

ÉCOLE POLYTECHNIQUE
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES

ÉPREUVES ORALES **2018**

FILIÈRE **PC**

**ÉPREUVE D'ANALYSE DE DOCUMENTS SCIENTIFIQUES
CHIMIE**

(Préparation : 2 heures ; Durée de l'épreuve : 40 minutes)

L'usage de la calculatrice est interdit pendant la préparation.

Sujet n°2.1

Thème : Les parfums

Documents fournis :

Article n°1 :

« *Parfum, chimie et création* » par X. Fernandez, S. Antoniotti, E. Bussotti et M.-P. Hurel, 10 pages numérotées 42 à 51.

Article n°2 :

« *Les secrets de l'encens* » par N. Baldovini, 6 pages numérotées de 11 à 16.

Annexe :

Une classification périodique des éléments est fournie.

Travail à effectuer :

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur le thème « Les molécules organiques odorantes » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

DOCUMENT 1

Parfum, chimie et création

Parfum, chimie et création

Xavier Fernandez, Sylvain Antoniotti, Éric Bussotti et Marie-Patricia Hurel

Résumé Le parfum est un produit fascinant dont la création associe l'art, des connaissances empiriques et la science. Sa formule est issue du mélange de plusieurs dizaines de composés odorants et extraits naturels (le concentré de parfum) dans de l'éthanol. L'examen de l'histoire du parfum à travers les siècles montre le rôle capital joué par la chimie. L'obtention de solvants organiques purs mais surtout la mise à disposition de composés odorants synthétiques ont complètement bouleversé la parfumerie pour conduire aux parfums modernes, compagnons quotidiens de notre vie.

Mots-clés Parfum, odeur, formulation, accord, extraits naturels, synthèse organique.

Abstract Perfume, chemistry and creation

The perfume is a fascinating material whose creation is guided by art, empirical knowledge and science. Its formula arises from the mixture of dozens of odorant compounds and natural extracts in ethanol. An overview of the history of perfumes across the centuries shows the central role of chemistry. The manufacture of solvents of high purity and the chemical synthesis of key-odorants have dramatically influenced perfumery, leading to modern fragrances, daily companions of our lives.

Keywords Perfume, fragrance, formulation, harmony, natural extracts, organic synthesis.

Le mot parfum tire son origine du latin *per fumum* signifiant « par la fumée », en référence à la première méthode connue d'obtention de fragrances subtiles par combustion de gommés ou de résines (myrrhe, encens) récoltées sur des arbres de la famille des burseracées [1].

Aujourd'hui, le terme de parfum* désigne un produit bien précis pour l'industrie des fragrances, obtenu par dilution

d'un concentré de parfum ou jus (15 à 30 %) dans de l'alcool éthylique à 90°. Cependant pour le grand public, le terme parfum est plus ambigu puisqu'il fait référence à une odeur aussi bien qu'à divers produits (parfum, soie de parfum*, eau de parfum*...).

L'univers du parfum est un monde fascinant qui associe la technique, la science et l'art. La technique est représentée

Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

Absolue ou « essence absolue » : c'est un extrait préparé à partir des essences concrètes par dissolution à chaud dans de l'éthanol (lavage). Les composés insolubles (ou « cires ») sont précipités à froid (glaçage) puis écartés par filtration. Après évaporation de l'éthanol, on obtient un liquide épais, ou parfois une pâte visqueuse, parfaitement soluble dans l'éthanol, ce qui permet son utilisation dans la formulation de parfums alcooliques.

Accord : l'accord est le résultat de la combinaison de différentes senteurs simples pour créer une nouvelle impression olfactive. Le nombre de composés utilisés peut aller de deux à plusieurs dizaines. Les accords sont des éléments importants de la composition d'un parfum*.

Concrète ou « essence concrète » : c'est le produit brut obtenu par extraction de végétaux frais avec un solvant organique (hexane, éther de pétrole, acétate d'éthyle, éthanol). Après évaporation du solvant, on obtient une pâte, plus ou moins solide, contenant des constituants volatils et non volatils, dont certains sont insolubles dans l'alcool à forte concentration. Les concrètes ne peuvent donc pas être utilisées sous cette forme en parfumerie alcoolique, mais peuvent être employées pour les savons.

Eau de Cologne : solution parfumante obtenue par dilution de 3 à 5 % d'un mélange d'huiles essentielles dans de l'alcool à 90°. Les huiles essentielles utilisées sont en majorité des essences d'agrumes qui produisent une odeur fraîche.

Eau de parfum : solution parfumante obtenue par dilution de 8 à 15 % de concentré de parfum dans de l'alcool à 90°. La fragrance reste perceptible pendant 3 à 4 heures.

Eau de toilette : solution parfumante obtenue par dilution de 5 à 8 % de concentré de parfum dans de l'alcool à 90°. Sa fragrance est très légère, de type fruité (notes d'agrumes). Il existe également des eaux fraîches sans alcool.

Eau fraîche ou eau de sport : solution parfumante obtenue par

dilution de 1 à 3 % de concentré de parfum dans de l'alcool à 70 ou 80°. La fragrance reste perceptible pendant 3 à 4 heures.

Expression : méthode d'extraction des huiles essentielles dans le cas particulier des agrumes. La grande sensibilité de ces huiles à la température, à l'oxygène ainsi qu'aux agents chimiques oblige leur extraction par pression mécaniquement à froid de l'écorce (ou zeste) du fruit. L'extrait est par la suite décanté puis filtré afin de séparer l'huile essentielle de la partie aqueuse.

Huile essentielle : produit obtenu par hydrodistillation ou entraînement à la vapeur d'eau d'une matière première végétale. Le distillat décante en deux phases, la partie surnageante est l'huile essentielle ou essence. La phase aqueuse peut être récupérée pour être utilisée (eaux florales) ou redistillée.

Impact : ce terme se réfère à l'efficacité d'un parfum juste après son application ; plus le parfum est perçu, plus l'impact est important.

Parfum : ce terme est généralement employé pour désigner des odeurs ou fragrances dans leur ensemble. Cependant pour l'industrie de la parfumerie, il s'agit d'un produit bien défini qui correspond à la dilution dans l'éthanol à 90° de 15 à 30 % de concentré de parfum (mélange de composés odorants synthétiques et d'extraits naturels). Il reste perceptible pendant 4 à 8 heures.

Résinoïde : extrait obtenu par extraction de plantes sèches ou d'exsudats de plantes par des solvants organiques (hydrocarbures, acétates d'alkyles, éthanol).

Soie de parfum : solution parfumante obtenue par dilution de 15 à 18 % de concentré de parfum dans de l'alcool à 90°. La fragrance reste perceptible pendant 3 à 6 heures.

Substantivité : terme voisin de la ténacité*, également appelé rémanence, qui détermine la tenue et l'efficacité à long terme d'un parfum en application sur un support donné (la peau pour une eau de toilette, le textile pour un assouplisseur...). Voir aussi impact*.

Ténacité : ce terme se réfère à l'efficacité du parfum à long terme sur la peau.

par un ensemble de méthodes d'extraction, certaines d'origine ancestrale, des fleurs, des feuilles ou des fruits dont les parfumeurs mélangent les essences ainsi obtenues pour composer de subtiles fragrances. L'apport de la science a accompagné le développement de la parfumerie avec les progrès de la chimie moderne et ses méthodes d'analyse toujours plus performantes, ainsi que les centaines de composés synthétiques venus enrichir la palette du parfumeur.

