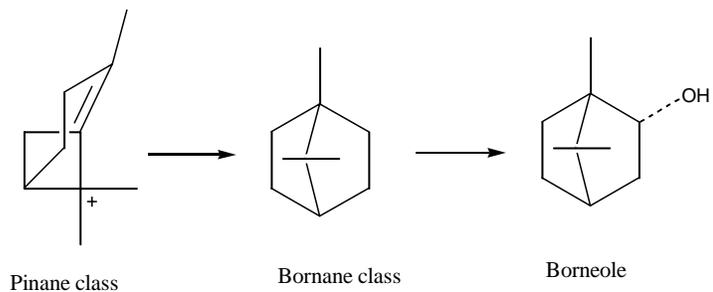
شکل - ۲۳

مسیر بیوشیمیایی تبدیل لیمونن به کارون به صورت زیر است:

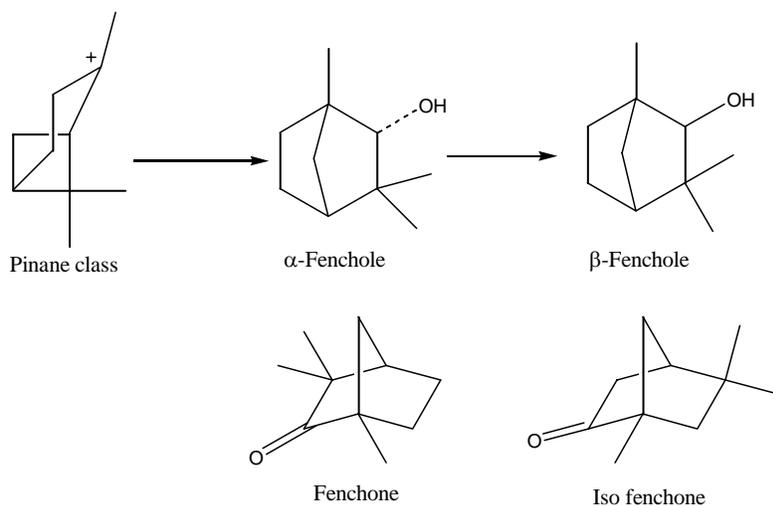


شکل - ۲۴

بورنئول یکی دیگر از مونوترپن‌های حلقوی اکسیژن دار است:

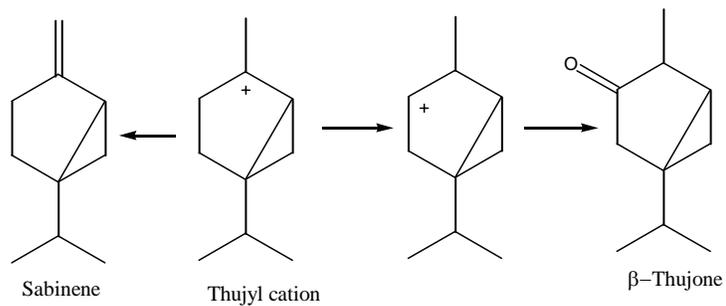


طی مسیر زیر تبدیل گروه پینان به مونوترپن‌های حلقوی اکسیژن دار مثل β -فنچول و ایزوفنچون را در نظر گرفت:



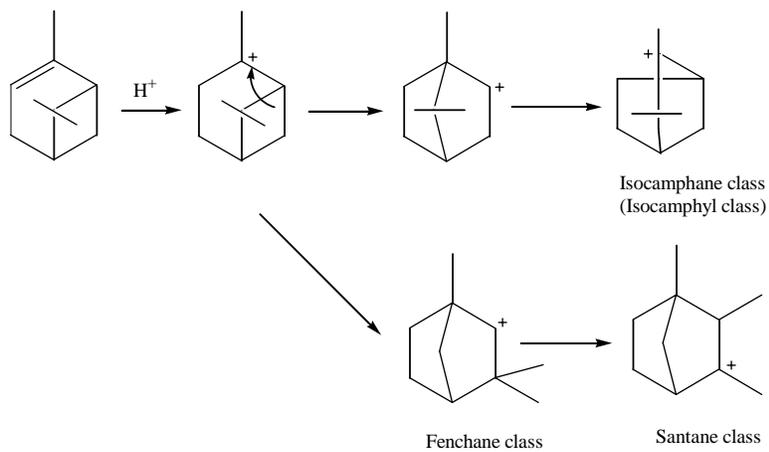
شکل - ۲۶

سابینن یکی از مونوترپن‌های رایج در ترکیبات روغن اسانسی گیاهان است.



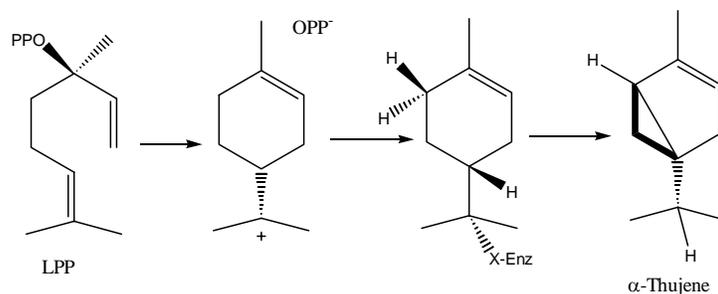
شکل - ۲۷

برخی از مثال‌های حاصل از اسکلت پینان عبارتند از فنچول‌ها، فنجان‌ها و سانتان‌ها که در اسانس رازیانه و صندل سفید وجود دارد.



شکل - ۲۸

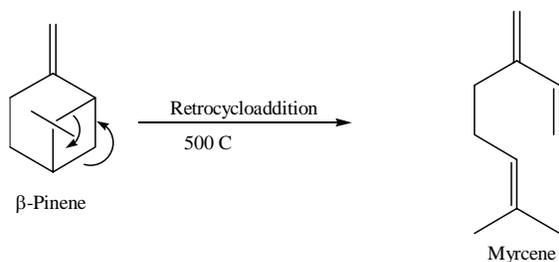
برای تهیه α -توجن می توان مکانیسم زیر را در نظر گرفت:



شکل - ۲۹

برای تهیه میرسن می توان از واکنش حلقه‌زایی معکوس^۱ یا حلقه‌گشایی نام

برد:

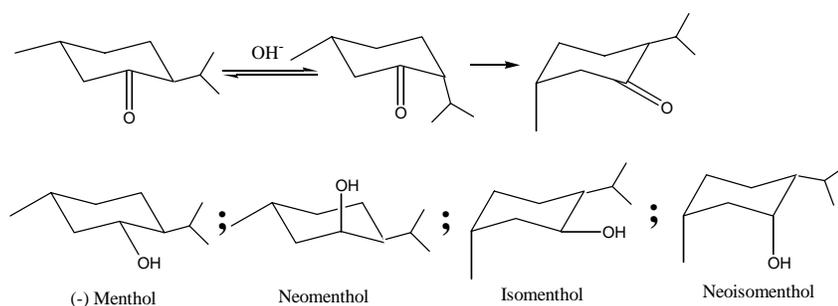


شکل - ۳۰

جزئیات استریوشیمی انواع مونوترپنوئیدها را بررسی کردیم. منتون دارای دو مرکز کایرال بوده و چهار استرئوایزومر دارد (دو جفت انانیتومری) اگر یک گروه از

^۱ - Retrograde Cycloaddition

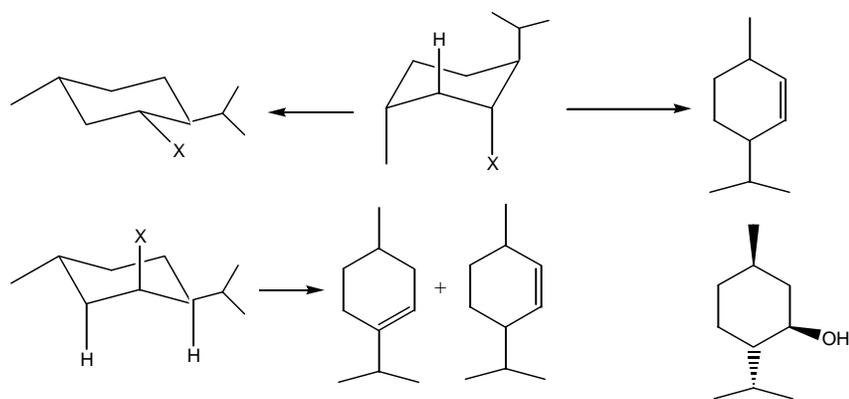
انانتیومرها را در نظر بگیریم منتون دارای گروه متیل و ایزوپروپیل استوایی پایدارتر است. در طی واکنش احیا جفت انانتیومری منتول تشکیل می‌شود، در نتیجه کنفیگوراسیون نسبی منتول، نئومنتول، ایزومنتول و نئوایزومنتول بر اساس تبدیل‌های شیمیایی تعیین می‌گردد.



شکل - ۳۱

مشتقات متیل‌دار نسبت به حذف E₂ (گروه ترک‌کننده عمود و حالت آنتی دارد) مقاومت کرده و در نتیجه تنها منت - ۲-ان^۱ به دست می‌آید. در حالیکه ترکیبات نئومنتیل در طی واکنش دو ترکیب ایزومری ۲-ان و ۳-ان را تولید می‌کند.

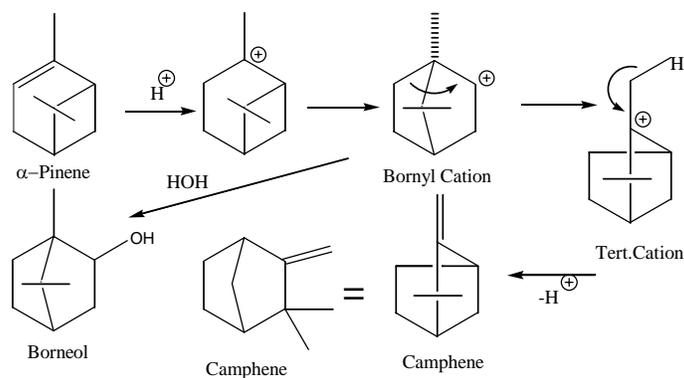
^۱ - Menth



(-) Menthol

شکل - ۳۲

با کشف نوآرایی واگنر - مروین در آزمایشگاه از ۴۰ سال پیش کاربرد آن در تئوری بیوجنز آغاز شد و توانستند واکنش کاتالیز اسیدی α -پینن به بورنئول، کامفن، α -ترپنیئول و فنچیل الکل^۱ را بنویسند. واکنش واگنر - مروین که همراه با جابجایی گروه‌های متیل باشد نوآرایی نامیتکین^۲ نام داشته و می‌تواند علت تبدیل α (+) - پینن به (\pm) کامفن را بیان دارد.



شکل - ۳۳

^۱ - α - Fenchyl Alcohol

^۲ - Nametkim Shift

۴-۴- سزکوئی ترپنوئیدها (ترکیبات C_{۱۰})

افزایش IPP به GPP، ۲E و ۶E- فارنزیل پیروفسفات را ایجاد می‌کند که ماده اولیه سزکوئی ترپنوئیدهاست. تا سال ۱۹۲۰ میلادی تعداد کمی از این ترکیبات مشخص شده بود. اما کاربرد روش دهیدروژناسیون وست برگ^۱ باعث افزایش اطلاعات گردید و ۲۰۰ عدد از این ترکیبات شناسایی شد. سزکوئی ترپنوئیدها دارای گستردگی حضور در مواد گیاهی بوده ولی فقط ۵٪ وزنی از اسانس گیاهان را تشکیل می‌دهند مانند اسانس زنجبیل^۲، میخک، سنبل هندی و رازک.

مطالعات نشان داده است که برخلاف مونوترپنوئیدها این مواد در درون سلول سنتز می‌شوند. تنوع فراوان این گروه از ترکیبات باعث طبقه‌بندی آنها از طرف روزیکا شد. و به مانند مونوترپنوئیدها تشکیل شدن آنها را می‌توان به خوبی به صورت واکنش فرض کربوکاتیون‌ها به عنوان مدل برای فرآیندهای آنزیمی به تصویر کشید. افزایش به پیوندهای دوگانه در دسترس باعث تولید حد واسطه‌های حلقوی است و به دنبال آن به وسیله جابجایی هیدروژن مراکز کاتیونی جدیدی ایجاد می‌گردد. حلقوی شدن مجدد^۳، حذف^۴ و هیدرولیز^۵ در این ترکیبات مشاهده شده است. تمام این واکنش‌ها به وسیله عوامل فضایی^۶ کنترل شده که در مکانیسم‌های شیمی آلی قابل توضیح است. مطالعات ایزوتوپی و آنزیمی نشان می‌دهد که چگونه نرولیدیل پیروفسفات به صورت گونه پیوندیافته به آنزیم بوده و تحت واکنش آنزیم ایزومریاز - سیکلاز قرار می‌گیرد. اما در ترکیبات بر روی یون‌های مشتق شده از یون شکل ۳۴ بحث می‌شود. در اینجا برعکس درگیر شدن کربوکاتیون با آب و تولید الکل، واکنش حذف باعث تولید آلکن‌هاست.

^۱ - Vesterberg Dehydrogenation Method

^۲ - Ginger

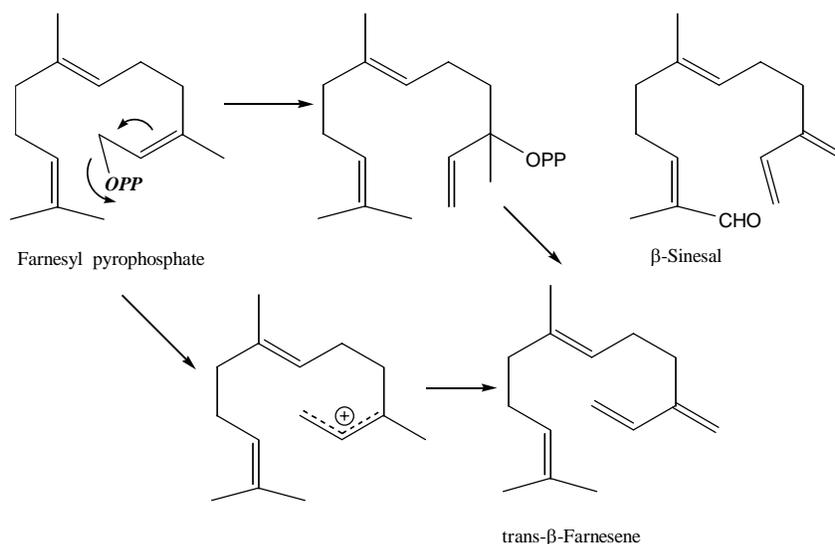
^۳ - Recyclization

^۴ - Elimination

^۵ - Hydrolysis

^۶ - Stereoelectronic

بالتبع متلاشی شدن پیروفسفات استرها به دنبال هیدرولیز خواهد بود.



شکل - ۲۴

از ترکیبات سزکوئی ترپنوئیدی می توان به فارنزول در گیاهان اشاره داشت. از دیگر ترکیبات این گروه ترانس β -فارنزن^۱ است که یک ترکیب دافع شته در گیاه رازک و سیبزمینی شیرین^۲ می باشد. β -سینه سال^۳ ترکیب حاضر در پرتقال است.

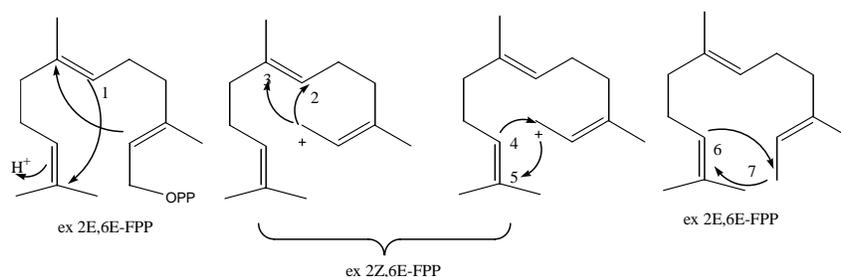
گروه سزکوئی ترپنوئیدهای حلقوی به هفت گروه تقسیم می گردد که قبل از عنوان کردن آنها یادآوری نکات زیر ضروری است.

- قطعه پیروفسفات اکسیژن دار در ۲E و ۶E - FPP باقی مانده ولی در سایر کربوکاتیون ها به روش زیر حلقوی می گردد:

^۱ - Trans- β -Farnesene

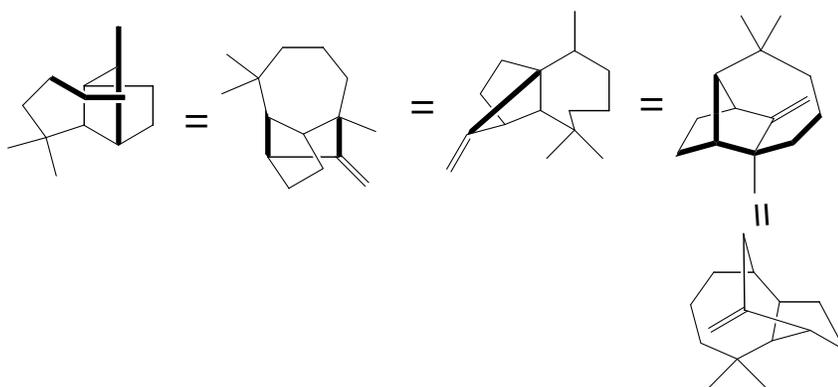
^۲ - Sweet Potatoes

^۳ - β -Sinesal



شکل - ۳۵

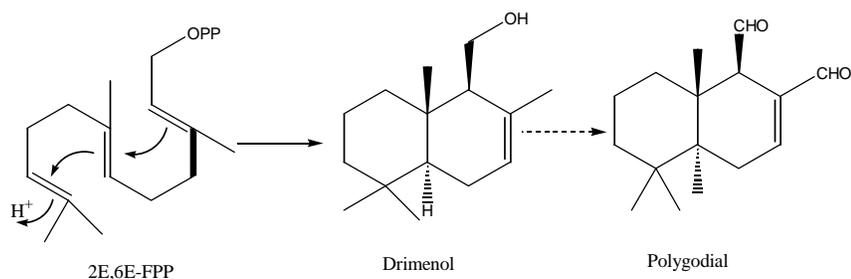
اگرچه سزکوئی ترپنوئیدها در شکل‌های انانیتومری وجود دارند و در گیاهان با جنس و گونه‌های متفاوت دیده می‌شوند، کنفیگوراسیون‌های نسبی بهتر از کنفیگوراسیون مطلق خواهد بود. برخی از مولکول‌ها را می‌بایست با یک کنفیگوراسیون خاص نشان داد. مثلاً (+) لانگی فولن^۱ را با اشکال زیر می‌توان در نظر گرفت.



شکل - ۳۶

^۱ - (+) - Longifolene

اولین گروه از سزکوئی ترین‌های حلقوی شامل گروه کوچک از ترکیبات است که هیچ کربوکاتیونی خاص برای آن مورد نیاز نیست. به عنوان مثال کنفورماسیون زیر از ۲E و ۶E-FPP را در نظر گرفته و در نتیجه حلقوی شدن آن ترکیب دری منول^۱ و پلی‌گودیال^۲ به صورت دافع شته به دست می‌آید.



شکل - ۳۷.

حلقوی شدن نسبی به دنبال عامل دار شدن در این گروه از ترکیبات ایجاد آبسسیک اسید^۳ است.



شکل - ۳۸

-
- ^۱ - Drimenol
 - ^۲ - Polygodial
 - ^۳ - Abscisic Acid (ABA)

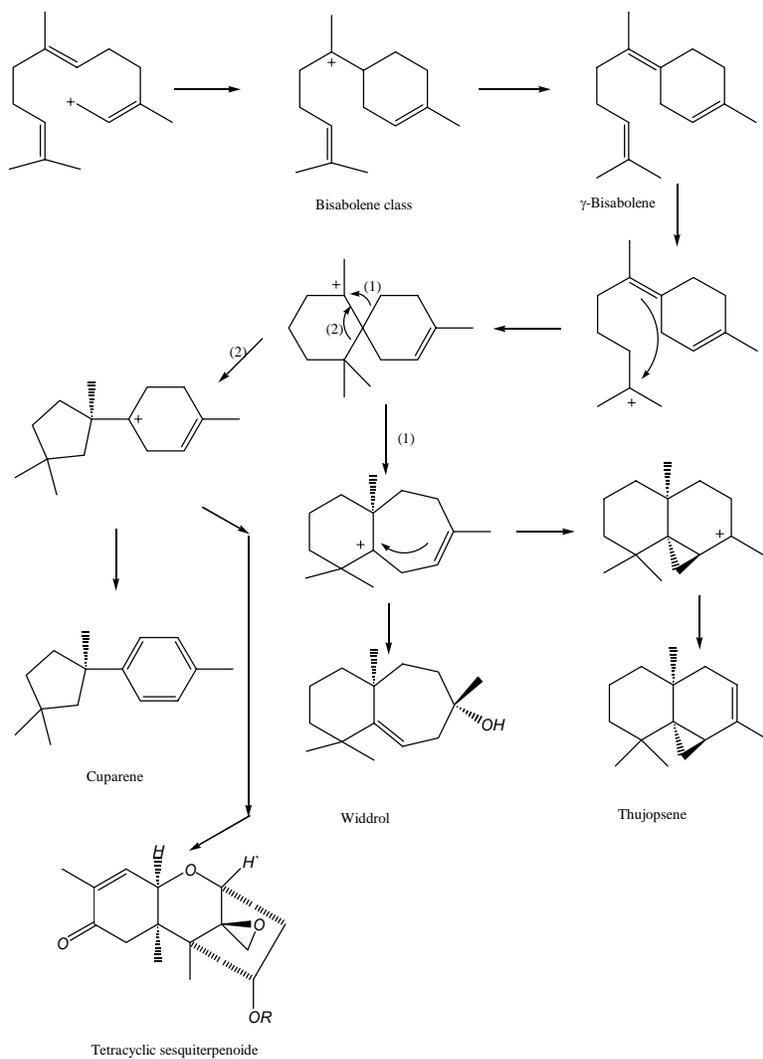
سطح آزاد ABA به هنگام پژمردگی برگ درختان به مقدار زیادی افزایش یافته و گوارش کاهش می‌یابد. برخی مطالعات نشان می‌دهد که ABA یک سزکوئی ترپنوئید است ولی دیگران معتقدند که یک کاروتنوئید تخریب شده می‌باشد.

