

De la citronnelle malgache à des parfums plus verts

TIPE de Chimie

Romain TARTIVEL - 45120

“Quelque odeur que ce soit, c’est merveille comme elle s’attache à moy, et combien j’ay la peau preste à s’en abreuver ”

Michel de Montaigne
Les Essais, I, LVI



▲ Figure 1 - Citronelle Malgache

Un secteur majeur en France

Importance culturelle et économique :

- France : **leader mondial** parfums / arômes
- Grasse : capitale mondiale du parfum

Enjeux industriels actuels :

- **innovations technologiques**
- nouvelles **molécules** : optimisation des performances, modulation des structures et des **caractéristiques olfactives**
- **chimie verte**



◀ Figure 2 - Siège social de Mane (parfums et arômes depuis 1871)
mane.com

Un secteur majeur en France

Importance culturelle et économique :

- France : **leader mondial** parfums / arômes
- Grasse : capitale mondiale du parfum

Enjeux industriels actuels :

- **innovations technologiques**
- nouvelles **molécules** : optimisation des performances, modulation des structures et des **caractéristiques olfactives**
- **chimie verte**



◀ Figure 2 - Siège social de Mane (parfums et arômes depuis 1871)
mane.com

Parfums et précurseurs

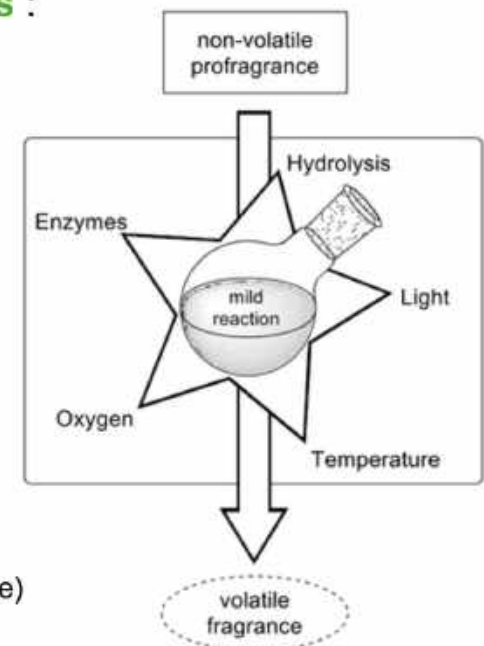
Parfums - cahier des charges :

- **volatilité**
- **durée de perception**
- **stabilité** (stockage)

Précurseurs de parfums - une réponse :
(produits ménagers, cosmétiques)

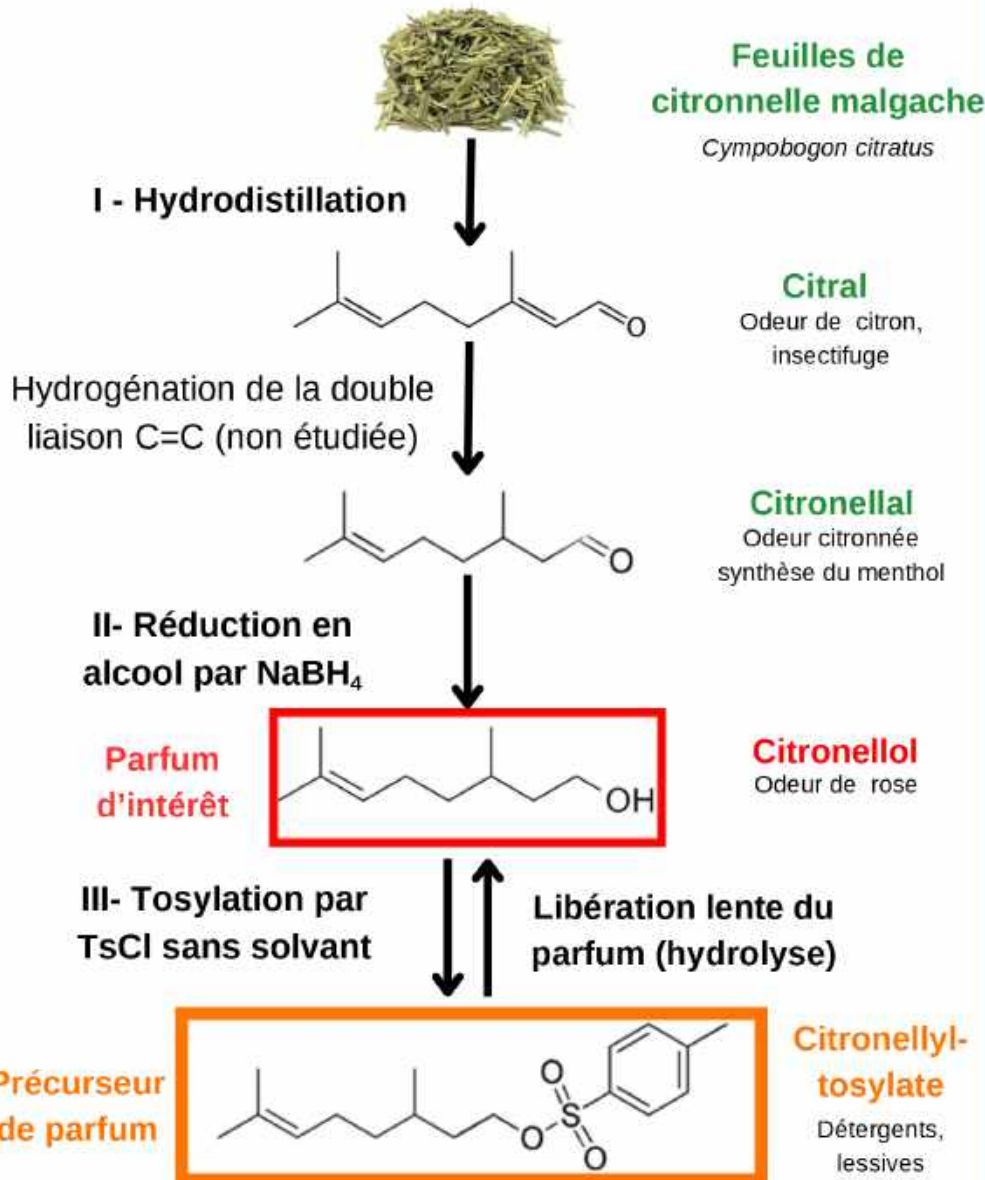
- modulation de la **volatilité**
- libération **contrôlée** des parfums volatiles par divers **déclencheurs** :

pH, humidité, lumière,
température,
enzymes, oxygène



► Figure 3 - Schéma du relargage contrôlé du parfum via un précurseur (profragrance)
[6] ANDREAS HERRMANN

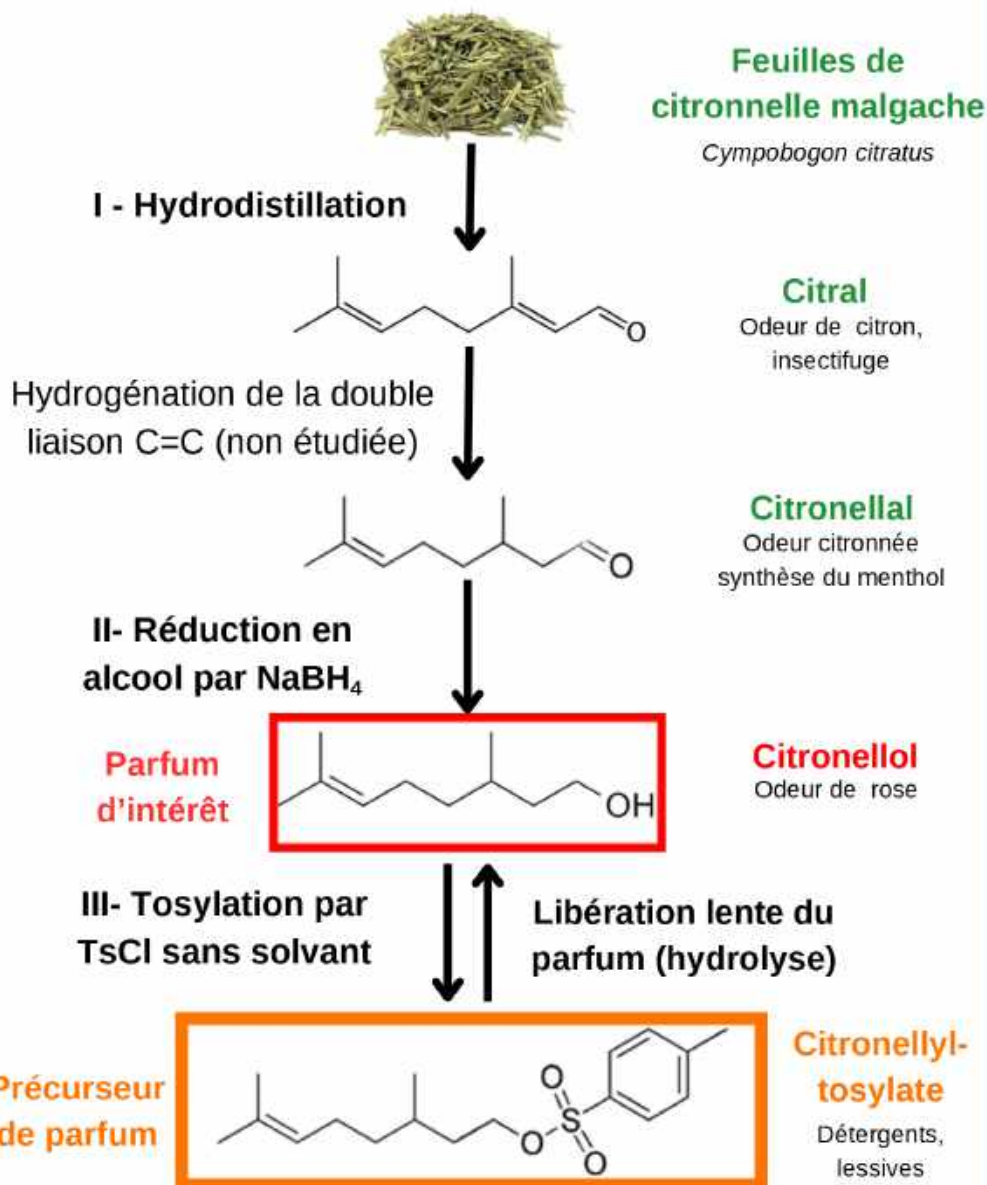
Etapes d'hémisynthèse du citronellol et de son précurseur



Enjeux, lien avec le thème :

- **transformer** efficacement des matières premières renouvelables pour des besoins quotidiens
- **convertir** des fonctions chimiques (propriétés modulées)

Etapes d'hémisynthèse du citronellol et de son précurseur



Enjeux, lien avec le thème :

- **transformer** efficacement des matières premières renouvelables pour des besoins quotidiens
- **convertir** des fonctions chimiques (propriétés modulées)
- **transition** écologique : chimie verte

Chimie verte : transition écologique

Une chimie plus sûre



Synthèse chimique moins dangereuse

Efficacité énergétique



Solvants & auxiliaires plus sûrs

Conçu pour la dégradation



Catalyse

Concevoir des composés plus sûrs



Matières premières renouvelables

Économie atomique



Prévention de la pollution

Réduire les dérivés



Prévention des déchets

▲ Figure 4 - Les 12 principes de la chimie verte dont **ceux mis en œuvre dans ce projet**

Objectif 1 - Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants** variés tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ? (Objectif personnel)

Objectif 2 - Comment **optimiser** et **caractériser** certaines de leurs **propriétés** ?

Sommaire

I - Extraction du citral par hydrodistillation des feuilles de citronnelle

A - Aspects théoriques de l'hydrodistillation du citral

B - Réalisation expérimentale

C - Analyses et caractérisations

II - Réduction du citronellal en citronellol

A - Protocole et mise en oeuvre expérimentale

B - Analyses et caractérisations

III - Utilisation d'un précurseur : le citronellyl-tosylate

A - Synthèse du citronellyl-tosylate

B - Analyses et purification du produit

C - Etude de la cinétique de libération

Apport personnel

IV - Perspectives

V - Annexes

VI - Bibliographie

Objectif 1 (personnel) :

Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ?

I - Extraction du citral par hydrodistillation des feuilles de citronnelle

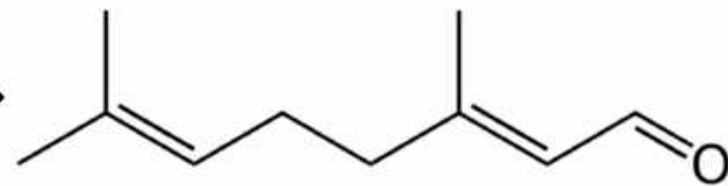
Feuilles de citronnelle



Extraction



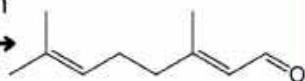
Citral



Feuilles de citronnelle



Extraction

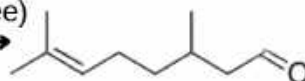


Citral

Hydrogénation
(non étudiée)



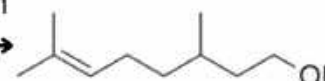
Citronellal



Réduction



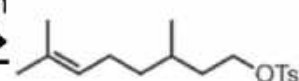
Citronellol



Tosylation



Citronellyl-
tosylate



Libération



I - Extraction du citral par hydrodistillation des feuilles de citronnelle

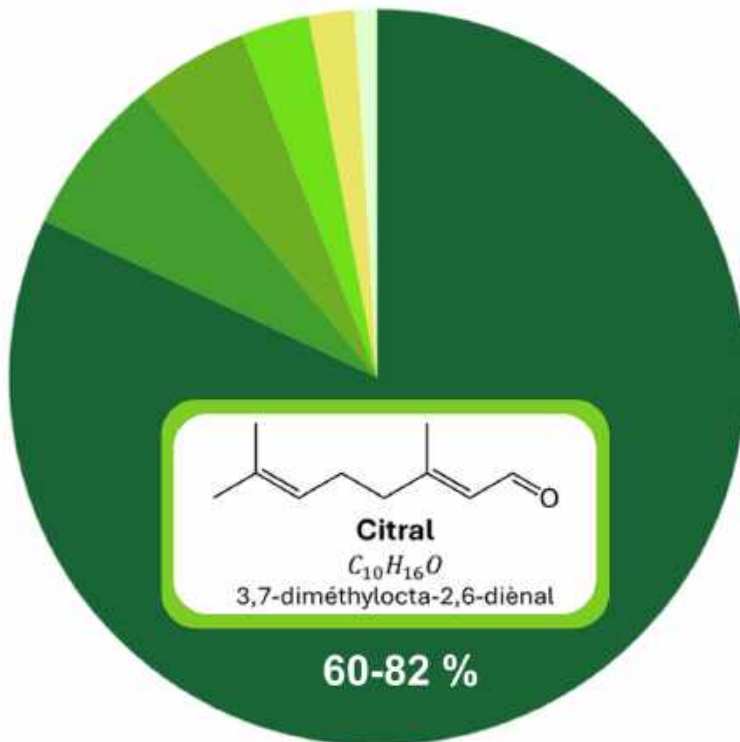
A - Aspects théoriques de l'hydrodistillation du citral

Apport personnel 6/40

● citral ● géraniol ● acétate de géranyle

● limonène ● β -caryophyllène

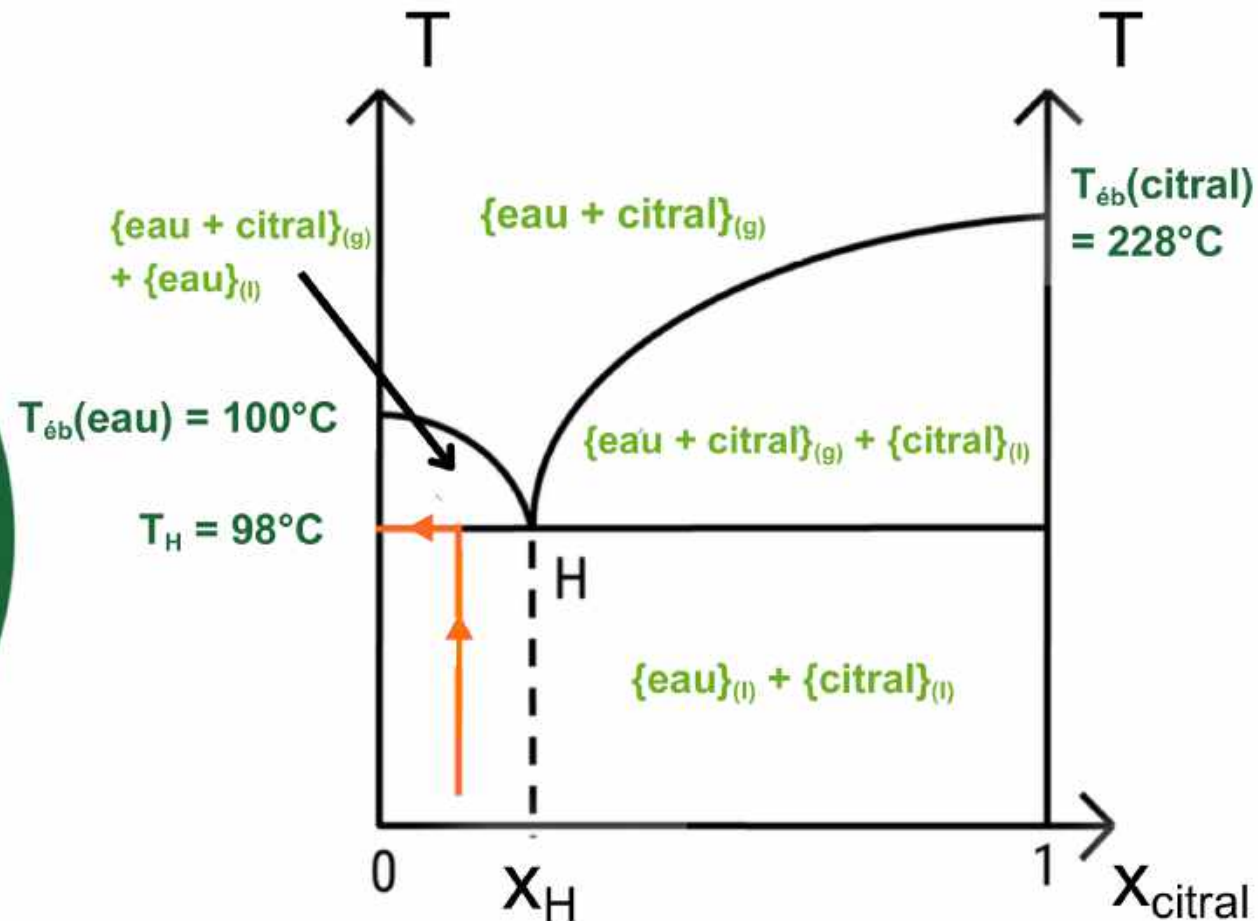
● 6-méthyl-5-hepten-2-one



▲ Figure 5 - Schéma de la composition de l'huile essentielle de citronnelle malgache (Compagnie des sens)