Cependant, même si la science et la technique jouent un rôle capital dans la création d'un parfum, sa formulation reste le fruit d'un sens artistique poussé, seul capable de mélanger les différents constituants dans des proportions adéquates conduisant à une odeur harmonieuse, spécifique et reconnaissable. Pour preuve, le langage de la parfumerie fait référence à l'art en empruntant le langage de la musique avec les termes « note » et « accord* » [2].

Un peu d'histoire

L'utilisation du parfum est ancestrale, apparue avec l'apprivoisement du feu par l'Homme, ainsi qu'en attestent des peintures rupestres mettant en scène des fumigations d'arbustes et d'herbes, dont les exhalations étaient censées flatter les dieux et effrayer les démons.

L'usage du parfum à appliquer sur la peau sous forme de baumes ou d'onguents n'apparaît que bien plus tard, à l'Antiquité. Présent dans toutes les civilisations, le parfum est déjà à cette époque utilisé partout dans le monde, de la Chine à l'Égypte en passant par les Indes. En Grèce, l'usage du parfum est vanté pour le parfumage du corps des morts, les Grecs attribuant une origine sacrée à ces mélanges. En revanche, les Égyptiens et les Mésopotamiens utilisaient les parfums dans le but de parfumer la peau des convives pour des occasions festives, ainsi que dans des activités mystiques et divinatoires. À cette époque, il est déjà possible de distinguer un parfum qui se démarque des autres de par la complexité de sa formulation. Le mélange trouve sa source en Égypte, terre de toutes les senteurs, et se nomme « khiphi ». Le jus est alors constitué de lentisque, genévrier, myrrhe et cyprès.

Dans ce tourbillon de senteurs, les Romains réservent au parfum un usage religieux et funéraire, mais également un usage en relation avec ses vertus prétendument curatives. Le parfum n'est alors qu'un mélange d'essences et d'huiles parfumées, mais déchaîne les passions et attise les convoitises.

Le carrefour des épices et des matières précieuses telles que pierres ou soieries que représente la péninsule arabique fait de cette zone géographique un pôle de développement, et c'est ainsi que le monde musulman préfigure et favorise l'utilisation quotidienne et variée des parfums. Le mode d'utilisation et le message véhiculé par ces sources de senteurs prennent un virage au début du Moyen Âge, après la période d'évolution et de développement connu sous l'Empire romain. Le parfum perd peu à peu sa vocation divine et sacrée au profit d'un usage associé à la séduction et aux jeux amoureux. C'est au milieu du XIV^e siècle que l'on voit apparaître les parfums sous leur forme alcoolique, avec « L'Eau de la reine de Hongrie », à base de romarin.

Du plus insignifiant des instruments jusqu'à la monture des nobles de la cour en passant par le papier à lettres, la diversité de l'usage des parfums atteint son apogée aux XV^e et XVI^e siècles. Cette place importante de la parfumerie dans la société va se poursuivre et s'intensifier au cours des siècles suivants. La profession de gantier voit le jour, et des huiles sont imprégnées sur les cuirs afin d'en masquer l'odeur. Nous sommes au XVII^e siècle, la corporation des gantiers-parfumeurs se constitue, érigeant la ville de Grasse en porte-drapeau du commerce de la parfumerie [2].

Pendant la période de l'Empire, Paris s'impose comme seconde capitale mondiale des parfums avec l'avènement de maisons telles que Piver, Houbigant, Roger & Gallet et bien d'autres. La parfumerie moderne est en marche. François Coty, Aimé et Jacques Guerlain, autant de grands noms qui feront basculer, à l'aube du XX^e siècle puis, plus tard, Ernest Beaux, Jean Patou, Marcel Rochas, Jean Carles et Edmond Roudnitska, ce qui n'était alors que la chimie d'atelier en véritable industrie.

L'industrie des parfums

Aujourd'hui, l'industrie des parfums, difficilement distinguable de celle des arômes, est une industrie prospère qui représente un marché de 16,3 milliards de dollars (*tableau 1*, [5]). Les dix plus grandes sociétés (originaires d'Europe, États-Unis, Japon) détiennent 65 % du marché (10,5 milliards de dollars). En France, ce secteur appartient, tout comme celui de la cosmétique, de la haute couture, de la maroquinerie et de la joaillerie, au cercle très fermé des industries du luxe caractérisé par un taux d'exportation élevé (41 %). En 2004, le domaine de la parfumerie alcoolique employait 13 000 personnes et réalisait 60 % de ces ventes à l'exportation [3-4].

Le parfum est un mélange de substances parfumées choisies et mesurées selon des proportions telles qu'elles créent d'agréables sensations olfactives [2]. D'un point de vue industriel, les concentrés de parfum sont destinés à une très large palette de produits utilisés autant par le grand

Tableau 1 - Classement 2007 des plus grandes sociétés du secteur des arômes et parfums (d'après [5]).

*L'année 2007 a été marquée par de nombreux bouleversements : Givaudan a fait l'acquisition de Quest International, Firmenich de Danisco et Robertet de 33,5 % du groupe français Charabot.

Rang	Nom	Pays d'origine	Chiffre d'affaires en 2006 (en millions de \$)
1	Givaudan*	Suisse	2 387,9
2	IFF	États-Unis	2 100
3	Firmenich*	Suisse	1 752,1
4	Symrise	Allemagne	1 623
5	Quest International*	Royaume-Uni/Pays-Bas	1 511,8
6	Takasago	Japon	955,7
7	Sensient Technologies	États-Unis	565
8	T. Hasegawa	Japon	394,4
9	Mane	France	366,8
10	Robertet*	France	291,8
11	Frutarom	Israël	287,2
12	Danisco*	Danemark	269,3
13	Cargill (Flavors)	États-Unis	269,3

public que l'industrie. Ces produits incluent tous dans leur formulation une base parfumante car aujourd'hui on parfume tout ! De la lingette parfumée au shampoing, en passant par le gel douche, la crème, le savon, la bougie et les bâtons d'encens, sans oublier bien sûr tous les produits détergents qui représentent un marché conséquent (*tableau II*). La principale contrainte pour formuler ces différentes bases parfumantes pour des produits finis si différents est la stabilité de l'odeur en fonction du produit. Il est donc nécessaire d'adapter la base parfumante à chaque support.

Cependant, pour les consommateurs que nous sommes, les parfums se résument bien souvent à la forme alcoolique destinée à parfumer la peau, parfois les vêtements ou encore les cheveux dans certaines régions du monde. Cette catégorie est communément désignée comme « la parfumerie fine ou alcoolique ». Dans ce domaine, les compositions parfumées, fabriquées et contrôlées dans le respect du cahier des charges correspondant à des normes et législations européennes ou internationales, présentent un subtil équilibre des constituants recherchés par le parfumeur-créateur, à la recherche d'un ensemble harmonieux et abouti.

Là où le gel douche ou le désodorisant vont présenter la plupart du temps une structure olfactive primaire, le parfum va lui se caractériser par une évolution olfactive des effluves à travers le temps. Il serait abusif d'aborder une note équilibrée comme une équation mathématique, mais l'on peut sectoriser une odeur en parfumerie fine en fonction de la volatilité et du délai de perception et de substantivité* des notes basiques qui la composent. La représentation de Carles de la structure d'un parfum est un triangle divisé horizontalement en trois parts qui représentent les notes de tête, de cœur et de fond (*figure 1*) [2, 6]. Les produits les plus volatils, ceux qui s'évaporent le plus vite, sont les notes de tête. Les produits moins volatils qui viennent après sont les notes de cœur, et ceux qui ont peu de volatilité viennent en dernier et correspondent aux notes de fond qui persisteront le plus longtemps sur la peau [4, 7]. Les proportions suggérées par ce modèle pour chaque type de notes sont : 15-25 % pour les notes de cœur, 30-40 % pour les notes de cœur et 45-55 % pour les notes de fond.