از سزکوئی ترپنوئیدهای دیگر می‌توان α و β آیونون^۱ را (بوی یاسمن) نام برد.

گروه دوم ترکیبات از طریق حلقوی شدن γ و ϵ - FPP (ایزومرآلیلی) به دست می‌آید. مثلاً در ساختار یون بیزابولن یا مشتقات γ - بیزابولن^۲ از طریق نوآرایی متوالی به ترکیبات دو حلقه‌ای مثل Cuparene و Widdrol و Thujopsene به صورت سه حلقه‌ای حاضر در گونه‌های گیاهی تبدیل می‌شوند. عامل‌دار شدن بعدی باعث تولید mycotoxin trichothecin است.

¹ - α - and β - Ionones

² - γ - Bisabolene

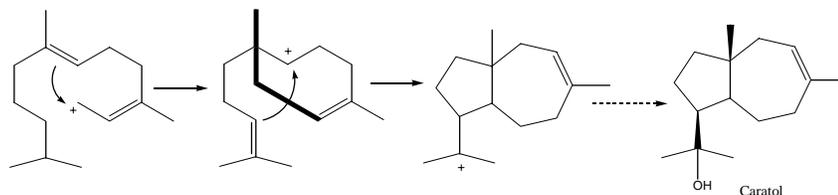


شکل - ۳۹

مطالعات ایزوتوپی تولید α -cedren و Cedrol (از درخت سدر)^۱ را می‌توان به صورت کنفورماسیون سه حلقه‌ای (شکل ۴۰) نشان داد.

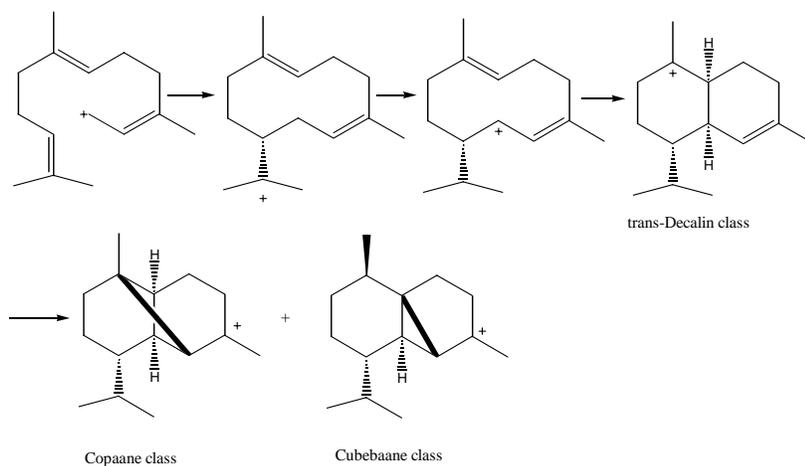
^۱ - Cedar Wood Oil

گروه سوم از سزکوئی ترپنوئیدها شامل تعداد اندکی است که از طریق حلقوی شدن به دست می‌آیند به عنوان مثال نحوه سنتز Caratol را (در شکل شماره ۴۲) مشاهده می‌نمایید:



شکل - ۴۲

گروه چهارم از سزکوئی ترپنوئیدها حاصل افزایش بر روی پیوند دوگانه یون FPP است. به دنبال جابجایی هیدروژن ۱ و ۳، ترکیباتی با استریوشیمی مختلف بر اساس سیس یا ترانس دکالین^۱ مانند ساختار کوپان و کوبین^۲ به دست می‌آید.

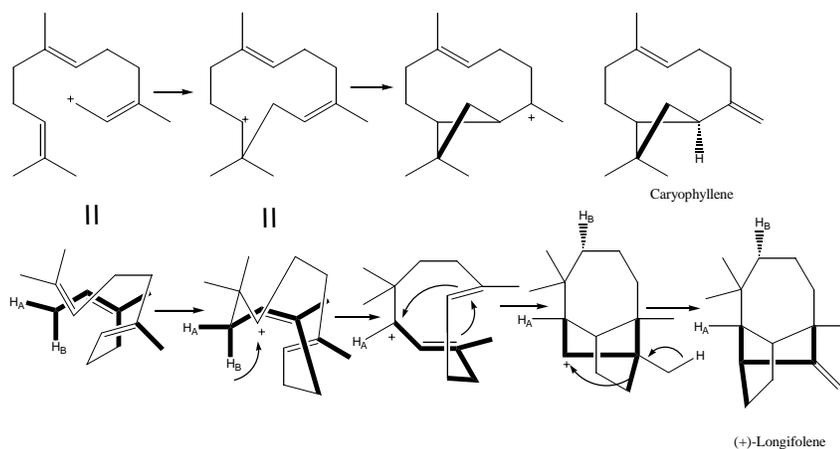


شکل - ۴۳

^۱ - Cis or Trans-Decalins
^۲ - Copaane and Cubeane Skeletons

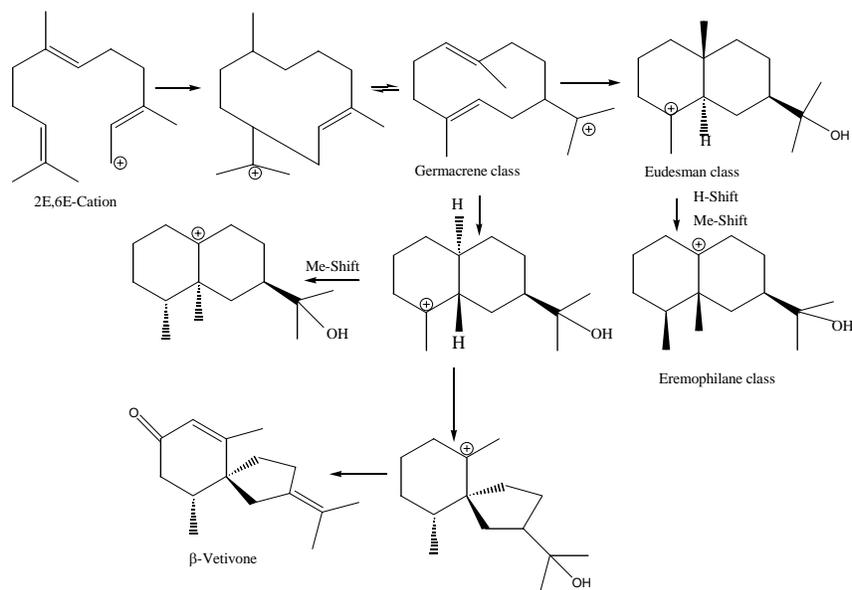
گروه پنجم از این ترکیبات به روش مشابه با حلقوی شدن و با استفاده از عامل آلکنی به دست می‌آیند.

برای داشتن کاربوفیلین^۱ (اسانس گل میخک) یک مکانیسم حلقوی شدن ثانویه خواهیم داشت. Epi-Caryophyllene یک اتصال حلقه‌ای سیس دارد. در مکانیسم تولید (+) لانگی فولن^۲ یک مهاجرت بین حلقه‌ای هیدروژن با استفاده از مطالعات ایزوتوپی دیده می‌شود.



شکل - ۴۴

^۱ - Caryophyllene
^۲ - (+) - Longifolene



شکل - ۴۵

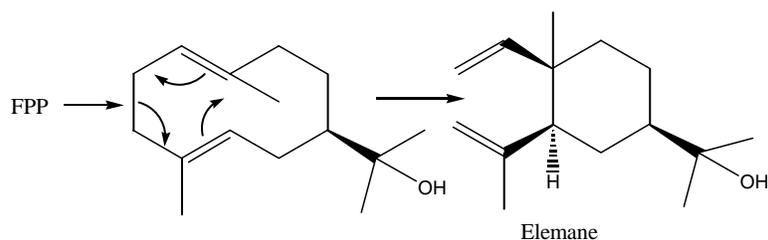
در (شکل ۴۵) دو مسیر بیوجنزی برای دو سزکوئی ترپنوئید حاصل از یون ۲E و ۶E - FPP دیده می‌شود.

گروه ششم در اثر حلقوی شدن کربوکاتیون اسکلت جرمکرن^۱ به دست می‌آید که سپس ساختار اودسمن^۲ را تولید می‌کند و در نهایت با نوآرایی ساختاری اسکلت ارموفیلان^۳ را خواهیم داشت.

این ساختارها به عنوان اولین سزکوئی ترپنوئیدها در سال ۱۹۳۹ میلادی عنوان شد و دلیلی بر رد قانون ایزوپرن بود و روال بیوجنزی روزیکا را تأیید می‌کرد. در گریپ‌فورت^۴ مکانیسم‌های بیوجنزی باعث تولید ساختارهای اپی‌مری

-
- ^۱ - Germacrene Skeleton
 - ^۲ - Eudesmane Skeleton
 - ^۳ - Eremophilane Skeleton
 - ^۴ - Grapefruit

بوده که در نهایت به تولید ترکیبات اسپیرو^۱ مانند β -وتی وون^۲ می‌انجامد. این محصولات در اسانس‌ها دیده شده ولی روشن نیست که این مواد محصولات طبیعی بوده یا حاصل تخریب درون سلولی هستند.



شکل - ۴۶

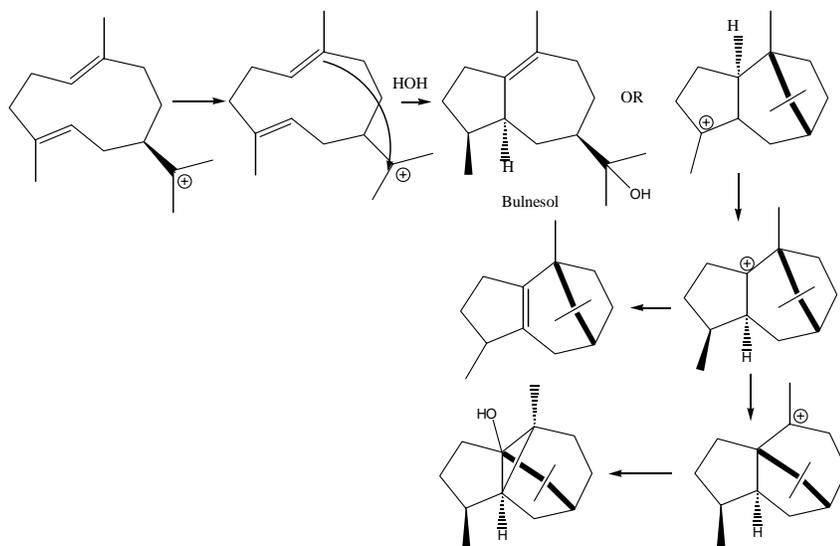
نوآرایی کوپ^۳ باعث تولید المان‌ها است.

یک گروه دیگر از سزکوئی ترپنوئیدها از کنفورماسیون متفاوت یون اولیه حلقوی شده به دست می‌آیند. Bulnesol یک حلقه هفت و سه عضوی دارد. ساختار نادرستی از این ترکیب در دست بود زیرا در اثر پیرولیز استات‌ها، آلکن‌های ایزومری حاصل شده و الکل‌های ایجاد داری ساختار مشابه می‌بودند. پس از مطالعات X-ray ساختار خاص این ترکیب با حضور این نوآرایی غیرمنتظره طی انجام واکنش حذف مشخص گردید.

¹ - Spiro-Compounds

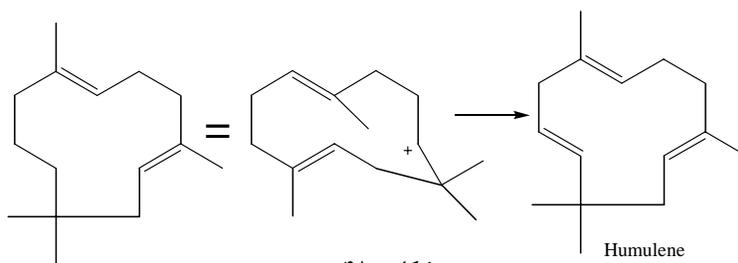
² - β -Vetivone

³ - Cope Rearrangement



شکل - ۴۷

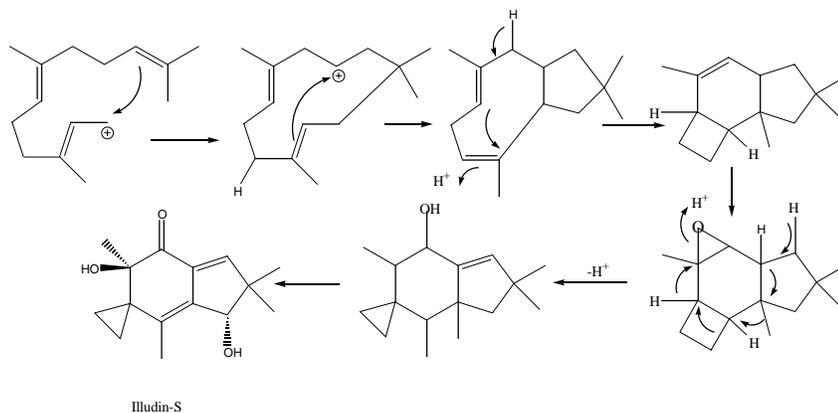
گروه هفتم از سزکوئی ترپنوئیدهای حلقوی حاصل حلقه‌ای شدن ۲E و ۶E - FPP است. مثال رایج آن هیومولان^۱ حاصل از اسانس رازک^۲ می‌باشد. کنفیگوراسیون تمام ترانس ترکیب به وسیله نمک نقره با استفاده از مطالعات X-ray تأیید شده است.



شکل - ۴۸

^۱ - Humulene
^۲ - Oil of Hops

دیگر عضو این گروه illudin S است که در قارچ شبتاب دیده می‌شود. مطالعات ایزوتروپی با شرکت acetate ($^{13}\text{C}_2$) و ۱ حضور سه گروه C_5 را تأیید می‌کند.



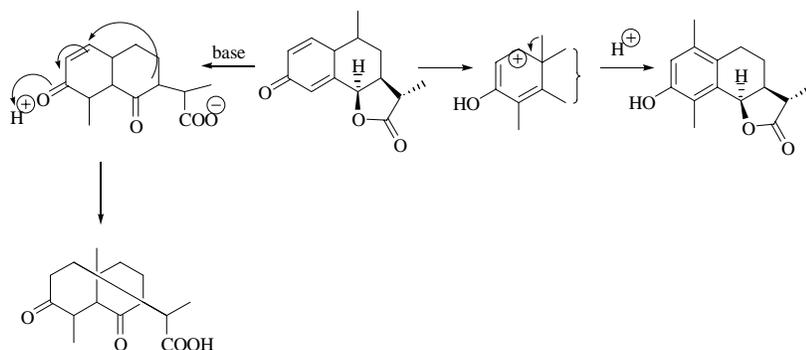
شکل - ۴۹

سزکوئی ترپنوئیدها یک گروه غنی از خواص بیولوژیک هستند. بیش از ۵۰۰ نوع لاکتون جداسازی شده که برخی از آنها دارای خواص ضدسرطان می‌باشند. خواص دارویی این ترکیبات به نحوی است که استفاده مکرر آنها بی‌خطر بوده و در طب سنتی بکار می‌روند. به عنوان مثال α -سانتونین^۱ است که در شرق دور برای درمان کرم روده‌ای مصرف می‌گردد. α -سانتونین در حضور اسید به دی‌انون - فنول^۲ نوآرایی کرده و سپس به وسیله اپی‌مر شدن مرکز بنزیلی شکل پایدار Cis-Fusion به خود می‌گیرد و سپس حلقه γ -لاکتون باز شده و یک افزایش مایکل^۳ انجام می‌شود.

^۱ - α - Santonin

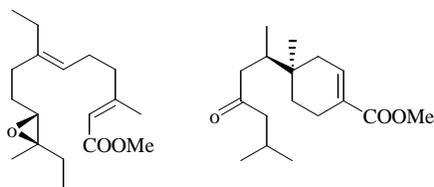
^۲ - Dienone – Phenol Rearrangement

^۳ - Michael Addition



شکل - ۵۰

از سزکوئی ترپنوئیدهای مهم هورمون‌های جوانی^۱ است که دگردیسی حشرات را کنترل می‌کند. اولین گروه از این هورمون‌ها در سال ۱۹۶۷ از ۱۰^۸ گونه پروانه کرم ابریشم تخلیص شده و مشخص شد که یک هومولوگ از سزکوئی ترپنوئیدهاست.



شکل - ۵۱

دو گروه متیل خارجی در JHI از هوموموالونات مشتق شده است پس ساختار آن شامل دو گروه C_۶ در کنار یک واحد C_۵ می‌باشد. پنج هورمون جوانی

^۱ - Juvenile Hormones

با هومولوگ‌های مختلف آن C_{18} تا C_{15} شناسایی شده است و احتمالاً بیشتر در حشرات می‌باشند. JHIII یک ترکیب C_{15} می‌باشد که در اغلب گیاهان دیده می‌شوند. بررسی تجربی یک پدیده طبیعی باعث کشف این JH گیاهی شد. یک گروه از حشرات در آمریکا به سن بلوغ نمی‌رسیدند زیرا لاروهای تشکیل شده از بین می‌رفت. پس از بررسی معلوم شد که مقدار اندکی از کاغذ دیواره قفس در محتویات روده حشرات می‌باشد و این کاغذ حاوی ترکیبی JH به نام Juvabione مشتق شده از صمغ درخت کاج است که در تولید کاغذها به کار می‌روند.

این پدیده در آزمایشگاه‌های اروپا با گونه متفاوتی از درخت کاج در صنعت خمیر کاغذ نیز مشاهده شده است. امروزه حدود ۲۰ نوع از Phyto-JH ها شناخته شده است و برخی از گیاهان (مثل زنبق زرد) ۱۵۰ بار بیشتر از بافت‌های حشرات این ماده را دارند.

انواع اثرات بیولوژیکی دیگر را نیز می‌توان به سزکوئی ترپنوئیدهای خاص نسبت داد.

فصل پنجم

عطر و رایحه

عطر مخلوطی از مواد معطر می‌باشد که به علت داشتن خصلت منحصر به فرد مورد توجه است. این ماده یک مخلوط به دقت موازنه شده بر اساس یک ساختار معین بوده که در آن هر ماده نقش خود را در ایجاد رایحه کلی برعهده دارد.

عطر را در ظروف کریستال زیبا و گران قیمت دیده‌اید که اغلب برای هدیه دادن می‌باشد. عطر قسمتی از زندگی ذاتی شخص است که تا حدودی آسایش روحی را به دنبال داشته و در حقیقت قسمتی از شخصیت فرد به آن وابسته می‌باشد. به طور روز بیندیشید با بوهای مختلفی مواجه می‌شوید: بوی لباس‌های تمیز، بوی عطر خانوادگی، بوی ژل ریش تراشی، بوی لیموترش باقی مانده در ظرف‌های شسته، بوی لباس بچه و... و بدین ترتیب می‌توان گفت انسان از صبح تا شب به نحوی با مواد معطر در ارتباط است.

بویایی، یک حس فوق معمولی است. نیروی بالاتر از دیگر حس‌ها است که به ما منتقل می‌گردد. امروزه علم در پی کشف چگونگی رفتار این حس است و دانشمندان می‌خواهند پیچیدگی‌های آن را کشف کنند.

شیمی مواد معطر بسیار پیچیده و افسون کننده است. چگونه شما

مولکول‌های معطری بسازید که در مقابل آب و حرارت پایدار بماند و حتی پس از شستن احساس شود.

یک ماده مناسب برای عطر می‌بایست دارای پارامترهایی از قبیل قوی بودن^۱، نافذ بودن^۲، پایداری^۳ و حفظ خصلت معطر بودن در طی دوره تبخیر^۴ باشد. یک رایحه با ساختار مناسب، پس از گذشت چند سال چند ساعت از مصرف آن بر روی پوست قابل تشخیص می‌باشد. یا به عبارت دیگر عطرهای فرموله شده معروف دارای درجه معینی از پایداری است و از لحاظ شیمیایی در محصول نهایی پایدار می‌مانند.

روشی که به وسیله آن می‌توان به قسمت اصلی هنر عطر دست یافت آن است که سالیان دراز کار دیکته شده انجام داد تا به یک سطح تجربی مناسب در فرمولاسیون عطرها رسید. دو نفر یک عطر را می‌سازند، امکان ندارد که یکسان کار کنند مثل کار موزیک‌دان و نقاش. عطرسازی نیز درست مثل سایر هنرها است که به طور شاخص در طول سالیان تغییر کرده است و این تغییر را می‌توان در انواع گوناگون عطرها ارایه شده به بازار دید.

تمام هنرها بستگی زیادی به شکل و ساختار دارند، رضایتی که برای ما در طی نگاه کردن به نقاشی Monet یا گوش کردن به سمفونی Mozart حاصل می‌گردد، بخش زیادی از آن بستگی به ساختاری دارد که نقاش یا آهنگ‌ساز ایده خود را در آن آرایش داده است.

عطرها محلول الکلی از روغن‌های معطر یا روغن‌های اسانسی می‌باشند. روغن‌های معطر مخلوط پیچیده‌ای از محصولات طبیعی، مواد معطر طبیعی یا سنتزی می‌باشند. هنر عطرسازی شامل تلفیقی از مواد خام در جهت ایجاد بو و رایحه خوش و هارمونیک است.