⇒ **Approximation théorique :**

huile essentielle assimilée à du citral pur



▲ Figure 6 - Diagramme binaire liquide-vapeur avec **miscibilité nulle** à l'état liquide (citral apolaire aprotique)

H : point hétéroazéotrope

B - Réalisation expérimentale

Apport personnel

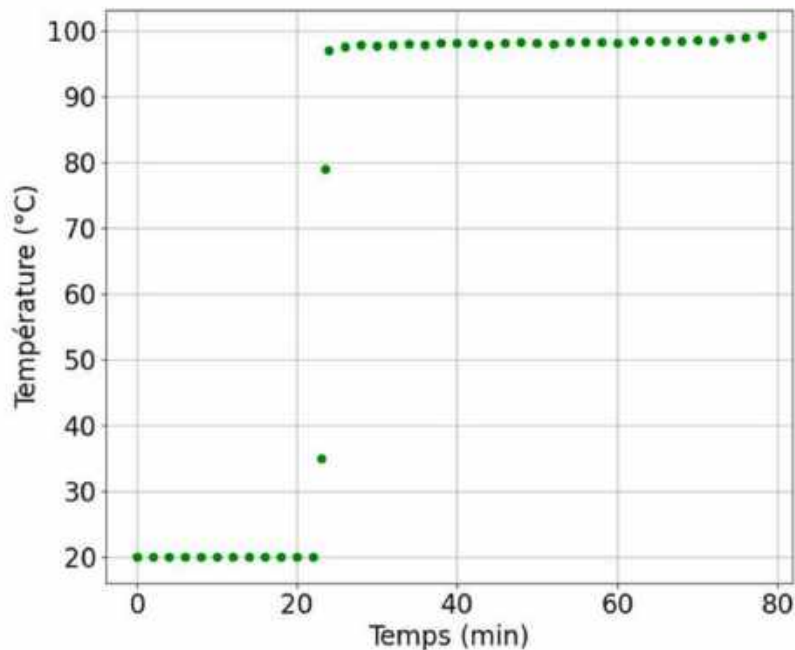
- Mixage de **20g** de feuilles de **citronnelle** fraîche
- Excès d'eau

Thermomètre
Ampoule de coulée
Tête à distiller
Réfrigérant droit
Bouilleur (ballon)
Chauffe-ballon
Allonge à distiller

Volume de distillat : **100 mL**



▲ Figure 7 - Dispositif expérimental d'hydrodistillation



◀ Figure 8 - Courbe d'analyse thermique

$T_{\text{éb}}(\text{hétéroazéotrope}) = 98^{\circ}\text{C}$

⇒ Pallier de température

Etapes de purification

1

Extraction liquide-liquide
par éther diéthylique

2

Séchage sur MgSO_4 anhydre
puis filtration Büchner

3

Vaporisation du solvant à
l'**évaporateur rotatif**



◀ Figure 9 - Ampoule à décanter



◀ Figure 10 - Séchage : MgSO_4 pulvérulent



◀ Figure 11 - Evaporateur rotatif

Bilan expérimental

Masse d'huile essentielle obtenue : 0,18 g (0,2 mL)

Rendement d'extraction : $m_{\text{huile}} / m_{\text{feuilles}} = 0,9 \%$

Très satisfaisant

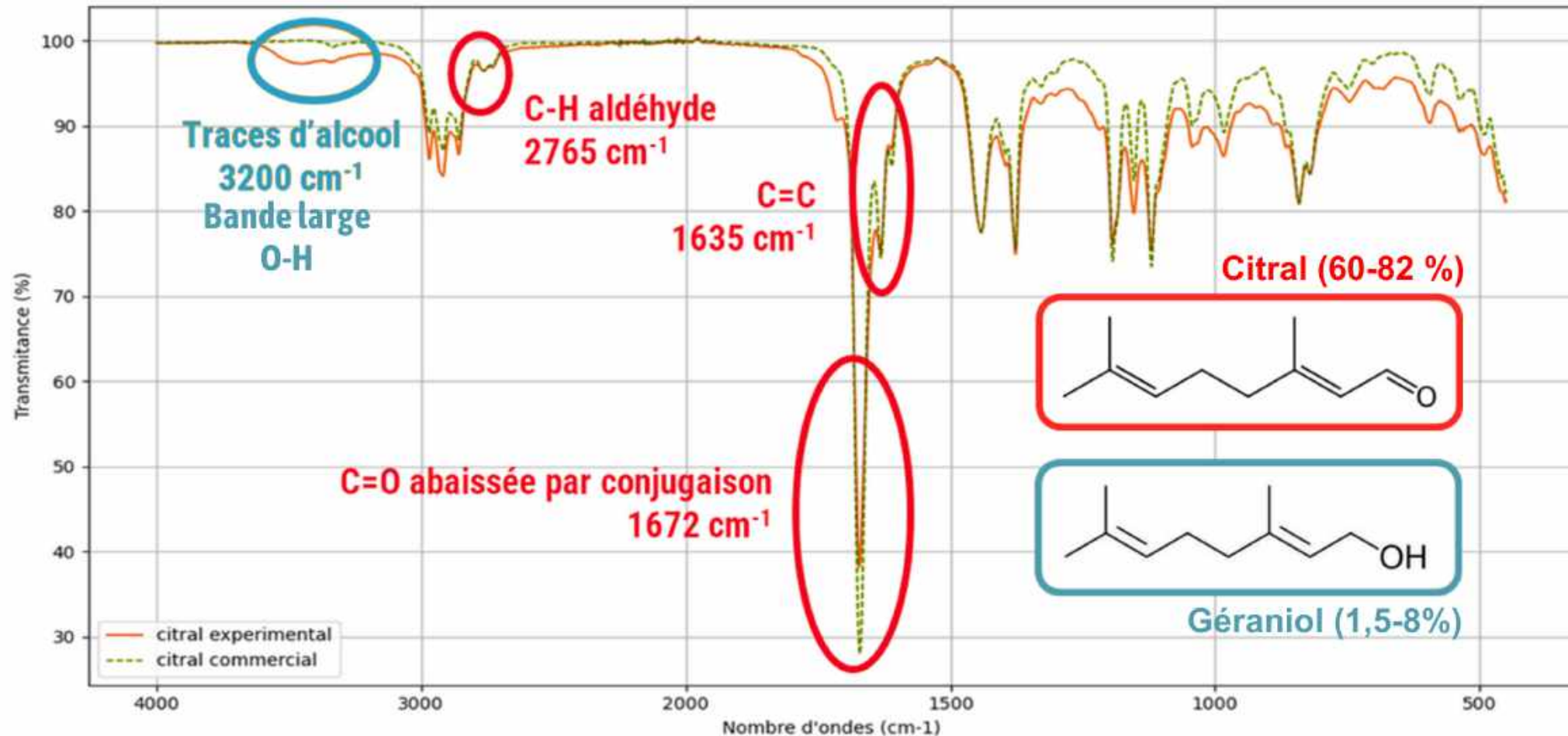
Données industrielles

de l'extraction (Aura Industrie) :

$m_{\text{huile}} / m_{\text{feuilles}} = 0,6 \%$

(1,5 kg d'huile / 250 kg de feuilles)

1 - Spectroscopie infrarouge



▲ Figure 12 - Spectres infrarouges de l'huile extraite et du citral commercial

Bilan

Bon accord avec le **citral commercial** : présence majoritaire du **citral**
Cependant, des **traces d'alcool** (géraniol de l'huile essentielle)

2 - Chromatographie sur couche mince



Figure 13 - Révélation sous **lampe UV** (260 nm)



Figure 14 - Révélation par **KMnO₄** (oxydant)

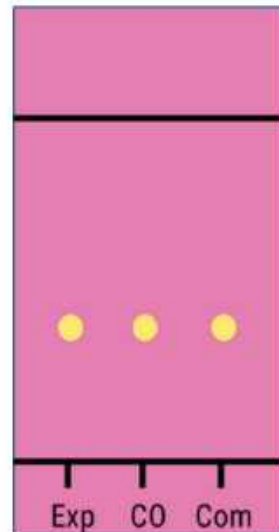


Figure 15 - **Schéma**

Légende :

Exp = huile extraite (expérimental)

Com = citral commercial (référence)

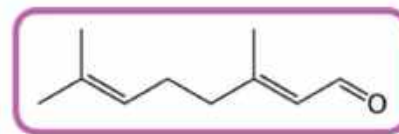
CO = Co-dépôt

Eluant :

10:1 Cyclohexane /

Acétate d'éthyle

R_f = 0,38 : Citral



Citral apolaire aprotique

Absorption du citral dans l'UV proche en raison de sa conjugaison (**effet bathochrome**)

Bilan

Présence majoritaire du **citral**

Respect de 2 principes de la **chimie verte**

⇒ **Objectif 1 (personnel)** ✓ Comment exploiter la citronnelle afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ?



Matières premières
renouvelables

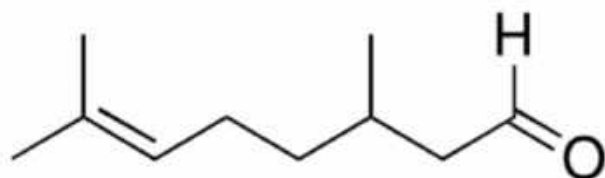
Conçu pour la
dégradation



Objectif 1 (personnel) :

Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ?

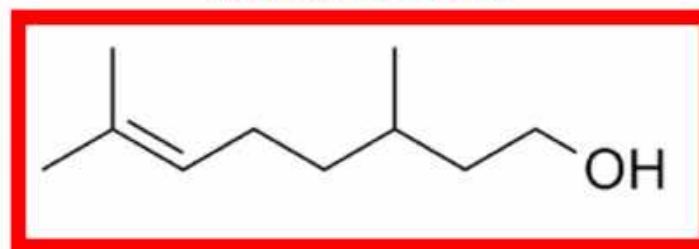
II - Réduction du citronellal en citronellol

Citronellal

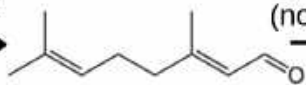
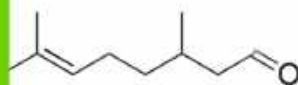
Réduction

**Citronellol**

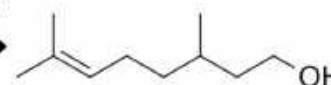
Parfum d'intérêt

Feuilles de
citronnelle

Extraction

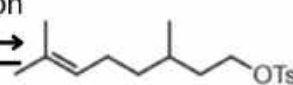
**Citral**Hydrogénation
(non étudiée)**Citronellal**

Réduction

**Citronellol**

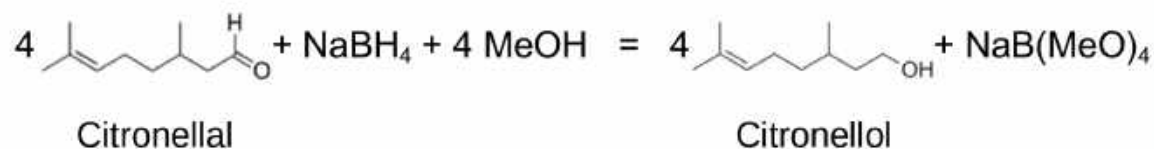
Tosylation

Libération

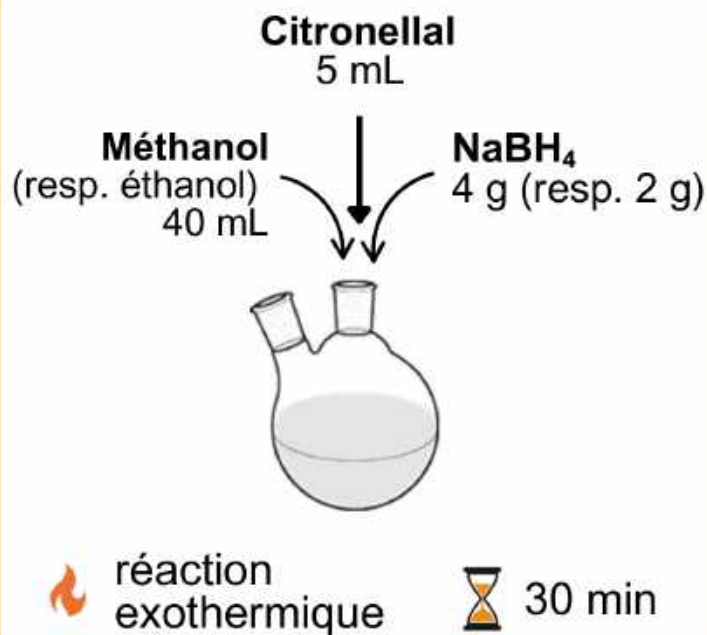
**Citronellyl-
tosylate**

A - Protocole et mise en oeuvre expérimentale

Synthèse (3 manipulations)



▲ Figure 16 - Bilan de la réduction par NaBH_4 dans MeOH (resp. EtOH)



Réfrigérant à eau

Ballon contenant le mélange réactionnel

Agitateur magnétique

Support élévateur

◀ Figure 17 - Schéma des protocoles des synthèses (3 au total)



▲ Figure 18 - Photo du montage

A - Protocole et mise en oeuvre expérimentale

Etapes de purification



◀ Figure 19 - Evaporateur rotatif

1 Evaporation du **méthanol** (resp. éthanol) à l'**évaporateur rotatif**

Méthanol = solvant organique mais **polaire/protique**

⇒ interagit avec l'eau

⇒ extraction liquide-liquide difficile après lavage

2 Reprise dans l'**éther diéthylique**

3 **Lavage** avec NaHCO_3 puis NaCl , **extractions** liquide-liquide

Débarrasse des hydrures en excès par **dégagement gazeux** et neutralise le milieu



4 **Séchage** sur MgSO_4 anhydre, **filtration** Büchner

▼ Figure 21 - Séchage du citronellool



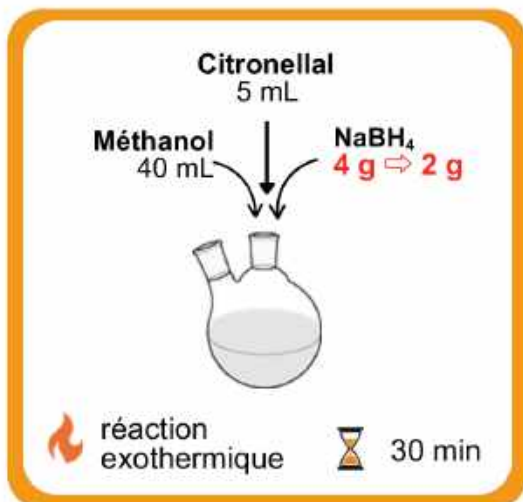
◀ Figure 22 - Ballon piriforme contenant le citronellool

5 Evaporation de l'**éther diéthylique** à l'**évaporateur rotatif**



▲ Figure 20 - Ampoule à décanter

A - Protocole et mise en oeuvre expérimentale



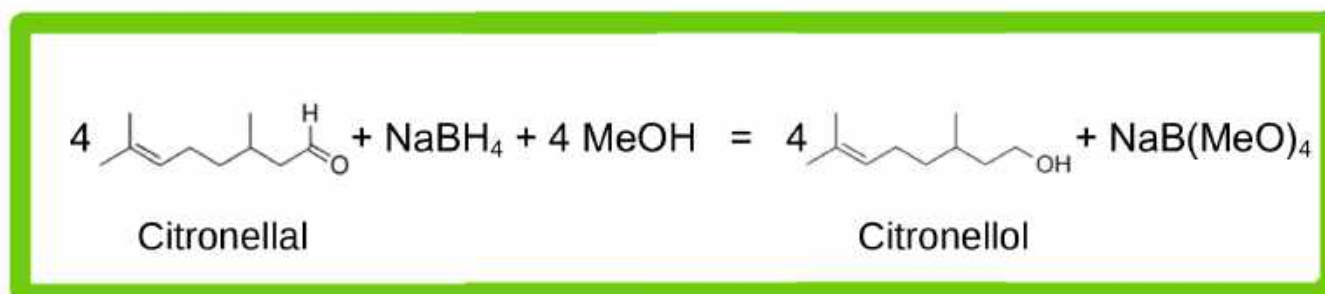
▲ Figure 23 - Schéma des protocoles de synthèse