On peut nuancer cette structure par la différence de chaque nez vis-à-vis d'une odeur. Chaque personne présente une sensibilité relative, l'une détectant aisément par exemple des traces de notes aldéhydées dans une senteur, alors que l'autre y sera quasi insensible. Si l'on se réfère à l'unicité de chaque individu, on conçoit aisément que la parfumerie fine n'obéit qu'à peu de règles clairement

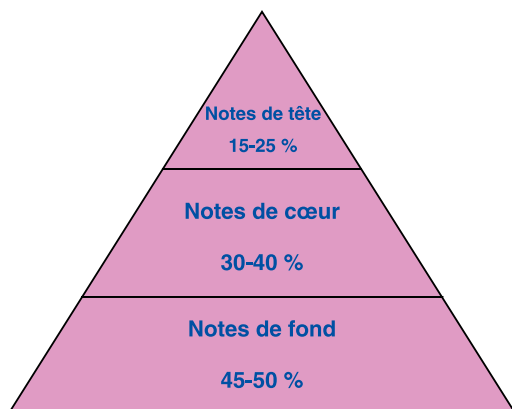


Figure 1 - Représentation triangulaire des parfums.

Tableau II - Exemples et compositions de produits finis parfumés.

Parfum	Alcool, eau, parfum, conservateurs, anti-oxydants, colorants
Crème	Émulsion huile dans eau, parfum, conservateurs
Shampoing, Gel douche	Tensioactifs, eau, parfum, conservateurs
Savon	Sels d'acides gras d'origine végétale ou animale, parfum
Détergent poudre	Perborate, agents de blanchiment, parfum
Bougie	Cires végétales, parfum

établies et recèle bien des facettes, très ardues à appréhender et à cerner sur un simple bout de papier ou par le plus puissant des ordinateurs. C'est là qu'intervient le génie du parfumeur-créateur qui, tel un chef cuisinier avec ses ingrédients, va jongler avec ses matières premières pour créer des accords harmonieux et conduire à une fragrance appréciée. À ces « formules » de fabrication de base du produit fini peuvent se rajouter d'autres constituants, tels que des conservateurs ou parfois des colorants.

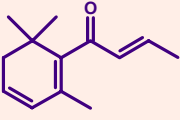
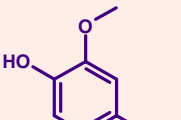
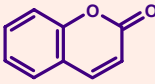
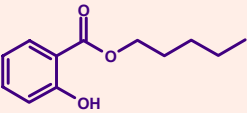
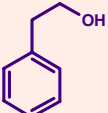
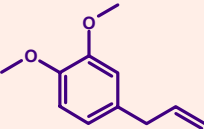
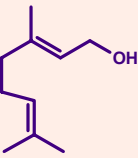
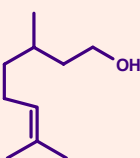
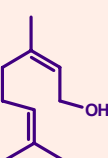
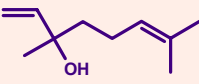
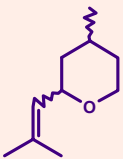
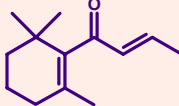
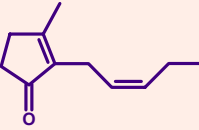
Si l'on considère le cas des parfums dits « de couturier » qui symbolisent la parfumerie de luxe aujourd'hui, on distingue clairement plusieurs acteurs de premier plan. Tout d'abord la marque, par qui vient l'impulsion du lancement d'un nouveau produit, mais dont l'activité première reste la mode et l'habillement. Des services marketing et commerciaux dressent un cahier des charges, cristallisent les nouvelles tendances avec plus ou moins d'innovation et réunissent les partenaires de développement. Le succès de la dernière eau de toilette à la mode sera techniquement le fruit de la collaboration entre la marque, le designer du flacon et le parfumeur.

Les parfums

Les compositions : une palette infinie d'odeurs

Pour formuler son concentré de parfum, le parfumeur dispose de deux grandes familles de matières premières : les produits naturels et les composés synthétiques (*tableau III*). Les produits naturels tiennent encore une place importante en parfumerie. Différents extraits, d'origine végétale (issus de fleurs, feuilles, racines, graines, écorces, résines...) et animale peuvent entrer dans la formule d'un parfum. Deux grandes familles d'extraits peuvent être distinguées : les extraits obtenus par hydrodistillation, entraînement à la vapeur ou expression, nommés huiles essentielles*, et ceux obtenus par extraction à l'aide d'un solvant organique nommés concrète*, absolue*, résinoïde* ou oléorésine, teinture.

Les huiles essentielles (mis à part le cas particulier de celles obtenues par expression) sont des mélanges complexes de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de composés volatils solubles dans l'éthanol. Elles peuvent donc entrer directement dans la formule du parfum. Les concrètes sont des mélanges très complexes de composés volatils et non volatils. Au vu de la grande diversité du règne végétal et du nombre de matières premières qui en découle, combinés à un nombre de techniques d'extraction et de solvants utilisés, les extraits naturels demeurent une source riche de matières premières les plus diverses. Ces extraits, issus de la biomasse, sont complètement renouvelables si

 <p>β-Damascénone Cétone Odeur fruitée et rosacée très puissante</p>	 <p>Vanilline Aldéhyde aromatique Odeur de gousses de vanille</p>	 <p>Coumarine Ester (lactone) Odeur de foin fraîchement coupé</p>
 <p>Salicylate d'amyle Ester aromatique Odeur de trèfle</p>	 <p>Alcool phényléthylique Alcool aromatique Odeur florale (rose), de miel</p>	 <p>Méthyleugénol Éther aromatique Odeur épiciée, de clou de girofle</p>
 <p>Géraniol Terpénoïde (alcool monoterpénique) Odeur douce, florale (rose), fruitée</p>	 <p>Citronellol (Rhodinol®) Terpénoïde (alcool monoterpénique) Odeur florale (rose)</p>	 <p>Nérol Terpénoïde (alcool monoterpénique) Odeur florale (rose)</p>
 <p>Linalol Terpénoïde (alcool monoterpénique) Odeur florale, douce, citrus</p>	 <p>Oxydes de rose Terpénoïde Odeur florale (rose, géranium)</p>	 <p>β-Damascone Cétone Odeur florale, fruitée</p>
 <p>Cis-jasmone Cétone Odeur florale (jasmin)</p>	<p>Tableau III - Des composés odorants très variés.</p>	

aromaise de Russie, jasmin des Indes, géranium d'Afrique ou de Chine, ylang-ylang des Comores, vétiver d'Haïti en sont quelques exemples. En complément de ces extraits naturels, il dispose aussi d'une grande quantité de matières premières synthétiques issues de la chimie organique. Ces composés peuvent avoir été au préalable identifiés dans la nature, mais peuvent également être des composés originaux, issus de l'imagination du chimiste ou d'opportunités de synthèse. Chaque année, des centaines de nouvelles molécules sont ainsi synthétisées et évaluées. Seules quelques-unes sont utilisées par l'industrie de la parfumerie, car en cas d'intérêt olfactif, elles doivent ensuite présenter une parfaite innocuité (la toxicité (DL₅₀), les effets cancérigènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction mais également sensibilisants sont évalués) pour l'Homme et son environnement (évaluation de l'écotoxicité). De plus, ces substances doivent demeurer stables en solution alcoolique.