¹ - Strong

² - Diffusive

³ - Persistent

⁴ - period of Evaporation

۵-۱- خواص مواد معطر^۱

ادراک یک عطر در درجه اول بستگی به حضور مولکول‌های مواد معطر در هوا، طبیعت و غلظت آنها دارد. می‌دانیم که اغلب عطرها در ابتدا به صورت مایعی با انواع مختلف مولکول و ترکیب‌های معین هستند. یک عطر پس از به کار رفتن به علت داشتن ساختار پیچیده و انواع ترکیبات تغییر کرده و تأثیرات متقابل محیطی باعث تغییرات مشخص در ساختار آنها است. به عنوان مثال حضور مواد معطر در محلولی با pH متفاوت یا حضور مواد اکسید کننده مثل محصولات رنگی مو یا سفیدکننده‌های رختشویی باعث ایجاد تغییرات در ساختار مواد معطر می‌گردد. لذا یک سازنده عطر باید خلاصه‌ای از رفتار مواد معطر با توجه به مواد تشکیل دهنده آنها در چهارچوب عوامل زیر داشته باشد:

- مواد معطر مخلوطی از مواد تشکیل‌دهنده متنوع است (۲۰ تا ۱۰۰ نوع مختلف ماده در یک روغن معطر وجود دارد).
 - حالت محصول نهایی (مایع - کرم - جامد - پودر)؛
 - کاربرد مواد (پوست - مو - پارچه)
- پس مهم است که سازنده عطر بداند که چه اتفاقی می‌افتد، هنگامی که عطر در محصولات مختلف بکار می‌رود. به ویژه آن که رفتار یک عطر به هنگام استفاده چگونه است (حداً کثر مدت زمان کاربری عطر چیست).
- خواص فیزیکی یک عطر به واسطه داشتن ترکیبات متنوع از فراریت تأثیر می‌پذیرد. لذا بهتر است، برخی از مشخصات فیزیکی شاخص را که سازنده عطر

^۱ - در سال ۱۷۰۵ یک ایتالیایی به نام Giovanni Paolo Feminis به شهر کلن (Cologne; Köln) نام آلمانی آن است) مهاجرت کرده و شروع به تجارت ماده‌ای کرد، که بعدها به نام ادوکلن (Eau de Cologne) مشهور شد. فرمول کلاسیک این ماده شامل:

Bergamot Oil
Lemon Oil
Orange Oil
Orange Flower Oil in Ethanol

بود.

باید در انتخاب مواد تشکیل‌دهنده عطر در نظر گیرد، در ادامه بحث عنوان شود:

۵-۱-۱- فرآریت

فرآریت از لحاظ لغت به سرعت تبخیر شدن یک ماده اطلاق می‌گردد. مواد از لحاظ فرآریت در طیف وسیعی قرار دارند که از مواد بسیار فرآر که به سرعت در طی چند دقیقه تبخیر می‌گردند تا موادی که برعکس در مدت زمان طولانی حالت فرآریت خود را حفظ می‌کنند. بنابراین حضور انواع مختلف مولکول در یک مخلوط عطر و تأثیر متقابل بین آنها رفتار تبخیر را تا حدی تغییر می‌دهد.

بررسی پایداری ذاتی یک ماده از لحاظ ورود آن به فاز گازی، نقطه شروع خوبی جهت مطالعه فرآریت عطر است. در ابتدا، جرم مولکولی نسبی^۱ (RMM) و نقطه جوش مواد تشکیل‌دهنده عطر یک چشم‌انداز خوب از رفتار عطر را نشان خواهد داد. در مواردی که نقطه جوش مواد در دست نیست، می‌توان به بررسی رفتار کروماتوگرافی مواد پرداخت. مثلاً مدت زمان پایداری برای یک ماده در طی شستشو^۲ بر روی ستون کروماتوگرافی با داشتن فاز غیرقطبی اغلب بستگی به نقطه جوش ترکیب دارد. حتی در مواردی این ستون را ستون نقطه جوش می‌گویند. روش دیگر جهت بررسی فرآریت ترکیبات، فشار بخار اشباع^۳ مواد می‌باشد.

¹ - Relative Molecular Mass (RMM)

² - Elution

³ - Vapour Pressure

جدول ۳- خواص فیزیکی ترکیبات عطری

Log P	(MPa ^{-1/5}) SP	فشار بخار آب (۲۵°C) (mmHg)	نقطه جوش (°C)	RMM	مواد تشکیل دهنده
۱/۵۰	۲۱/۹	۱/۱۰	۱۷۸	۱۰۶/۱	بنز آلدهید
۳/۲۲	۱۶/۶	۱/۶۵	۱۷۶	۱۵۴/۳	۱ و ۸ - سینئول
۴/۵۴	۱۹/۰	-	۱۷۰	۲۵۶/۴	سرولونید (Cervolide)
۱/۲۱	۱۸/۲	۳۶/۵	۹۹	۱۰۲/۱	اتیل پروپانوات
۴/۲۲	۱۸/۵	۰/۰۰۴۵	۱۲۷	۲۰۴/۲	لیلیال (Lilial)
۴/۴۶	۱۶/۵	۱/۴۰	۱۷۸	۱۳۶/۲	لیمونن
۳/۰۰	۲۴/۰	۰/۰۰۱۴	۱۷۰	۱۷۰/۲	متیل نفتیل کتون
۱/۱۸	۱۸/۴	۳۰/۲	۱۰۲	۱۰۲/۱	متیل بوتانوات
۱/۵۲	۲۳/۷	۰/۱۱	۲۱۸	۱۲۲/۲	۲- فنیل اتانول

* log P = Common logarithm of estimated octanol / water partition coefficient

* Sp = Hildebrand solubility parameter

* Vapour pressure is at 25 °C

* Lilial = 2- methyl - 3 (4' - butyl phenyl) propanal

* Cervolide = 12 - Oxacyclohexanolide

فشار بخار اشباع نشان دهنده فشار تعادلی ایجاد شده به وسیله یک ماده در یک سیستم بسته تحت دمای خاص می باشد. 8-Cineole , 1 که در اغلب عطرها به عنوان رایحه Fresh بوده، دارای فشار بخار ۱/۶۵ mm Hg در دمای ۲۵ °C می باشد.

موادی که تحت فشار استاندارد و دمای اطاق (۲۵°C) فشار بخار بزرگ تر از ۷۶۰ mmHg داشته باشند، گاز می باشد. فشار بخار مواد مشک ۳ تا ۵ برابر کوچک تر از سینئول است. فشار بخار ارتباط مستقیم با جرم ماده حاضر در فاز بخار دارد. بنابراین اگر مشک در تمام سیستم های بویایی بشر قابل ادراک است،

مرهون گستره دینامیکی تأثیر آن بر روی سیستم بویایی است. غلظت ماده معطر در فاز گازی را برای یک ماده خالص از روی مقدار فشار بخار آن می‌توان تعیین کرد:

(۱)

$$C = \frac{.01604 (P) (RMM)}{273/2 + T}$$

که در آن:

P = فشار بخار اشباع بر حسب mmHg.

C = غلظت در فاز گازی بر حسب $\frac{gr}{lit}$

T = دما بر حسب °C است.

اگر جرم مولکولی جسم را نداشته باشید:

(۲)

$$\log_{10} m = \log_{10} p - 4/269$$

که در آن:

m = غلظت جسم در دمای ۲۵°C بر حسب $\frac{mole}{lit}$ می‌باشد.

در یک محصول معطر مقدار مواد در فاز گازی بستگی به ترکیبات تشکیل‌دهنده مایع دارد. مقداری از تمام مواد موجود در فاز مایع در فاز گازی نیز حاضر بوده ولیکن غلظت آن تابعی از طبیعت و غلظت سایر مواد می‌باشد. فشار بخار اشباع، هنوز هم‌روش خوبی برای تعیین غلظت مواد در فاز گازی است. از طریق قانون راولت^۱ می‌توان فشار جزئی یک ترکیب در فاز گازی در حال تعادل با یک مخلوط مایع همگن را به کسر مولی آن ارتباط داد:

(۳)

$$P = \gamma X P^\circ$$

در این رابطه P فشار بخار جزئی یک گونه خاص، X کسر مولی ماده در فاز

¹ - Raoult's Law

مایع، P° فشار بخار اشباع و γ ضریب فعالیت که نشانه‌ای از رفتار غیرایده‌ال مخلوط است، می‌باشد. در شرایط ایده‌ال $\gamma = 1$ است.

رابطه (۴) به رابطه هانری^۱ که برای محلول‌های رقیق (گاز در مایع) عنوان شده است، مشابه با رابطه (۳) می‌باشد:

(۴)

$$P = H \cdot C$$

در این رابطه C - غلظت گاز در مایع بر حسب $\frac{gr}{lit}$ و H ثابت هانری است. در حقیقت اختلاف اساسی در این دو رابطه تحت حالت استاندارد شناسایی γ و H است. حال مهم است که بدانیم چرا و چگونه γ از ۱ انحراف دارد و بدیهی است این تفاوت از اثر متقابل مابین ترکیبات گوناگون در یک مخلوط حاصل می‌گردد.

۵-۱-۲- پلاریته

از دیگر پارامترهای مهم در بررسی خواص مولکولی مواد، پلاریته^۲ آنها می‌باشد. این واژه به طور واضح تعریف نشده است. پلاریته مقدار پراکندگی بارهای الکتریکی در مولکول یا مکان‌هایی با غلظت نسبتاً بالا از بار مثبت یا بار منفی را نشان می‌دهد. مجموع تأثیرات متقابل فیزیکی در سطح مولکولی که می‌تواند بر روی انرژی آزاد مولکول یا دیگر پارامترهای ترمودینامیکی اثر گذارد. جرم مولکولی تنها پارامتر تعیین کننده برای فرآریت نیست. زیرا بنزآلدهید با داشتن $RMM=106$ که در حدود جرم متیل بوتانوات است، نقطه جوش بالاتری دارد. ($bp = 76^\circ C$)

تعدادی از تأثیرات متقابل مولکولی، وابسته به انواع مولکول‌های موجود در عطر است. به عنوان مثال نیروهای یون - یون بستگی به حضور ترکیبات معطر دارای بار در عطر دارد (به جز موادی که در pH های بالا تأثیر می‌پذیرند، مثل

¹ - Henry's Law

² - Polarity

بازهای شیف که در اسید قوی پروتون دار می گردد یا اسیدهای کربوکسیلیک که در pH بالای ۶ به شکل آنیونی می باشد). در بررسی تأثیرات متقابل فیزیکی بر روی پلاریته کلی می بایست عواملی نظیر:

- یون - دی پل،

- دی پل - دی پل،

- پخش بار (نیروی لندن)،

- پیوند هیدروژنی را در نظر گرفت

این عوامل در کنار فاکتورهایی مثل اندازه مولکولی، حضور دی پل های دائمی و انواع گروه های عاملی حاضر تأثیر دارند. اگر مواد معطر به وسیله مولکول هایی با تأثیر متقابل مشابه، احاطه شده باشند، به عنوان یک راهنمایی کلی، تمایل بین این مولکول و محیط اطراف مولکولی زیاد است. به عنوان مثال لیمون در هیدروکربن حل شده یا سیترونلول در اتانول حل می شود.

(Like Dissolves Like)

ضریب فعالیت یا γ که در رابطه (۳) عنوان گردید، روش مناسب برای بررسی این تمایل است. برای یک ماده فرآر، $\gamma > 1$ دلالت بر آن دارد که فشار جزئی، بزرگتر از مقداری است که از طریق قانون راولت پیش بینی شده است و لذا می توان گفت مقدار بیشتری از ماده در فاز گازی می باشد و مواد به سادگی به خارج از سیستم مهاجرت می کنند. برعکس در موادی که $\gamma < 1$ است فشار جزئی ماده کوچکتر و مقدار ماده در فاز گاز کمتر و سرعت تبخیر آهسته تر می باشد، در نتیجه غلظت مواد گوناگون در فاز مایع بیشتر خواهد بود. در کنار این پارامتر می توان گفت که نقطه جوش بالا در مواد باعث دیر پا شدن آن ماده در مخلوط مواد معطر است. برای یک شیمیست این پدیده (انحراف منفی از قانون راولت) مثالی از پایداری مولکول معطر در میان سایر مواد معطر می باشد، اما برای یک سازنده عطر مفهوم این پدیده، اختلاط هماهنگ از بوها در طی یک مخلوط از مواد معطر است.

جدول ۴- ضرایب فعالیت برای ترکیبات تشکیل دهنده عطر در محیط‌های گوناگون تحت ۴۰°C

ترکیب	آب (۱ PPM)	سدیم دودسیل سولفات ($1.0\% \frac{W}{W} \text{ Water}$)	دی اتیل فتالات ($0.05\% \frac{W}{W}$)
بنزیل استات (استر)	۱۷۵۰	۷۵	۰/۳
هپتان -۱- اول	۲۷۷۰	۵۷	۲/۲
(الکل)	(> ۷۰۰۰۰)	۷۳۲	۲/۳
لیمون (ترپن)	بسیار قطبی	سورفاکتانت (شامپو)	حلال با قطبیت متوسط

در جدول شماره ۴ مثالی از این مفهوم آمده است. لیمون قادر نیست که به صورت قوی و با تأثیرات متقابل جاذبه‌ای وارد مولکول‌های آب شود، لذا ۷ بسیار بزرگ دارد، ولی هپتانول به دلیل داشتن پیوندهای هیدروژنی مقادیر نسبتاً کمتری را نشان می‌دهد. دقت شود که مقدار ضریب فعالیت در مخلوط شامپو می‌بایست به صورت ضریب فعالیت ظاهری عنوان گردد، چرا که به درجه همگن بودن مخلوط وابسته است. (حضور میسل‌ها یا قطرات امولسیون)

غلظت الکل‌های ترپنی در محیط‌های پلار (بسیار قطبی) نسبت به مولکول‌های بدون پیوندهای هیدروژنی کاهش می‌یابد.

تفاوت در ویژگی‌های بوی مواد در چنین تفاوت‌هایی خلاصه می‌شود. این سطح آگاهی از نظر علمی مفید است. اما یک سازنده عطر نیاز دارد که بداند چگونه یک ترکیب را انتخاب کند که آن ویژگی خاص را در مورد محصول نهایی به دست دهد. جهت این کار می‌بایست مشخصات مولکولی مربوطه را به همراه رفتار ضریب فعالیت در هر سیستم مورد نظر اندازه‌گیری کرد.

متأسفانه تحت شرایط محدود جهت یک محصول واقعی این امر امکان‌پذیر است. به عنوان مثال ضریب فعالیت اغلب آلکان‌ها و مشتقات آنها در غلظت‌های

معین از آب قابل اندازه‌گیری است. اما این اندازه‌گیری در ژل حمام طبق اصول اولیه امکان ندارد. بنابراین تعداد پارامترهای زیادی می‌بایست در دست داشت تا به این سؤال در مورد رفتار فیزیکی مواد پاسخ داد.

۵-۱-۳- ماهیت

تداوم استشمام عطر در طول زمان به دو عامل ماده معطر و سطح به کار رفته بستگی دارد.

برای درک رفتار عطر بر روی سطوح می‌بایست گستره نیروهای جاذبه یا دافعه بین ترکیبات عطری و سطوح را دانست. این موقعیت بر روی نحوه رهایی عطر از سطح تأثیر زیادی دارد. برای مثال در مواد معطر به کار رفته در صابون‌ها ماهیت آنها باید چنان باشد که ابتدا به صورت مؤثر در طی شستشو به سطح پوست جذب شده و سپس در طول آبکشی و در نهایت برای مدت معین اثر آن بر روی پوست باقی باشد. پس ماهیت عطر، تمایل عطر برای جذب بر روی سطح و سپس رهایی از آن را بررسی می‌کند.

نوع ساختار ترکیبات تشکیل‌دهنده عطر بر ویژگی‌های آن تأثیر دارد، به عنوان مثال غلظت یکی از ترکیبات تشکیل‌دهنده عطر در فضای اطراف یک ادوکلن مصرف شده بر روی پارچه با بررسی نحوه جذب آن بر روی پارچه کتان در طی شستشو قابل پیش‌بینی است.

از پارامترهای مهم در انتخاب ترکیبات تشکیل‌دهنده مواد معطر می‌توان:

۱- پارامتر تقسیم بین آب / اکتانول،^۱

۲- پارامتر حلالیت،^۲

را نام برد. از این پارامترها جهت طبقه‌بندی و شناسایی عناصر تشکیل‌دهنده مواد معطر استفاده می‌شود.

¹ - The Octanol / Water Partition Coefficient (log p)

² - Hildebrand Solubility Parameter (sp یا δ)

برای بررسی پارامتر تقسیم بین آب/ اکتانول می‌توان از منحنی تغییرات $\log P$ استفاده کرد. این منحنی بر حسب نقطه جوش برای انواع ترکیبات در جهت شناسایی گروه‌هایی از مواد با خواص مناسب کمک می‌نماید. می‌توان گفت که با کاهش فشار بخار ماده سرعت تبخیر آن نیز کاهش می‌یابد.

برای اغلب محصولات نظیر ادوکلن و دئودرانت، اگر عطر مستقیماً به موضع اصلی (پوست) زده شده باشد، رهایی از سطح پارامتر کلیدی محسوب می‌گردد. رهایی از دیگر محصولات نظیر صابون یا پودر رختشویی نتیجه انتقال عطر از محلول دترجنت آبی به ماده یا سطح است. این فرآیند با تقسیم شدن مواد بین دو فاز مختلف قابل بررسی است. لذا اندازه‌گیری پارامتر تقسیم بین آب/ اکتانول چشم‌انداز مناسب بر رفتار فیزیکی مواد ایجاد می‌کند. برای مثال در سیستم شستشوی، نشست ترکیبات بر روی سطوح می‌تواند به صورت متوسط یا قوی باشد. پس پارامتر تقسیم بین آب/ اکتانول از طرف دیگر انعکاسی از حلالیت ترکیبات تشکیل‌دهنده مواد معطر است.

این پارامتر را می‌توان بدین صورت تعریف کرد:

The Octanol / Water Partition (۵)

Coefficient = $\log P$

$\log P = 4/5 - 6/5$ (روغن دوست یا آب‌گریز)

(Macrocyclic Musk)

$\log P (2- = 1/5$ (آب دوست)

Phenyl Ethanol)

مقدار $\log P$ تمایل یک عطر و ترکیب‌های تشکیل‌دهنده آن را به انتقال از

سیستم محصول به سطح دارای قطبیت کمتر (پوست، مو و...) نشان می‌دهد.

$\log P$ همواره جهت توصیف رفتار یک ترکیب کافی نیست، برای مثال در محلول‌های غلیظ یا سیستم‌های دترجنت، توزیع عطر بین فازهای سورفکتانت متعدد، محدود شده است و $\log P$ اطلاعات کمی را در اختیار می‌گذارد. در این حالت بهتر است سایر پارامترها نیز مورد بررسی قرار گیرد.

یکی دیگر از پارامترها برای بررسی اثر تغییر ساختار ترکیب عطر بر ویژگی‌های آن پارامتر حلالیت است:

(۶)

$$SP = \left[\frac{\Delta H - RT}{\Delta V} \right]^{1/5}$$

که در آن:

ΔH آنتالپی مولی تبخیر، V حجم مولی، R ثابت گازها، T دما و SP پارامتر حلالیت برحسب $(Cal / Cm^3)^{1/5}$ ، $MPa^{1/5}$ است.

از رابطه فوق ملاحظه می‌گردد که می‌توان مقدار انرژی مورد نیاز برای گسستن مولکول‌ها از سطح را اندازه‌گیری کرد. هر چقدر مقدار عددی SP بزرگتر باشد، خاصیت چسبندگی مواد معطر به سطح بیشتر بوده، لذا جداسازی آن به فاز گازی مشکل‌تر است.

SP برای صنایع رنگ و پلیمر کاربری دارد و در کنار خواصی مانند ویسکوزیته، چسبندگی سطحی، اختلاط و فراریت بررسی می‌گردد. در عمل مولکول‌های مختلف با مقادیر مشابه از SP دارای تأثیرات متقابل مشابهی می‌باشند. این تشابه از بحث‌هایی است که به هنگام بررسی قطبیت مطرح می‌گردد. تأثیرات متقابل از موقعیت‌های مکانیسمی منشاء گرفته و امکان دارد که SP را به عواملی منتج از تأثیرات بین مولکولی نظیر پیوند هیدروژنی نسبت داد.

$$16 \left(MPa^{1/5} \right) > SP < 25 \left(MPa^{1/5} \right)$$

مواد غیرقطبی
ترکیبات عطر
ترکیبات قطبی

هیدروکربن‌های تریپنی
الکل‌ها

به طور کلی می‌توان، مواد دارای ضریب فعالیت کوچک را در مقیاس مولکولی به وسیله مقادیر SP مقایسه کرد. برای نمونه لیمونن با $SP = 16/5$ ، با مواد پلاستیکی نظیر پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن با داشتن $SP = 16 - 18$ می‌تواند سازگار باشد، و حلالیت خوب و بازداری مناسبی در این پلیمرها نشان دهد. برعکس موادی نظیر فنیل اتانول $SP = 23/7$ سازگاری کمتری با این دو پلیمر

دارند و حالت‌هایی مثل ریز ریز شدن و شکست تنشی دیده می‌شود. از طرف دیگر فنیل اتانول در ترکیب پلی‌وینیل استات (PVA) با هیدرولیز جزئی و ۲۴-SP۲۲ = سازگاری دارد. پارامتر حلالیت کاربرد خوبی در بررسی تأثیرات متقابل عطر با نحوه بسته‌بندی را نشان می‌دهد.

۵-۱-۴- پایداری

هنگامی که ماده معطر که یک اسید (یا باز) ضعیف است در آب حل می‌گردد، آب‌پوشی شده یا مقداری یونیزه می‌گردد که مقدار آن به وسیله ثابت تفکیک (pK_a) و pH محلول کنترل می‌گردد. ثابت‌های تفکیک اغلب اسیدها و بازها به وسیله تیتراسیون قابل تعیین است. اگر pH محلول طوری تنظیم گردد که با pK_a ماده معطر برابر گردد، می‌توان نتیجه گرفت مواد تا نصف مقدار یونیزه شده‌اند. تنها ترکیبات یونیزه نشده با بخار مواد معطر در فاز هوا متعادل خواهند بود.

تعادل در محلول آبی به وسیله معادله هندرسون - هاسلبلاخ^۱ به شکل زیر نوشته می‌شود:

(۷)

$$\frac{C_{acid}}{C_{anion}} = \text{anti log}_{10} (pK_a - pH)$$

افزایش pH محلول اسیدهای ضعیف مثل اسیداستیک به اندازه یک واحد، مثلاً در pK_a مربوطه افزایش pH از ۴/۸ به ۵/۸، باعث کاهش غلظت مولی اسیدهای تفکیک نشده در فاز محلول است و بنابراین غلظت بخار به $\frac{1}{5}$ مقدار کاهش می‌یابد. هر واحد افزایش در pH، غلظت بخار را با ضریب فاکتور ۱۰ کاهش می‌دهد. برای باز ضعیف داریم:

(۸)

^۱ - Henderson – Hasselblach Equation

$$\frac{C_{base}}{C_{cation}} = \text{anti log}_{10} (pH - pK_a)$$

کاهش pH یک باز ضعیف مثل اتیلن آمین از ۱۰/۷ به ۸/۷ باعث کاهش غلظت بخار با ضریب ۵۰ است. این عامل توضیح می‌دهد که چرا مواد معطری که به صورت اسید یا باز ضعیف می‌باشند، با تعدیل pH طی زمان طولانی رایحه آنها کاهش می‌یابد.