▼ Figure 25 - Tableaux d'engagement

Espèce	Masse (g)	Volume (mL)	Quantité de matière (mmol)	Nombre d'équivalents
Citronellal	4,3	2,0	28	1
NaBH_4	4	/	106	15,2

Optimisation du protocole 1 (article)

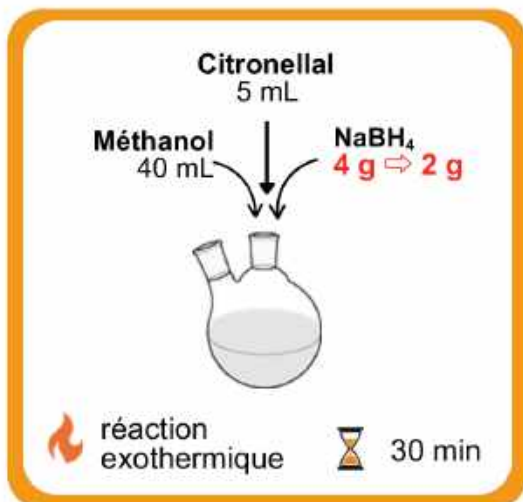
⇒ Manipulation 2 : moins de réactif (NaBH_4)

▲ Figure 24 - Bilan de la réduction par NaBH_4 dans MeOH

▼ Figure 26 - Comparaison des manipulations 1 et 2

	Manipulation 1
Masse obtenue (g)	4,19 ± 0,01 (max 4,36)
Rendement (%)	96,1

A - Protocole et mise en oeuvre expérimentale



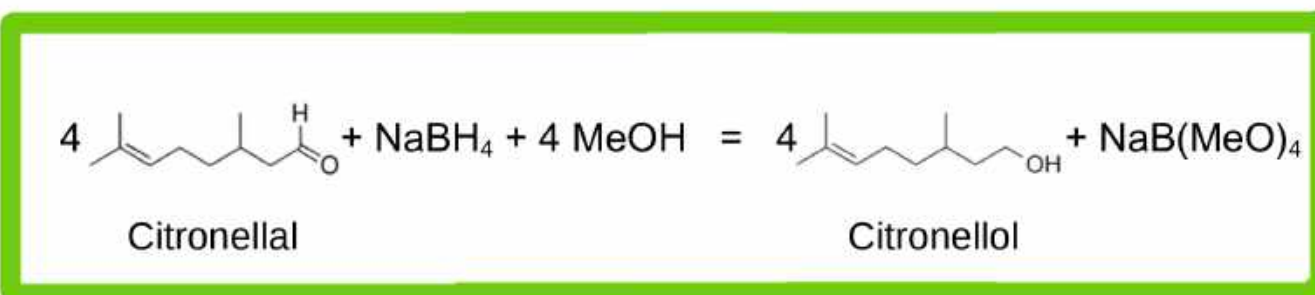
▲ Figure 23 - Schéma des protocoles de synthèse

▼ Figure 25 - Tableaux d'engagement

Espèce	Masse (g)	Volume (mL)	Quantité de matière (mmol)	Nombre d'équivalents
Citronellal	4,3	2,0	28	1
NaBH ₄	4	/	106	15,2

Espèce	Masse (g)	Volume (mL)	Quantité de matière (mmol)	Nombre d'équivalents
Citronellal	4,3	5,0	28	1
NaBH ₄	2	/	53	7,6

Optimisation du protocole 1 (article) ⇒ Manipulation 2 : moins de réactif (NaBH₄)



▲ Figure 24 - Bilan de la réduction par NaBH₄ dans MeOH

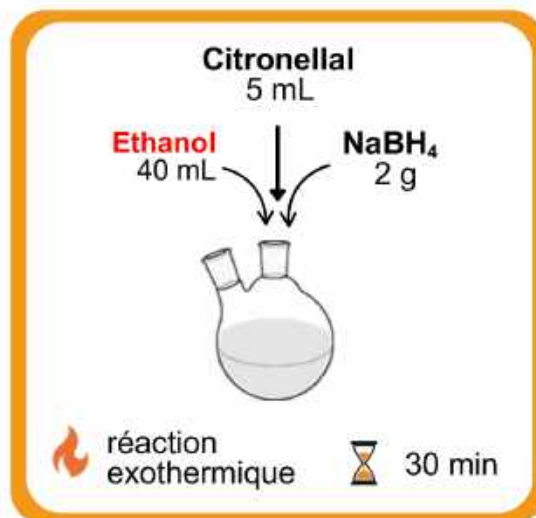
▼ Figure 26 - Comparaison des manipulations 1 et 2

	Manipulation 1
Masse obtenue (g)	4,19 ± 0,01 (max 4,36)
Rendement (%)	96,1

	Manipulation 2
Masse obtenue (g)	4,16 ± 0,01 (max 4,36)
Rendement (%)	95,4

A - Protocole et mise en oeuvre expérimentale

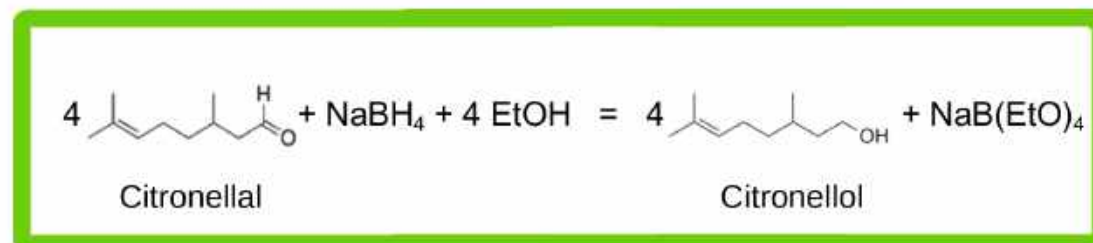
Une chimie
plus sûre



► Figure 27 - Tableau d'engagement des deux manipulations (méthanol et éthanol)

Espèce	Masse (g)	Volume (mL)	Quantité de matière (mmol)	Nombre d'équivalents
Citronellal	4,3	5,0	28	1
NaBH ₄	2	/	53	7,6

◀ Figure 28 - Schéma du protocole de la manipulation 3



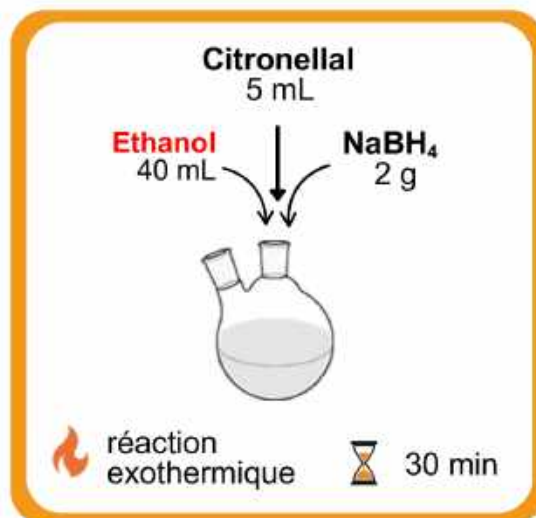
▲ Figure 29 - Bilan de la réduction par NaBH₄ dans EtOH

Optimisation du protocole 2

⇒ Manipulation 3 : modification du solvant

A - Protocole et mise en oeuvre expérimentale

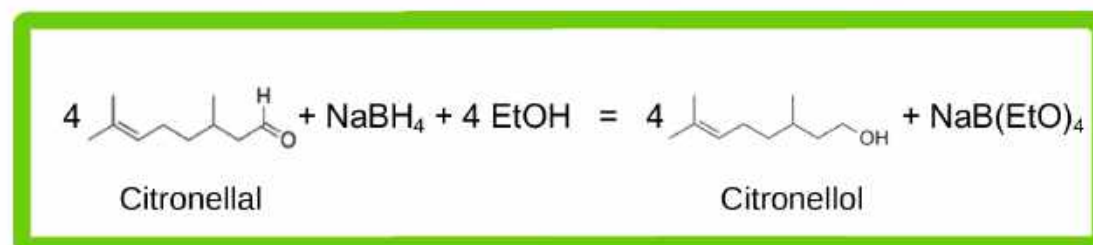
Une chimie
plus sûre



► Figure 27 - Tableau d'engagement des deux manipulations (méthanol et éthanol)

Espèce	Masse (g)	Volume (mL)	Quantité de matière (mmol)	Nombre d'équivalents
Citronellal	4,3	5,0	28	1
NaBH ₄	2	/	53	7,6

◀ Figure 28 - Schéma du protocole de la manipulation 3



▲ Figure 29 - Bilan de la réduction par NaBH₄ dans EtOH

Optimisation du protocole 2

⇒ Manipulation 3 : modification du solvant

MÉTHANOL
Manipulation 2

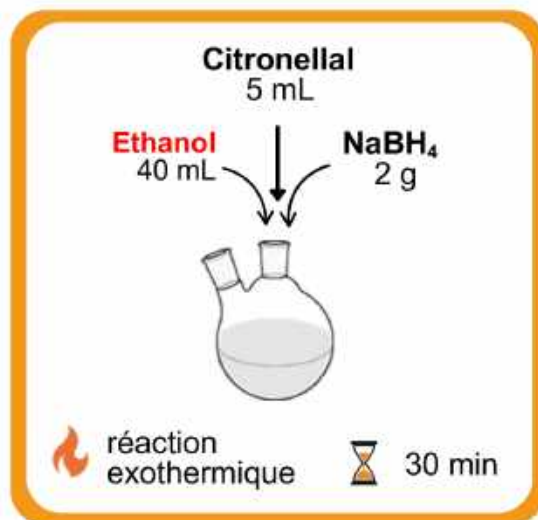
→

ÉTHANOL
Manipulation 3

Figure 30 -Extraits des fiches de sécurité de méthanol et de l'éthanol

A - Protocole et mise en oeuvre expérimentale

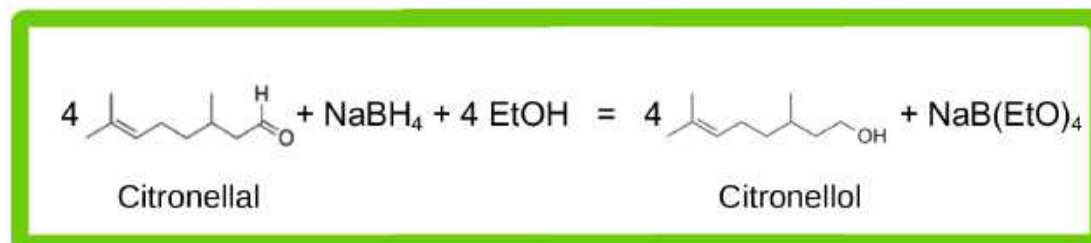
Une chimie
plus sûre



► Figure 27 - Tableau d'engagement des deux manipulations (méthanol et éthanol)

Espèce	Masse (g)	Volume (mL)	Quantité de matière (mmol)	Nombre d'équivalents
Citronellal	4,3	5,0	28	1
NaBH ₄	2	/	53	7,6

◀ Figure 28 - Schéma du protocole de la manipulation 3



▲ Figure 29 - Bilan de la réduction par NaBH₄ dans EtOH

Optimisation du protocole 2

⇒ Manipulation 3 : modification du solvant



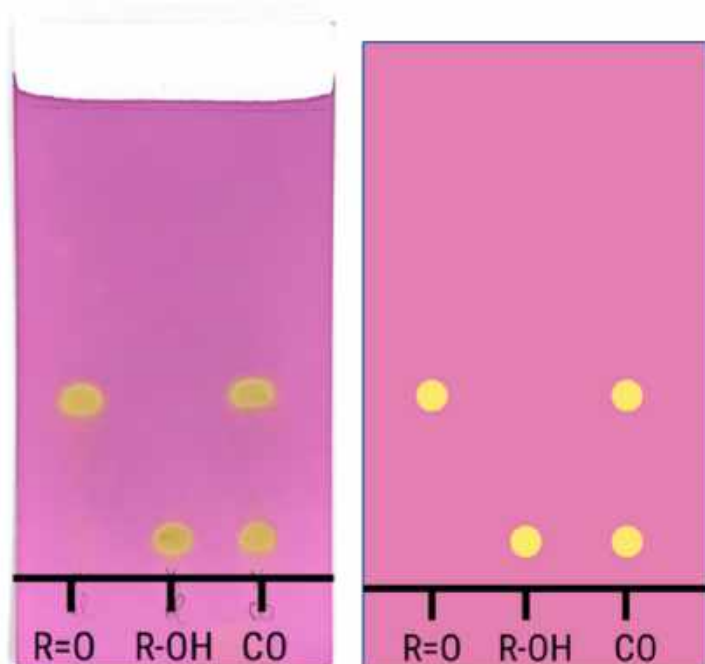
Figure 31 ▼ Comparaison des manipulations 2 et 3

	Manipulation 2 méthanol	Manipulation 3 éthanol
Masse obtenue (g)	4,16 ± 0,01 (max 4,36)	4,17 ± 0,01 (max 4,36)
Rendement (%)	95,4	95,6

B - Analyses et caractérisations

Apport personnel

1 - Chromatographie sur couche mince (Produit de la manipulation 3)



▲ Figure 32 - Révélation par KMnO_4 (oxydant)

▲ Figure 33 - Schéma

Légende :

R=O = Citronellal commercial (réactif)

R-OH = Citronellol (produit synthétisé)

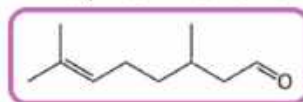
CO = Co-dépôt

Eluant :

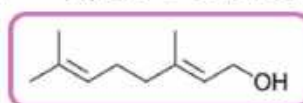
10:1 Cyclohexane /

Acétate d'éthyle

$R_f = 0,40$: Citronellal



$R_f = 0,09$: Citronellol



Le citronellol migre moins haut car il est **protique** : développe des **liaisons hydrogène** avec la **silice**

Bilan

La synthèse du citronellol a effectivement lieu, elle est **quantitative**

Mise en œuvre d'un principe de la **chimie verte** (optimisation du protocole proposé)

⇒ **Objectif 1 ✓ (personnel)** Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ?

Une chimie
plus sûre

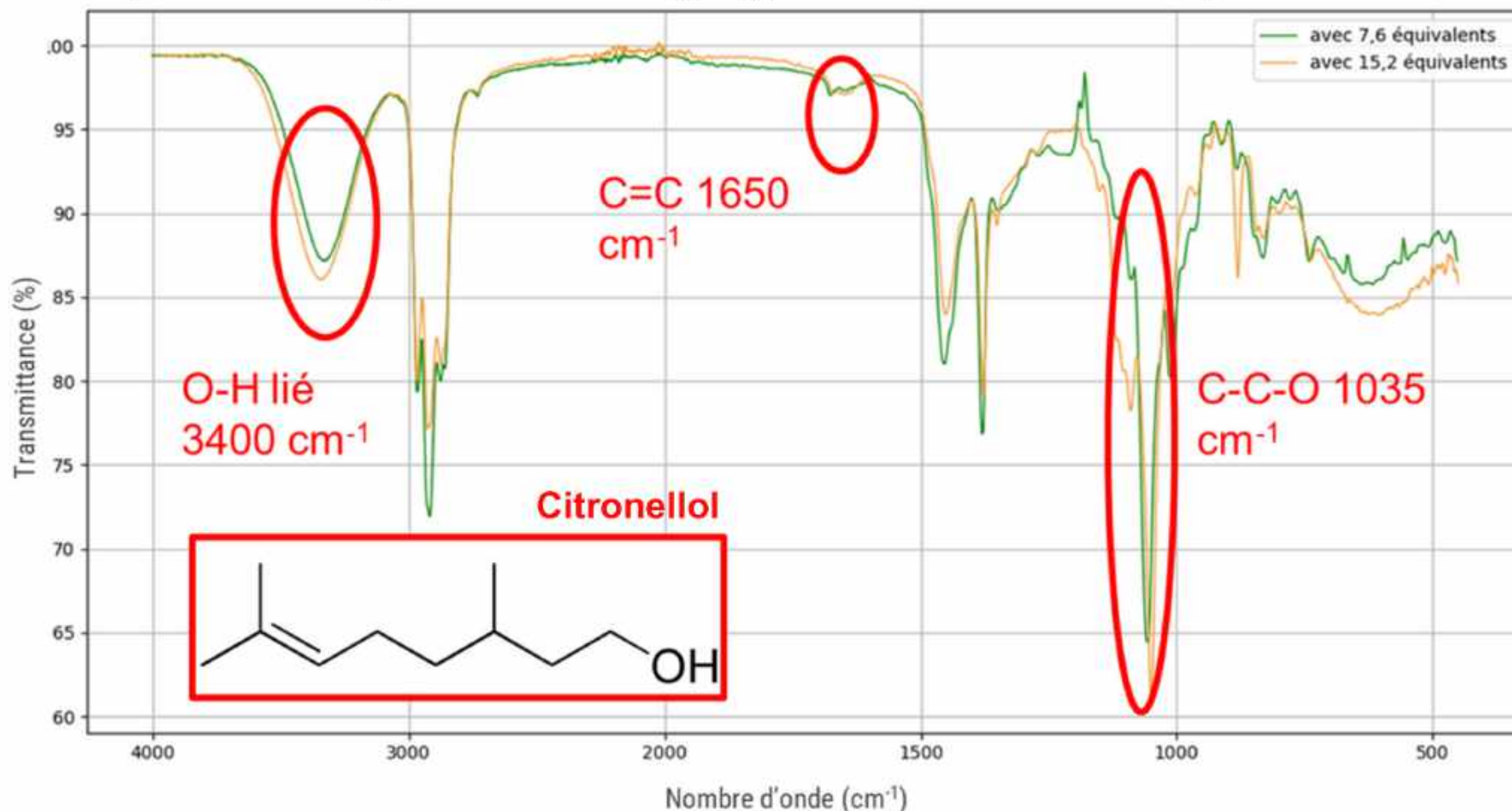


+ Economie de réactif

B - Analyses et caractérisations

Apport personnel

2 - Spectroscopie infrarouge (produits des manipulations 1 et 3)