Ainsi la parfumerie utilise de moins en moins de produits naturels. Il ne faut pas croire que les produits synthétiques soient les parents pauvres des produits naturels ; ils ont très largement permis à la parfumerie d'évoluer. L'aspect économique n'est pas uniquement en question dans le choix de l'un ou l'autre. Certains extraits naturels ont des prix de revient très bas, alors que des produits synthétiques peuvent être très coûteux. Ainsi les huiles essentielles d'orange, de bois de cèdre ou de lavandin se négocient respectivement à 3, 20 et 15-20 € par kilogramme, ce qui en fait des produits très bon marché. La β -damascénone ((E)-1-(2,6,6-triméthyl-1,3-cyclohexadién-1-yl)-2-butén-1-one) synthétique, commercialisée par la société Firmenich, est utilisée dans les compositions afin de recréer une note olfactive fruitée et rosacée très puissante. Son prix se situe autour de 1 100 €/kg, ce qui lui permet de rivaliser en termes de prix avec les extraits naturels les plus précieux.

Des mélanges savants pour des parfums à succès

Il faut souvent entre 40 et 80 matières premières pour réaliser une composition. Pour créer une composition harmonieuse, le parfumeur doit formuler plusieurs de ces matières premières dans des proportions qu'il modifiera au fil de ses essais, jusqu'à obtenir l'effet qu'il désire. Dans son travail, il doit tenir compte du processus d'évaporation du parfum et son influence sur l'odeur, et de son interaction avec la peau [2, 9].

Il est passionnant de se pencher un instant sur l'évolution des notes olfactives au cours du siècle précédent, directement liée à l'apparition de nouveaux produits dans l'orgue du parfumeur, autant naturels que synthétiques [1-2, 10]. Si l'on considère, comme beaucoup s'accordent à le dire, que la parfumerie fine moderne a commencé sa lente métamorphose à partir de la fin du XIX^e siècle, on peut recréer alors une certaine chronologie des événements en parallèle avec les évolutions de la synthèse organique.

Une certaine catégorie de « jus » immortels lancés entre 1880 et 1900 fonde le caractère de leur odeur sur l'utilisation

certaines précautions pour la culture et/ou la récolte sont prises. Les produits naturels sont également une source d'inspiration pour le chimiste de synthèse. L'analyse des plantes à parfum et de leurs extraits a permis l'identification de nombreux composés d'intérêt olfactif comme la jasmone identifiée dans l'absolue de jasmin (*Jasminum officinale* L.), les oxydes de rose dans l'huile essentielle de rose (*Rosa damascena* Mill.) ou les irones dans l'huile essentielle d'iris (*Iris pallida* Lam.) [8]. Ces composés peuvent ensuite être obtenus par synthèse pour maîtriser l'approvisionnement et diminuer les coûts de revient.

À l'heure actuelle, le parfumeur dispose communément de plus d'une centaine de matières premières naturelles en provenance de pays répartis sur les cinq continents : lavande et rose de France, citron et bergamote d'Italie, sauge et

d'un produit-phare. La vanilline présente dans la gousse de vanille, dont la synthèse fut brevetée par De Laire et Reimer en 1876, donnera la note de fond et le cœur doux et suave dans la plupart des parfums lancés par Coty et Guerlain à cette époque, alors que la coumarine, isolée de la fève tonka par Perkin en 1868, fera de *Jicky* un parfum mythique de la fin du XIX^e siècle. Avec l'aide des chimistes organiciens, les parfumeurs ont alors entrepris d'obtenir et donc de mélanger des molécules synthétiques qui n'existent pas forcément dans la nature avec des substances plus traditionnellement utilisées. La gamme des senteurs s'est alors considérablement élargie, avec l'entrée dans une parfumerie où prime l'originalité de la note. Des effluves nouvelles sont apparues, telles que la richesse et la puissance de la note violette dans le *Vera Violetta* de Roger & Gallet, ou la fraîcheur de la note fleur de trèfle dans *Trèfle Incarnat* de Piver en 1896, note artificiellement recréée par le salicylate d'amyle. Il est intéressant de constater que beaucoup de grands noms de la chimie organique ont travaillé pour les sociétés de l'industrie des parfums, comme par exemple Leopold Ruzicka (prix Nobel en 1939), grand spécialiste de la chimie de terpènes.

C'est également à cette période que naissent les grandes maisons de parfumerie grasse, ainsi que les groupes industriels de chimie des arômes et parfums un peu partout dans le monde. Dans cette structuration qui préfigure celle d'aujourd'hui, certaines personnalités émergent et s'imposent en chefs de file parmi les créateurs. Edmond Roudnitska avec *Narcisse* pour Caron, François Coty avec *Rose Jacqueminot* ou *Ambre Antique*, ou encore Houbigant avec *Quelques Fleurs* marqueront à jamais l'histoire de la parfumerie.

Peu à peu, les méthodes de production s'industrialisent. L'alcool de vin auparavant employé est remplacé par l'éthanol pur, avec une hausse de la qualité des produits finis. Il n'était pas rare après une distillation mal opérée d'obtenir un parfum à l'odeur de vinasse macérée !

Dès le début du siècle dernier, le flacon prend une dimension tout autre et devient une véritable œuvre d'art. En 1907, René Lalique s'associe à Coty et lance *Ambre Antique*. Le contenant commence à refléter le caractère du contenu. Viennent ensuite les années d'après-guerre, et une tendance nouvelle qui apparaît : les maisons de couture, Lanvin avec son *Arpège* (1927) et Chanel avec l'incantable *N° 5* (1921), apposent leur griffe sur les lancements de l'époque.

L'après-guerre marque ainsi une nouvelle ère pour la parfumerie, les couturiers imposant une grande richesse et une diversité des lancements, avec des parfums présentant toujours plus de caractère. Christian Dior figure en tête de ceux-ci et s'illustre avec son *Miss Dior* (1947). Les maisons Rochas et Nina Ricci, en lançant respectivement *Femme* (1944) et *L'air du temps* (1948), s'accaparent les têtes des ventes. Cette diversification, accompagnée d'une démocratisation de l'utilisation de parfums corporels, se poursuit dans les années 50-60. Les notes olfactives se font plus sages et accessibles. Ces années voient également l'intégration des parfumeurs, autrefois indépendants, dans les grands groupes industriels tels qu'IFF (États-Unis), Unilever (Pays-Bas/Royaume-Uni) ou Givaudan (Suisse), en qui l'on voit se dessiner les multinationales d'aujourd'hui.

Les années 60-70, qui riment pour toute une génération avec libération sexuelle et révolution contestataire, s'accompagnent d'un vent frais, ainsi que de notes olfactives

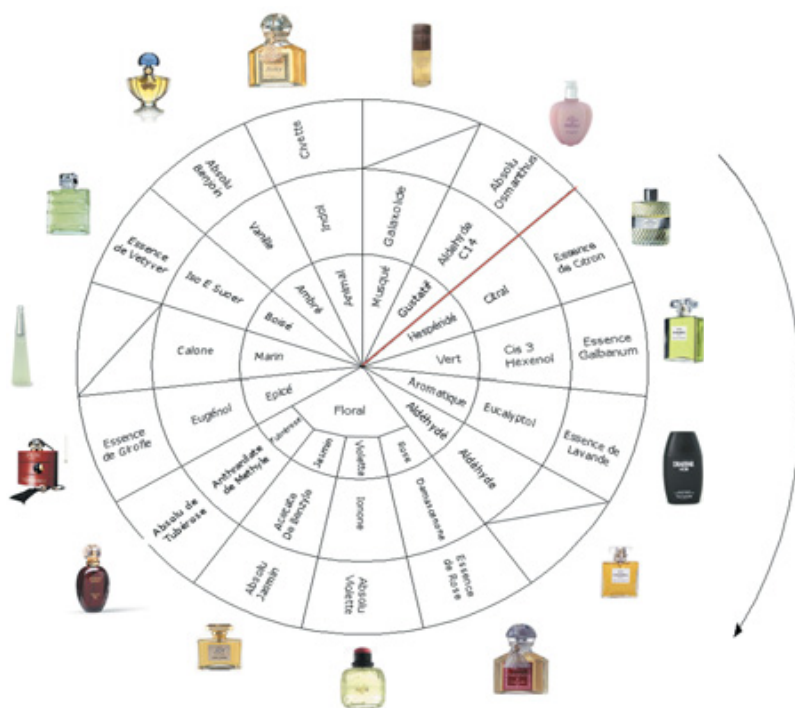


Figure 2 - Rosace olfactive.