۵-۱-۵- جذب سطحی

سطوح جامد اغلب تمایل زیادی برای جذب ترکیبات آلی نظیر برخی از مواد معطر دارند. مولکول‌های فرّار از فاز گاز یا از محلول آبی تمایل زیادی برای جذب به سطوح جامد از خود نشان می‌دهند. زغال فعال ظرفیت بسیار بالایی برای جذب سطحی مواد معطر خنثی دارد. سطوح فلزی مثل سکه مسی مواد گوگرددار و نیتروژن‌دار عطر را با تشکیل کمپلکس‌های کئوردینانسیونی با اتم‌های فلزی جذب سطحی می‌کنند. در حالی که محل‌های جذب سطحی قابل دسترس به تعداد اندکی می‌باشد. مقدار مواد معطر جذب سطحی شده یا X همواره کمتر از نسبت غلظت مواد معطر در فاز گازی است.

(۹)

$$X = m k C^b$$

در این رابطه m جرم ماده معطر جذب سطحی شده، k ثابت رابطه بوده و بستگی به نوع جاذب دارد. b اغلب کمتر از عدد یک است.

این رابطه مثالی از جذب در تئوری فروندلیش^۱ است. جدا شدن مواد معطر از سطح به اهستگی در مجاورت هوا یا حلال خالص صورت می‌پذیرد و حرارت دادن آن را تسریع می‌کند.

۵-۱-۶- تثبیت

در ترکیب یک عطر این ویژگی باید وجود داشته باشد که مواد معطر آن در

^۱ - Freundlich Theory

روی پوست به مدت زمان طولانی باقی بماند. لذا در فرمولاسیون عطر از مواد روغنی یا مومی شکل که در الکل حل شده استفاده می‌شود. این مواد مقدار زیادی از مواد معطر را پس از تبخیر الکل در خود حفظ می‌کنند و در نتیجه این مواد را طی یک دوره طولانی (ساعت) آزاد می‌کنند. بهترین تثبیت کننده‌ها دارای منشاء طبیعی هستند مانند: ^۱ مشک، ^۲ جند بیدستر، ^۳ عنبر، ^۴ مشک زیاد. برخی از مواد تثبیت کننده سنتزی را نیز بر پایه مشک و عنبر ساخته‌اند. مواد تثبیت کننده اغلب روغنی یا مومی شکل هستند و از نظر ساختاری به برخی از مواد معطر شباهت زیادی دارند و ضریب توزیع هوا - روغن کمی را نشان می‌دهند. بنابراین غلظت بالایی از مواد معطر فرآر را در خود حفظ کرده و به آهستگی آن را آزاد می‌کنند. بهترین تثبیت کننده‌ها دارای قدرت نگهداری بالایی بوده که این ویژگی به وسیله ضریب توزیع نشان داده می‌شود. بدین ترتیب می‌توان فرض کرد که یک واکنش جذب سطحی خاص در سطح مولکولی باعث تثبیت عطر برای مدت زمان طولانی است.

مواد تثبیت کننده طبیعی	Benzoin - Labdanum - Myrrh - Olibanum - Storax - Tolubalsam
حیوانی	Ambergris - Castoreum - Musk - Civet
سنتزی	Cyclopentadecanolide - Ambroxide - Benzylsalicylate
حلال‌های بدون بو	Benzylbenzoate - Diethylphthalate - Triethylcitrate

۵-۲- بویایی

در هر موجود زنده پنج حس (بینایی، شنوایی، چشایی، لامسه و بویایی) جهت ایجاد ارتباط با محیط اطراف وجود دارد. تحریک شیمیایی^۵ احتمالاً

^۱ - Musk
^۲ - Castoreum
^۳ - Ambergris
^۴ - Civet
^۵ - Chemoreception

ابتدایی‌ترین و ساده‌ترین حس‌ها است. مکانیسم اصلی عبارت است از تشخیص سیگنال‌های شیمیایی از محیط خارج به وسیله ارگانیسم‌های موجود زنده. احتمالاً حس لامسه و چشایی جزو اولین ارگانیسم‌ها در موجود زنده بوده است که امروزه در موجودات پیشرفته‌تر نیز دیده می‌شود. طبیعت هیچگاه این سیستم را حذف نکرده است، بلکه آن را گسترش و با سایر ارگانیسم‌ها هماهنگ نموده است. ممکن است آغاز آن در ارگانیسم‌های آبی بوده باشد که مواد محلول در آب را شناسایی می‌کرده‌اند. در اغلب حیوانات مکانیسم سیگنال‌های شیمیایی به کار رفته در طی تحریک ارگانیسم یکسان است ولی در برخی دیگر متفاوت می‌باشد. در برخی از پرندگان و یک گروه از پستانداران اولیه بینایی بیشتر از لامسه و چشایی توسعه یافته است. علیرغم اهمیت زیاد این مبحث امروزه اطلاعات اندکی درباره اصول شیمیایی حس‌ها داریم. امروزه بررسی‌ها نشان می‌دهد که گیرنده‌های بویایی به کار رفته در شناسایی مواد معطر به گیرنده‌های هورمونی و گیرنده بینایی مشابه‌اند. بنابراین هر گونه اطلاعات در زمینه گیرنده‌های بویایی و چشایی در توسعه اطلاعات ما در زمینه‌های دیگر نیز مفید خواهد بود. حتی می‌توان گفت حس بویایی بسیار پیشرفته‌تر از اطلاعات امروزی در زمینه بویایی است. جدا از زمینه‌های آکادمیک دلایل اقتصادی آشکاری برای افزایش اطلاعات در این زمینه وجود دارد. برای مثال، به دست آوردن بو یا مواد جدید معطر بدون آن که آنها را تهیه کرده و مورد ارزیابی قرار دهیم ارزشمند بوده و باعث صرفه‌جویی در وقت و هزینه برای شناسایی مواد تشکیل‌دهنده معطر جدید می‌شود.

عطرها از گروه مواد شیمیایی طبیعی بوده و به صورت روغن‌های اسانس، عصاره‌ها از منابع طبیعی یا حیوانی جداسازی می‌شود. با توجه به سنتزهای شیمیایی در آغاز قرن ۱۹ انواع گوناگون مواد معطر در صنایع شیمیایی تهیه شده است. برخی از مواد معطر سنتزی نعمت‌های غیرمترقبه هستند. برای مثال در

طی کار بر روی مواد منفجره در ۱۸۸۸ میلادی A. Baur مشقات نیتروبنزن را که بوی مشابه مشک دارند، کشف کرد.

پیشرفت‌های اخیر در زمینه تکنیک‌های جداسازی، خالص‌سازی و تعیین ساختار باعث آشنایی بیشتر با علم مواد معطر شده است. بنابراین تهیه مواد معطر گوناگون با خواص متنوع باعث پیشرفت در این زمینه شده و از طرف دیگر با بررسی ارتباط بین ساختار و فعالیت^۱ می‌توان طرح مناسبی از مواد معطر داشت.

۵-۲-۱- تئوری‌ها

در اغلب تئوری‌های ارائه شده سؤال اصلی آن است که چگونه بشر بو را احساس می‌کند. این تئوری‌ها را می‌توان در دو گروه تقسیم‌بندی کرد: شناسایی^۲ و ارتعاش^۳.

در هر دو گروه، فرض شده است که مولکول‌های مواد معطر با گیرنده تماس پیدا می‌کند و طبیعت این تماس به گونه‌ای است که یک تحریک عصبی در سلول‌های حاوی گیرنده ایجاد می‌گردد. در تئوری شناسایی، تماس به صورتی فرض شده است که شناسایی مولکولی یک ماده (ماده معطر) به وسیله یک پروتئین (گیرنده) صورت می‌پذیرد. در حالی که در تئوری ارتعاش، فرض شده است که گیرنده برخی راه‌های احساسی یک ارتعاش ویژه یا گروهی از آن را در مولکول ماده معطر شناسایی می‌کند.

یک نظریه کم‌اهمیت‌تر، تئوری رادیاسیون^۴ است که توسط ارسطو در قرن چهارم قبل از میلاد ارائه گردید. در این تئوری فرض شده است که مولکول‌های مواد معطر از خود تابش دارند، که به وسیله سیستم گیرنده بویایی درک می‌گردد. (در سال ۱۹۴۷ «W. R. Miles و L. H. Beck» بیان کردند که زنبور عسل

^۱ - Quantitative Structure – activity Relationship (QSAR-s)

^۲ - Recognition

^۳ - Vibration

^۴ - Radiation

می‌تواند بوی عسل را از میان یک ظرف از طریق عبور نور IR تشخیص دهد، اما تحقیقات دیگر در این زمینه پیگیری نشد).

هر سه تئوری بر پایه حلالیت یا فرآریت مولکول‌های معطر قرار دارد. این خاصیت از طریق انتقال مولکول فرار از منبع به گیرنده قابل تعیین است و در فرآیند کلی که حاصل آن تولید یک سیگنال است، بسیار اهمیت دارد.

تئوری شناسایی توسط اپیکور^۱ در قرن چهارم قبل از میلاد ارایه گردید که در آن مواد معطر را به صورت مولکول‌های بسیار ریز در حد اتم می‌دانست که توسط دماغ شناسایی می‌شد. اتم‌های نرم و گرد^۲ دارای بوی شیرین و اتم‌های تیز و گوشه‌دار^۳ دارای بوی تند و ترش می‌باشند.

تئوری شناسایی جدید در سال ۱۹۷۰ میلادی توسط John Amoore در دپارتمان کشاورزی کالیفرنیا آمریکا ارایه گردید. او عنوان داشت که تعداد محدودی انواع گیرنده‌ها وجود دارند که می‌توانند یک مولکول را شناسایی کنند و در صورت اعمال فشار بر هر کدام از آنها یک سیگنال به صورت بوی ابتدایی ایجاد می‌گردد. بوهای ابتدایی مانند رنگ‌های ابتدایی هستند که در شناسایی رنگ‌ها به کار می‌روند. بنابراین انواع گوناگون از بوها قابل شناسایی بوده و توصیف می‌گردند، زیرا مخلوطی از سیگنال‌های اولیه هستند مانند رنگ‌ها که ترکیبی از رنگ‌های ابتدایی قرمز، آبی و سبز می‌باشند. ابتدا امور به دنبال کلماتی بود که بتواند به صورت رایج برای توصیف این بوهای ابتدایی به کار ببرد. این کار باعث انتخاب هفت بوی ابتدایی شد:

مشک،^۴ کافور،^۵ لطیف،^۶ متعفن،^۷ تند،^۸ نعناع،^۱ گل.^۲

^۱ - Epicurus

^۲ - Smooth, Rounded "Atoms"

^۳ - Sharp, Pointed Ones

^۴ - Musky

^۵ - Camphoraceous

^۶ - Ethereal

^۷ - Putrid

^۸ - Pungent

او مشخصات شیمیایی و خواص انواع مواد معطر را در هر کدام از گروه‌ها بررسی کرده و شکل‌گیرنده‌های متناسب برای پنج نوع از آنها را توصیف کرد و تولید گونه‌های باردار (+ و -) را برای دو گروه آخر در نظر گرفت.

سپس او عنوان داشت که اگر اینها بوهای ابتدایی باشند، حس بویایی به صورت خاصی می‌بایست به آنها وابسته باشد. حس بویایی توانایی شناسایی یک گروه ویژه از مواد را دارد. با امتحان کردن واکنش‌های مربوط به یک گروه بزرگ از مواد، امور سعی در شناسایی حس بویایی و بوهای ابتدایی داشت. این کار باعث افزایش تعداد بوهای ابتدایی گردید، به عنوان مثال چهار حس بویایی رایج دیگر به ترتیب Urine، Ambergris، Sandalwood، Musk شناسایی گردید.

تئوری دیگر در این زمینه M. G. J Beets در سال ۱۹۶۸ ارائه شد. او اظهار داشت که گروه‌های عاملی بر روی مواد معطر با گیرنده همسان بوده و تغییرات در ساختار فضایی ترکیب باعث گم کردن گیرنده می‌شود و این خود عامل شناسایی ماده معطر است.

روش دیگر بررسی توپولوژی الکترون^۳ بود. در این تئوری شناسایی از طریق الکترون‌های موجود در اربیتاهای مواد Meat، Smoke، Ambegris، Musk و تعریف شده و فرض شد که این خواص برای ایجاد انواع بو مورد نیاز می‌باشد. در آخرین تحقیقات انجام شده بر روی Musk، Ambergris و Sandalwood آنها توصیف کردند که حضور دو قطعه از این مواد با ترکیب ویژه و با نسبت خاص در مولکول باعث ایجاد حالت بو است.

تئوری ارتعاش در سال ۱۹۳۷ توسط G.M. Dyson ارائه شد او فرض کرد که گیرنده‌های بینی، ارتعاش مولکول‌های معطر را تشخیص می‌دهند و طرح برانگیختگی گیرنده‌های هماهنگ با این ارتعاشات، به وسیله مغز باعث شناسایی مولکول معطر است. این نظریه توسط Robert Wright در دهه ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰

¹ - Minty

² - Floral

³ - Electron Topological Approach

بررسی گردید و نقطه ضعف نظریه او چگونگی دریافت حالت ارتعاشی به وسیله گیرنده‌ها بود. این نظریه در سال ۱۹۹۶ توسط Turin تکمیل شد و اظهار داشت که یک گپ پتانسیلی الکتریکی در پروتئینی مثل نیکوتین آمید آدنین به صورت دی‌نوکلئوتید می‌باشند (NAD) وجود داشته و یون‌های روی (Zn^{2+}) الکترودها. الکترون‌ها نمی‌توانند از این گپ پل بزنند، مگر آن که یک مولکول معطر بین الکترودها قرار بگیرد. جهت ایجاد پل بر روی گپ، الکترون باید انرژی از دست بدهد و این به وسیله پیوند هیدروژنی در طول اربیتال‌های مولکول معطر به دست می‌آید و مدّ ارتعاشی درون آن، این حالت را ایجاد می‌کند. Turin تحقیقات خود را در جهت ارتباط بین IR و طیف ایجاد پیوند به وسیله الکترون غیرالاستیک متمرکز کرد. در این تئوری‌های ارایه شده اطلاعات بیولوژیکی در نظر گرفته نشده است و این خود کمبود اساسی در این تحقیقات می‌باشد.

۵-۲-۲- ارتباط بین ماده معطر و گیرنده

در انسان مواد معطر به وسیله اپی‌تلیوم^۱ بویایی شناسایی می‌گردد. در این جا یک قطعه بافت زرد رنگ در بالای حفره دماغ حدود سطح چشم‌ها قرار گرفته است. دو ارگانسیم که برای بویایی به کار می‌رود، عبارتند از: عصب سه قلو در طرفین حفره و اندام استخوانی بینی در مرکز آن. عصب سه‌قلو جهت شناسایی محرک‌ها به کار می‌رود. نقش اندام استخوانی تا حدودی بحث‌انگیز می‌باشد و بیشتر در نژاد انسانی دیده شده است. سیگنال‌های عصبی از بافت اپی‌تلیوم انعکاس یافته در طول صفحه غربالی شکل به طرف حفره بویایی و از آنجا به طرف سیستم لیمبیک در مناطق بالاتر مغزی حرکت می‌کند. سلول‌های عصبی مستقر در بافت اپی‌تلیوم تمام منطقه حفره بویایی را به صورت

¹ - Epithelium

گروهی پوشش داده است.

مواد معطر در هوا وارد حفره بینی شده و از لایه موکوس در اطراف سلول گیرنده عبور می‌کنند، چگونگی عبور از این لایه موکوس برای رسیدن به سلول گیرنده به اثبات نرسیده است. این فرآیند می‌تواند بسیار ساده مانند نفوذ باشد، که عبور مولکول‌های معطر از طریق میزان حلالیت آنها در آب صورت می‌گیرد، اگرچه هیدروکربن‌هایی نظیر ایزوکتان نیز معطر هستند.

دیگر مکانیسم ممکن در عبور مولکول‌های معطر از عرض لایه موکوسی پیوند بین مولکول معطر و پروتئین¹ است. (OBPs) این پروتئین‌ها در لایه موکوس حاضر بوده و به عنوان عامل اتصال با مولکول معطر شناخته می‌شود. امکان دارد که OBPs مولکول معطر را به پروتئین‌های گیرنده برساند یا آن که پروتئین‌های گیرنده به صورت (OBP - مولکول معطر) کمپلکس اتصالی تشکیل دهد. این نظریه، مقبول‌تر می‌باشد. از طرف دیگر امکان دارد که OBPs در تشخیص به کار رود، در حالیکه انواع مختلف از OBPs با فعالیت‌های یا تمایل‌های متفاوت برای مواد معطر وجود دارد. بدین ترتیب پروتئین‌های گیرنده مختلف می‌توانند به صورت متفاوت به کار روند.

پروتئین‌های تخریب‌شونده نیز در موکوس وجود دارد و نقش آنها به احتمال قوی جابجا کردن مواد معطر به طور پیوسته می‌باشد، به طوری که با جابجایی منبع ماده معطر سیگنال مناسبی تولید می‌گردد. پروتئین‌های گیرنده در سلول‌های چربی غشاء قرار دارند. اسکلت پروتئینی که از عرض غشاء عبور می‌کند هفت برابر مولکول معطر است، لذا انتهای آن در خارج از سلول و ابتدای آن در داخل سلول قرار گرفته است. پروتئینی که از عرض غشاء عبور می‌کند به صورت "α-Helices" است، این α-Helices ها با یکدیگر شکل استوانه‌ای را تشکیل

¹ - Odour – Binding Proteins

می‌دهند و در نتیجه محل‌های اتصال در بیرون این سیلندر قرار می‌گیرد. این شکل فرضی بسیار مشابه هورمون‌های گیرنده است و گیرنده‌های نوری به این شکل پیگمان‌های مشتق شده از رتینول را در خود نگه می‌دارند. دو گروه تحقیقاتی با بررسی پتانسیل محل‌های اتصال در سیستم بویایی خرگوش، پروتئین گیرنده^۵ OR را شناسایی کردند، یک احتمال بحث شده آن است که محل اتصال لیلیال^۱ یک محل پتانسیلی دیگر برای هیدروکسی سیترونال می‌باشد. برای این کار از روش مدل مولکول استفاده شده است و شاید به همین علت است که این دو ماده دارای بوی مشابه می‌باشند.

۵-۳- روش شناسایی ترکیبات معطر

از لحاظ شیمیایی ترکیبات طبیعی و سنتزی متفاوت می‌باشند. امروزه با روش‌های متعدد می‌توان مخلوطی از مواد را از هم جداسازی و تشخیص داد. برخی از روش‌ها بر اساس فعالیت رادیواکتیویته (به وسیله جرقه‌سنج^۲ و یا شمارنده گایگر - مولر^۳) و بقیه بر اساس آنالیز ایزوتوپ‌ها با استفاده از طیف نگار جرمی است. سومین روش و مدرن‌ترین آن به کارگیری اسپکتروسکوپی رزناس مغناطیسی هسته دوتریوم ($^2\text{H} - \text{Nmr}$) می‌باشد.

۵-۳-۱- روش‌های رادیواکتیو

کربن رادیواکتیو (^{14}C) دارای نیمه عمری در حدود ۵۷۳۰ سال است. سوخت‌های فسیلی نظیر نفت و زغال سنگ فاقد این ایزوتوپ می‌باشند. و بالطبع تمام ترکیبات حاصل از این منابع هیچ فعالیت رادیواکتیوی نشان نخواهند داد. از طرف دیگر ترکیبات حاصل از منشاء گیاهی دارای مقادیر زیادی از ^{14}C

^۱ - Lilial [2-methyl -3 (4-t-butyl Phenyl) Propanal

^۲ - Scintillation Counter

^۳ - Geiger - Muller Counter

می‌باشند، همان‌گونه که این ایزوتوپ را در دی‌اکسیدکربن اتمسفری می‌توان مشاهده کرد. تا قبل از سال ۱۹۵۰ سطح ^{14}C در دی‌اکسیدکربن اتمسفر یک حدود $\frac{dpm.C}{gr}$ ۱۳/۵۶ بود. در اثر آزمایشات هسته‌ای مقدار آن در سال ۱۹۶۴ به $\frac{dpm.C}{gr}$ ۲۶ رسید. در حال حاضر مقدار آن در $\frac{dpm.C}{gr}$ ۱۸ ثابت نگه داشته می‌شود.

با این روش می‌توان تفاوت بین ترکیبات حاصل از مواد فسیلی و ترکیبات حاصل از منابع طبیعی را تشخیص داد. به عنوان مثال لینالول، سیترال، ژرانیول و... که از طریق فرآیندهای Acetylenic Syntheses به دست می‌آیند را می‌توان از ترکیباتی که با استفاده از پینن تهیه می‌شوند، با این روش شناسایی کرد.

۵-۳-۲- آنالیز ایزوتوپی با استفاده از طیف‌نگار جرمی

علاوه بر ^{14}C رادیواکتیو، تمام ترکیبات آلی دارای دو ایزوتوپ دیگر ^{12}C و ^{13}C می‌باشند. از طرف دیگر ^1H با جرم ۱، ایزوتوپ غالب در ترکیبات است ولی ایزوتوپ دوتریوم ^2H را نیز داریم. اگر ترکیب، اکسیژن‌دار باشد، اکسیژن نیز دارای سه ایزوتوپ است، که عبارتند از: ^{16}O ، ^{17}O ، ^{18}O .