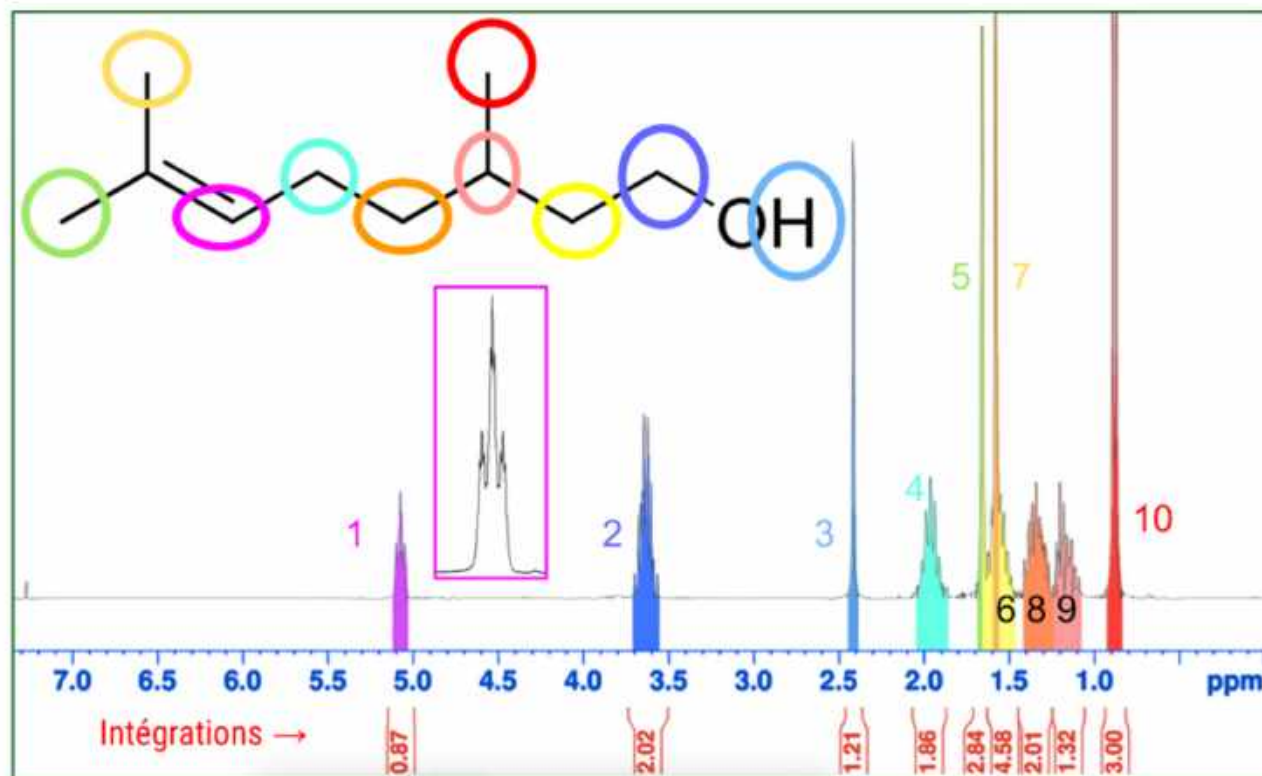
▲ Figure 34 - Spectres infrarouges des produits des **manipulation 1** et **manipulation 3**

Bilan

Les deux spectres **concordent** entre eux et avec la théorie ✓ **modifications valables**
Confirmation de l'**obtention quantitative** de l'alcool (absence de bande C=O)

B - Analyses et caractérisations

3 - Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ^1H



N°	δ (ppm)	Nombre	multiplicité (couplage (Hz))
1	5,1	1	tt (6,94 ; 0,8)
2	3,6	2	m
3	2,4	1	s
4	2,0	2	m
5	1,67	3	d (0,8)
6	1,6	2	m
7	1,59	3	d (0,8)
8	1,4	2	m
9	1,2	1	m
10	0,91	3	d (6,67)

▲ Figure 35 - Spectre RMN ^1H du produit synthétisé, réalisé à 300 MHz dans le chloroforme deutéré

Bilan

Les caractéristiques du spectre coïncident avec la formule du citronello : **pureté validée ✓**
 ⇒ **Objectif 1 ✓ (personnel)** Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ?

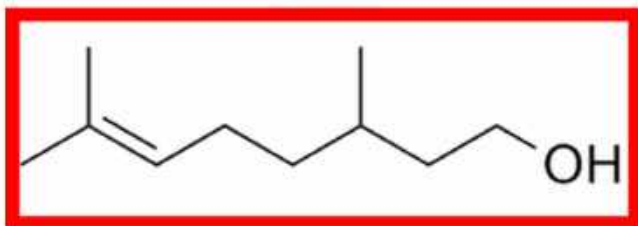
Objectif 2 :

Comment **optimiser** et **caractériser** certaines de leurs propriétés ?

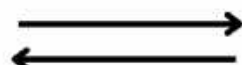
III - Utilisation d'un précurseur : le citronellyl-tosylate

Citronellol

Parfum



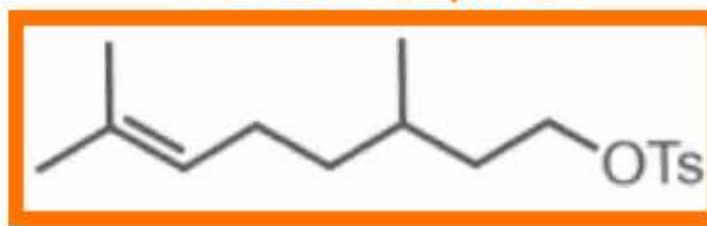
Tosylation



Libération

Citronellyl-tosylate

Précurseur de parfum

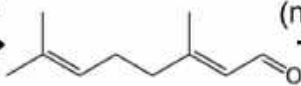


Feuilles de citronnelle



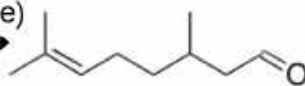
Extraction

Citral



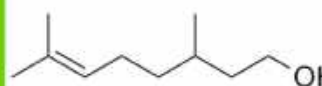
Hydrogénation
(non étudiée)

Citronellal

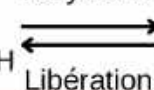


Réduction

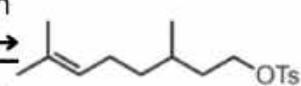
Citronellol



Tosylation

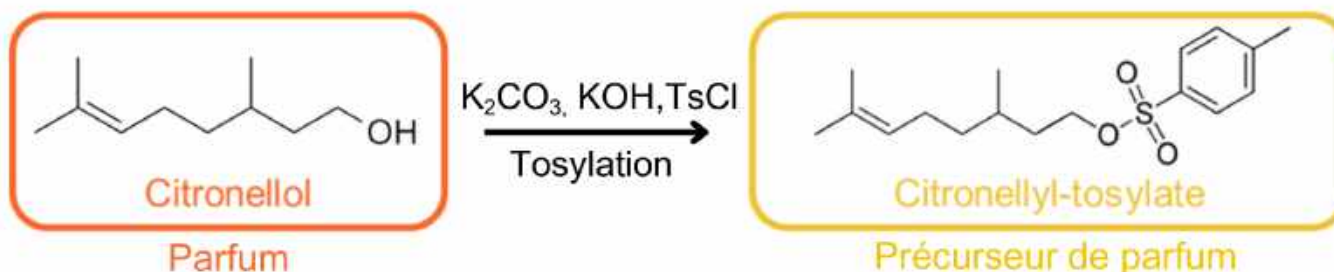


Citronellyl-tosylate

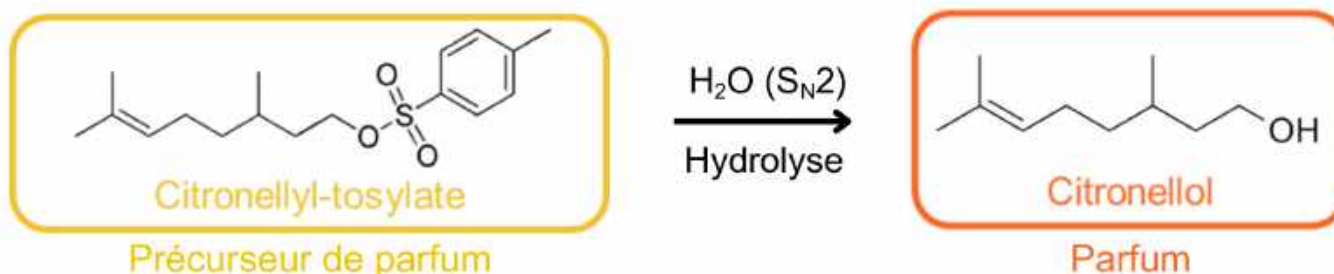


A - Synthèse du citronellyl-tosylate

▼ Figure 36 - Formation du **précurseur** : conversion du groupe hydroxyle en **groupe tosyle**



▼ Figure 37 - Intérêt de la conversion : le citronellyl-tosylate, **peu volatile, relargue lentement le citronellol** en présence d'eau



Retard à la diffusion : le parfum est **perçu** sur de plus **longues durées**

Utilisations du citronellyl-tosylate (libération par hydrolyse) :

- libération **prolongée** : détergent de surface (mélangé à l'eau)
- libération **contrôlée** : lors d'un cycle de lessive

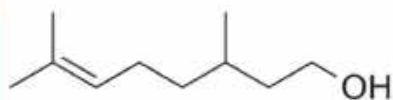
A - Synthèse du citronellyl-tosylate



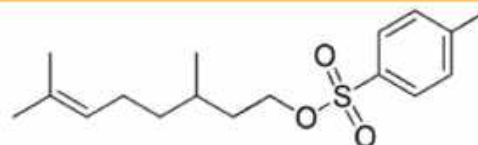
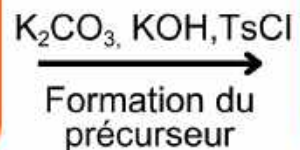
Solvants & auxiliaires
plus sûrs



Synthèse chimique
moins dangereuse



Citronellol



Citronellyl-tosylate

- Tous les réactifs sont **solides** sauf le citronellol
- Réaction **sans solvant**, dans un mortier

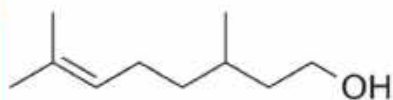
A - Synthèse du citronellyl-tosylate



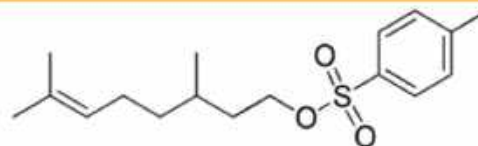
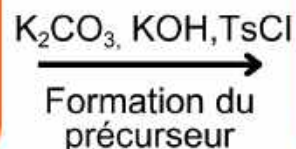
Solvants & auxiliaires
plus sûrs



Synthèse chimique
moins dangereuse



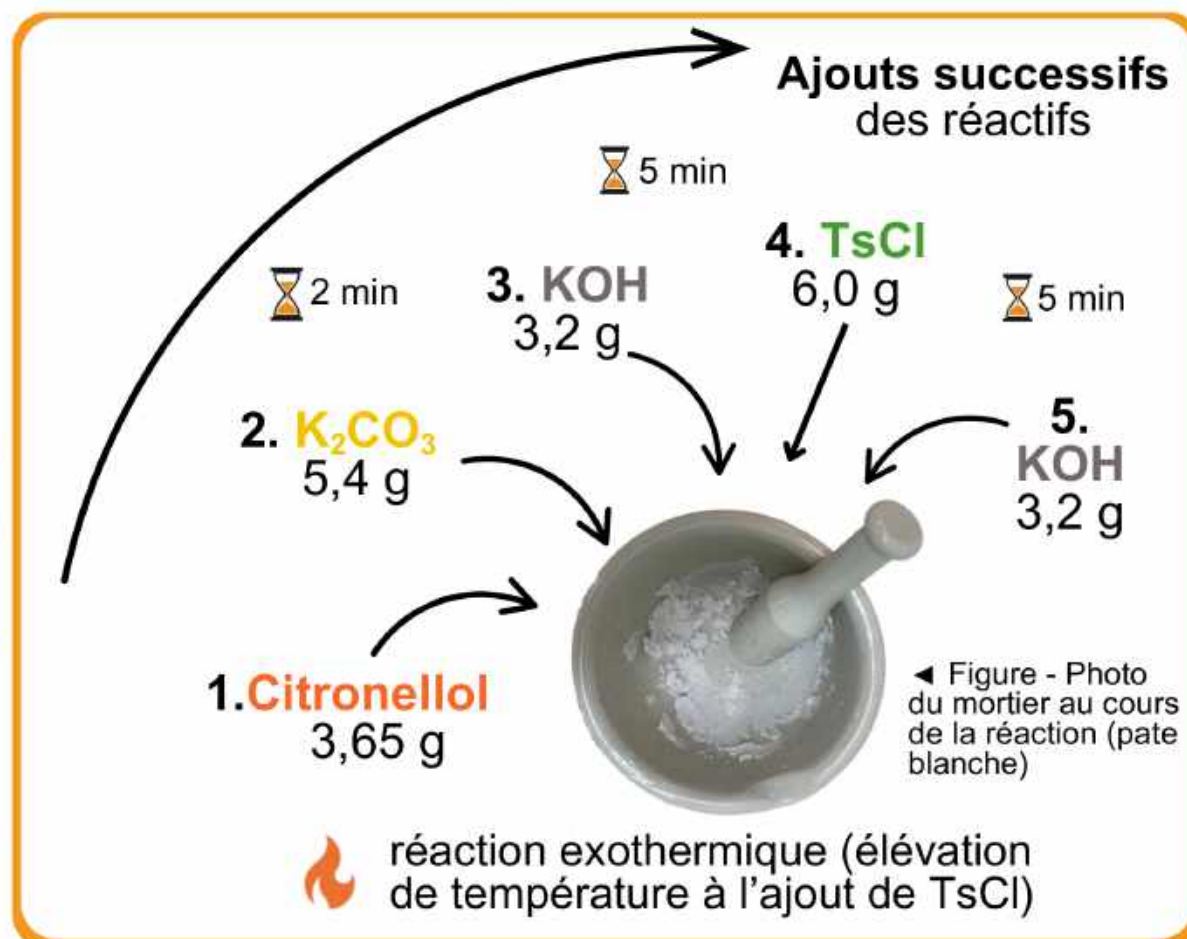
Citronellol



Citronellyl-tosylate

- Tous les réactifs sont **solides** sauf le citronellol
- Réaction **sans solvant**, dans un mortier

Espèce	Masse (g)	Quantité de matière (mmol)	Nombre d'équivalents
Citronellol	3,65	23	1
K_2CO_3	5,4	39	1,7
KOH (ajout à deux reprises)	3,2 + 3,2	57 + 57	2,5 + 2,5
TsCl	6,0	32	1,4



▲ Figure 38 - Tableau d'engagement de la synthèse

▲ Figure 39 - Schéma du protocole de la synthèse (1)

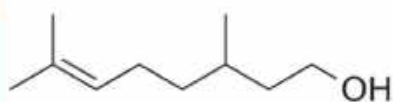
A - Synthèse du citronellyl-tosylate



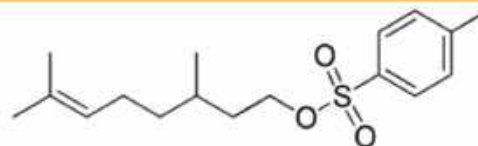
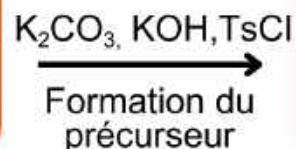
Solvants & auxiliaires
plus sûrs



Synthèse chimique
moins dangereuse



Citronellol



Citronellyl-tosylate

- Tous les réactifs sont **solides** sauf le citronellol
- Réaction **sans solvant**, dans un mortier

Espèce	Masse (g)	Quantité de matière (mmol)	Nombre d'équivalents
Citronellol	3,65	23	1
K_2CO_3	5,4	39	1,7
KOH (ajout à deux reprises)	3,2 + 3,2	57 + 57	2,5 + 2,5
TsCl	6,0	32	1,4



Figure - Aspect du mortier après l'ajout de 10 mL d'**éther diéthylique** :
liquide opaque