à tendances orientales ou indiennes. Les parfums se font patchouli, musc et santal. Les parfumeurs suivent ce mouvement avec *Opium* d'Yves Saint Laurent (1977), *Parfum d'interdit*, ou *Magie Noire* de Lancôme (1978). De nombreux parfums masculins font également leur apparition, comme *Eau Sauvage* de Dior (1966) incarnant l'explosion de la catégorie (figure 2).

Des senteurs fruitées traversent l'Atlantique au début des années 80 et apportent une touche nouvelle. La puissance est de mise : des parfums tels que *Poison* de Dior (1985) enivrent les sens et marquent les esprits. Les années 90 marqueront la structuration du marché, avec une dizaine de groupes qui rassemblent quelques 80 marques parmi les plus réputées et concentrent à eux seuls 60 % du marché mondial. Coty-Lancaster, LVMH ou L'Oréal sont de ceux-ci. L'accent est alors mis sur le marketing et la mise en scène autour de chaque lancement. Le contenu devient presque secondaire face à l'originalité et l'innovation requises pour le flaconnage et les campagnes publicitaires impliquant des stars de cinéma.

L'apport de la chimie

Depuis bien longtemps, les scientifiques ont tenté de rationaliser les phénomènes olfactifs ainsi que les pratiques et les aspects techniques de la parfumerie. Ces tentatives ont touché de nombreuses disciplines scientifiques : biologie moléculaire, biochimie et physiologie avec l'étude du sens de l'olfaction [11], les sciences cognitives et sociales avec l'étude du langage lié à la description des odeurs, mais ce sont surtout les chimistes qui se sont le plus penchés sur la parfumerie.

L'apport de la chimie a permis de transformer la parfumerie en véritable science où se côtoient chimie des solutions, chimie analytique, théorique et organique [4, 10, 12-13].

La chimie analytique

Les progrès réalisés dans le domaine de l'instrumentation analytique ont permis de grandes avancées en parfumerie. Le développement des techniques chromatographiques et en particulier ses couplages avec la spectrométrie de masse (GC/MS, HPLC/MS) a permis une meilleure connaissance de la composition des extraits naturels que la parfumerie utilisait depuis parfois des siècles (huiles essentielles, concrète, absolue) et l'identification de nombreux composés odorants présents dans ces extraits [1, 8]. Ces techniques de couplage conduisent très rapidement à l'identification des composés de structures connues. La mise en évidence d'un nouveau composé nécessite cependant son isolement et sa caractérisation structurale par des techniques spectroscopiques (RMN, infrarouge, spectrométrie de masse haute résolution...). Si l'on prend l'exemple de l'huile essentielle de rose (*Rosa damascena* Mill.), dont le prix prohibitif limite l'utilisation (~ 5 000 €/kg), les chimistes ont tenté pendant très longtemps d'identifier les composés responsables de son odeur caractéristique, si appréciée par les parfumeurs. Avant 1957, tous les constituants présents dans une concentration supérieure à 1 % étaient identifiés (les principaux constituants étant le (-)-citronellol, le géraniol, le nérol, le β -phényléthanol, le méthyleugenol, le linalol et différents hydrocarbures). Malgré cela, ces connaissances ne permettaient pas de réaliser des compositions synthétiques possédant l'odeur de l'essence de rose. Le secret de cette odeur est resté caché pendant longtemps dans la fraction de composés non identifiés de l'huile essentielle. C'est avec les progrès de la chimie analytique et l'abaissement des seuils de détection que des composés présents en faibles concentrations comme les oxydes de rose, différents éthers cycliques, la β -damascénone et la β -damascone, indispensables à l'odeur de l'essence de rose, ont été identifiés [13]. Les travaux les plus récents recensent plus de 350 composés dans les huiles essentielles de rose de différentes origines (figure 3, [14]).

L'intérêt de la chimie analytique ne se limite pas seulement à la découverte de nombreux produits odorants, elle assure le suivi de la qualité des extraits, produits synthétiques et produits finis utilisés quotidiennement (vérification d'origine, de pureté, d'innocuité...).

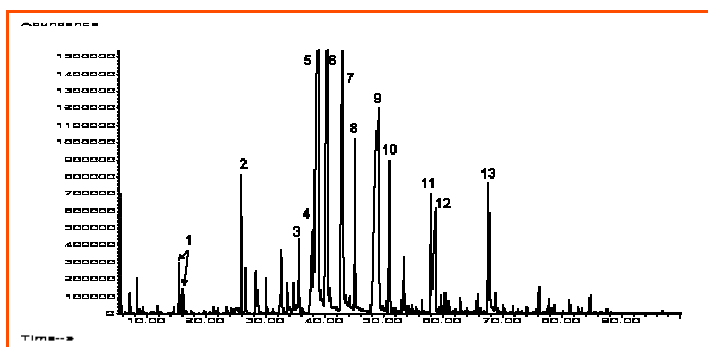


Figure 3 - Exemple de chromatogramme d'une huile essentielle de rose [14].
 1 : oxydes de rose ; 2 : linalol ; 3 : géraniol ; 4 : *n*-heptadécane ; 5 : citronellol ;
 6 : nérol ; 7 : géraniol ; 8 : alcool phényléthylique ; 9 : *n*-nonadécane ;
 10 méthyleugénol ; 11 : eugénol ; 12 : *n*-hénéicosane ; 13 : *n*-tricosane.

Les relations structure/activité vers la découverte de nouveaux odorants

L'olfaction demeure le plus mystérieux des cinq sens et offre de passionnants champs d'investigation à la curiosité scientifique. La question peut être abordée du point de vue

du physiologiste, du biologiste moléculaire, du chimiste, du parfumeur, et même du linguiste, quand il s'agit de décrire qualitativement les sensations olfactives avec des mots [11].

Du point de vue du chimiste, c'est le support moléculaire de l'information olfactive qui est un objet d'étude privilégié. Établir des relations entre structure moléculaire et odeur a été depuis longtemps un challenge, aiguillé par l'avancée des connaissances des mécanismes physiologiques de l'olfaction. Récemment, les travaux de Richard Axel et Linda B. Buck [15] ont été récompensés par le comité Nobel avec l'attribution du prix de physiologie et médecine en 2004. Leurs travaux ont conduit en 1991 à la découverte de la famille de gènes des récepteurs olfactifs et des premiers niveaux de traitement de l'information par le système olfactif. On comprend aujourd'hui qu'une sensation olfactive peut être la résultante d'une somme d'activations de récepteurs olfactifs. La dimension combinatoire du phénomène explique la diversité des sensations olfactives discernables, supérieure en nombre à la quantité de récepteurs différents disponibles.