- آنالیز ایزوتوپ‌های کربن

با استفاده از CO_2 حاصل از سوختن ترکیبات آلی و آنالیز آن با دستگاه طیف‌نگار جرمی می‌توان نسبت $\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$ را به دست آورد، نتایج بر مبنای قسمت درصد (‰) از تفاوت مشاهده شده با استاندارد PDB بیان می‌گردد:

(۱۰)

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} (\text{PDB})} - 1 \right] \times 100 \quad (\text{نمونه})$$

استاندارد PDB، مربوط به فسیل پلمینت^۱ در دوران کرتاسه^۲ است که باعث تشکیل صخره پده^۳ در کارولینای جنوبی^۴ شده است. این ماده به هنگامی که با اسید فسفریک رقیق نشده واکنش دهد، مقدار استاندارد شده‌ای دی‌اکسیدکربن متصاعد می‌گردد.

بررسی ایزوتوپ ^{14}C تمایز قابل ملاحظه‌ای در تمام موارد نشان نمی‌دهد.

جالب است که نشان دهیم، چگونه نسبت $\frac{^{13}C}{^{12}C}$ به کار رود. طبق اطلاعات

(جدول ۵) از طریق نسبت $\frac{^{13}C}{^{12}C}$ نمی‌توان تمایزی بین سیترال سنتزی و Litsea

Cubeba قائل شد، اما بین سیترال سنتزی و محصول برگ لیمو تمایز ملاحظه می‌گردد. دلیل این تفاوت پیچیده است، تفاوت اساسی بین بیوسنتز ترکیبات در

برگ لیمو و Litesa Cubeba می‌باشد. البته در اینجا باید گفت ترکیبات در برگ

لیمو و Litesa Cubeba می‌باشد. البته در اینجا باید گفت هیچ بیوسنتزی بدون

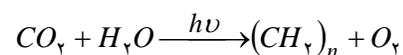
فتوسنتز نبوده و تفاوت در سطح فتوسنتز است. فتوسنتز استفاده از انرژی

خورشیدی به وسیله برگ سبز و دیگر ارگانسیم‌ها جهت تهیه مواد غذایی گیاهی

است. کلروفیل II با استفاده از CO_2 و آب، ترکیباتی را که برای حیات و زندگی

ما لازم است، به ویژه در تهیه قند - پروتئین و چربی تولید می‌کند. De

Saussure برای اولین بار واکنش فتوسنتز را به شکل زیر خلاصه کرد:



¹ - Belemnite [نوعی فسیل آهکی مخروطی شکل که پوسته کربناتی یکی از سفالوپدهای

دوره موزونیک بوده است].

² - Cretaceous Period

³ - Peedee Rock

⁴ - South Carolina

جدول ۵

Origin of citral	$\delta^{13}C \left(\frac{\text{‰}}{\text{‰}} \right) PDB$
<i>Lemongrass</i>	-۱۱/۶
<i>Litsea Cubeba</i>	-۲۶/۷
<i>Synthetics</i>	-۲۷/۴

مطالعات کلوین^۱ و گروه او در بین سال‌های ۱۹۶۰ - ۱۹۴۶ مفهوم کاملی از مراحل مختلف در تبدیل CO_۲ به ترکیبات آلی را در جلبک سبز تک مولکولی ثابت کرد و به دریافت جایزه نوبل در سال ۱۹۶۱ نائل شدند. این مکانیسم به طور مشابه در گیاهان عالی و باکتری‌ها انجام می‌شود. او مصرف دی‌اکسید کربن در تمام گیاهان را در طی چرخه کلوین^۲ به اثبات رساند، چرخه کلوین C_۳ Cycle نامیده شد. برخی از محققین گزارش کرده‌اند که اغلب گیاهان CO_۲ را با سرعتی دو برابر تندتر از سایر گیاهان به کار می‌برند، مثل گیاه نیشکر. بررسی‌های بعدی تأیید کرد که چرخه‌ای به نام C_۴ Cycle، CO_۲ را از طریق مکانیسم متفاوتی مصرف می‌کند. عبارت C_۳ و C_۴ از مواد حد واسط به کار رفته در فتوسنتز استفاده شده است.

امروزه ثابت شده که گیاهان از هر دو روش اما با نسبت متفاوت برای فتوسنتز استفاده می‌کنند. گیاهان C_۳ حدود ۵ درصد از C_۴ Cycle استفاده کرده و گیاهان C_۴ حدود ۲۰ درصد از C_۳ Cycle استفاده می‌نمایند. اما آنها فقط CO_۲ داخلی را ثابت نگه می‌دارند نه CO_۲ اتمسفریک را. این نکته مهم است که بدانید در گیاهان C_۴ سیستم آنزیمی وجود دارد که می‌تواند بین ایزوتوپ‌های متفاوت کربن تمایز گذارد. در نتیجه گیاهان C_۴ از ^{۱۳}C غنی می‌باشند. این حالت در گیاهان زیر مشاهده می‌شود:

^۱ - Calvin

^۲ - Calvin Cycle

ذرت خوشه‌ای، نیشکر، ذرت، بلال، برگ لیمو.
 مطالعات بر روی استفاده از C₄ Cycle در گیاهان گرمسیری باعث راهنمایی
 محققین برای مطالعه این چرخه در گروه ویژه‌ای از گیاهان Cassulaceae شد.
 این فرآیند با متابولیسم ویژه‌ای تحت نام CAM¹ با داشتن آنزیم‌های ویژه در
 طول شب به وسیله C₄ Cycle به تثبیت CO₂ اتمسفریک می‌پردازد.
 همچنین در گیاهان گرمسیری نظیر Vanilla Planiflora با استفاده از این
 مکانیسم به تثبیت CO₂ اتمسفریک در طی شب با مکانیسم C₄ و در طول روز با
 چرخه کلونین (C₃) ثابت نگه می‌دارد. این مطالعات تمایز بین وانیلین طبیعی و
 سنتزی را نمایان می‌سازد.

آنالیز ایزوتوپ‌های اکسیژن و هیدروژن

این آنالیزها اولین بار با هدف ایجاد تمایز بین آب میوه طبیعی و محلول
 رقیق شده کنسانتره آب میوه ارایه شد. آب درون آب پرتقال به دلیل استفاده از
 آب باران از ایزوتوپ‌های سنگین غنی می‌باشد.
 مانند آنالیز انجام شده برای $^{13}C/^{12}C$ لازم است تا برای آنالیز $^{18}O/^{16}O$ و
 $^2H/^1H$ نیز یک نوع آب استاندارد داشت، لذا از آب دریای مدیترانه
 (SMOW)² استفاده می‌گردد.
 نتایج بر مبنای تفاوت قسمت در هزار از ^{18}O از استاندارد $^{18}O/^{16}O$ نسبت
 به نمونه استاندارد SMOW گزارش می‌شود:

$$^{18}O = \left[\frac{^{18}O/^{16}O}{^{18}O/^{16}O (S. \text{ نمونه})} - 1 \right] \times 100$$

$$^2H = \left[\frac{D/H \text{ (نمونه)}}{D/H (SMOW)} - 1 \right] \times 100$$

¹ - Crassulacean Acid Mechanism

² - Standard Mean Ocean Water

مشاهده گردید که نسبت $^{13}C / ^{12}C^2$ تنها در موارد محدودی به کار می‌رود. ولی نسبت $H / ^1H$ می‌تواند انتخابی‌تر باشد. جهت جواب دادن به این پرسش مهم است که نسبت D / H در محصولات طبیعی مختلف مطالعه شده و مشخص می‌گردد که چگونه این انتخاب ایزوتوپ در طی بیوسنتز ترکیبات می‌تواند مهم باشد.

فصل ششم

روش‌های جداسازی و شناسایی ترکیبات متشکله روغن‌های اسانسی

آنالیز ترکیبات معطر یکی از بخش‌های مهم در صنایع عطرسازی بوده و اطلاعات لازم را در اختیار سازنده قرار می‌دهد تا با استفاده از آنها به بازسازی مشخصات و ویژگی‌های بوی روغن اسانس طبیعی بپردازد. روش سنتی آنالیز روغن‌های اسانسی همراه با وسایل مدرن باعث شناخت شیمی ترکیبات معطر شده است.

با توجه به اینکه روغن‌های اسانسی مخلوطی از ترکیبات شیمیایی هستند که از نظر کمی و کیفی با یکدیگر متفاوتند، بنابراین برای شناسایی اجزای تشکیل‌دهنده این روغن‌ها باید ابتدا این اجزا را از یکدیگر جدا کرده و خالص نمود و سپس آنها را مورد شناسایی قرار داد. روش مناسب برای جداسازی و شناسایی در این گروه از مواد روشی است که در آن میزان افت مواد به دلیل فرار بودنشان به حداقل برسد. با پیشرفت‌های اخیر در زمینه کروماتوگرافی و اسپکتروسکوپی امکان مطالعه هر چه بهتر این مواد فراهم شده است. از روش‌های رایج در جداسازی و شناسایی ترکیبات اسانسی می‌توان به کروماتوگرافی گازی و اندیس کواتس، یا استفاده توأم از کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنج جرمی اشاره داشت.

۶-۱- کروماتوگرافی گازی (GC)

کروماتوگرافی گازی یک تکنیک ایده‌آل جهت جداسازی اجزا می‌باشد. به دلیل پیچیده بودن اغلب مواد، برای جداسازی آنها می‌توان از ستون‌هایی با قابلیت جداسازی بالا نظیر ستون‌های موئین استفاده نمود. اساس جداسازی به وسیله کروماتوگرافی گازی بر پایه توزیع نمونه بین دو فاز استوار است. یکی از این فازها عبارت است از بستر ساکن به صورت ذراتی با سطح بسیار زیاد و فاز دیگر گازی است که از میان این بستر ساکن می‌گذرد. پس کروماتوگرافی گازی روشی برای جداسازی مواد فرار با گذراندن یک جریان گازی از روی فاز ساکن است.

گاز حامل

گاز حامل را به تناسب آشکارساز بکار می‌گیرند. گاز حامل به کار برده شده باید خنثی، خالص، ارزان و تا حد امکان دارای وزن مولکولی بالا باشد تا نفوذ جسم حل شونده در آن کم شود.

فاز ساکن

جامد با لایه نازکی از یک مایع غیرفرار است که به دو دسته قطبی و غیرقطبی تقسیم می‌شوند. برای انتخاب فاز ساکن باید دقت زیادی مبذول گردد. از جمله فازهای ساکن که معمولاً قطبی می‌باشند می‌توان انواع کربوواکس (پلی‌اتیلن گلیکول، فنیل سیلیکون) و از فازهای ساکن با قطبیت کم پلی‌دی‌متیل سیلوکسان و اسکوالن را نام برد.

ستون‌های کروماتوگرافی

ستون‌های کروماتوگرافی گازی به دو دسته تقسیم می‌شوند:

ستون‌های انباشته،^۱ ستون‌های موئین^۲

ستون‌های انباشته ستون‌هایی هستند که در آنها یک لایه نازک از مایع (فاز ساکن) بر روی تکیه‌گاه تثبیت شده و سپس وارد لوله شیشه‌ای یا فلزی می‌شود.

^۱ - Packed Column

^۲ - Capillary Column

در ستون‌های موئین فاز مایع به صورت لایه نازکی به ضخامت $0.5\mu\text{m}$ به دیواره داخلی شیشه به تیوب فلزی تثبیت شده و تشکیل فاز ساکن را می‌دهد. ستون‌های موئین دارای قطر حدود $1\text{mm} - 0.1$ و طول بین $500\text{m} - 5$ می‌باشند. این ستون‌ها نسبت به ستون‌های پر شده دو مزیت دارند:

یکی اینکه طول ستون موئین بیشتر است و به همین جهت راندمان ستون بیشتر شده و جداسازی بهتری صورت می‌گیرد. دیگر اینکه ظرفیت پذیرش نمونه در ستون‌های موئین بیشتر است زیرا قسمتی از فضای ستون‌های پر شده به وسیله مواد نگهدارنده پر شده و به این ترتیب نسبت پذیرش نمونه کاهش می‌یابد. فاکتورهای مؤثر بر روی جداسازی و راندمان ستون عبارتند از: نوع فاز مایع و درجه حرارت ستون.

فاز مایع باید دارای ویسکوزیته پایین بوده و از نظر شیمیایی در یک دامنه وسیع از درجه حرارت پایدار باشد، قابلیت حل کردن بالایی از مواد را داشته باشد، باید با حل‌شونده‌ها واکنش شیمیایی ندهد، در یک دامنه وسیع از درجه حرارت دارای فشار بخار کمی باشد. باید توجه داشت که برای جداسازی مخلوط حاوی اجزای غیرقطبی باید از فازهای ثابت غیرقطبی استفاده کرد. تغییر درجه حرارت بر روی دو عامل زیر اثر می‌گذارد: ضریب توزیع و سرعت جریان گاز حامل درون ستون.

۶-۱-۱- برنامه دمایی

اگر دامنه نقاط جوش اجزای تشکیل‌دهنده مخلوط کم باشد از روش ایزوترمال استفاده می‌شود، اما اگر اجزای تشکیل‌دهنده مخلوط دارای دامنه نقطه‌جوش زیاد باشند از روش درجه حرارت زمان‌بندی شده استفاده می‌کنیم. در این روش درجه حرارت اولیه ستون را بر مبنای درجه حرارت جزء با کمترین نقطه‌جوش تنظیم کرده و به صورت خطی درجه حرارت را افزایش می‌دهیم و پیک‌های تیز با تفکیک خوب به دست می‌آید. این روش موجب می‌شود که

حساسیت آنالیزها بر روی اجزای با نقطه جوش بالا و پایین یکسان شود. مسئله دیگر فراریت جسم حل‌شونده است. اگر جسم حل‌شونده فراریت بالایی داشته باشد فشار بخار آن در آن درجه حرارت بالا خواهد بود، به طوری که بخار تمایل به عبور سریع از ستون دارد. اگر حل‌شونده فراریت کمی داشته باشد بخار تمایل به عبور آهسته از ستون دارد. به همین جهت اگر نقطه جوش اجزا بالا باشد باید ستون کوتاه بکار برد و اگر نقطه جوش اجزا پایین باشد باید یک ستون بلند بکار گرفت.

۶-۱-۲- شناسایی به وسیله کروماتوگرافی گازی

در تجزیه کیفی به وسیله کروماتوگرافی گازی، ابتدا زمان‌های بازداری (زمانی که طول می‌کشد تا یک ماده معین از محل تزریق به آشکارساز برسد، برحسب دقیقه) یا حجم‌های بازداری (حجمی از گاز بی‌اثر که برای عبور یک ماده معین از نقطه تزریق به آشکارساز مورد نیاز است) اجزای نمونه اندازه‌گیری شده و سپس مقدار آن با زمان‌های بازداری یا حجم‌های بازداری ترکیبات استاندارد که تحت شرایط مشابه اندازه‌گیری شده است، مقایسه می‌گردد. به علت اینکه تعداد نسبتاً زیادی از ترکیبات دارای زمان بازداری مشابه می‌باشند، توصیه می‌شود که تجزیه‌گر از دو یا چند ستون پرشده با فازهای ساکن با قطبیت‌های متفاوت جهت تجزیه نمونه استفاده نماید. عواملی مانند درجه حرارت ستون، نوع گاز حامل و سرعت جریان آن، ترکیب و طبیعت فاز ساکن ستون، طول ستون، فشارهای ورودی و خروجی گاز، مقدار نمونه بر روی طول زمان بازداری مؤثر می‌باشد. لذا غالباً از اندیس بازداری کواتس (KI) استفاده می‌شود.

۶-۱-۳- اندیس بازداری کواتس (*Kovats Index*)

اندیس بازداری کواتس، بازداری جزء موجود در نمونه را به بازداری هیدروکربن‌هایی که قبل و بعد از آن جزء از ستون خارج می‌شوند، ربط می‌دهد. Ervin Kovats و همکارانش نشان دادند که ساختمان مولکول‌های آلی با استفاده از یک کمیت به نام ضریب بازداری^۱ قابل شناسایی است و رابطه زیر را پیشنهاد نموده‌اند.

(۱)

$$RI = 100 \left[Z + \left(n \frac{R_x - R_z}{R_{z+n} - R_z} \right) \right]$$

در این رابطه:

RI ضریب بازداری، n اختلاف در تعداد اتم‌های کربن برای آلکان‌های نرمال، R_x زمان بازداری نمونه مجهول، R_z زمان بازداری آلکان نرمال دارای z اتم کربن، R_{z+n} زمان بازداری آلکان نرمال دارای $z + n$ اتم کربن، z تعداد اتم‌های کربن می‌باشد.

اصولاً R_z و R_{z+n} به گونه‌ای انتخاب می‌شوند که زمان بازداری نمونه مجهول بین زمان‌های بازداری مربوط به آلکان‌های نرمال دارای z و $z + n$ اتم کربن قرار گیرد.

$$(t_{R_z}) < t < (t_{R_{z+n}})$$

ضریب بازداری آلکان‌های نرمال به صورت $RI = 100z$ تعریف می‌شود. مثلاً ضریب بازداری هگزان نرمال ۶۰۰ است زیرا ۶ اتم کربن دارد. بنابراین آلکان‌های نرمال وسیله آسانی برای مقایسه هستند. در یکسری از همولوگ از مولکول‌های آلی تعداد اتم‌های کربن (z) مستقیماً با ضریب بازداری تغییر می‌نماید. با مقایسه RI نمونه با RI ترکیبات شناخته شده می‌توان ساختمان ترکیب مجهول را شناسایی نمود.

^۱ - Retention Index

۶-۲- استفاده توأم از کروماتوگرافی گازی و طیف‌سنجی جرمی (GC/MS)

به هنگام استفاده از کروماتوگرافی گازی به وسیله یک عامل تشخیص زمانی می‌توان نمونه مورد استفاده را با یک استاندارد که پس از آن از ستون معینی عبور داده شده است، مقایسه نمود. برای اطمینان بیشتر همراه با کروماتوگرافی گازی از سایر وسایل تشخیص نیز استفاده می‌شود و مجموعاً یک وسیله بسیار دقیق را تشکیل می‌دهد. امروزه استفاده از طیف‌سنج جرمی به عنوان دتکتور برای کروماتوگرافی گازی بسیار متداول است. کروماتوگرافی گازی یک سیستم جداکننده مناسب و اسپکترومتر جرمی یک سیستم خوب جهت شناسایی ترکیبات می‌باشد. استفاده توأم از این دو سیستم امکان جداسازی ترکیبات موجود در نمونه و شناسایی و اندازه‌گیری آنها را بسیار ساده می‌نماید. این دو تکنیک به دلایل زیر قادر به جفت شدن با یکدیگر می‌باشند:

الف) هر دو در محدوده نانوگرم یا پیکوگرم از نمونه عمل می‌کنند.

ب) در هر دو روش نمونه بایستی فرار باشد.

ج) طیف‌سنج جرمی قادر است با همان سرعتی که اجزای نمونه توسط کروماتوگرافی گازی جدا می‌شود طیف جرمی آنها را مشخص نماید. تنها مشکل اتصال این دو سیستم به یکدیگر است. کروماتوگرافی گازی دستگاهی است که تحت فشار زیاد عمل می‌کند و حال آن که طیف‌سنج جرمی در خلاء (فشار خیلی کم) کار خود را انجام می‌دهد. مسئله دیگر وجود مقدار زیادی از گاز حامل همراه مقدار ناچیزی از نمونه می‌باشد که از ستون کروماتوگرافی خارج می‌شود.

به هر حال در دستگاه‌های موجود علاوه بر اتصال دو سیستم به یکدیگر و حذف مشکلات، قادر به جداسازی گاز حامل از نمونه نیز می‌باشند.

مهمترین مزایای استفاده از طیف‌سنج جرمی به عنوان دتکتور در

کروماتوگرافی گازی افزایش میزان حساسیت و انتخابی بودن در شناسایی مواد مختلف یک نمونه است.

طیف سنج جرمی (*Mass Spectrometry*)

روش بسیار مناسب برای تعیین ساختار ترپنوئیدها بر اساس مشخص شدن وزن مولکولی، فرمول مولکولی، ماهیت گروه‌های فعال و موقعیت‌های بانده دوگانه می‌باشد. طیف سنجی جرمی باید با دقت زیاد انجام گیرد به دلیل اینکه حتی ترپنوئیدهای ساده دارای اجزای پیچیده‌ای هستند.

دستگاه طیف سنج جرمی سه عامل اساسی را انجام می‌دهد:

(۱) مولکول‌ها توسط جریانی از الکترون‌های پرانرژی بمباران شده و بعضی از مولکول‌ها به یون‌های مربوطه تبدیل می‌شوند، سپس یون‌ها در یک میدان الکتریکی شتاب داده می‌شوند.

(۲) یون‌های شتاب داده شده بسته به نسبت $\frac{\text{جرم}}{\text{بار}}$ آنها در یک میدان مغناطیسی یا الکتریکی جرمی گردند.

(۳) یون‌هایی که نسبت $\frac{\text{جرم}}{\text{بار}}$ مشخص و معینی دارند توسط بخشی از دستگاه که در اثر برخورد یون‌ها به آن قادر به شمارش آنها می‌باشد آشکار می‌گردند. نتایج داده شده در خروجی به وسیله آشکارکننده بزرگ شده و به ثبات داده می‌شوند. البته، جرمی نموداری از تعداد ذرات آشکار شده بر حسب تابعی از نسبت $\frac{\text{جرم}}{\text{بار}}$ است.

فصل هفتم

بررسی برخی از گونه‌های گیاهی بومی ایران

گروه تحقیقاتی فیتوشیمی در طی سال‌های گذشته در زمینه استخراج اسانس از گیاهان بومی ایران فعالیت‌های چشمگیری داشته است. هدف از این مطالعات فراهم‌سازی روش مناسب و دقیق جهت بررسی ترکیبات موجود در گیاهان و از طرف دیگر شناسایی عناصر متشکله اسانس‌ها بوده است تا بتوان در کاربردهای مختلف نظیر صنایع دارویی، غذایی، بهداشتی از آن سود جست. برخی از فعالیت‌های انجام شده بر روی گونه‌های گیاهان بومی ایران در این مبحث عنوان شده است.