**Filtration
Büchner**

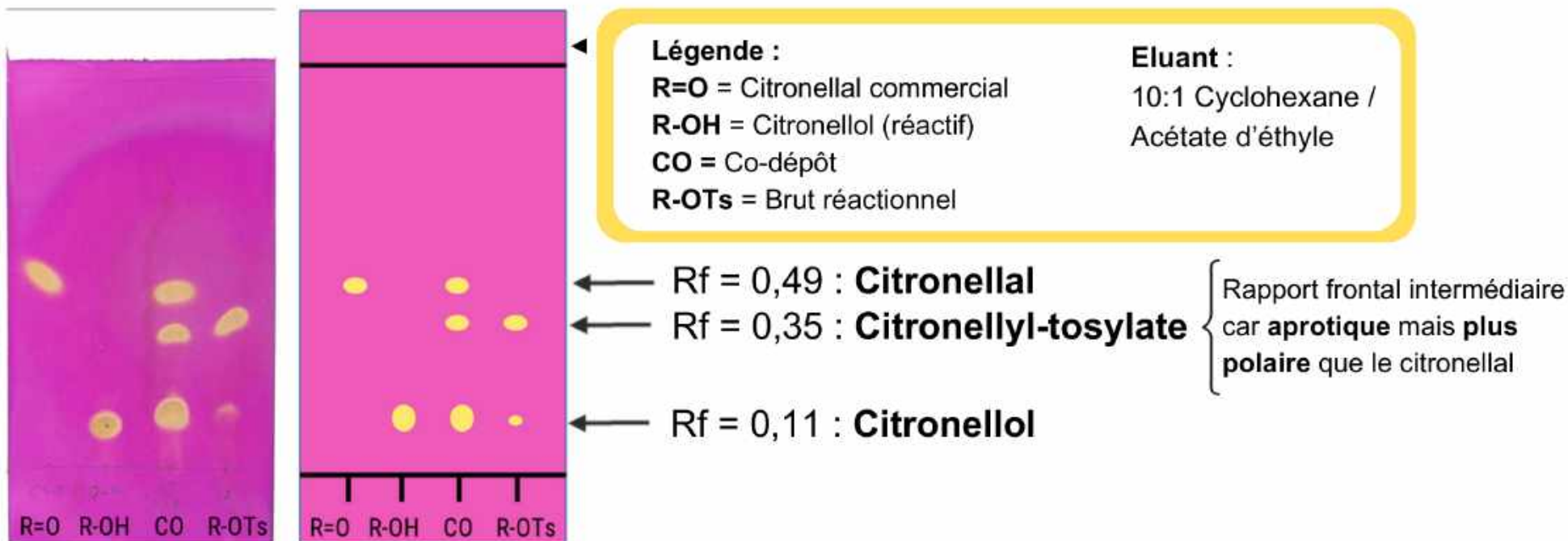
**Évaporateur
rotatif**

**Rendement avant
purification : 100,5%**

Présence d'impuretés

B - Analyses et purification du produit

1 - Chromatographie sur couche mince



▲ Figure 40 - Révélation
par KMnO_4 (oxydant)

▲ Figure 41 - Schéma

Bilan

Le produit semble être le **citronellyl-tosylate**
Présence significative de citronellol n'ayant pas
réagi (confirme la présence d'**impuretés**)



**Nécessité d'une
purification**

B - Analyses et purification du produit

2 - Purification par chromatographie sur colonne

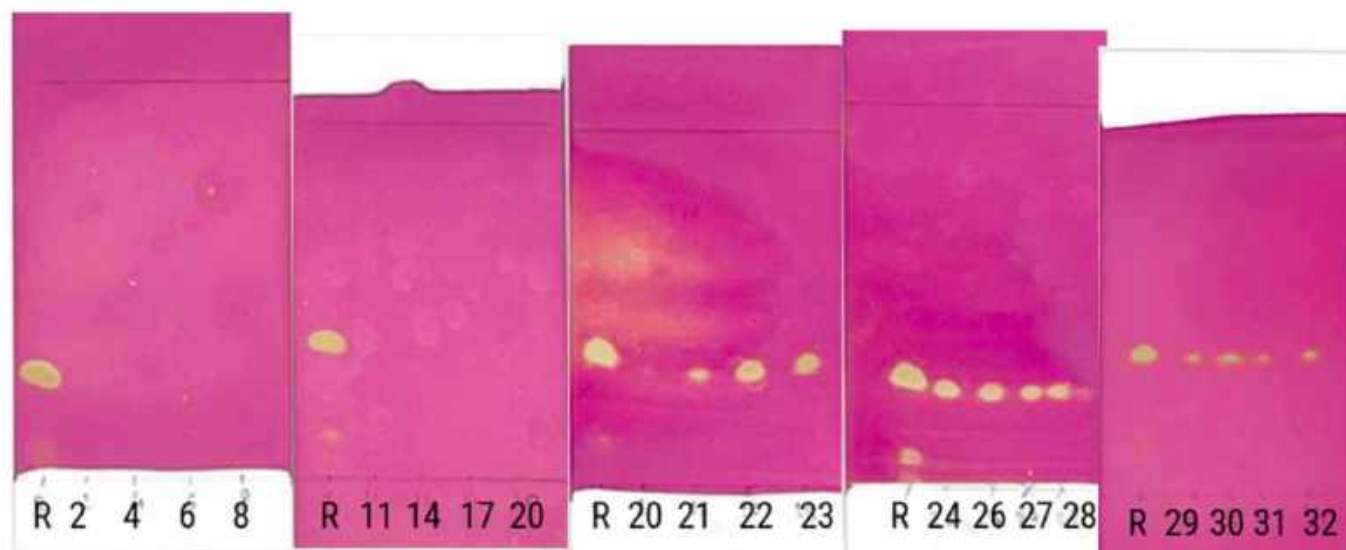
Masse à purifier : **0,56 g**

Paramètres

Masse de silice : 10 g

Nombre de fractions recueillies : 45 d'environ 1 mL

Éluant : 10:1 Cyclohexane / Acétate d'éthyle



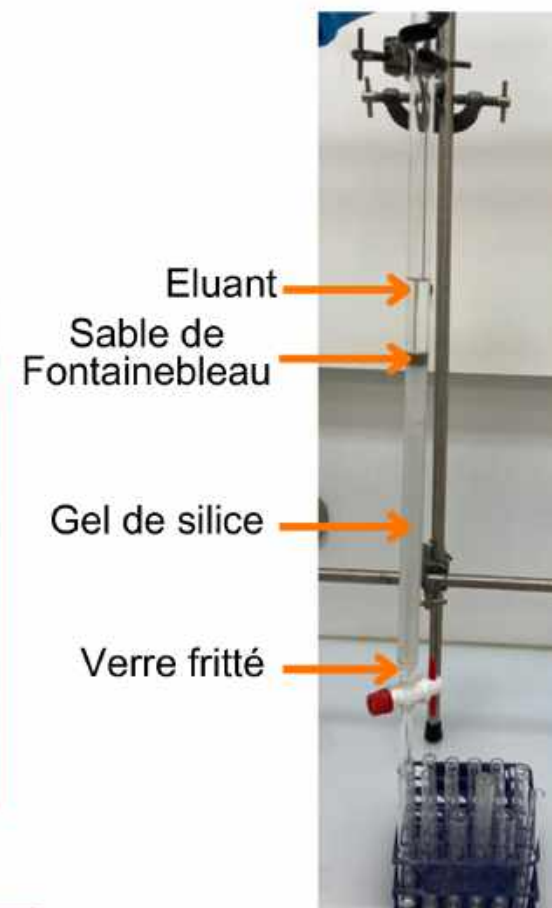
▲ Figure 42 - Photos des 5 premières plaques (sur 8) R : produit non purifié

Résultats :

- Présence du citronellyl-tosylate dans les **fractions 21 à 41**
- Masse après évaporation de l'éluant : **0,34 g**

Bilan

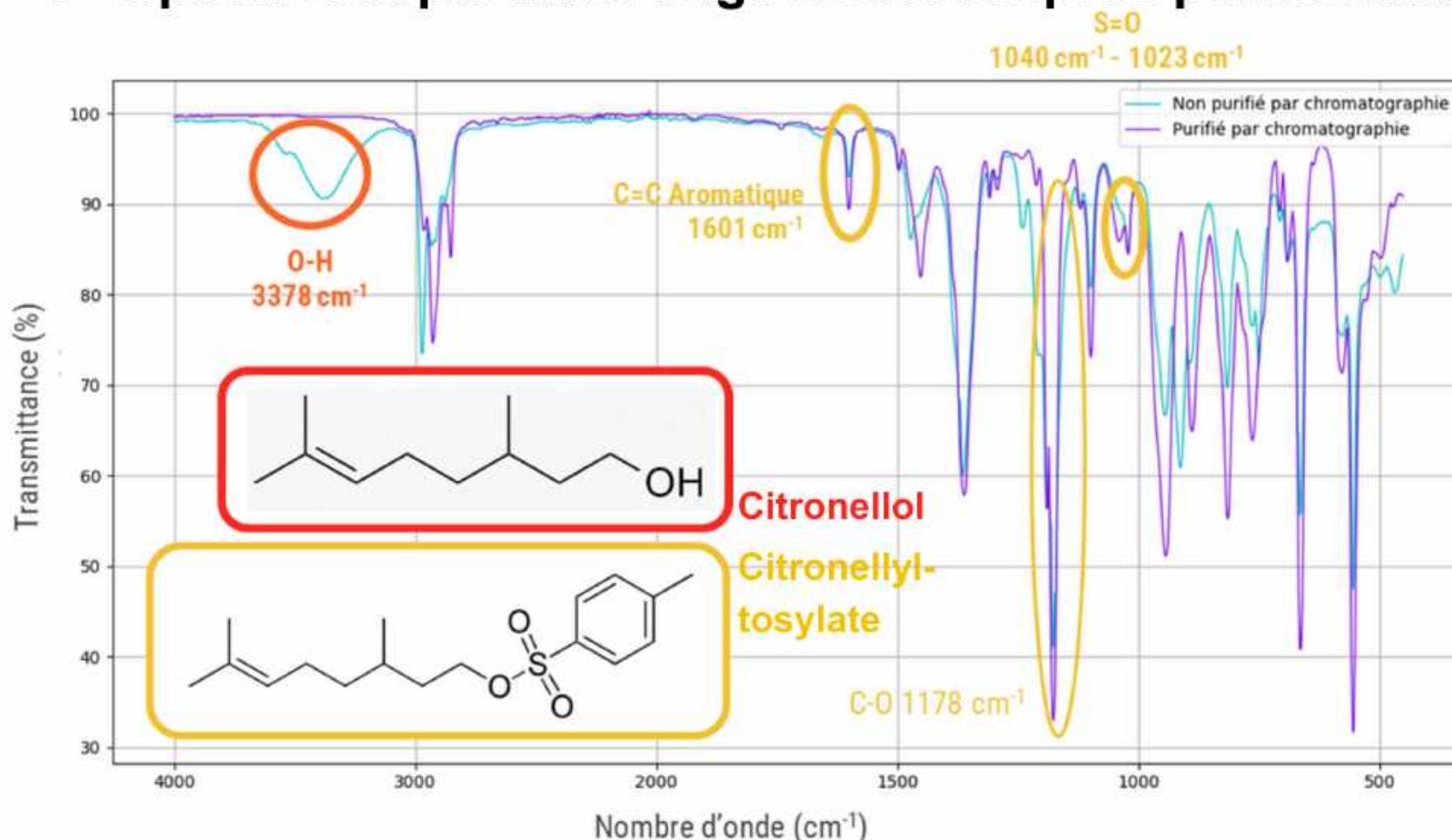
Rendement de la tosylation
(réaction + purification) : 64 %



▲ Figure 43 - Photo du montage de la colonne de chromatographie

B - Analyses et purification du produit

3 - Spectroscopie infrarouge avant et après purification



▲ Figure 44 - Spectres infrarouges avant purification et après purification du produit

Bilan

Bande caractéristique de la liaison O-H disparaît : **purification efficace**
Bandes caractéristiques du **citronellyl-tosylate** confirment sa présence

C - Etude de la cinétique de libération

Suivi cinétique de la concentration en citronellol dans l'**espace de tête** par **chromatographie en phase gazeuse** avec détecteur à ionisation de flamme

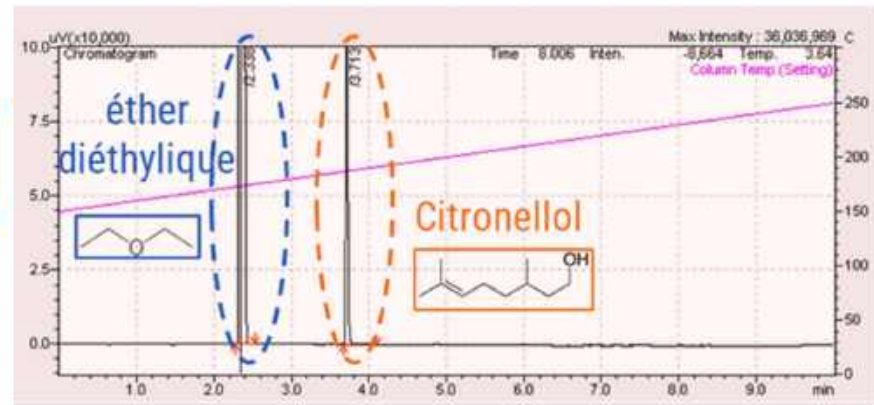
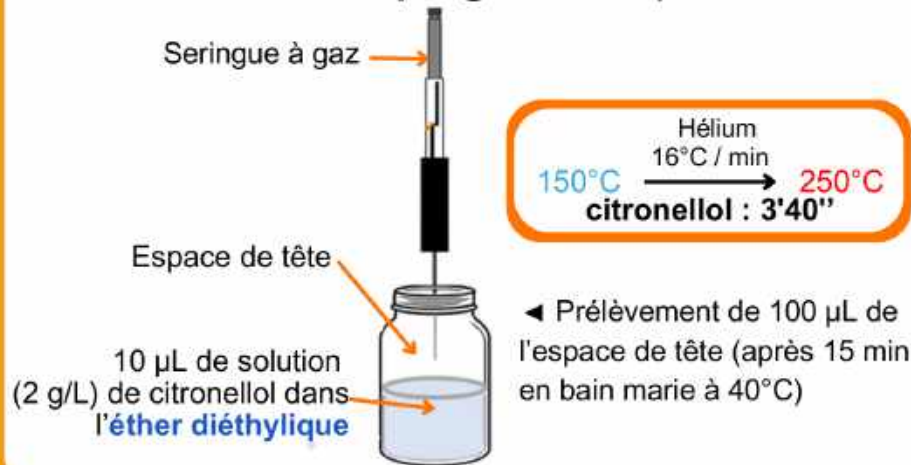
1 - Choix du **programme** optimal et détermination de l'**échelle** (224 796 ua ↔ 20 ng)



C - Etude de la cinétique de libération

Suivi cinétique de la concentration en citronellol dans l'**espace de tête** par **chromatographie en phase gazeuse** avec détecteur à ionisation de flamme

1 - Choix du **programme** optimal et détermination de l'**échelle** (224 796 ua ↔ 20 ng)

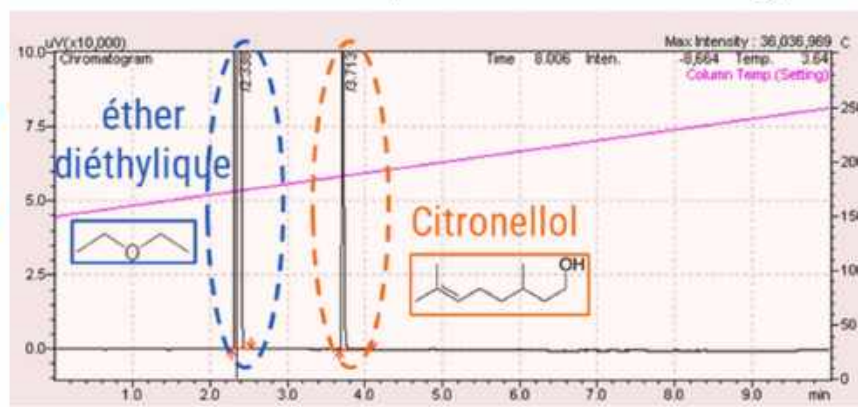
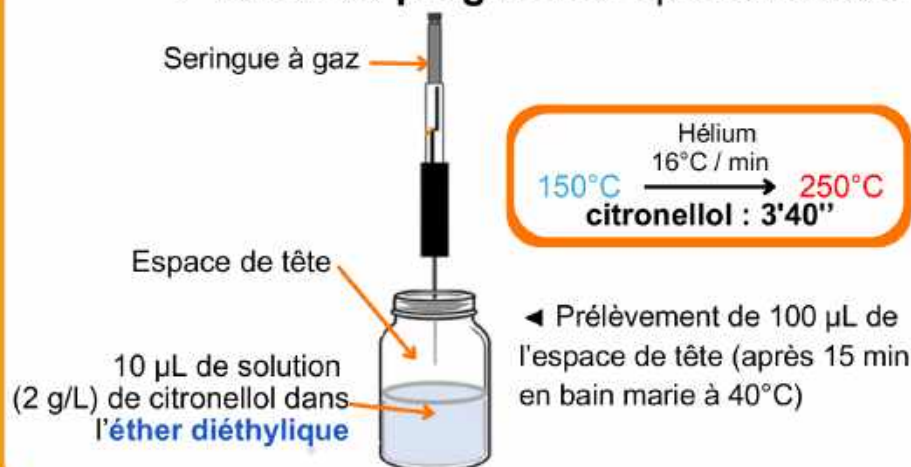


▲ Figure 45 - Chromatogramme obtenu

C - Etude de la cinétique de libération

Suivi cinétique de la concentration en citronellol dans l'**espace de tête** par **chromatographie en phase gazeuse** avec détecteur à ionisation de flamme

1 - Choix du **programme** optimal et détermination de l'**échelle** (224 796 ua ↔ 20 ng)



▲ Figure 45 - Chromatogramme obtenu

2 - Réalisation des **mesures** : protocole de l'étude cinétique de la diffusion du citronellol

Hélium 16°C / min
150°C → 250°C
citronellol : 3'40''

Trois séries de prélèvements avec des **conditions opératoires différentes** :

1. citronellol à T = 20°C
2. citronellol à T = 40°C
3. citronellyl-tosylate à T = 40°C