Les études QSAR (« quantitative structure activity relationships ») réalisées dans ce domaine, également appelées SOR (« structure odor relationships ») ont été pendant longtemps principalement des analyses statistiques faisant appel à des descripteurs physico-chimiques aussi divers que le volume molaire (van der Waals), le coefficient de partage octanol/eau, la densité électronique, les données chromatographiques, les moments dipolaires ou la topologie de la molécule [11]. Plus tard, c'est au moyen d'analyse conformationnelle (minimisée par des méthodes de mécanique moléculaire), combinaison de volume et surface moléculaires (permettant d'examiner des surimpositions et des recouvrements d'odorants) et des analyses de reconnaissance de formes (« pattern recognition analysis ») que des groupes d'odorants appartenant à des familles privilégiées ont été examinés (pour les muscs notamment) [12].

Plus récemment enfin, c'est en utilisant les outils de la recherche pharmaceutique, et en particulier le concept de pharmacophore que des modèles plus fiables ont vu le jour pour la conception rationnelle d'odorants [13]. Ces modèles olfactophores sont construits en analysant la structure moléculaire, la polarité et les sites donneurs/accepteurs de liaisons hydrogène dans des séries de conformères actifs responsables d'une même note olfactive. Ces données structurales et électroniques sont ensuite corrélées à l'activité biologique, c'est-à-dire le pouvoir odorant, au moyen de logiciels spécialisés. Les modèles générés donnent des indications sur les motifs structuraux indispensables à l'activité examinée, avec des taux de prédiction assez bon dans le cas des modèles les plus élaborés [10]. De nouveaux odorants ont pu ainsi être proposés à partir d'études de ce type pour les odeurs de bois de santal [16], de patchouli [17-18] ou les odeurs marines [19], la liste n'étant pas exhaustive.

Malgré les progrès réalisés ces dernières années dans ce domaine, la prévision d'une odeur à partir d'une structure demeure toujours un exercice très difficile qui conduit fréquemment à des résultats très mitigés [20]. Un rôle de plus en plus grand sera donné aux études des interactions entre odorants et protéines, qui font appel à la biologie moléculaire, la physiologie, la cristallographie et la modélisation moléculaire pour l'obtention et la manipulation des structures tridimensionnelles des protéines du système olfactif en présence d'odorants [11, 21-27].

La chimie organique

La synthèse organique est intimement liée à la parfumerie, en particulier depuis l'utilisation de coumarine de synthèse dans le parfum *Fougère royale* par Houbigant, créé par Paul Parquet en 1882, l'alliance d'essences naturelles et d'essences de synthèse par Aimé Guerlain en 1889 lors de la création de *Jicky*, et plus tard avec l'utilisation d'aldéhydes de synthèse par Ernest Beaux en 1921 lorsqu'il crée *Chanel N° 5*. Depuis, le rôle de la synthèse organique dans l'accompagnement de la parfumerie s'est accru et diversifié. Elle permet en effet :

- la production de molécules odorantes identifiées dans la nature mais dont l'origine naturelle ne permet pas de répondre à la demande mondiale ;
- la découverte de substitués à des molécules devenues industriellement inutilisables en raison de leur toxicité, de leur propriété allergisante, de leur faible biodégradabilité ou simplement de leur coût ;
- l'identification de nouvelles molécules non inspirées de la nature mais qui vont présenter des propriétés olfactives originales ;
- le contrôle de la chiralité des molécules odorantes, ce qui est utile dans le cas, fréquent, où l'activité diffère d'un énantiomère à l'autre, dans les seuils de perception comme dans la note olfactive elle-même [28].

Outil pour la production d'analogues de substances naturelles rares et/ou d'approvisionnement irrégulier

Certaines substances traditionnellement utilisées dans la parfumerie sont des substances naturelles isolées de matrices végétales ou, plus rarement, animales. Ainsi, l'ambre gris est à l'origine une sécrétion pathologique intestinale du cachalot (*Physeter macrocephalus*) qui est récoltée en mer ou sur les rivages des îles de Sumatra, Madagascar et des côtes du Pacifique. Cette substance, qui se présente sous la forme d'un solide gris ressemblant à la pierre, est un mélange de plusieurs constituants dont le principal est un triterpénoïde, l'ambrière (*figure 4a*), qui est le précurseur d'éthers polycycliques formés après dégradation oxydante.

L'utilisation importante de l'ambre gris en parfumerie a motivé très tôt la recherche de voies de synthèse permettant d'obtenir ces molécules odorantes d'une façon contrôlée, en termes de qualité comme de quantité, et à un coût inférieur. Plusieurs règles empiriques ont été édictées en ce qui concerne les motifs structuraux essentiels pour qu'une molécule ait une odeur d'ambre gris, règles qui ont servi de guide à la synthèse de nouveaux odorants.

La règle triaxiale d'Ohloff (1971) a longtemps été l'idée directrice dominante pour la synthèse de nouvelles molécules à odeur d'ambre gris (*figure 4b*). Cette règle postule que la structure de la molécule candidate doit posséder un squelette de type décaline avec trois atomes ou groupements axiaux en positions relatives 1, 2, 4.

Le 3a,6,6,9a-tétraméthylododécahydronaphto[2,1-b]furane, commercialisé notamment sous les noms d'Ambrox[®], Ambroxan[®] et Amberlyn[®], est le composé le plus représentatif de la note d'ambre gris et a fait l'objet de nombreux travaux de synthèse. La première synthèse de ce composé, toujours utilisée industriellement, est une hémisynthèse à partir du sclaréol (*figure 4c*), lui-même composant important de la concrète de sauge sclarée (*Salvia sclarea* L.) [29-30]. Cette voie implique une coupure oxydante de la chaîne latérale du sclaréol qui est suivie d'une lactonisation spontanée. Après réduction de la lactone et cyclodéshydratation du diol ainsi

formé, le tricycle attendu est formé sous la forme d'un mélange diastéréomérique, dû à une épimérisation de la fonction alcool tertiaire, alors que la cyclisation elle-même est diastéréoselective.

Outil de découverte de substances originales permettant de remplacer des molécules devenues indésirables

Diverses circonstances peuvent amener à écarter une molécule d'une application industrielle, y compris dans la parfumerie, même si celle-ci n'est pas soumise à la même réglementation que l'industrie pharmaceutique ou l'industrie agro-alimentaire. Le coût de fabrication d'une molécule peut motiver la recherche d'analogues de propriété dont la production serait plus viable du point de vue économique. La question de la toxicité ou simplement de la biodégradabilité des composés peut également, dans le cadre d'une évolution de la réglementation ou de façon spontanée, être à l'origine de la recherche de nouvelles molécules répondant mieux à ces critères modernes. Les composés à odeur de musc illustrent assez bien cette problématique.

On distingue quatre grandes familles de composés à odeur musquée (*figure 5*) :

- les muscs macrocycliques, tels que la (-)-(R)-muscone, musc naturel qui est une phéromone d'un cerf d'Asie (*Moschus moschiferus*) ;
- les muscs nitroaromatiques, tel le musc cétone, qui ont été massivement utilisés jusque dans les années 80, puis retirés en raison de leur faible biodégradabilité et d'une forme de phototoxicité ;
- les muscs polycycliques benzéniques, tels que le Galaxolide[®] ;
- les muscs alicycliques, tels que l'Helvetolide[®].