۷-۱- خانواده لابیاته (تیره نعناع، *Labiata*)

تیره نعناع یکی از تیره‌های بزرگ گیاهی ایران است و از زیر گروه‌های آن (جنس) می‌توان *stachys*, *salvia*, *nepeta*, *phlomis* را نام برد. گونه‌های دارویی این تیره به صورت زینتی نیز کشت می‌شوند که به گیاه *salvia splendens* می‌توان اشاره کرد. اکثر گیاهان این تیره معطرند و مورد چرای دام واقع نمی‌شوند. بنابراین هیچ‌گونه ارزش علوفه‌ای ندارند. برخی از گونه‌ها در آشپزی و یا داوسازی استفاده می‌شوند. این گیاهان می‌توانند تولید اسانس کنند و در میان مواد اسانسی آنها ترکیباتی مثل تیمول و منتول دیده می‌شود. علاوه بر روغن اسانسی از استخراج عصاره گیاهی آنها می‌توان دی‌ترپنوئیدها،

تری ترپنوئیدها، ساپونین، آلکالوئیدهای پیریدینی و پیرولیدینی، هورمون‌های دافع حشرات، پلی فنل‌ها و تانن‌ها، ایریدوئیدها، کینون‌ها، فورانوئید، کومارین، قندهای رافینوز و استاکیوز را شناسایی کرد. در زمینه بررسی عناصر تشکیل‌دهنده روغن‌های اسانسی گیاهان این خانواده گونه‌های زیر مطالعه شده است:

Jamzad. Nepeta binaludensis	گیاه	Salvia aethiopsis.	گیاه
Nepeta denudatan Benth.	گیاه	Salvia aethiopsis.	گیاه
Nepeta cephalotes Boiss.	گیاه	Salvia multicaulis.	گیاه
Nepeta racemosa Lam.	گیاه	Salvia sahendica Boiss.	گیاه
Nepeta isphanica Boiss.	گیاه	Salvia hydrangea DC.	گیاه
Zhumeria majdae Rech.	گیاه	Salvia lereifolia Benth.	گیاه

۷-۲- خانواده کمپوزیته (تیره کاسنی، *compositae*)

تیره مهمی از گیاهان گلدار پیوسته گلبرگ است که در تمام نقاط کره زمین حتی در مناطق مختلف یک ناحیه یافت می‌شود. در کشور ما نمونه‌های فراوانی از این گیاهان دیده شده است که در همه نواحی پراکندگی حاصل نموده‌اند. گیاهان این تیره عموماً علفی، یک ساله یا پایا و به ندرت درختچه‌های کوچک یا درخت‌های کوچک می‌باشند.

گیاهان فراوان تیره کاسنی مصارف مختلفی با ارزش‌های متفاوت دارند و در

بین آنها انواعی با اثرات سمی شدید دیده نمی‌شود. تعداد کمی از آنها دارای ارزش اقتصادی می‌باشند. بعضی از آنها مانند کاهو، سیب‌زمینی ترش در ردیف سبزیجات و انواع خوراکی جای دارند. از گیاهان این تیره می‌توان به میوه‌های روغن‌دار مانند میوه آفتاب‌گردان، آرتیشو، بابون، افسنطین (مصارف درمانی) گل‌مینا، آهار، کوکب (انواع زینتی) اشاره کرد. در زمینه بررسی عناصر تشکیل‌دهنده روغن‌های اسانسی گیاهان این خانواده گونه‌های زیر مطالعه شده است:

Achillea aucheri Boiss.	گیاه	Tanacetum fruticulsum Ledeb.	گیاه
Achillea kellalensiss Boiss.	گیاه	Artemisia siberi Boiss.	گیاه
Achillea talagonica	گیاه		
Achillea eriophora DC.	گیاه		

جدول ۶- ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Nepeta ispahantica* Boiss.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α - Pinene	۳٫۱	۹۳۵
۲	Sabinene	۱٫۹	۹۷۰
۳	β - Pinene	۱۰٫۷	۹۷۶
۴	1,8-Cineole	۶۵٫۲	۱۰۲۷
۵	trans-Sabinene hydrate	۰٫۶	۱۰۵۹
۶	cis-Sabinene hydrate	۰٫۴	۱۰۸۸
۷	trans-Pinocarveol	۱٫۲	۱۱۲۹
۸	Verbenol	۰٫۵	۱۱۳۴
۹	Pinocarpone	۰٫۸	۱۱۴۴
۱۰	δ - Terpineol	۱٫۰	۱۱۵۳
۱۱	Terpinen-4-ol	۱٫۰	۱۱۶۷
۱۲	Myrtenal	۱٫۰	۱۱۷۵
۱۳	α - Terpineol	۲٫۰	۱۱۸۷
۱۴	Myrtenol	۱٫۰	۱۱۸۴
۱۵	β - Caryophyllene	۰٫۲	۱۴۲۲
۱۶	β - Caryophyllene oxide	۲٫۱	۱۵۷۵
S		۹۲٫۷	

محل جمع‌آوری = جنوب شرقی ایران

تاریخ جمع‌آوری = July ۱۹۹۳

جدول ۷- ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Nepeta binaludensis jamzad*.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α - Thujene	۰٫۴	۹۲۶
۲	α - Pinene	۱٫۱	۹۳۵
۳	Sabinene	۰٫۸	۹۷۰
۴	β - Pinene	۳٫۲	۹۷۶
۵	Dehydro-1,8-Cineole	۰٫۵	۹۸۶
۶	p-Cymene	۲٫۷	۱۰۱۸
۷	1,8-Cineole	۴۲٫۳	۱۰۲۷
۸	β - Phellandrene	۰٫۸	۱۰۳۲
۹	trans-Sabinene hydrate	۰٫۴	۱۰۵۹
۱۰	Linalool oxide(furanoid)	۰٫۲	۱۰۶۵
۱۱	Linalool	۴٫۰	۱۰۹۱
۱۲	δ - Terpineol	۳٫۰	۱۱۵۳
۱۳	Terpinen-4-ol	۲٫۸	۱۱۶۷
۱۴	α - Terpineol	۴٫۰	۱۱۸۷
۱۵	4 α β , 7 α , 7 $\alpha\alpha$ -Nepetalactone	۰٫۷	۱۳۲۴
۱۶	4 $\alpha\alpha$, 7 α , 7 $\alpha\alpha$ -Nepetalactone	۲۵٫۲	۱۳۳۷
S		۹۲٫۱	

محل جمع‌آوری = کوه بینالود در شمال شرقی ایران

تاریخ جمع‌آوری = July ۱۹۹۳

جدول ۸ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Nepeta denudate Benth.*

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α - Pinene	۱٫۷	۹۳۶
۲	Camphene	۰٫۴	۹۵۰
۳	β - Pinene	۴٫۶	۹۷۴
۴	p-Cymene	۴٫۲	۱۰۱۶
۵	1,8-Cineole	۴۸٫۰	۱۰۲۵
۶	γ -Terpinene	۰٫۸	۱۰۵۵
۷	Linalool oxide A	۰٫۶	۱۰۶۲
۸	Linalool oxide B	۰٫۷	۱۰۷۶
۹	α - Thujone	۰٫۴	۱۰۹۰
۱۰	trans-Pinocarveol	۴٫۵	۱۱۲۸
۱۱	trans Verbenol	۳٫۴	۱۱۳۴
۱۱	Linalool	۴٫۰	۱۰۹
۱۲	Pinocarpone	۱٫۳	۱۱۴۴
۱۳	iso-Pinocamphone	۰٫۳	۱۱۵۷
۱۴	Terpinen-4-ol	۳٫۱	۱۱۶۸
۱۵	Myrtenal	۳٫۴	۱۱۷۴
۱۶	α - Terpineol	۱٫۴	۱۱۷۸
۱۷	Myrtenol	۵٫۰	۱۱۸۴
۱۸	trans-Carveol	۰٫۵	۱۲۰۰
۱۹	Cuminaldehyde	۰٫۴	۱۲۱۷
۲۰	Carvone	۰٫۴	۱۲۱۸
۲۱	P-Cymen-7-ol	۰٫۶	۱۲۶۹
S		۸۵٫۷	

محل جمع‌آوری = غرب تهران
تاریخ جمع‌آوری = July ۱۹۹۶

جدول ۹ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Nepeta cephalotes* Boiss.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α - Pinene	۲٫۱	۹۳۶
۲	Sabinene	۲٫۰	۹۷۰
۳	β - Pinene	۱۸٫۲	۹۷۴
۴	p-Cymene	۲٫۳	۱۰۱۶
۵	1,8-Cineole	۱۱٫۴	۱۰۲۵
۶	Nopinone	۲٫۵	۱۱۰۸
۷	trans-Pinocarveol	۲٫۱	۱۱۲۸
۸	Pinocarpone	۱٫۲	۱۱۴۴
۹	3-Thujen-10-al	۱٫۶	۱۱۶۲
۱۰	4a α ,7 α ,7a α -nepetalactone	۳۵٫۱	۱۳۳۳
S		۷۸٫۵	

محل جمع‌آوری = شرق تهران
 تاریخ جمع‌آوری = July ۱۹۹۶

جدول ۱۰ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Nepeta racemosa* Lam.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α - Pinene	۰٫۴	۹۳۶
۲	β - Pinene	۱٫۱	۹۷۵
۳	δ -2-Carene	۰٫۳	۹۹۵
۴	(Z)- β -Ocimene	۹٫۵	۱۰۲۵
۵	α -Thujone	۰٫۵	۱۰۹۱
۶	α -Terpineol	۲٫۷	۱۱۷۷
۷	Verbenone	۰٫۳	۱۱۸۴
۸	4a α , 7 α , 7a α -nepetalactone	۶۴٫۹	۱۳۲۴
۹	4a α , 7 α , 7a β -nepetalactone	۷٫۴	۱۳۵۴
۱۰	4a β , 7 α , 7a β -nepetalactone	۱٫۷	۱۳۶۰
۱۱	β -Bourbonene	۰٫۵	۱۳۷۸
۱۲	Germacrene-D	۰٫۶	۱۴۸۰
۱۳	β -Farnesene	۰٫۳	۱۴۴۸
۱۴	(E)-Nerolidol	۸٫۸	۱۵۵۱
۱۵	Spethulenol	۰٫۵	۱۵۷۰
S		۹۹٫۵	

محل جمع‌آوری = شمال تهران - دیزین

تاریخ جمع‌آوری = July ۱۹۹۷

جدول ۱۱ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Salvia aethiopsis*

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Pinene	۰٫۴	۹۳۶
۲	Sabinene	۰٫۳	۹۷۰
۳	β -Pinene	۰٫۴	۹۷۶
۴	p-Cymene	۰٫۳	۱۰۱۶
۵	Terpinolene	۰٫۸	۱۰۸۳
۶	Camphore	۰٫۳	۱۱۲۴
۷	Bornyl acetate	۰٫۳	۱۲۷۲
۸	Bicycloelemene	۰٫۳	۱۳۳۸
۹	δ -Elemene	۲٫۸	۱۳۴۰
۱۰	α -Cubebene	۰٫۶	۱۳۶۱
۱۱	α -Copaene	۱۵٫۵	۱۳۸۰
۱۲	β -Elemene	۶٫۰	۱۳۹۰
۱۳	β -Caryophyllene	۲۴٫۶	۱۴۲۰
۱۴	Calarene	۰٫۳	۱۴۳۱
۱۵	α -Humulene	۵٫۰	۱۴۳۵
۱۶	Germacrene-D	۱۳٫۵	۱۴۸۱
۱۷	Bicyclogermacrene	۴٫۳	۱۴۹۹
۱۸	δ -Cadinene	۴٫۳	۱۵۱۶
۱۹	α -Calacorene	۰٫۳	۱۵۳۲
۲۰	Spathulenol	۱٫۸	۱۵۶۹
۲۱	Caryophyllene oxide	۸٫۰	۱۵۷۴
۲۲	Humulene epoxide II	۱٫۵	۱۵۹۷
S		۹۱٫۶	

محل جمع‌آوری = استان گیلان منطقه لوشان

تاریخ جمع‌آوری = July ۱۹۹۶

جدول ۱۲ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Salvia hypoleuca*.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Pinene	۵٫۶	۹۳۶
۲	Camphene	۰٫۶	۹۴۸
۳	Sabinene	۱٫۲	۹۷۰
۴	β -Pinene	۵٫۹	۹۷۶
۵	Myrcene	۰٫۲	۹۸۴
۶	α -Terepinene	۰٫۸	۱۰۱۲
۷	1,8-Cineole+Limonene	۰٫۹	۱۰۲۲
۸	γ - Terepinene	۰٫۴	۱۰۵۴
۹	Terpinolene	۰٫۵	۱۰۸۳
۱۰	Linalool	۰٫۵	۱۰۸۸
۱۱	Borneol	۰٫۵	۱۱۵۵
۱۲	Terpinen-4-ol	۰٫۲	۱۱۶۶
۱۳	α -Terpineol	۰٫۹	۱۱۷۷
۱۴	Bornyl acetate	۰٫۱	۱۲۷۲
۱۵	Bicycloelemene	۰٫۵	۱۳۳۸
۱۶	δ -Elemene	۱۵٫۵	۱۳۴۰
۱۷	α -Cubebene	۰٫۵	۱۳۶۱
۱۸	α -Copaene	۰٫۸	۱۳۸۰
۱۹	β -Elemene	۰٫۹	۱۳۹۰
۲۰	β -Caryophyllene	۲۲٫۰	۱۴۲۰
۲۱	α -Humulene	۱٫۱	۱۴۳۵
۲۲	allo-Aromadendene	۰٫۴	۱۴۶۰
۲۳	Germacrene-D	۶٫۱	۱۴۸۱
۲۴	Bicyclogermacrene	۱۵٫۱	۱۴۹۹
۲۵	δ -Cadinene	۰٫۳	۱۵۱۶

ادامه جدول ۱۲

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۲۶	Spathulenol	۰٫۵	۱۵۶۹
۲۷	Caryophyllene oxide	۳٫۳	۱۵۷۴
۲۸	iso-Spathulenol	۰٫۱	۱۶۲۶
۲۹	α -Cadinol	۰٫۱	۱۶۴۳
S		۸۵٫۵	

محل جمع‌آوری = استان مازندران منطقه آبعلی
تاریخ جمع‌آوری = August ۱۹۹۷

جدول ۱۳ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Salvia multicaulis*

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Thujene	۰٫۷	۹۲۷
۲	α -Pinene	۲۶٫۰	۹۳۶
۳	Camphene	۱۱٫۶	۹۴۸
۴	β -Pinene	۳٫۵	۹۷۶
۵	1,8-Cineole+Limonene	۲۰٫۰	۱۰۲۲
۶	Camphor	۱۹٫۰	۱۱۲۴
۷	Borneol	۴٫۷	۱۱۵۵
۸	Terpinen-4-ol	۰٫۸	۱۱۶۶
۹	α -Terpineol	۲٫۲	۱۱۷۷
۱۰	Bornyl acetate	۱٫۲	۱۲۷۲
۱۱	α -Copaene	۰٫۲	۱۳۸۰
۱۲	β -Caryophyllene	۱٫۹	۱۴۲۰
۱۳	Calarene	۰٫۶	۱۴۳۱
۱۴	α -Humulene	۱٫۰	۱۴۵۳
۱۵	Germacrene-D	۰٫۷	۱۴۸۱
۱۶	δ -Cadinene	۰٫۵	۱۵۱۶
S		۹۴٫۶	

محل جمع آوری = استان سمنان منطقه شه میرزاد

تاریخ جمع آوری = July ۱۹۹۶

جدول ۱۴ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Salvia sahendica* Boiss & Buhse

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Pinene	۲۹٫۴	۹۳۶
۲	Camphene	۲٫۴	۹۴۵
۳	β -Pinene	۳۴٫۸	۹۷۶
۴	Myrcene	۱٫۰	۹۸۴
۵	α -Phellandrene	۰٫۲	۹۹۷
۶	α -Terpinene	۰٫۵	۱۰۱۲
۷	1,8-Cineole+Limonene	۷٫۶	۱۰۲۲
۸	γ -Ter pinene	۰٫۷	۱۰۵۰
۹	Terpinolene	۱٫۷	۱۰۷۹
۱۰	Linalool	۱٫۵	۱۰۸۷
۱۱	Borneol	۲٫۴	۱۱۴۹
۱۲	Terpinen-4-ol	۱٫۵	۱۱۶۱
۱۳	α -Terpineol	۰٫۷	۱۱۷۲
۱۴	Bornyl acetate	۱٫۲	۱۲۶۸
۱۵	Bicycloelemene	۰٫۲	۱۳۳۵
۱۶	δ -Elemene	۲٫۴	۱۳۴۵
۱۷	α -Cubebene	۰٫۱	۱۳۶۱
۱۸	α -Copaene	۰٫۲	۱۳۸۳
۱۹	β -Caryophyllene	۰٫۱	۱۴۲۰
۲۰	allo-Aromadendere	۰٫۲	۱۴۶۱
۲۱	Germacrene-D	۱٫۵	۱۴۸۲
۲۲	Bicyclogermacrene	۴٫۸	۱۴۹۹
۲۳	Spathulenol	۰٫۷	۱۵۶۷
S		۹۵٫۸	

محل جمع آوری = جنوب تبریز
تاریخ جمع آوری = July ۱۹۹۴

جدول ۱۵ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Salvia Hydrangea* DC. Ex Benth

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Thujene	۰٫۳	۹۲۷
۲	α -Pinene	۱۰٫۰	۹۳۶
۳	Sabinene	۱٫۴	۹۷۰
۴	β -Pinene	۶٫۸	۹۷۶
۵	p-Cymene	۴٫۲	۱۰۱۶
۶	1,8-Cineole	۱۲٫۳	۱۰۲۶
۷	γ -Terpinene	۱٫۱	۱۰۵۳
۸	Linalool	۳٫۰	۱۰۸۸
۹	Camphor	۱٫۲	۱۱۲۹
۱۰	Terpinen-4-ol	۱٫۵	۱۱۶۷
۱۱	α -Terpineol	۱٫۵	۱۱۷۶
۱۲	Bornyl acetate	۰٫۹	۱۲۷۲
۱۳	β -Caryophyllene	۹٫۹	۱۴۱۹
۱۴	(Z)- β -Farnesene	۲٫۲	۱۴۴۴
۱۵	β -bisabolene	۰٫۹	۱۴۹۷
۱۶	α -Humulene	trace	-
۱۷	Spathulenol	۲۳٫۱	۱۵۶۶
۱۸	Methyl palmitate	۲٫۶	۱۹۱۲
S		۷۶٫۱	

محل جمع‌آوری = شمال قزوین
 تاریخ جمع‌آوری = May ۱۹۹۳

جدول ۱۶ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Salvia lereifolia* Benth.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Thujene	۰٫۵	۹۳۰
۲	α -Pinene	۱۳٫۸	۹۴۱
۳	Camphene	۱٫۱	۹۵۱
۴	Sabinene	۰٫۷	۹۷۱
۵	β -Pinene	۲۳٫۷	۹۷۷
۶	Myrcene	۲٫۰	۹۸۶
۷	δ -3-Carene	۱٫۳	۱۰۱۰
۸	1,8-Cineole	۱۶٫۲	۱۰۲۵
۹	(Z)- β -Ocimene	۲٫۵	۱۰۲۸
۱۰	(E)- β -Ocimene	۰٫۳	۱۰۴۳
۱۱	γ -Terepinene	۰٫۸	۱۰۵۵
۱۲	Terpinolene	۰٫۴	۱۰۸۴
۱۳	(E,E)-allo Ocimene	۰٫۴	۱۰۸۳
۱۴	Borneol	۰٫۳	۱۱۲۰
۱۵	Terpinen-4-ol	۰٫۸	۱۱۶۷
۱۶	α -Terpineol	۱٫۹	۱۱۸۰
۱۷	β -Caryophyllene	۰٫۸	۱۴۲۰
۱۸	α -Muurolene	۱٫۲	۱۴۹۵
۱۹	γ -Cadinene	۱٫۳	۱۵۱۳
۲۰	δ -Cadinene	۷٫۳	۱۵۱۸
۲۱	T-muurolol	۵٫۲	۱۶۳۲
۲۲	α -Cadinol	۹٫۰	۱۶۴۳
S		۹۳٫۶	

محل جمع آوری = سبزوار

تاریخ جمع آوری = July ۱۹۹۷

جدول ۱۷ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Zhumeria majdae* Rech.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Thujene	۰٫۱۱	۹۲۷
۲	α -Pinene	۱٫۲۸	۹۳۵
۳	Camphene	۳٫۱۲	۹۴۹
۴	Octan-3-one	۰٫۹۸	۹۶۹
۵	β -Pinene	۰٫۱۰	۸۷۴
۶	Myrcene	۰٫۵۳	۹۸۴
۷	α -Phellandrene	۰٫۰۴	۹۹۸
۸	P-Cymene	۱٫۰۸	۱۰۱۵
۹	Limonene	۳٫۵۸	۱۰۲۵
۱۰	(Z)- β -Ocimene	۰٫۰۳	۱۰۲۹
۱۱	(E)- β -Ocimene	۰٫۰۴	۱۰۴۱
۱۲	γ -Terpinene	۱٫۶۵	۱۰۵۳
۱۳	Linalool oxide A(fu)	۰٫۱۹	۱۰۶۲
۱۴	Linalool oxide B(fu)	۰٫۱۵	۱۰۷۶
۱۵	Terepinolene	۰٫۳۰	۱۰۸۱
۱۶	Linalool	۵۷٫۳	۱۰۹۰
۱۷	Camphor	۲۳٫۰	۱۱۲۷
۱۸	Borneol	۱٫۱۹	۱۱۵۵
۱۹	Terpinen-4-ol	۰٫۴۷	۱۱۶۶
۲۰	α -Terpineol	۰٫۵۰	۱۱۷۶
۲۱	Nerol	۰٫۳۲	۱۲۱۳
۲۲	Neral	۰٫۵۶	۱۲۱۸
۲۳	Geraniol	۱٫۰۰	۱۲۴۰
۲۴	Geranial	۰٫۷۰	۱۲۴۷
۲۵	Geranyl formate	۰٫۱۰	۱۲۸۳

ادامه جدول ۱۷

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۲۶	(Z)-Jasmone	۰٫۰۸	۱۳۶۸
۲۷	β -Caryophyllene	۰٫۶۲	۱۴۲۰
۲۸	Humulene	۰٫۰۶	۱۴۵۴
۲۹	Caryophyllene oxide	۰٫۱۱	۱۵۷۵
۳۰	β -Eudesemol	۰٫۰۴	۱۶۴۰
S		۹۹٫۲	