◀ Prélèvements de 100 μL de l'espace de tête à différents instants

C - Etude de la cinétique de libération

Suivi cinétique de la concentration en citronellol dans l'**espace de tête** par **chromatographie en phase gazeuse** avec détecteur à ionisation de flamme

1 - Choix du **programme** optimal et détermination de l'**échelle** (224 796 ua ↔ 20 ng)

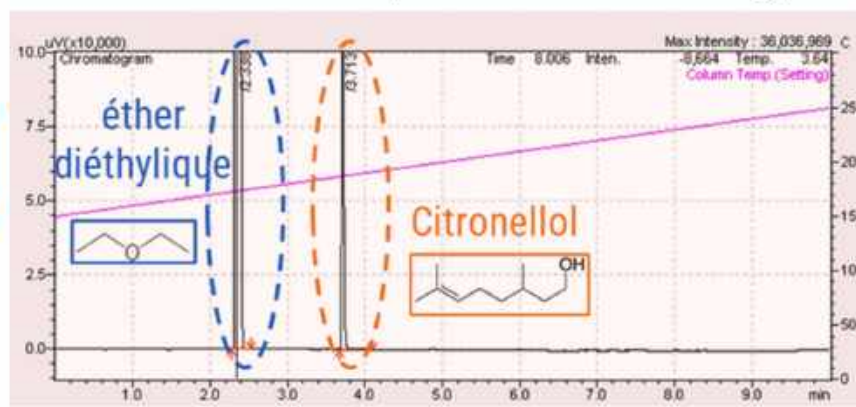
Seringue à gaz

Espace de tête

10 μ L de solution (2 g/L) de citronellol dans l'**éther diéthylique**

Hélium
16°C / min
150°C → 250°C
citronellol : 3'40''

◀ Prélèvement de 100 μ L de l'espace de tête (après 15 min en bain marie à 40°C)



▲ Figure 45 - Chromatogramme obtenu

2 - Réalisation des **mesures** : protocole de l'étude cinétique de la diffusion du citronellol

Seringue à gaz

Espace de tête

10 μ L de solution (1 % dans l'**eau**) de citronellol (resp. citronellyl-tosylate)

Hélium
16°C / min
150°C → 250°C
citronellol : 3'40''

Trois séries de prélèvements avec des **conditions opératoires différentes** :

1. citronellol à T = 20°C
2. citronellol à T = 40°C
3. citronellyl-tosylate à T = 40°C

◀ Prélèvements de 100 μ L de l'espace de tête à différents instants

C - Etude de la cinétique de libération

Suivi cinétique de la concentration en citronellol dans l'**espace de tête** par **chromatographie en phase gazeuse** avec détecteur à ionisation de flamme

1 - Choix du **programme** optimal et détermination de l'**échelle** (224 796 ua ↔ 20 ng)

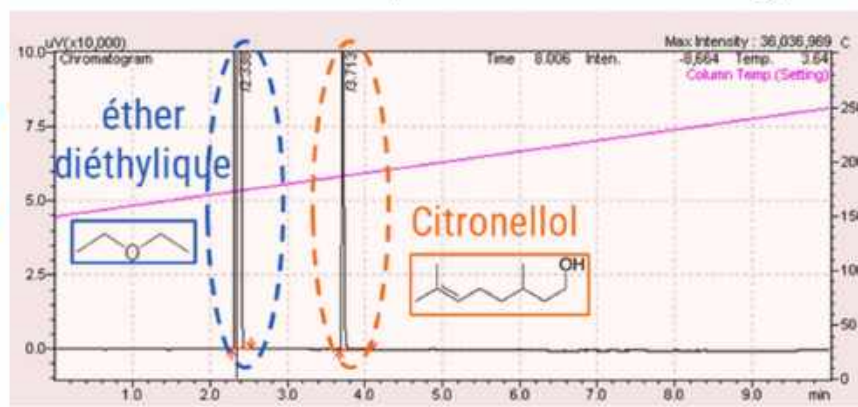
Seringue à gaz

Espace de tête

10 μ L de solution (2 g/L) de citronellol dans l'**éther diéthylique**

Hélium
16°C / min
150°C → 250°C
citronellol : 3'40''

◀ Prélèvement de 100 μ L de l'espace de tête (après 15 min en bain marie à 40°C)



▲ Figure 45 - Chromatogramme obtenu

2 - Réalisation des **mesures** : protocole de l'étude cinétique de la diffusion du citronellol

Seringue à gaz

Espace de tête

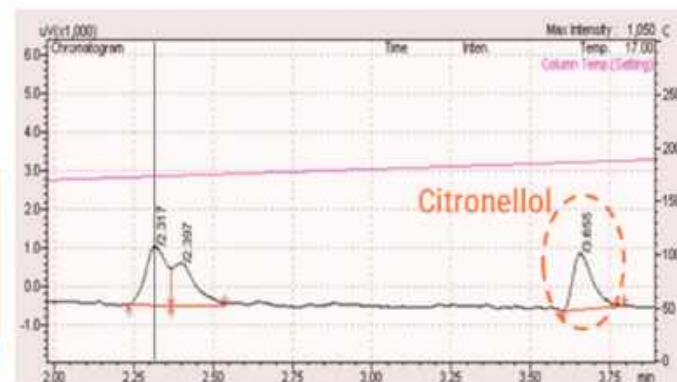
10 μ L de solution (1 % dans l'**eau**) de citronellol (resp. citronellyl-tosylate)

Hélium
16°C / min
150°C → 250°C
citronellol : 3'40''

Trois séries de prélèvements avec des **conditions opératoires différentes** :

1. citronellol à T = 20°C
2. citronellol à T = 40°C
3. citronellyl-tosylate à T = 40°C

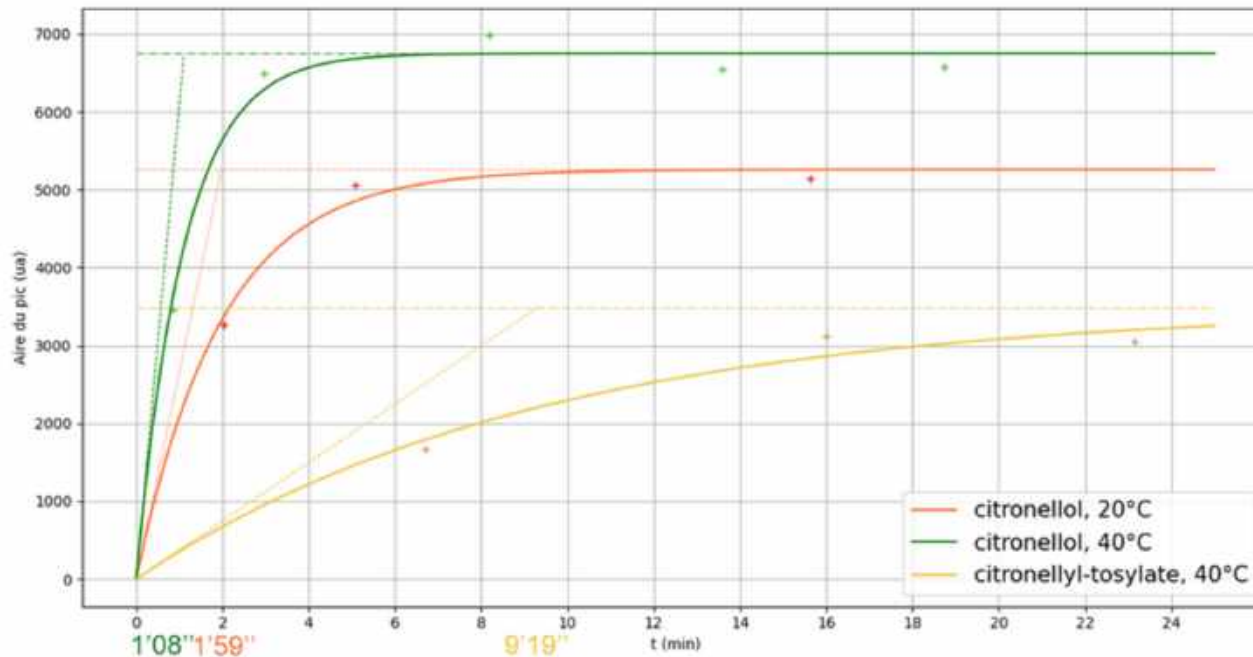
◀ Prélèvements de 100 μ L de l'espace de tête à différents instants



▲ Figure 46 - Chromatogramme de l'espace de tête du citronellol à 40°C, prélevé après 13 min 35 s

C - Etude de la cinétique de libération

Résultats obtenus

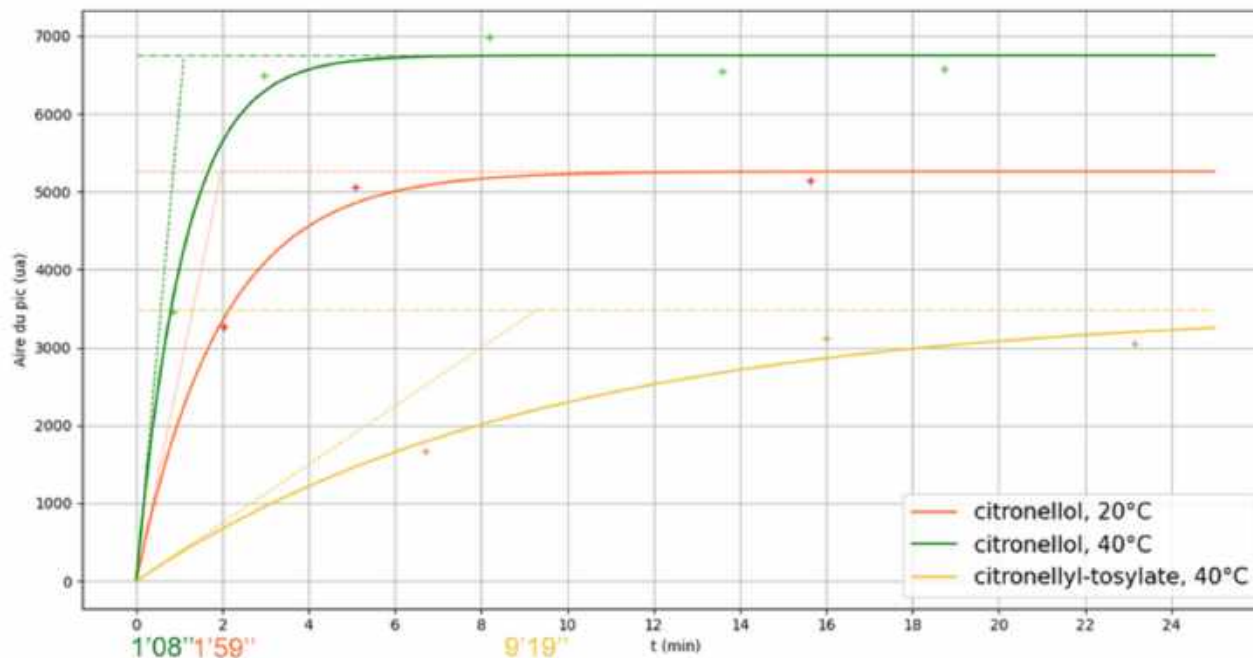


◀ Figure 47 - Résultats expérimentaux et modèle exponentiel (admis, proposé par la thèse de C. Dallay)

Les résultats ne suffisent pas pour confirmer le modèle mais donnent des valeurs numériques

C - Etude de la cinétique de libération

Résultats obtenus



Calcul des vitesses initiales

Molécule initiale	T(°C)	Vitesse initiale (µg.L ⁻¹ .min ⁻¹)
Citronellol	20	2,4
Citronellol	40	5,4
Citronellyl-tosylate	40	0,33 (16 fois plus lent)

▲ Figure 48 - Tableau des vitesses initiales

◀ Figure 47 - Résultats expérimentaux et modèle exponentiel (admis, proposé par la thèse de C. Dallay)

Les résultats ne suffisent pas pour confirmer le modèle mais donnent des valeurs numériques

Bilan

La **température** a une influence significative sur la vitesse de libération

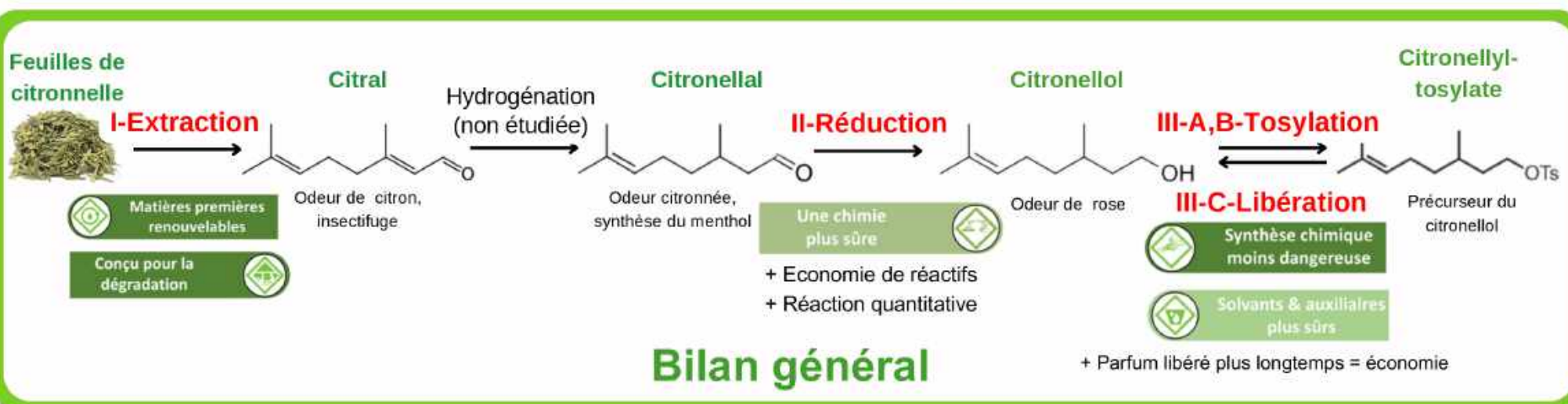
Le citronellyl-tosylate est un **précurseur de parfum efficace** pour libérer de manière lente le citronellol, sur de plus longues durées

L'**objectif 2** est atteint : "Comment **optimiser** et **caractériser** certaines de leurs propriétés"

Conclusion

Problématique

1. Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ? (Objectif personnel)
2. Comment **optimiser** et **caractériser** certaines de leurs propriétés ?



- Obtention de **dérivés odorants variés** à partir de matière première naturelle **Transformation, Conversion**
- **Techniques chimiques** multiples (distillation, extraction, lavage, séchage, filtration, évaporateur, mortier, colonne chromatographique, CPG, IR, CCM, RMN ^1H et ^{13}C)
- **Optimisation et caractérisation** de la durée de libération du citronellol en utilisant un précurseur de parfum : le citronellyl-tosylate
- Mise en œuvre de 5 principes de la **chimie verte** et ouverture vers de nombreuses **perspectives** **Transition**

1. Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ? (Objectif personnel)
2. Comment **moduler**, **caractériser** et **optimiser** certaines de leurs propriétés ?

IV - Perspectives

1 - Composés produits à partir de la citronnelle

2 - Procédés verts d'extraction de composés d'intérêt à partir de plantes

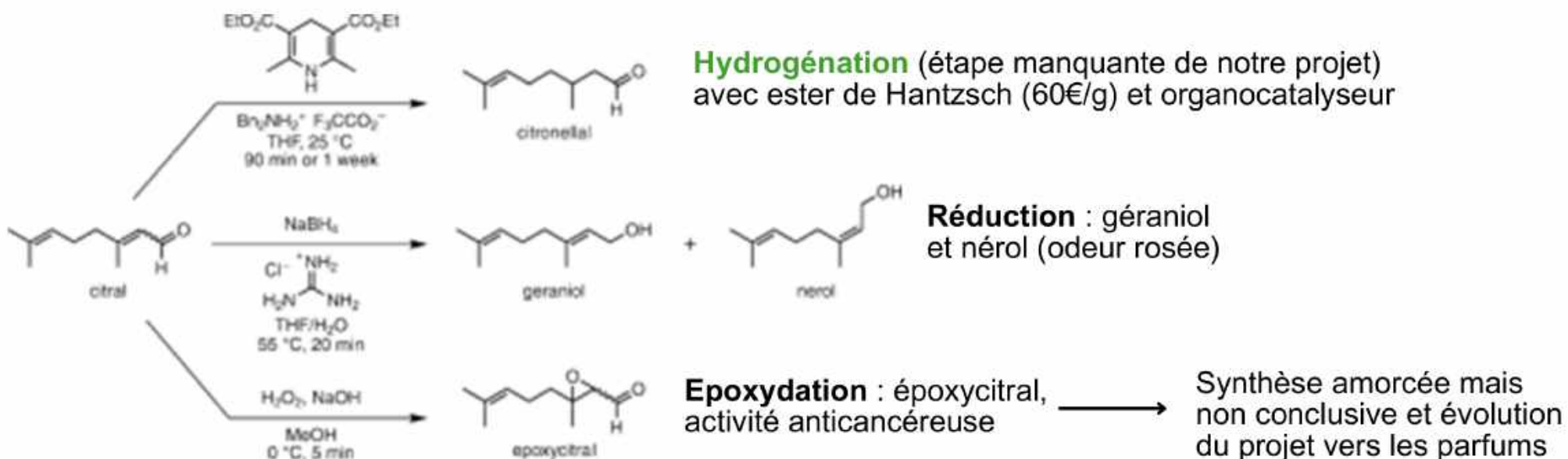
3 - Précurseurs de parfum et modes de libération

4 - Procédés de contrôle du relargage des parfums

1. Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ? (Objectif personnel)
2. Comment **moduler**, **caractériser** et **optimiser** certaines de leurs propriétés ?