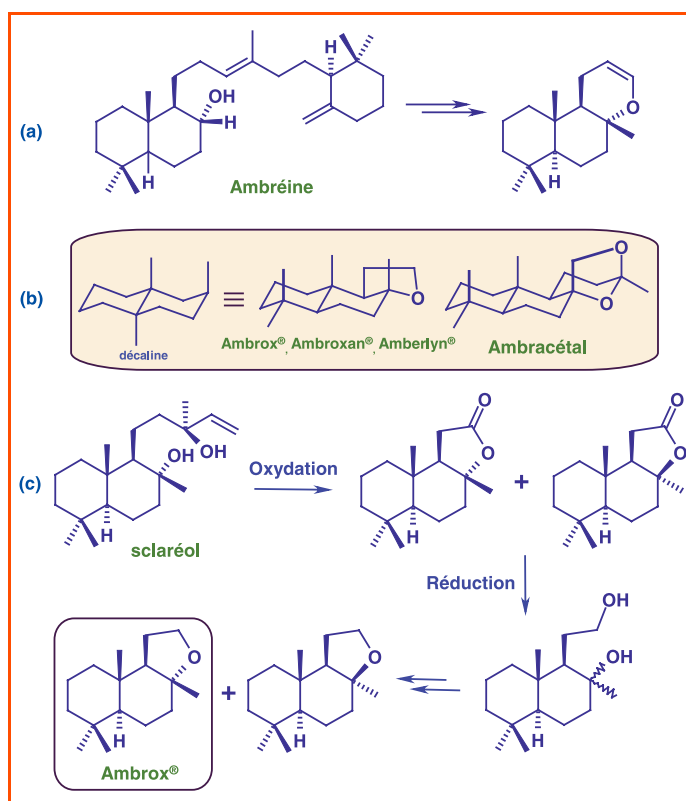


Figure 4 - (a) L'ambrière, triterpénoïde précurseur d'éthers polycycliques responsables de l'odeur de l'ambre gris ; (b) Règle triaxiale d'Ohloff en série *trans*-décaline pour l'odeur d'ambre gris ; (c) Hémisynthèse de l'Ambrox[®] à partir du sclaréol.

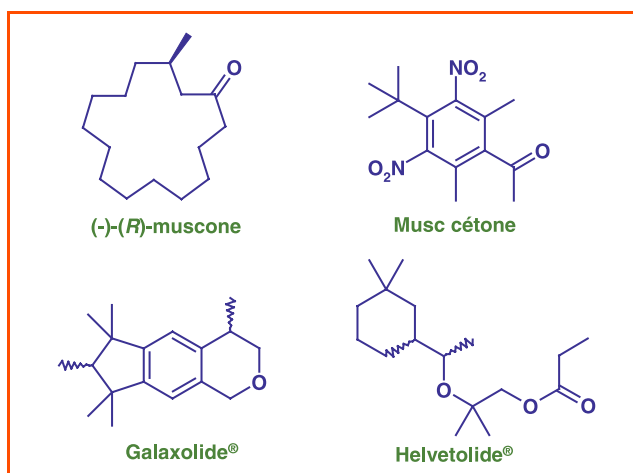


Figure 5 - Les têtes de files des quatre grandes familles de muscs.

En raison de son origine naturelle ne permettant pas de répondre à la forte demande en composés à odeur musquée, plusieurs synthèses ont été développées pour produire la muscone ou des analogues. Bien que de structure simple, sa synthèse implique deux principales difficultés qui sont la macrocyclisation et le contrôle du carbone asymétrique pour accéder à la (-)-(R)-muscone. Parmi les approches qui ont conduit avec succès à des macrolactones de ce type, les principales impliquent dans leur étape-clé la condensation acyloïne d' α,ω -diesters, la lactonisation de l'acide ω -hydroxypentadécanoïque à haute dilution, la séquence polymérisation/dépolymérisation de ce dernier, l'aldolisation de pentadécanedial et récemment la fermeture de cycle par métathèse d'esters insaturés, la liste n'étant pas exhaustive [10].

Outil de découverte de substances originales ayant une odeur originale

En 1974, un brevet américain a été déposé par la société Pfizer pour l'aromatization des aliments au moyen d'un dérivé de benzodioxepin-3-one, la Calone 1951[®], pour ses notes marines et pastèque [31]. Sa synthèse est assez simple et implique une double réaction de type Williamson sur l'homopyrocatechol, suivie d'une réaction de type Dieckmann et d'une hydrolyse décarboxylante de la fonction ester restante (figure 6).

Cette molécule est remarquable dans la mesure où sa structure n'est pas inspirée par la nature et qu'elle procure une sensation olfactive originale, mélange de notes qu'on ne

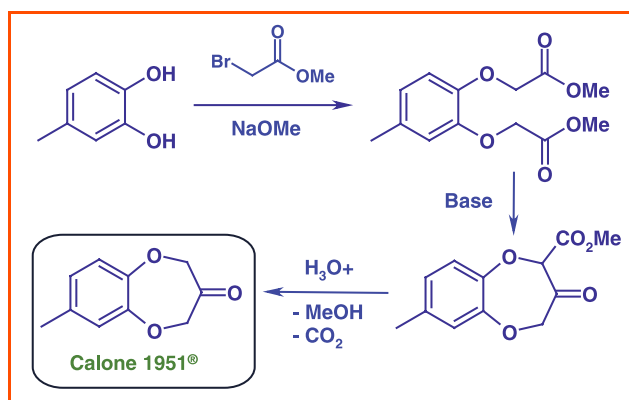
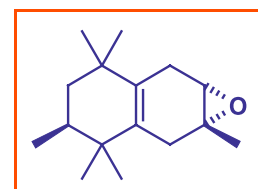


Figure 6 - Synthèse de la Calone en 3 étapes à partir de l'homopyrocatechol.

retrouve associées dans aucun produit naturel. C'est un exemple de note originale découverte par la chimie et offerte à l'artiste parfumeur pour alimenter sa créativité et sa palette d'odeurs.

La Moxalone[®] (figure 7) est un autre exemple de molécule de synthèse, inédite dans la nature, et qui présente une association originale de sensations olfactives musquée/fruîtée.

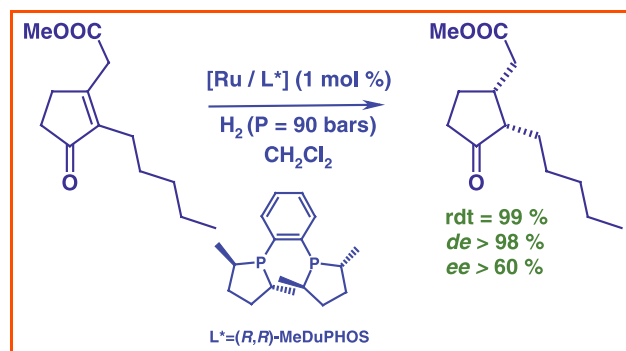
Figure 7 - La Moxalone[®].

Outil permettant de maîtriser la chiralité des odorants

Les molécules organiques possédant des centres de symétrie peuvent exister sous forme de mélange de diastéréomères ou d'énantiomères [32]. Dans le cas d'un couple d'énantiomères, il s'agit de molécules identiques dans leur structure en trois dimensions, à ceci près qu'elles sont images l'une de l'autre dans un miroir (on utilise souvent l'analogie main gauche/main droite). Si les propriétés physico-chimiques de deux énantiomères sont identiques (températures de changement d'état, couleur, polarité, résonance magnétique nucléaire...), il n'en va pas de même pour leurs propriétés biologiques, et par conséquent leur propriétés organoleptiques.

Dans le domaine des odorants, certains couples d'énantiomères peuvent présenter des seuils de perception différents, et parfois même des notes olfactives différentes [28]. Ce phénomène, insoupçonné tant que les techniques d'analyse et d'isolement ne permettaient pas de séparer les énantiomères, a rendu nécessaire la mise au point de synthèses énantiosélectives de certains composés clés utilisés en parfumerie.