محل جمع آوری = بندرعباس
تاریخ جمع آوری = ۱۹۹۰

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Pinene	۱۰٫۳	۹۳۶
۲	Camphene	۱٫۶	۹۵۰
۳	β -Pinene	۱۰٫۸	۹۷۶
۴	1,8-Cineole	۴۰٫۷	۱۰۲۸
۵	γ -Terpinene	۰٫۴	۱۰۴۵
۶	Linalool	۰٫۵	۱۰۸۷
۷	Camphor	۲٫۱	۱۱۲۶
۸	Pinocarvone	۴٫۰	۱۱۴۴
۹	Borneol	۲٫۳	۱۱۵۷
۱۰	Terpinen-4-ol	۳٫۰	۱۱۶۹
۱۱	α -Terpineol	۱۱٫۳	۱۱۷۹
۱۲	Myrtenol	۰٫۷	۱۱۸۵
۱۳	Verbenone	۰٫۷	۱۱۸۹
۱۴	trans-Carveol	۱٫۲	۱۲۰۰
۱۵	Geraniol	۰٫۱	۱۲۳۸
۱۶	Bornyl acetate	۰٫۲	۱۲۷۲
۱۷	Neryl acetate	۰٫۳	۱۳۴۴
۱۸	β -Caryophyllene	۰٫۲	۱۴۳۲
۱۹	Zingiberene	۰٫۱	۱۴۸۵
۲۰	Pentadecane	۰٫۱	۱۵۰۰
۲۱	δ -Cadinene	۰٫۴	۱۵۲۴
۲۲	Viridiflorol	۰٫۱	۱۵۹۰
S		۹۱٫۱	

محل جمع‌آوری = استان آذربایجان شرقی

تاریخ جمع‌آوری = ۱۹۹۷

جدول ۱۹ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Achillea kellalensis* Boiss.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Thujene	۰٫۵	۹۲۷
۲	α -Pinene	۱٫۵	۹۳۶
۳	Camphene	۷٫۰	۹۵۰
۴	β -Pinene	۰٫۵	۹۷۶
۵	p-Cymene	۱٫۳	۱۰۱۲
۶	1,8-Cineole	۱۱٫۳	۱۰۲۸
۷	γ -Terpinene	۰٫۴	۱۰۴۵
۸	α -Thujone	۱۲٫۵	۱۰۹۱
۹	Camphor	۳۴٫۰	۱۱۲۶
۱۰	Pinocarvone	۰٫۵	۱۱۴۴
۱۱	Borneol	۱۲٫۶	۱۱۵۷
۱۲	Terpinen-4-ol	۱٫۴	۱۱۶۹
۱۳	α -Terpineol	۰٫۷	۱۱۷۹
۱۴	Trans-Carveol	۰٫۵	۱۲۰۰
۱۵	Pulegone	۰٫۳	۱۲۱۸
۱۶	Bornyl acetate	۷٫۳	۱۲۷۲
۱۷	Spathulenol	۰٫۳	۱۵۷۰
S		۹۲٫۶	

محل جمع‌آوری = اطراف کرمانشاه

تاریخ جمع‌آوری = ۱۹۹۸

جدول ۲۰ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Achillea talagonica*

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Thujene	۰٫۳	۹۲۶
۲	α -Pinene	۳٫۴	۹۳۶
۳	Camphene	۲٫۹	۹۵۰
۴	Sabinene	۴٫۴	۹۷۰
۵	β -Pinene	۱٫۰	۹۷۶
۶	α -Terpinene	۱٫۲	۱۰۱۲
۷	1,8-Cineole	۲۷٫۰	۱۰۲۸
۸	Trans Sabinen hydrate	۰٫۷	۱۰۵۸
۹	Iso-Chrysantenone	۵٫۱	۱۰۸۶
۱۰	Chrysantenone	۹٫۰	۱۱۰۴
۱۱	Camphor	۲۰٫۰	۱۱۲۷
۱۲	Pinocarvone	۱٫۵	۱۱۴۲
۱۳	Borneol	۰٫۷	۱۱۵۷
۱۴	3-Thujanol	۰٫۲	۱۱۵۹
۱۵	Terpinen-4-ol	۴٫۱	۱۱۶۹
۱۶	α -Terpineol	۲٫۱	۱۱۷۹
۱۷	Carvone	۰٫۱	۱۲۱۸
۱۸	Cuminyl Formate	۹۱٫۵	-
S		۸۷٫۶	

محل جمع‌آوری = منطقه طالقان

تاریخ جمع‌آوری = July ۱۹۹۳

جدول ۲۱ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *achillea vermicularis*

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Thujene	۰٫۴	۹۲۶
۲	α -Pinene	۳٫۷	۹۳۶
۳	Camphene	۳٫۳	۹۵۰
۴	Sabinene	۲٫۴	۹۷۰
۵	β -Pinene	۱٫۰	۹۷۶
۶	1,8-Cineole	۲۹٫۰	۱۰۲۸
۷	γ -terpinene	۱٫۰	۱۰۴۵
۸	Chrysanthenone	۲٫۸	۱۱۰۴
۹	Camphor	۳۲٫۰	۱۱۲۶
۱۰	Pinocarvone	۱٫۷	۱۱۴۲
۱۱	Borneol	۴٫۰	۱۱۵۷
۱۲	terpinene-4-ol	۲٫۶	۱۱۶۹
۱۳	α -terpineol	۱٫۳	۱۱۷۹
۱۴	Piperitone	۲٫۱	۱۲۱۷
S		۸۷٫۳	

محل جمع آوری = کرج

تاریخ جمع آوری = August ۱۹۹۳

جدول ۲۲ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *achillea bibersteinii*.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Thujene	۰٫۱	۹۲۶
۲	α -Pinene	۲٫۰	۹۳۶
۳	Camphene	۲٫۰	۹۵۰
۴	Sabinene	۰٫۱	۹۷۰
۵	β -Pinene	۰٫۴	۹۷۶
۶	α -Phellandrene	۰٫۲	۹۹۹
۷	P-cymene	۸٫۰	۱۰۱۶
۸	1,8-Cineole	۴٫۱	۱۰۲۸
۹	trans-p-menth-2-en-1-ol	۲٫۳	۱۱۰۸
۱۰	Camphor	۱۲٫۰	۱۱۲۶
۱۱	Borneol	۰٫۶	۱۱۵۷
۱۲	terpinene-4-ol	۰٫۶	۱۱۶۹
۱۳	α -terpineol	۰٫۵	۱۱۷۹
۱۴	Piperitone	۱۷٫۰	۱۲۱۷
۱۵	Ascaridole	۳۷٫۰	۱۲۳۲
۱۶	Bornyl acetate	۰٫۲	۱۲۷۲
۱۷	Piperitone oxide	۶٫۳	۱۲۷۴
S		۹۳٫۴	

محل جمع‌آوری = شمال تهران
تاریخ جمع‌آوری = July ۱۹۹۳

جدول ۲۳ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Artemisia sieberi* Bess.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱۴a	Tricyclene	} ۰٫۳۲	۹۲۱
۱۴b	α -Thujene		۹۲۶
۱۵	α -Pinene	۲٫۱	۹۳۶
۱۷	Camphene	۵٫۳	۹۵۰
۲۰	Sabinene	۰٫۸۴	۹۷۰
۲۱	β -Pinene	۱٫۲۱	۹۷۶
۲۲b	Myrcene	۰٫۵۲	۹۸۴
۲۶	α -Terepinene	۰٫۳۷	۱۰۱۲
۲۷	p-Cymene	۰٫۵۲	۱۰۱۶
۲۸a	1,8-Cineole	۱۸٫۹	۱۰۲۸
۲۸b	Limonene	۰٫۴۸	۱۰۲۸
۳۲	γ -Terpinene	۰٫۷۳	۱۰۵۴
۴۰a	Filifolone	} ۰٫۷۱	۱۰۸۷
۴۰b	cis-Sabinene hydrate		۱۰۸۷
۴۳	Chrysanthenone	۱٫۲۰	۱۱۰۴
۴۴	α -Campholene aldehyde	۰٫۳۵	۱۱۰۹
۴۶a	Camphor	۴۴٫۵	۱۱۲۶
۴۶b	trans-Pinocarveol	} ۳٫۵	۱۱۲۸
۴۵c	trans-Verbenol		۱۱۳۴
۴۹a	Iso-borneol	} ۰٫۷۴	۱۱۵۰
۴۹b	δ -Terpineol		۱۱۵۱
۴۹c	cis-Chrysanthenol		۱۱۵۳
۵۰a	Borneol		۱۱۵۷

ادامه جدول ۲۳

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۵۰b	Lavandulol	} ۲,۲	۱۱۵۷
۵۰c	Nonan-1-ol		۱۱۵۹
۵۰d	p-cymen-8-ol		۱۱۶۲
۵۱a	Terpinene-4-ol		۱۱۶۹
۵۱b	Trans-Menta-1,8-dien-2-ol	} ۲,۵	۱۱۷۱
۵۳a	α -Terpineol		۱۱۷۹
۶۷	Cis-Chrysanthenyl acetate	۰,۷	۱۲۴۹
۹۸	Dehydro-1,8-sesquicineol	۱,۲۵	۱۴۶۲
۱۱۸	β -caryophyllene oxide	۰,۳۶	۱۵۷۶
۱۳۴b	Sesquiphellandrene-7-ol	۰,۳۳	۱۶۷۰
S		۹۹,۸	

محل جمع آوری = کرج

تاریخ جمع آوری = July ۱۹۹۳

جدول ۲۴ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Tanacetum fruticulsum* Ledeb.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Thujene	۰٫۴	۹۲۸
۲	α -Pinene	۳٫۰	۹۳۷
۳	Camphene	۳٫۴	۹۵۱
۴	β -Thujene	۰٫۵	۹۷۱
۵	β -Pinene	۱٫۱	۹۷۷
۶	α -Terpinene	۰٫۹	۱۰۱۳
۷	p-Cymene	۳٫۰	۱۰۱۶
۸	1,8-Cineole	۱۶٫۵	۱۰۲۸
۹	Limonene	۱٫۰	۱۰۲۸
۱۰	γ -Terpinene	۱٫۷	۱۰۵۵
۱۱	Linalool	۳٫۹	۱۰۸۷
۱۲	Camphor	۱۳٫۱	۱۱۲۹
۱۳	(-)-Lavandulol	۱۰٫۸	۱۱۵۷
۱۴	Borneol	۴٫۹	۱۱۵۷
۱۵	Terpinen-4-ol	۶٫۹	۱۱۷۰
۱۶	α -Terpineol	۱٫۴	۱۱۷۸
۱۷	cis-Carveol	۰٫۱	۱۲۰۷
۱۸	Geraniol	۰٫۱	۱۲۳۷
۱۹	Methyl 3-phenyl propanoate	۰٫۱	۱۲۴۹
۲۰	trans Ascaridoleglycol	۰٫۱	۱۲۴۹
۲۱	p-Cumin-7-ol	۰٫۱	۱۲۶۷
۲۲	Bornyl acetate	۲٫۰	۱۲۷۶
۲۳	(-)-Lavandulyl acetate	۹٫۳	۱۲۷۶
۲۴	Carvacrol	۰٫۱	۱۲۷۸
۲۵	Ethyl 3-phenylpropanoate	۰٫۱	۱۳۲۰

ادامه جدول ۲۴

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۲۶	α -Terpinyl acetate	۱٫۱	۱۳۳۶
۲۷	Eugenol	۰٫۱	۱۳۳۶
۲۸	Lavandulyl propionate	۰٫۲	۱۳۶۴
۲۹	Eugenol methyl ether	۰٫۲	۱۳۶۷
۳۰	Lavandulyl isobutyrate	۰٫۱	۱۴۱۰
۳۱	β -Caryophyllene	۰٫۱	۱۴۲۳
۳۲	Geranyl acetate	۰٫۱	۱۴۳۰
۳۳	(E)-b-Farnesene	۰٫۲	۱۴۴۹
۳۴	Bicyclogermacrene	۰٫۲	۱۴۹۵
۳۵	Spathulenol	۰٫۳	۱۵۷۱
۳۶	β -Oplopanone	۰٫۱	۱۵۸۸
۳۷	β -Eudesmol	۱٫۰	۱۶۴۳
۳۸	α -Bisabolol	۰٫۷	۱۶۷۲
۳۹	Palmitic acid	۰٫۱	۱۹۳۶
S		۹۹٫۸	

محل جمع آوری = همدان

تاریخ جمع آوری = سپتامبر ۱۹۹۴

جدول ۲۵ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Myrtus Communis L.*

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	Isobutyl isobutyrate	۰٫۵۳	۹۰۲
۲	α -Thujene	۰٫۱۷	۹۳۰
۳	α -Pinene	۳۵٫۲	۹۴۱
۴	Camphene	۰٫۰۷	۹۵۱
۵	β -Pinene	۰٫۳	۹۷۷
۶	Myrcene	۰٫۳۶	۹۸۶
۷	3-Carene	۰٫۱۹	۱۰۱۰
۸	p-Cymene	۰٫۶۵	۱۰۱۸
۹a	1,8-Cineole	۲۸٫۵	۱۰۳۱
۹b	Limonene	۱۱٫۰۰	۱۰۳۱
۱۰	(-E)-Ocimene	۰٫۱۵	۱۰۴۳
۱۱	γ -Terpinene	۰٫۱۵	۱۰۵۵
۱۲	Linalool oxide (furanoid)	۰٫۱۶	۱۰۶۴
۱۳	Linalool oxide (furanoid)	۰٫۱۱	۱۰۷۸
۱۴	Terpinolene	۰٫۱۰	۱۰۸۴
۱۵	Linalool	۸٫۷۴	۱۰۹۱
۱۶	α -Campholenal	۰٫۰۸	۱۱۰۹
۱۷	trans-Pinocarveol	۰٫۳	۱۱۳۰
۱۸	Pinocarvone	۰٫۰۹	۱۱۴۴
۱۹	δ -Terpineol	۰٫۱۶	۱۱۵۳
۲۰	Terpinen-4-ol	۰٫۳۶	۱۱۶۸
۲۱	α -Terpineol	۵٫۲۵	۱۱۸۰
۲۲	trans-Carveol	۰٫۱	۱۲۰۳
۲۳	cis-Carveol	۰٫۰۶	۱۲۱۰
۲۴	Nerol	۰٫۱۳	۱۲۱۶

ادامه جدول ۲۵

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۲۵	Carvone	۰٫۰۸	۱۲۲۰
۲۶	Geraniol	۰٫۸۶	۱۲۴۰
۲۷	Linalyl acetate	۲٫۰۵	۱۲۴۴
۲۸	Methyl geranate	۰٫۲۷	۱۳۰۴
۲۹	α -Terpinyl acetate	۱٫۳۷	۱۳۳۶
۳۰	Neryl acetate	۰٫۳۰	۱۳۴۵
۳۱	Geranyl acetate	۰٫۴۶	۱۳۶۳
۳۲	Methyl eugenol	۰٫۹۵	۱۳۷۴
۳۳	Caryophyllene	۰٫۱۵	۱۴۲۰
۳۴	Humulene	۰٫۱۱	۱۴۵۴
۳۵	Spathulenol	۰٫۰۲	۱۵۷۰
۳۶	Caryophyllene epoxide	۰٫۱۶	۱۵۷۵
۳۷	Humulene epoxide II	۰٫۰۹	۱۵۹۸
S		۹۹٫۴	

محل جمع آوری = خرم آباد لرستان

تاریخ جمع آوری = ژوئیه ۱۹۹۲

جدول ۲۶ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Achillea eriophora* DC.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	Santolina triene	۰٫۷	۹۰۵
۲	α -Thujene	۰٫۳	۹۳۰
۳	α -Pinene	۷٫۶	۹۳۹
۴	Camphene	۰٫۴	۹۵۱
۵	Dehydrosabinene	۰٫۲	۹۵۴
۶	Sabinene	۲٫۸	۹۷۳
۷	β -Pinene	۶٫۲	۹۷۸
۸	Dehydro 1,8-cineole	۰٫۶	۹۸۴
۹	α -Terpinene	۰٫۵	۱۰۱۴
۱۰	p-Cymene	۰٫۷	۱۰۱۷
۱۱	Santolina alcohol	۳٫۱	۱۰۳۰
۱۲	Limonene	۲٫۴	۱۰۳۰
۱۳	1,8-Cineole	۳۴٫۲	۱۰۳۰
۱۴	Artemisia ketone	۰٫۱	۱۰۴۹
۱۵	γ -Terpinene	۰٫۸	۱۰۵۵
۱۶	trans Sabinene hydrate	۰٫۲	۱۰۵۹
۱۷	Linalool oxide (furanoid A)	۰٫۳	۱۰۶۳
۱۸	Linalool oxide (furanoid B)	۰٫۳	۱۰۷۷
۱۹	Terpinolene	۰٫۲	۱۰۸۳
۲۰	Linalool	۴٫۸	۱۰۸۹
۲۱	Hotrienol	۰٫۳	۱۰۸۹
۲۲	α -Thujone	۲٫۳	۱۰۹۱
۲۳	β -Thujone	۰٫۴	۱۱۰۰
۲۴	α -Campholene aldehyde	۰٫۳	۱۱۰۸
۲۵	Camphor	۰٫۸	۱۱۲۵
۲۶	trans-Pinocarveol	۱٫۰	۱۱۲۸
۲۷	trans-Verbenol	۱٫۵	۱۱۳۳
۲۸	Pinocarvone	۰٫۴	۱۱۴۳

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۲۹	δ -Terpineol	۱٫۲	۱۱۵۲
۳۰	cis-Chrysanthenol	۳٫۵	۱۱۵۲
۳۱	Borneol	۱٫۵	۱۱۵۵
۳۲	Terpinen-4-ol	۲٫۶	۱۱۶۷
۳۳	Myrtenal	۰٫۵	۱۱۷۴
۳۴	α -Terpineol	۵٫۱	۱۱۷۸
۳۵	Verbenone	۰٫۷	۱۱۸۳
۳۶	Myrtenol	۰٫۱	۱۱۸۷
۳۷	cis-Carveol	۰٫۲	۱۱۹۹
۳۸	cis-p-mentha-1(7),8-dien-2-ol	۰٫۱	۱۲۰۵
۳۹	cis-Chrysanthenyl acetate	۰٫۲	۱۲۴۸
۴۰	Lavandulyl acetate	۰٫۱	۱۲۷۳
۴۱	Eugenol	۰٫۳	۱۳۲۹
۴۲	(Z)-jasmone	۰٫۶	۱۳۶۷
۴۳	Eugenol methyl ether	۰٫۵	۱۳۷۰
۴۴	β -Caryophyllene	۰٫۵	۱۴۱۹
۴۵	Caryophylla-4(14),8(15)-dien-5-one	۰٫۵	۱۵۵۹
۴۶	Caryophyllene epoxide	۲٫۷	۱۵۷۳
۴۷	Caryophylla-3,8(15)-dien-5-one	۰٫۲	۱۵۸۱
۴۸	Methyl jasmonate	۰٫۱	۱۶۱۲
۴۹	Caryophylla-4(14),8(15)-dien-5a-ol	۱٫۴	۱۶۲۳
۵۰	Caryophylla-4(14),8(15)-dien-5b-ol	۰٫۴	۱۶۲۳
۵۱	β -Eudesmol	۰٫۶	۱۶۳۷
۵۲	Caryophylla-4,8(15)-dien-5a-ol	۰٫۱	۱۶۵۵
۵۳	Caryophylla-3,8(15)-dien-5b-ol	۰٫۴	۱۶۵۵
S		۹۹٫۴	

محل جمع آوری = شیراز

تاریخ جمع آوری = ژوئن ۱۹۹۴

جدول ۲۷ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Nepeta asterotrichus* Rech. F. et Aell.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -thujene	۱٫۴	۹۲۷
۲	α -Pinene	۱٫۴	۹۶۰
۳	Sabinene	۱٫۷	۹۷۰
۴	β -Pinene	۲٫۰	۹۷۵
۵	α -terpinene	۳٫۷	۱۰۱۲
۶	P-Cymene	۱٫۲	۱۰۱۵
۷	1,8-Cineole	۱۷٫۴	۱۰۲۹
۸	(z)- β -Ocimene	۱٫۱	۱۰۲۹
۹	γ -Terpinene	۱۰٫۶	۱۰۵۳
۱۰	trans-sabinene hydrate	۲٫۵	۱۰۵۸
۱۱	terpinolene	۲٫۲	۱۰۸۲
۱۲	Linalool	۱۲٫۵	۱۰۸۶
۱۳	terpinene-4-ol	۲۲٫۸	۱۱۶۶
۱۴	4a α ,7 α ,7a α -nepetalactone	۲٫۷	۱۳۳۰
۱۵	4a β ,7 α ,7a β -nepetalactone	۱۴٫۸	۱۳۶۲
S		۹۸	

محل جمع‌آوری = یزد
تاریخ جمع‌آوری = ۱۹۹۶ ژوئن

جدول ۲۸ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Artemisia santolima* Sehrenk.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -thujene	۰٫۲	۹۲۶
۲	α -Pinene	۰٫۷	۹۳۶
۳	Camphene	۰٫۲	۹۵۰
۴	β -Pinene	۰٫۲	۹۷۴
۵	Myrcene	۰٫۲	۹۸۴
۶	α -Terpinene + p-Cymene	} ۱٫۷۶	۱۰۱۵
۷	p-Cymene		۱۰۱۶
۸	1,8-Cineole	۱۵٫۹	۱۰۲۵
۹	γ -Terpinene	۰٫۹	۱۰۵۵
۱۰	Linalool oxide A	۰٫۱	۱۰۶۲
۱۱	Terpinolene	۰٫۱	۱۰۸۳
۱۲	Linalool	۱۳٫۶	۱۰۸۷
۱۳	Chrysanthenone	۰٫۳	۱۱۰۴
۱۴	Camphor	۰٫۹	۱۱۲۶
۱۵	Nerol oxide	۰٫۳	۱۱۴۲
۱۶	Lavandulol	۳۷٫۲	۱۱۵۵
۱۷	Terpinen-4-ol	۲٫۹	۱۱۶۹
۱۸	α -Terpineol	۲٫۱	۱۱۷۹
۱۹	Nerol	۱٫۸	۱۲۱۴
۲۰	Lavandulyl acetate	۹٫۵	۱۲۷۲
۲۱	Neryl acetate	۲٫۸	۱۳۴۵
۲۲	Geranyl acetate	۰٫۶	۱۳۶۳
S		۹۲٫۲۶	