IV - Perspectives

Composés produits à partir de la citronnelle



Une chimie plus sûre



Synthèse chimique moins dangereuse

Conçu pour la dégradation



Catalyse

Efficacité énergétique



Solvants & auxiliaires plus sûrs

Économie atomique



Matières premières renouvelables

Ces synthèses mettent en oeuvre **8 principes de la chimie verte**

1. Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ? (Objectif personnel)
2. Comment **moduler**, **caractériser** et **optimiser** certaines de leurs propriétés ?

IV - Perspectives

Procédés verts d'extraction de composés d'intérêt à partir de plantes



▲ Extraction au **CO₂ supercritique** de la caféine, évite les solvants d'origine fossiles (Entreprise MANE)



Source : [1] La Chimie et les sens
(Cf. bibliographie)

▲ Distillation avec **chauffage par micro-ondes** (6h⇒30min, même rendement)



LES 6 PRINCIPES DE L'ÉCO-EXTRACTION

Principe 1 : Favoriser l'innovation par la sélection variétale et l'utilisation de ressources végétales renouvelables.

Principe 2 : Réduire la consommation d'eau aussi bien pour la distillation que pour la condensation.

Principe 3 : Réduire la consommation énergétique par l'assistance des technologies innovantes et favoriser la récupération d'énergie.

Principe 4 : Favoriser la création de coproduits au lieu de déchets pour intégrer la voie de la bio- ou agro- raffinerie.

Principe 5 : Réduire les opérations unitaires grâce à l'innovation technologique et favoriser les procédés sûrs, robustes et contrôlés.

Principe 6 : Privilégier un produit non dénaturé, biodégradable et sans contaminants.

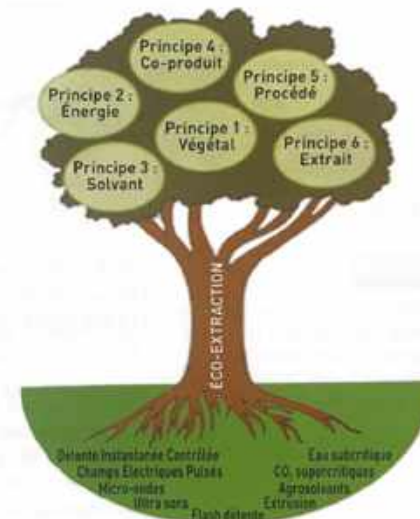


Figure 26

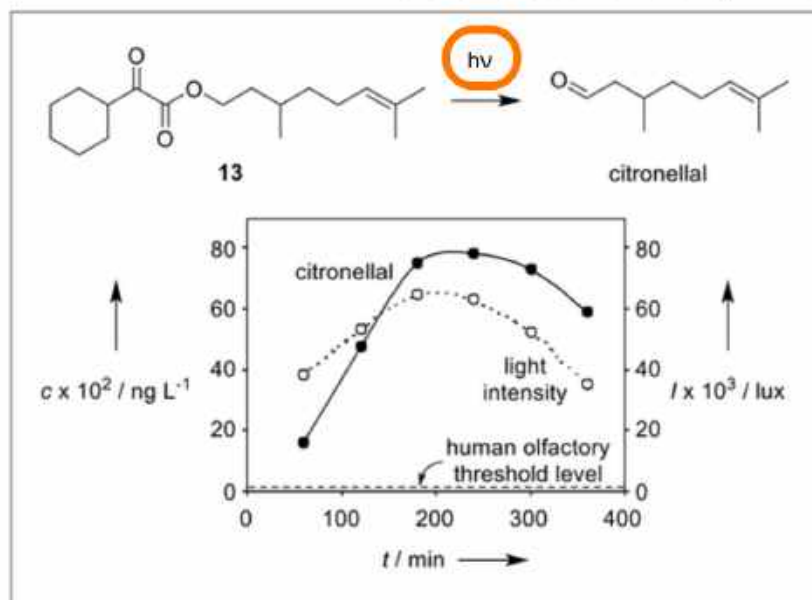
Les 6 principes de l'éco-extraction.

◀ Extraction par **ultrasons** (éclate les membranes lipidiques, ce qui, par chauffage, nécessite plus de temps et d'énergie)

1. Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ? (Objectif personnel)
2. Comment **moduler**, **caractériser** et **optimiser** certaines de leurs propriétés ?

IV - Perspectives

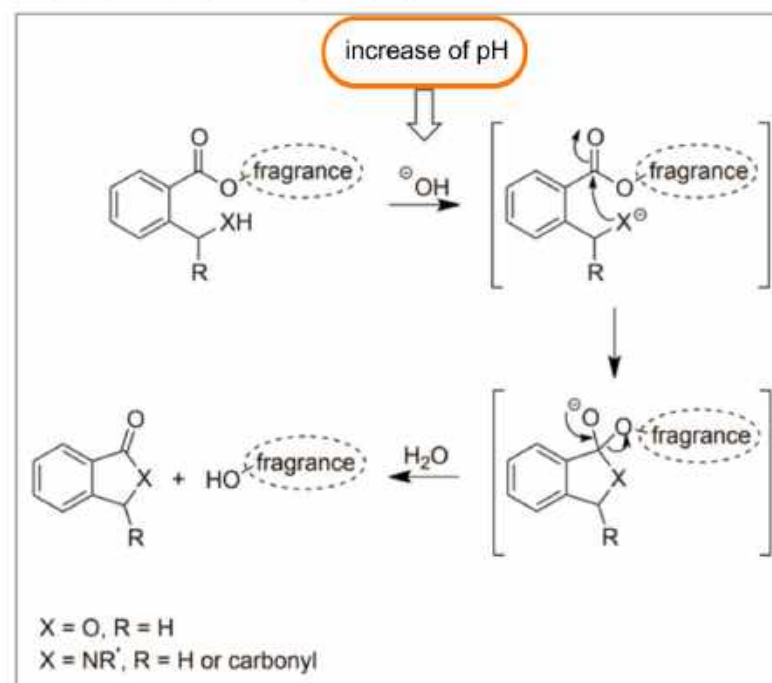
Précurseurs de parfum et modes de libération



▲ Précurseur pour le citronnellal (odeur citronnée), libéré par exposition lumineuse

Analyse en espace de tête de la libération dépendante de la lumière du citronnellal à partir du précurseur 13 dans un film de nettoyant multi-usage exposé à la **lumière solaire extérieure**.

La ligne pleine représente la concentration de la fragrance libérée dans l'espace de tête ; la ligne pointillée montre l'évolution de l'intensité lumineuse, avec une valeur maximale autour de midi.



▲ Autre exemple de précurseur de parfum, avec libération par augmentation du pH

1. Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ? (Objectif personnel)
2. Comment **moduler**, **caractériser** et **optimiser** certaines de leurs propriétés ?

IV - Perspectives

Procédés de contrôle du relargage des parfums

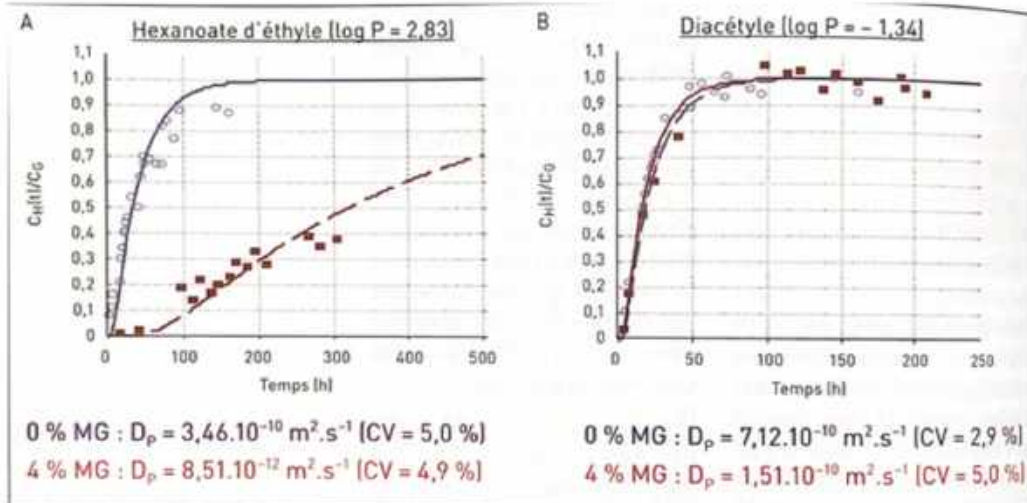


Figure 16

Effet de la teneur en matière grasse sur la diffusion des composés d'arôme (évolution du coefficient de diffusion D_p) : A) diffusion de l'hexanoate d'éthyle ; B) diffusion du diacétyle.

▲ Etude des **matrices** (alimentaires, cosmétiques...) et de leurs interactions avec les parfums (caractère lipophile / hydrophile, temps de rétention, coefficient de partage)

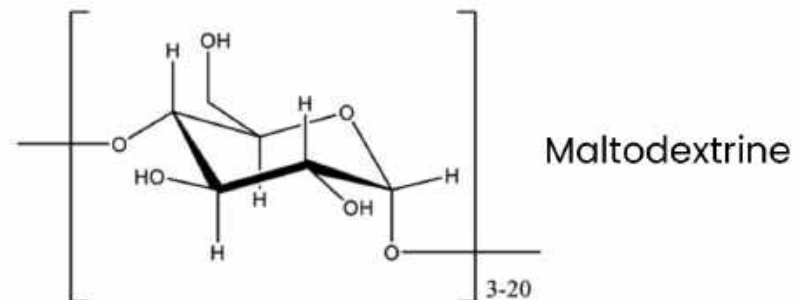
Source : [1] La Chimie et les sens (Cf. bibliographie)

Micro-encapsulation dans les lessives : seconde libération du parfum par frotage du linge sec :

relargage prolongé (jusqu'à **8 semaines**)
(membrane de polymère qui va englober près de la totalité du principe actif)

(Source : Entreprise MANE)

Atomisation : encapsulation du parfum dans un support tel que de la maltodextrine (structure 3D piège le parfum) pour ralentir sa libération



Problématique :

1. Comment exploiter la **citronnelle** afin d'obtenir des **dérivés odorants variés** tout en tenant compte des exigences de la **chimie verte** ? (Objectif personnel)
2. Comment **moduler**, **caractériser** et **optimiser** certaines de leurs propriétés ?

V - Annexes

Annexe 1 - Spectre RMN ^1H du citronellyl-tosylate

Annexe 2 - Spectre RMN ^1H du citral

Annexe 3 - Spectre RMN ^{13}C du citronellol et citronellyl tosylate

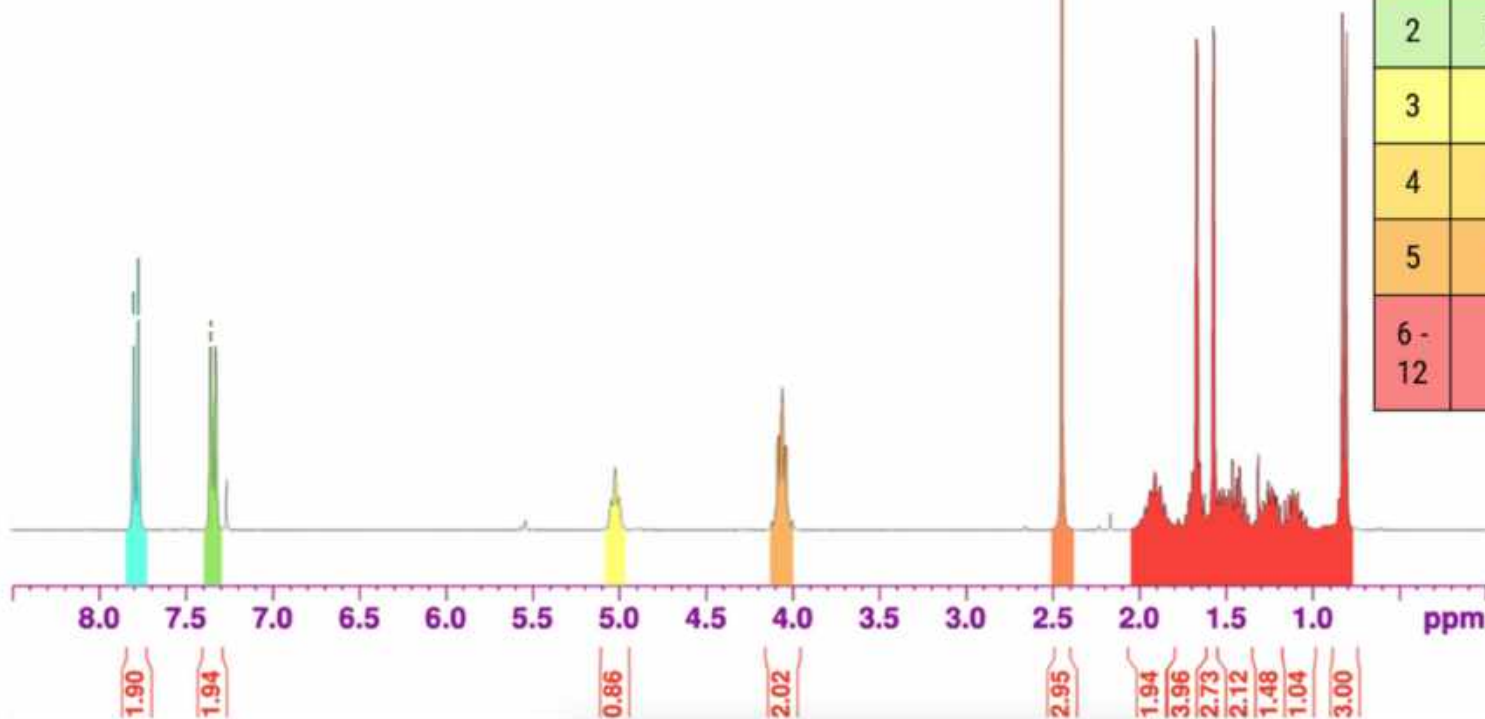
Annexe 4 - Fonctionnement des appareils utilisés

Annexe 5 - Procédés d'extraction à partir des plantes

Annexe 1 - Spectre RMN ^1H du citronellyl-tosylate



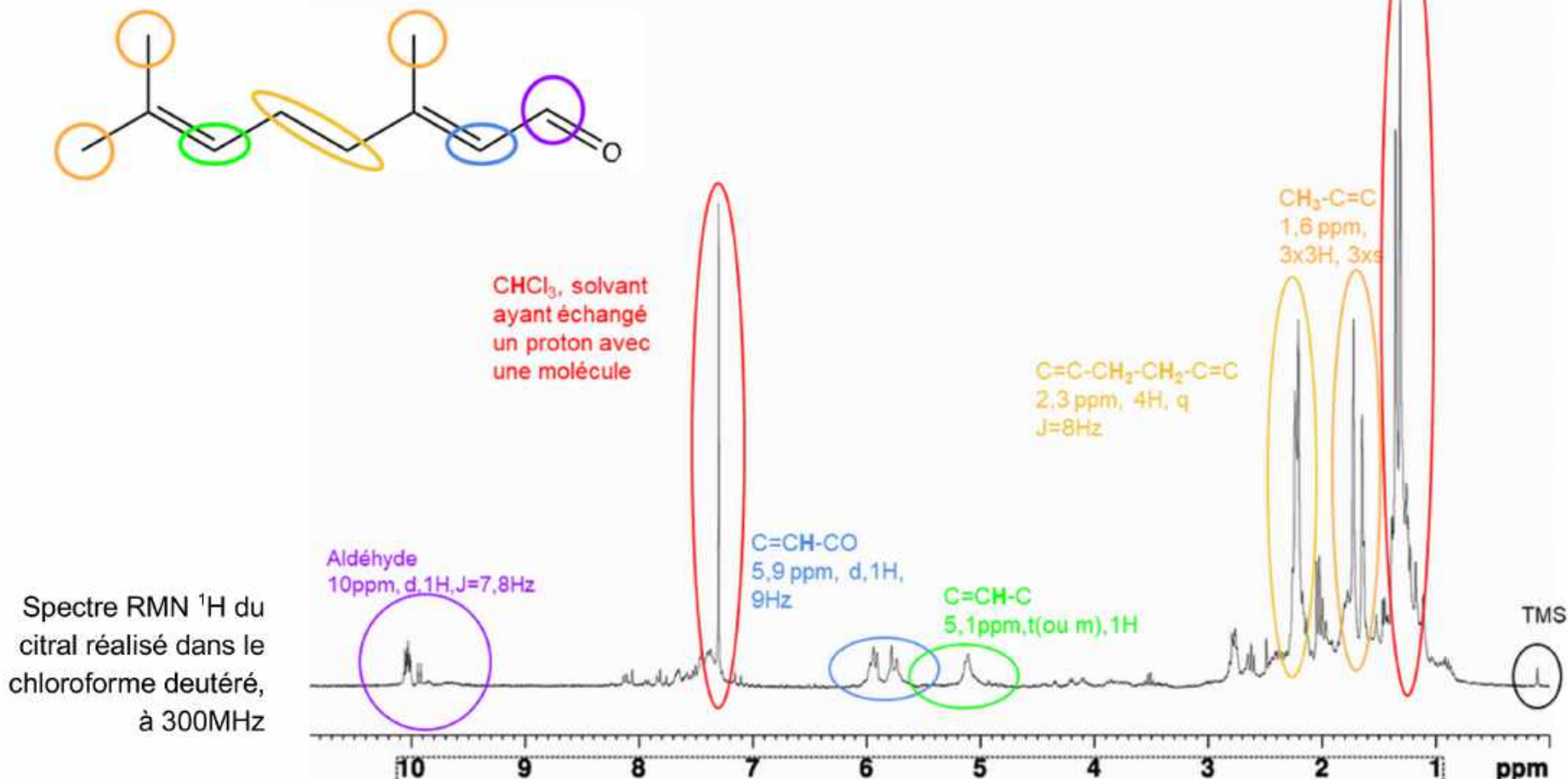
N°	δ (ppm)	Nombre	multiplicité (couplage (Hz))
1	7,81	2	d(d) (8,57 ; 0,6)
2	7,38	2	d(d) (8,57 ; 0,6)
3			
4	4,1	2	t(d) (6,6 ; 2,6)
5	2,5	3	s
6 - 12	Pas de changement		



Spectre RMN ^1H du citronellyl-tosylate réalisé dans le chloroforme deutéré, à 300MHz

Bilan

- Les spectres expérimentaux sont en accord avec les prédictions théoriques ✓
- Le citronellyl-tosylate est donc pur ✓

Annexe 2 - Spectre RMN ^1H du citral

Bilan

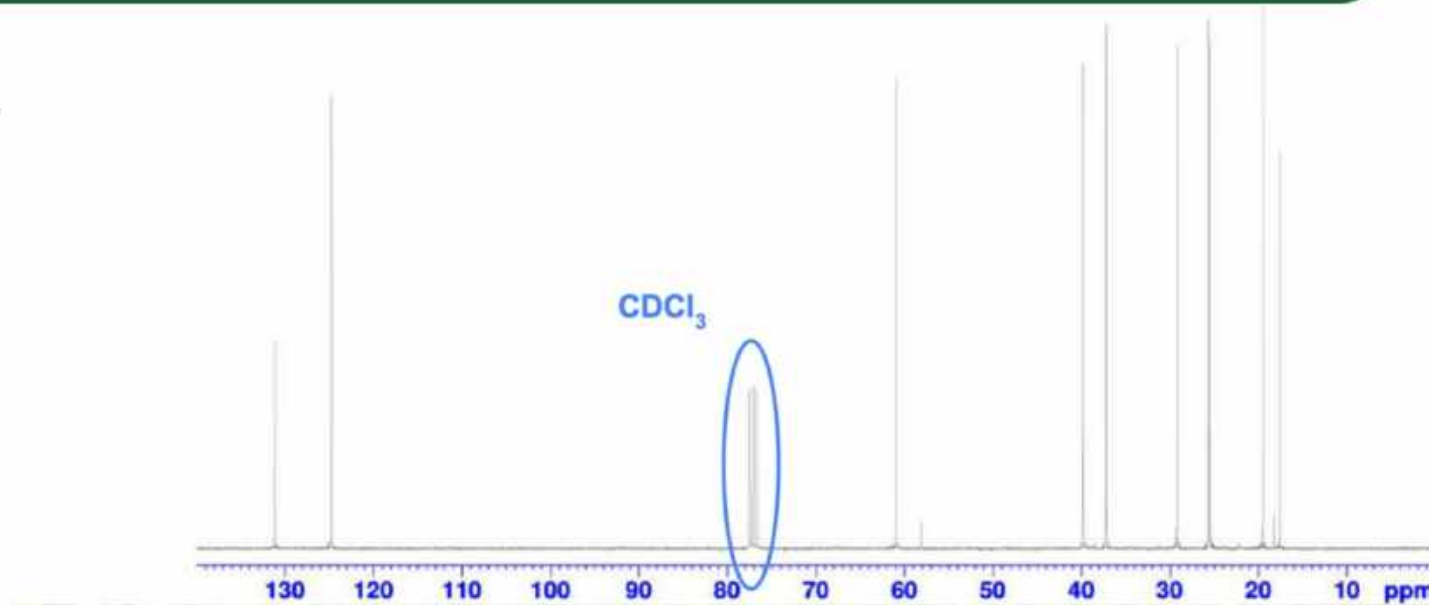
- Les spectres expérimentaux sont en accord avec la formule du citral (pics principaux) ✓
- Le citral est donc majoritaire ✓

Annexe 3 - Spectre RMN ^{13}C du citronellol et citronellyl tosylate

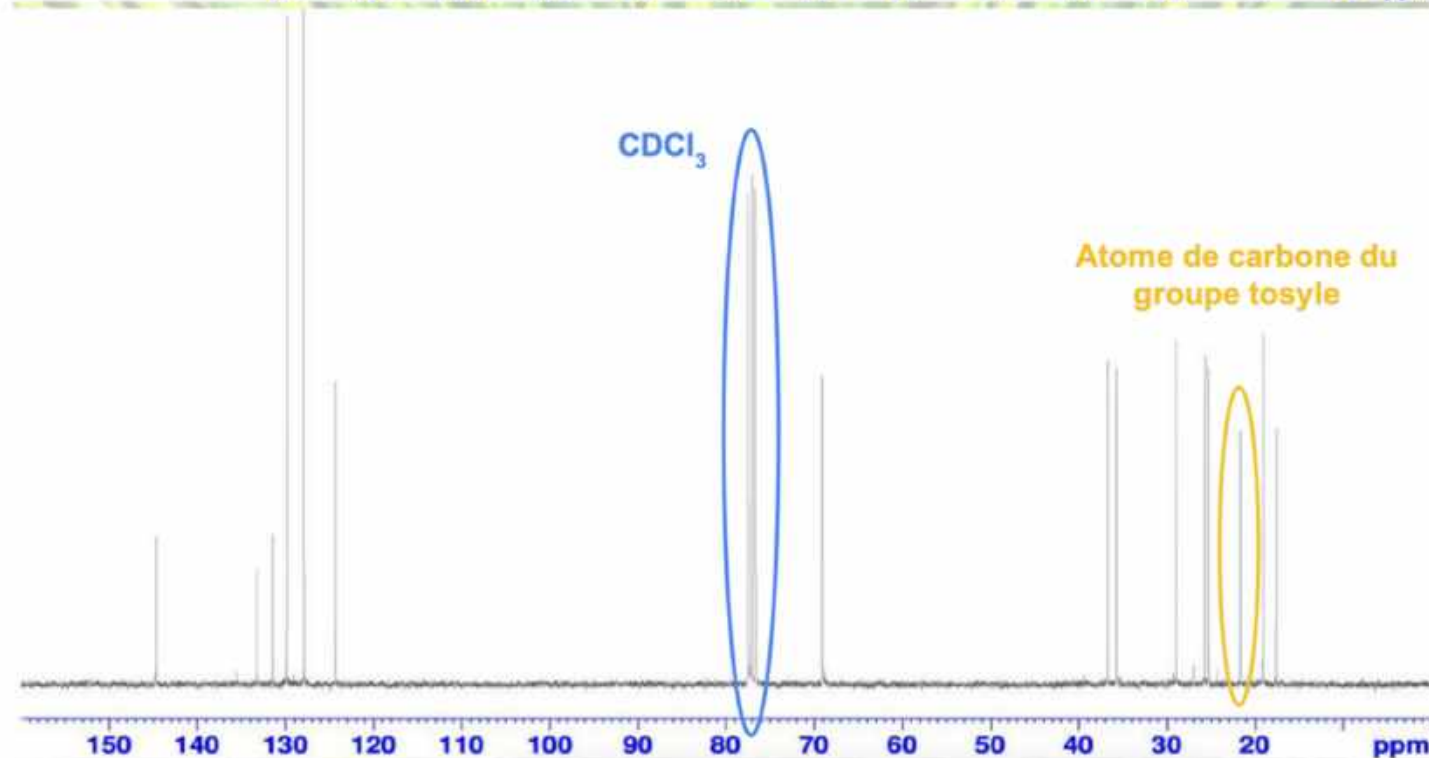
37/40

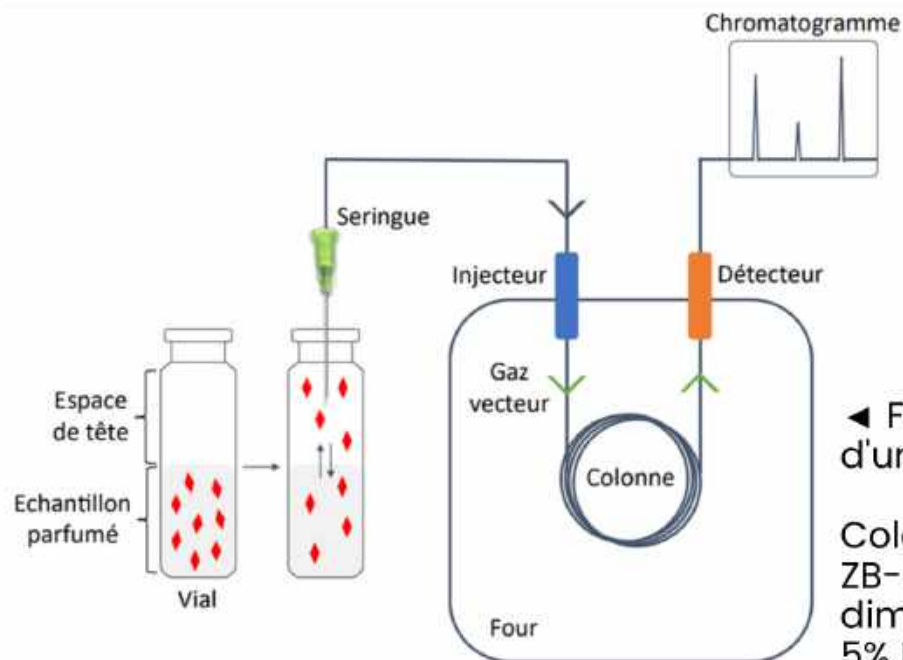
300MHz dans CDCl_3

Citronellol



Citronellyl-tosylate



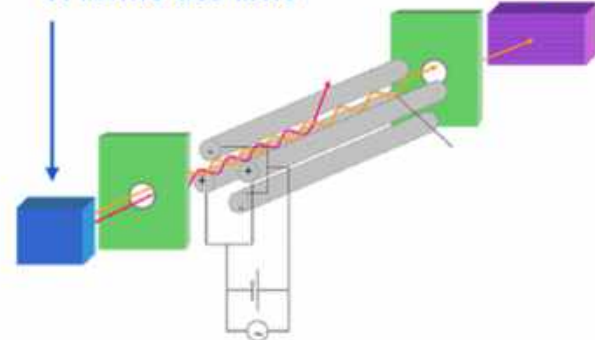


◀ Fonctionnement d'une analyse en HS-GC

Colonne utilisée :
ZB-5 (95% diméthylpolysiloxane / 5% Phényl) : peu polaire (temps de rétention plus faible)

Faisceau d'électrons qui coupe la molécule et forme des ions

Détecteur



Quadrupôle qui sépare les trajectoires des ions

◀ Fonctionnement d'un spectromètre de masse



▲ Intérieur d'un chromatographe



Chromatographe ► utilisé, fonctionnant avec un spectromètre de masse

Huile essentielle :

produit obtenu à partir d'une matière première d'origine végétale, après séparation de la phase aqueuse par des procédés physiques, soit par entraînement la vapeur d'eau, soit par des procédés mécaniques, soit par distillation sèche.

Concrète :


produit obtenu à partir de matières premières végétales fraîches par extraction avec un solvant apolaire (hexane, éther de pétrole...)

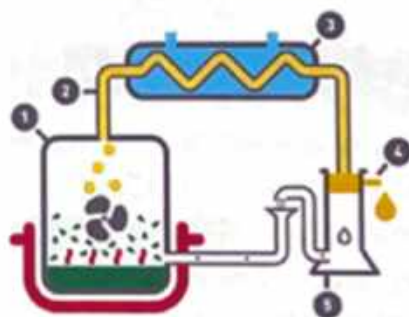
Absolue :

concentré obtenu à partir d'une concrète après solubilisation à chaud dans l'éthanol et filtration.

Résinoïde :

extrait obtenu à partir d'une matière première sèche d'origine végétale par extraction au moyen d'au moins un solvant

 Diagramme de distillation de vapeur d'**huile essentielle agitée**




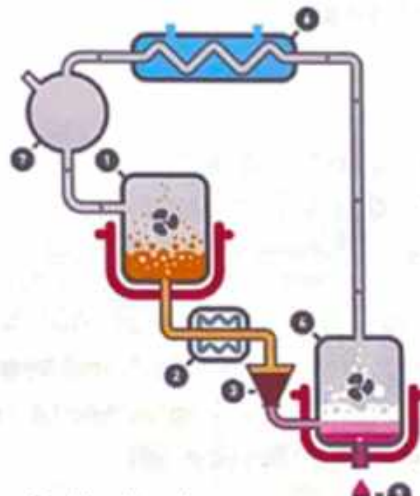
- 1 Chauffage du matériel botanique dans l'environnement
- 2 Volatilisation de la vapeur et de l'huile essentielle dans le cou de cygne
- 3 Condensation dans le réfrigérant
- 4 Décantation de l'huile dans le vase florentin
- 5 Redistillation de l'eau

- Vapeur
- Matière première brute
- Huile essentielle
- Réfrigération
- Eau

Rendement :

- Gommés 10 % à 30 %
- Graines 0,5 % à 5 %
- Racines 0,1 % à 1 %

 Diagramme de transformation de l'**absolue**



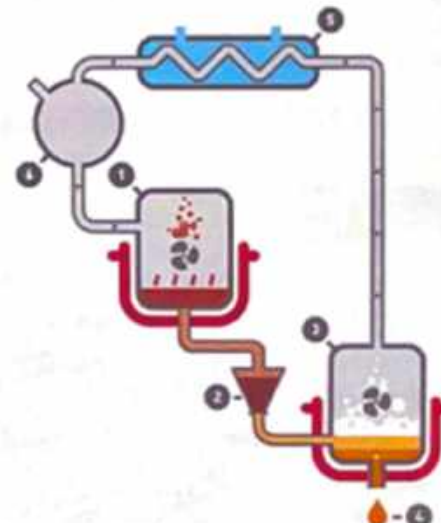
- 1 Chauffage doux du mélange concrète/alcool
- 2 Refroidissement : -5 °C
- 3 Filtration et enlèvement des cires
- 4 Évaporation de l'alcool
- 5 Récupération de l'absolue
- 6 Condensation et recyclage de l'alcool
- 7 Réservoir de stockage

- Chauffage
- Concrète
- Alcool
- Refroidissement
- Cires
- Absolue
- Réfrigération

Rendement :

- Concrètes 30 % à 85 %

 Diagramme d'extraction du **résinoïde**



- 1 Chauffage doux de la matière première et mélangeage du solvant
- 2 Filtration des substances volatiles extraites avec le solvant
- 3 Évaporation du solvant
- 4 Récupération du résinoïde
- 5 Condensation et recyclage du solvant
- 6 Réservoir de stockage

- Chauffage
- Matière première brute
- Solvant
- Résidu
- Résinoïde
- Réfrigération

Rendement :

- Gommés 30 % à 60 %
- Graines 2 % à 20 %
- Racines 2 % à 5 %

VI - Bibliographie

40/40

- [1] DINH-AUDOUIN M., OLIVIER D., RIGNY P. : La chimie et les sens : EDP Sciences, France, 2018
- [2] MCLAIN K. A., MILLER K. A., COLLINS W. R. : Introducing Organic Chemistry Students to Natural Product Isolation Using Steam Distillation and Liquid Phase Extraction of Thymol, Camphor, and Citral, Monoterpenes Sharing a Unified Biosynthetic Precursor : *Journal of Chemical Education*, 2015, 92, p 1226 - 1228
- [3] COMPAGNIE DES SENS : Constitution des huiles essentielles : <https://www.compagniedes-sens.fr/constitution-des-huiles-essentielles/>, consulté le 24/06/2024
- [4] AURA INDUSTRIE : Distillation Citronnelle - Alambics Inox : <https://distillateur-inox.fr/distillation-des-plantes/distillation-citronnelle/>, consulté le 14/06/2024
- [5] DALLAY C. : Comprendre le comportement de molécules parfumantes au sein d'émulsions cosmétiques pour contrôler les formules de demain : *Thèse de doctorat (Université Normandie)*, 2023
- [6] ANDREAS HERRMANN : Profragrance Chemistry as an Interdisciplinary Research Area and Key Technology for Fragrance Delivery : *Chimia*, 2017, 71, p 414 - 419
- [7] CUNNINGHAM A. D., HAM E. Y., VOSBURG D. A. : Chemoselective Reactions of Citral: Green Syntheses of Natural Perfumes for the Undergraduate Organic Laboratory : *J. Chem. Educ.*, 2010, 88, 322 - 324
- [8] CARL ROTH : Fiche de données de sécurité - Limonène : <https://www.carlroth.com/medias/SDB-6722-BE-FR.pdf?context=bWFzdGVyfhNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzMjE2MjR8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfGFHS>
- [9] SIGMA ALDRICH : Citronellol - Fiche de sécurité : <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/substance/citronellol15627106229>, consulté le 23 janvier 2025
- [10] MASCARENHAS C. M. : A Two-Step Synthesis of the Laundry Detergent Perfume Additive β -Citronellyl Tosylate : *J. Chem. Educ.*, 2013, 90, p 1231 - 1234

Remerciements, pour leur aide à l'élaboration du protocole de suivi cinétique du relargage, à partir de la thèse de C. Dallay :

M. Loïc Joubert-Laurencin, doctorant, Centre des Sciences du Goût et de l'Alimentation, Centre INRAE (Dijon)

M. Jean-Baptiste Chagnoleau, post-doctorant à l'institut de Chimie de Nice (Thèse sur l'extraction et l'analyse des composés naturels et des parfums)