محل جمع‌آوری = استان سمنان - شاهرود

تاریخ جمع‌آوری = مه ۱۹۹۷

جدول ۲۹ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Artemisia gypsacea* Krasch

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	Camphene	۰٫۷	۹۵۰
۲	p-Cymene	۲٫۸	۱۰۱۶
۳	1,8-Cineole	۳۶٫۵	۱۰۲۵
۴	α -Thujone	۸٫۹	۱۰۹۱
۵	β -Thujone	۲۸٫۴	۱۱۰۰
۶	Camphor	۳٫۵	۱۱۲۶
۷	δ -Terpineol	۰٫۵	۱۱۴۹
۸	Borneol	۲٫۶	۱۱۵۵
۹	Terpinen-4-ol	۳٫۱	۱۱۶۹
۱۰	α -Terpineol	۰٫۷	۱۱۷۹
۱۱	Cis-chrysanthenyl acetate	۰٫۸	۱۲۵۱
۱۲	Bornyl acetate	۴٫۳	۱۲۷۳
۱۳	Cis-Jasmone	۰٫۷	۱۳۶۹
۱۴	Caryophyllene oxide	۰٫۳	۱۵۷۳
S		۹۳٫۸	

محل جمع‌آوری = جنوب مشهد - استان خراسان

تاریخ جمع‌آوری = ژوئیه ۱۹۹۷

جدول ۳۰ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه
Semenovia suffruticosa (Freyn et Bormm.) Manden

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Thujene	t	۹۲۴
۲	α -Pinene	t	۹۳۳
۳	Sabinene	۰٫۳۱	۹۶۸
۴	β -Pinene	۰٫۸۱	۹۷۵
۵	Propyl valerate	۰٫۹۱	۹۸۳
۶	p-Cymene	۳٫۱۵	۱۰۱۴
۷	(Z)- β -Ocimene	۳٫۳۸	۱۰۲۲
۸	(E)- β -Ocimene	۸٫۶۰	۱۰۳۴
۹	γ -Terpinene	۱٫۷۵	۱۰۵۱
۱۰	Terpinolene	۲٫۵۰	۱۰۷۶
۱۱	Linalool	۱۳٫۹۰	۱۰۸۵
۱۲	Lavandulol	۶٫۶۰	۱۱۵۶
۱۳	Terpinen-4-ol	۷٫۷۰	۱۱۷۰
۱۴	α -Terpineol	۱٫۷۵	۱۱۸۲
۱۵	Hexyl 3-methylbutyrate	t	1218
۱۶	Lavanduly acetate	۱۱٫۴۵	۱۲۶۹
۱۷	Carvacrol	۲٫۳۰	۱۲۷۸
۱۸	Octyl isobutyrate	۰٫۱۲	۱۳۱۹
۱۹	Methyl eugenol	۰٫۴۰	۱۳۶۳
۲۰	Bicyclogermacrene	t	۱۴۹۷
۲۱	α -Chamigrene	۱٫۲۲	۱۵۲۲
۲۲	Spathulenol	۵٫۸۰	۱۵۸۰
۲۳	Cinnamyl isovalerate	۰٫۹۶	۱۶۴۴
S		۷۳٫۶۱	

محل جمع‌آوری = استان یزد - شیرکوه

تاریخ جمع‌آوری = ژوئیه ۱۹۹۶

جدول ۳۱ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Tanacetum polycephalum* Schultz.

شماره	نام ترکیب	%	RRI
۱	α -Thujene	۰٫۴	۹۲۴
۲	α -Pinene	۴٫۰	۹۳۳
۳	Campene	۲٫۹	۹۴۷
۴	Sabinene	۲٫۱	۹۶۸
۵	β -Pinene	۱٫۰	۹۷۳
۶	α -Terpinene	۰٫۵	۱۰۰۹
۷	p-cymene	۰٫۶	۱۰۱۲
۸	1,8-Cineole	۱۷٫۰	۱۰۲۲
۹	γ -Terpinene	۰٫۹	۱۰۵۰
۱۰	Filifolone	۰٫۳	۱۰۸۰
۱۱	Linalool	۰٫۴	۱۰۸۵
۱۲	α -Thujone	۶٫۱	۱۰۸۷
۱۳	Trans-Isopulegone	۸٫۰	۱۱۰۰
۱۴	Cis-Limonene-1,2epoxide	۱٫۴	۱۱۱۵
۱۵	Camphoreol	۱۸٫۲	۱۱۲۳
۱۶	Pinocarveol	۱٫۲	۱۱۴۰
۱۷	Borneol	۴٫۰	۱۱۵۱
۱۸	Terpinene-4-ol	۲٫۲	۱۱۶۳
۱۹	α -Terpineol	۱٫۴	۱۱۷۳
۲۰	Carveol	۹٫۱	۱۲۱۸
۲۱	Carvone	۰٫۱	۱۲۳۹
۲۲	Cis-Chrysanthyl Acetate	۰٫۳	۱۲۴۵
۲۳	Isopulegyl Acetate	۰٫۵	۱۲۶۳
۲۴	Bornyl Acetate	۰٫۱	۱۲۶۶
S		۸۲٫۷	

محل جمع‌آوری = استان تهران
تاریخ جمع‌آوری = ۱۹۹۶ ژوئن

جدول ۳۲ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه *Ferulago contraecta* Boiss. Et Hauusskn

شماره	نام ترکیب	%	RI
۱	α -Pinene	۳٫۳	۹۳۷
۲	α -Phellandrene	۴۶٫۸	۱۰۰۳
۳	β -Phellandrene	۲۴٫۵	۱۰۲۷
۴	γ -Terpinene	۳٫۶	۱۰۵۳
۵	Linalool	۱٫۱	۱۰۹۰
۶	Cis-rose Oxide	۰٫۳	۱۱۰۰
۷	Trans-rose Oxide	۰٫۶	۱۱۰۸
۸	Isoborneol	۰٫۲	۱۱۴۹
۹	Borneol	۰٫۱	۱۱۵۱
۱۰	Terpinen-4-ol	۱٫۶	۱۱۶۵
۱۱	Cis-piperitol	۰٫۲	۱۱۷۹
۱۲	Trans-piperitol	۰٫۳	۱۱۹۳
۱۳	Citronellol	۰٫۳	۱۲۱۵
۱۴	Geraniol	۰٫۵	۱۲۳۰
۱۵	Geranial	۰٫۱	۱۲۴۰
۱۶	Thymol	۰٫۱	۱۲۷۰
۱۷	δ -Elemene	۰٫۳	۱۳۳۰
۱۸	α -Copaene	۰٫۱	۱۳۷۵
۱۹	γ -Elemen	< ۰٫۱	۱۴۲۵
۲۰	γ -Muurolene	۰٫۳	۱۴۷۰
۲۱	Germacrene D	< ۰٫۱	۱۴۸۰
۲۲	spathulenol	< ۰٫۱	۱۵۷۰
S		۸۴٫۶	

محل جمع‌آوری = استان یزد
تاریخ جمع‌آوری = ژوئیه ۱۹۹۶

جدول ۳۳ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه Prangos Latioba Korow

شماره	نام ترکیب	%	RI
۱	α -Pinene	۲۵٫۱	۹۳۵
۲	Camphene	۱٫۹	۹۴۶
۳	Sabinene	۱٫۲	۹۶۶
۴	β -Pinene	۵٫۱	۹۷۲
۵	Myrcene	۹٫۵	۹۸۲
۶	α -Phellndrene	۳٫۴	۹۹۶
۷	δ -3-Carene	۰٫۲	۱۰۰۳
۸	p-Cymene	۱٫۶	۱۰۱۱
۹	Limonene	۱۶٫۱	۱۰۲۵
۱۰	(E)-b-Ocimene	۲٫۰	۱۰۳۷
۱۱	γ -Terpinene	۰٫۶	۱۰۵۰
۱۲	Terpinolene	۴٫۴	۱۰۷۹
۱۳	Linalool	۰٫۳	۱۰۸۳
۱۴	Bornyl acetate	۱٫۶	۱۲۷۲
۱۵	Carvacrol	۱٫۵	۱۲۷۷
۱۶	γ -Copaene	۰٫۸	۱۳۷۴
۱۷	β -Cubebene	۰٫۸	۱۳۸۲
۱۸	β -Caryophyllene	۰٫۴	۱۴۱۵
۱۹	(E)- β -Farnesene	۰٫۲	۱۴۷۱
۲۰	Germacrene D	۲٫۲	۱۴۷۴
۲۱	α -Farnesene	۰٫۷	۱۴۹۱
۲۲	δ -Cadinene	۰٫۷	۱۵۱۰
۲۳	Elemol	۵٫۷	۱۵۳۴
۲۴	Nerolidol	۰٫۴	۱۵۴۵
۲۵	Spathulenol	۰٫۵	۱۵۶۲
۲۶	β -Eudesmol	۰٫۷	۱۶۳۳
۲۷	α -Bisabolol	۰٫۷	۱۶۶۳
S		۸۷	

محل جمع‌آوری = استان خراسان - سبزوار

تاریخ جمع‌آوری = ۱۹۹۶مه

جدول ۳۴ - ترکیبات موجود در اسانس گیاه
Haplophyllum tuberculatum (Forssk.) A. Juss.

شماره	نام ترکیب	%	
۱	α -Thujene	۰٫۵	۹۲۶
۲	α -Pinene	۲۱٫۹	۹۳۸
۳	Camphene	۵٫۲	۹۵۰
۴	β -Pinene	۳٫۹	۹۷۶
۵	Myrcene	۶٫۹	۹۸۴
۶	α -Phelandrene	۳٫۶	۹۹۸
۷	δ -3-Carene	۳٫۳	۱۰۰۴
۸	p-Cymene	۱٫۳	۱۰۱۴
۹	Limonene	۲۷٫۳	۱۰۲۵
۱۰	γ -Terpinene	۰٫۷	۱۰۵۵
۱۱	Linalool	۱٫۹	۱۰۸۶
۱۲	Ethyl Benzoate	۰٫۶	۱۱۵۱
۱۳	Bornyl Acetate	۱٫۶	۱۲۷۳
۱۴	Methyl Eugenol	۰٫۲	۱۳۷۵
۱۵	β -Elemene	۰٫۱	۱۴۰۰
۱۶	β -Caryophyllene	۰٫۳	۱۴۲۰
۱۷	Germacrene D	۰٫۳	۱۴۸۰
۱۸	γ -Cadinene	۰٫۱	۱۵۱۸
S		۷۹٫۷	

محل جمع‌آوری = استان کهگیلویه
 تاریخ جمع‌آوری = مه ۱۹۹۶

مراجع:

- (۱) زرگری ع.؛ ۱۳۶۸؛ گیاهان دارویی
- (۲) قهرمان ا.؛ ۱۳۷۹؛ فلور رنگی ایران؛ مؤسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع
- 3) Dewick P.M.; 1996; "The Biosynthesis of C5-C25 Terpenoid Compounds"; Natural Product Repots.
 - 4) Mann J., Davidson R.S, Hobbs J.B, Banthrope D.V, Harborne J.B.; 1994; "Natural Products : Their Chemistry and Biological Significance"; Longman Group.
 - 5) Rechinger K.H.; 1987; "Flora Iranica"; Akademic Druck-U Verlagsanstalt. Austria.
 - 6) Connolly J.D., Hill R.R.; 1991; "Dictionary of Terpenoids".
 - 7) Harborne J.B.; 1973; "Phytochemical Methods"
 - 8) Adams R.P.; 1995; "Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy"; Allured puld. Corp., Carol stream, IIUSA
 - 9) "Eight Peak Index of Mass Spectra"; 1991; Unwin Brothers LTD, Surry.
 - 10) Bonner W.A., Gastro A.J; 1967; "Essentials of Modern Organic Chemistry"; 577-8.
 - 11) "British Pharmaceutical Condex"; 1973; London, Pharmaceutical press.
 - 12) "Dictionary of Natural Product"; 1992; Chapman and Hall.
 - 13) Harborne J.B, Baxter H.; 1993; "Phytochemical Dictionary, a Handbook of Bioactive Compounds from Plants".
 - 14) Davis P.H.; 1967; "Flora of Turkey and the East Aegean Islands"; No. 2, P 300-314.

15) Davis N.V.; 1990; "Gas Chromatographic Retention Indices of Monoterpenes and Sesquiterpenes on Methyl Silicone and Carbowax 20m Phases"; J.Chromatogr.; 503, 1-24.

16) Venturella V.S; 1985; "Remington's Pharmacautical Sciences" (Ed. A. R. Gennaro), 17th Ed.; Publishing Co. Easton Pennsylvania.

17) Mookherjee B.D., Kamath V., Ltenkle R.; 1976; "Isolation & Identification of Trace Novel Odoriferous Consistuent of Natrual Product", presented at A.C.S Meeting August. 29. sept. 2, Sanfrancisco, California.

18) Wyerstahl P., Rustaiyan A.; 1994; Flavour and Fragrance J.; 9, 333-7.

۱۹) نصیر احمدی ا.، روستائیان ع. و جاسبی ا.؛ ۱۳۷۲؛ مجله دانشکده داروسازی دانشگاه علوم پزشکی تهران؛ جلد ۴، شماره ۱ و ۲، صص ۳۹-۴۹.

۲۰) روستائیان ع.، صابری م. و جاسبی ا.؛ ۱۳۷۲؛ مجله دانشکده داروسازی دانشگاه علوم پزشکی تهران؛ جلد ۴، شماره ۱ و ۲، صص ۲۵-۱۳.

21) Rustaiyan A., Sharifi Z., Tajarodi A., Sadjadi A.; 1987; Phytochemistry; 29, 2857.

۲۲) صمصام شریعت ه؛ ۱۳۷۴؛ پرورش و تکثیر گیاهان دارویی.

۲۳) ولاگ ژ.، استودولاژ؛ ۱۳۷۴؛ گیاهان دارویی.

۲۴) کاپلان، ارچین، مکومر، ویلسون، زیمر، یآوری ع.؛ ۱۳۷۴؛ فرهنگ مفاهیم شیمی آلی.

25) Weyerstahl peter, Schneider Sabina, Marschall Helga, Rustaiyan abdolhossein; 1993; The essential of Artemisia

- sieberi bess.; flavour & fragrance journal. Vol. 8, 139-145.
- 26) Weyerstahl peter, Marschall Helga, Seelmann ingo, Rustaiyan abdolhossein; 1997; Consistuent of the essential of *Achillea eriphora* DC.; flavour & fragrance journal. Vol. 12, 71-78.
 - 27) Weyerstahl peter, Marschall Helga, Thefeld katrin, Rustaiyan abdolhossein; 1999; Consistuent of the essential of *Tanacetum fruticosum* Ledeb. From Iran; flavour & fragrance journal. Vol. 14, 112-120.
 - 28) Weyerstahl peter, Marschall Helga, Rustaiyan abdolhossein; 1994; Consistuent of the essential of *Myrtus communis* L. from Iran; flavour & fragrance journal. Vol. 9, 333-337.
 - 29) Rustaiyan abdolhossein; Masoudi Shiva, Monfared Azam, Komeilizadeh Hossein; 1999; Volatile Consistuent of three *Salvia* species grown wild in Iran; flavour & fragrance journal. Vol. 14, 276-278.
 - 30) Rustaiyan abdolhossein; Komeilizadeh Hossein, Masoudi Shiva, Jassbi Amir-reza meilizadeh Hossein; 1997; Composition of the Essential Oil of *Salvia sahendica* Boiss. & Buhse.; J.Essent. Oil. Res.; 9; 713-714.
 - 31) Rustaiyan abdolhossein; Masoudi Shiva, Jassbi Amir-reza; 1997; Essential Oil of *Salvia hydrangea* DC.ex Benth.; J. Essent. Oil.Res.; 9; 599-600.
 - 32) Rustaiyan abdolhossein, Khosravi morteza, Masoudi Shiva; 2000; composition of the Essential Oil of *Nepeta racemosa* Lam. From Iran; J.Essent. Oil. Res.; 12; 151-152.
 - 33) Rustaiyan abdolhossein, Komeilizadeh Hossein,

Monfared Azam, Nadji Kobra, Masoudi Shiva, Yari Mohammad; 2000; Volatile Consistuent of *Nepeta denudata* Benth. & *N. cephalotes* Boiss. From Iran; J. Essent Oil. Res.; 11; 459-461.

- 34) Rustaiyan abdolhossein, Masoudi Shiva, Yari Mohammad, rabbani Mohammad, Motiefar hamid; 2000; Essential Oil of *Salvia lereifolia* Benth.; J. Essent. Oil. Res.; 12; 601-602.
- 35) Rustaiyan abdolhossein, Nadji Kobra; 1995; Composition of the Essential Oil of *Nepeta ispahanica* Boiss. And *Nepeta binaludensis* Jamzad from Iran; flavour & fragrance journal. Vol. 14, 35-37.
- 36) Rustaiyan abdolhossein, Sigari Haydeh, Bamoniri Abdolhamid, Weyerstahl peter; 1992; Consistuent of the essential of *Zhumeria majdae* Rech.; flavour & fragrance journal. Vol. 7, 273-274.
- 37) Rustaiyan abdolhossein, Masoudi Shiva, Yari Mohammad; 1999; The Essential Oils of *Achillea aucheri* boiss. & *A. Kellalensis* Boiss. Et Hausskn. From Iran; J. Essent. Oil. Res.; 11; 19-20.
- 38) Rustaiyan abdolhossein, Komeilizadeh Hossein, Shariatpanahi Mercedeh, Jassbi Amir-reza, Masoudi Shiva; 1998; Comparative study of the Essential Oils of three *Achillea* species from Iran; J. Essent. Oil. Res. 10; 207-208.
- 39) Rustaiyan abdolhossein, Mojab F., SalsaliM., Yari M.; 199; Composition of the Essential Oil of *Tanacetum polycephalum* Schultz. Bip; J. Essent. Oil Res., Vol 11, 497-8.

- 40) Rustaiyan abdohossein, Zare K., Hashemi M., 1990; "Germacranolides from *Tanacetum polycephalum*"; *Phytochemistry*, Vol. 29, No. 9; 3022-3.
- 41) Rustaiyan abdohossein, Masoudi S., Aghajani Z., 1999; "The Essential Oil of *Semenovia suffruticos Manden*"; *J. Essent. Oil Res.*, Vol 11, 365-6.
- 42) Masoudi, Sh., Yari M., Aghajani Z., Rustaiyan A.; 1999; "Volatile Consistuensts of *Prangos; atiloba Korow*"; *J. Essent. Oil Res.*, Vol 11, 769-8.
- 43) Yari M., Masoudi, Sh., Rustaiyan A.; 2000; "Essential Oil of *Haplophyllum tuberculatum A. Juss*"; *J. Essent. Oil Res.*, vol 12, 69-70.
- 44) Rustaiyan A., Balalai S., Mohammadi F., Masoudi Sh., Yari M.; 2000; "comparision of the Volatile Volatile Oils of *Artemisia santolina Schrenk* and *Artemisia gypsacea krash.*"; *J. Essent. Oil Res.*, vol 12, 330-32.
- 45) Rustaiyan A., Monfared A., Masoudi S.; 1999; "Composition of the Essential of the Essential Oil of *Nepeta asterotrichus Rech F.*"; *J. Essent. Oil Res.*, Vol 11, 229-30.
- 46) Rustaiyan A., Zareh K., Biniyaz T., Fazali Zadeh G.; 1989; *Phytochemistry*; vol 28, P. 3127.
- 47) Rustaiyan A., Sharif Z., Tajarodi A., Ziesche J., Bohlmann F.; 1984; *Planta Medica*; No 2, P. 193.
- 48) Rustaiyan A., Ardebili S.; 1984; *Planta Medica*, No. 4, P. 363.
- 49) Izaddoust M., Dabiri M., Sharifi Z., Rustaiyan A.; 1985; *Fitoterapica*; vol VI, P. 275.

- 50) Rustaiyan A., Yari M., Masoudi Sh., Aghajani Z.; 1999;
“Chemical constituents of the Essential oil of *Ferulago contracta* Boiss. Et Hausskn., a species Endemic to Iran”;
Essent. Oil Res., 11, 609-610.**

واژه نامه

<i>Acacia</i>	افاقیا
<i>Anethum</i>	شوید
<i>Anise</i>	بادیان رومی
<i>Balsames</i>	صمغ
<i>Basil</i>	ریحان
<i>Bay</i>	برگ بو
<i>Bergamot</i>	ترنج
<i>Chamomilla</i>	بابونه
<i>Cichorium</i>	کاسنی
<i>Cinnamon</i>	دارچین
<i>Citromella Oil</i>	روغن سیترونلا
<i>Clary Sage</i>	مریم گلی
<i>Clove</i>	میخک
<i>Coriandrum</i>	گشنیز
<i>Euccalyotus</i>	اکالیپتوس
<i>Foeniculum</i>	رازیانه
<i>Geranium</i>	ژرانیوم - شمعدانی
<i>Heliotropine</i>	گل آفتاب گردان
<i>Hop Oil</i>	روغن گیاه رازک
<i>Jasmin</i>	یاسمن
<i>Juniper</i>	سرو
<i>Lavander</i>	اسطوخودوس
<i>Lichens</i>	گلسنگ
<i>Lily of The Vally</i>	گل یاس
<i>Mentha</i>	نعناع

<i>Musk</i>	مشک
<i>Myrtle</i>	مورد
<i>Neroli</i>	بهار نارنج
<i>Pinus</i>	کاج
<i>Oregano</i>	پونه کوهی
<i>Pepper</i>	فلفل
<i>Pimento</i>	فلفل شیرین
<i>Ray Oil</i>	اسانس گل شمعی
<i>Rosemary</i>	رزماری (اکلیل کوهی)
<i>Rue Oil</i>	روغن سراب
<i>Sandal Oil</i>	روغن صندل
<i>Sassafras</i>	ساسافراس
<i>Thyme</i>	آویشن
<i>Turpentin</i>	کاج
<i>Verbena</i>	گل شاه پسند
<i>Violet</i>	بنفشه
<i>Worn Wood</i>	افسنطین
<i>Ylang – Ylang</i>	ایلانگ