Le produit commercial Hedione[®], utilisé en parfumerie pour sa note de jasmin, se compose d'un mélange de stéréoisomères du dihydrojasmonate de méthyle qui possède deux carbones asymétriques. Ce mélange contient approximativement 10 % de (\pm)-cis-dihydrojasmonate de méthyle et 90 % de (\pm)-trans-dihydrojasmonate de méthyle. Or, il a été établi que le premier contribuait le plus significativement à la précieuse odeur de jasmin. Ainsi, la synthèse de cet énantiomère, commercialisé sous le nom de Paradisone[®], par hydrogénation catalytique asymétrique a été réalisée (figure 8), permettant de disposer d'un produit très enrichi en énantiomère actif, avec un gain économique et écologique important [33-34]. La réaction implique une réaction d'hydrogénation énantiosélective de la cyclopenténone correspondante catalysée par un complexe du ruthénium en présence d'une diphosphine chirale.

Figure 8 - Procédé Genet-Firmenich de synthèse de la Paradisone[®].

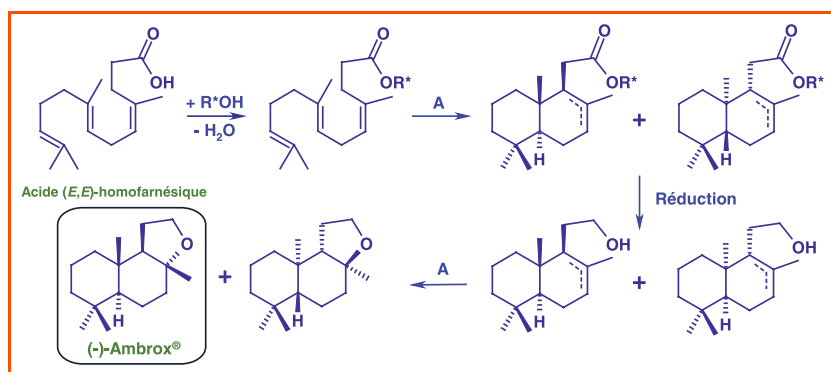


Figure 9 - Synthèse du (-)-Ambrox® à partir de l'acide (*E,E*)-homofarnésique au moyen d'un auxiliaire chiral. R*OH = alcool chiral ; A = acide de Brønsted ou de Lewis.

L'accès au (-)-Ambrox, l'énantiomère le plus actif, a été réalisé récemment par diverses approches classiques de la synthèse asymétrique dans des réactions de cyclisation impliquant soit un auxiliaire chiral, soit un réactif chiral, ou après dédoublement enzymatique d'intermédiaires de synthèse.

Dans un brevet international d'invention publié en 2006, une stratégie impliquant un auxiliaire chiral a été mise en œuvre pour obtenir l'Ambrox de façon énantiosélective [35]. L'ester (*E,E*)-homofarnésique obtenu après réaction de l'acide correspondant avec un alcool chiral cyclise en présence d'acides de Brønsted ou de Lewis pour former des dérivés bicycliques de type *trans*-décalone. Au cours de cette cyclisation, la chiralité de l'ester introduit en tant qu'auxiliaire chiral est transférée au produit cyclisé (figure 9).

À partir de l'alcool (*E,E*)-homofarnésique, la synthèse énantiosélective du (-)-Ambrox a été décrite par triple cyclisation en un seul pot réalisée en présence du tétrachlorure d'étain et d'un dérivé du BINOL [36] (figure 10). Le produit désiré est obtenu en mélange avec ses diastéréomères ainsi que des produits intermédiaires partiellement cyclisés.

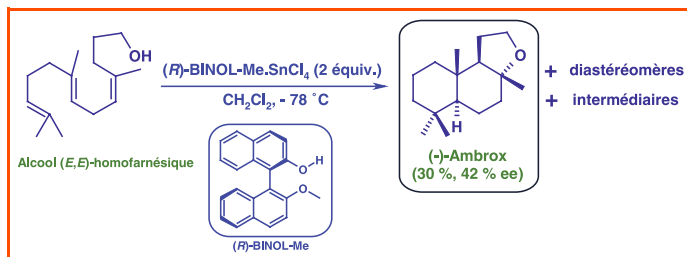


Figure 10 - Cyclisation « one-pot » de l'alcool (*E,E*)-homofarnésique en (-)-Ambrox par catalyse asymétrique.

Conclusions

L'étude de l'histoire de la parfumerie à travers les siècles montre que son évolution est intimement liée à la chimie. D'art rituel consistant à brûler des résines et végétaux, elle est passée à une véritable industrie au chiffre d'affaire conséquent.

Le parfum est aujourd'hui omniprésent dans notre vie, des produits d'hygiène et de beauté à nos vêtements, en passant par les intérieurs et les boutiques avec les parfums d'ambiance. Tous les produits finis parfumés ont en

commun une base parfumante qui est un savant mélange d'extraits naturels et de composés organiques dans un solvant adéquat.

Pour le grand public, le terme parfum fait référence à la parfumerie fine ou alcoolique qui est aujourd'hui intimement liée à la mode et à la haute couture. La formule des parfums est relativement simple en terme de composition mais très complexe dans le nombre de constituants. En effet, le parfum est une solution alcoolique de composés organiques plus ou moins volatils, mélange d'extraits naturels (huiles essentielles, absolues) et de produits de synthèse.

La chimie des solutions, chimie théorique, chimie organique et analytique a permis de rationaliser cette activité et d'enrichir la palette du parfumeur. L'actualité concernant la directive européenne REACH ainsi que sa mise en œuvre nous laissent penser que la chimie va continuer à jouer un rôle prépondérant dans l'accompagnement de la parfumerie, dans l'analyse des extraits naturels utilisés autant que dans la conception de substituts pour les substances qui pourraient dans un futur proche être retirées des formules.

Malgré toutes ces contributions matérielles, il restera au parfum et à l'expérience sensorielle qu'il procure, une part de mystère, sa création restant un art subtil et délicat entre les mains des maîtres parfumeurs.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Louise Lizzani-Cuvelier (Université de Nice), Daniel Joulain (société Robertet, Grasse) et Claire Delbecque (société Clos d'Aguzon, Buis-les-Baronnies) pour leur lecture critique de cet article et les fructueuses discussions qui en suivirent.

Références

- [1] Chastrette M., *L'Art des Parfums*, Hachette Livre, Paris, **1995**.
- [2] Robert G., *Le Sens du Parfum*, Osman Eyrolles Santé & Société, Paris, **2000**.
- [3] Mossman N., Thomas S., *Parfums et Cosmétiques en Chiffres*, **2004**, p. 6.
- [4] Mata V.G.; Gomes P.B., Rogrigues A.E., *Engineering perfumes*, *AIChE Journal*, **2005**, 51(10), p. 2834.
- [5] 2007 Industry Rankings & 2007 Pathfinders, *Perfumer & Flavourist*, **2007**, 32(8), p. 18.
- [6] Gygax H., Koch H., The measurement of odours, *Chimia*, **2001**, 55, p. 401.
- [7] Poucher W.A., A classification of odours and its uses, *Am. Perfum. Essent. Oil Rev.*, juillet **1955**, p. 17.
- [8] Ohloff G., *Scent and Fragrances*, Springer, Berlin, **1994**, p. 238.
- [9] Stora T., Escher S., Morris A., The physicochemical basis of perfume performance in consumer products, *Chimia*, **2001**, 55, p. 406.
- [10] Frater G., Bajgrowicz J.A., Kraft P., Fragrance chemistry, *Tetrahedron*, **1998**, 54(27), p. 7633.
- [11] Meierhenrich U.J., Golebiowski J., Fernandez X., Cabrol-Bass D., De la molécule à l'odeur : les bases moléculaires des premières étapes de l'olfaction, *L'Act. Chim.*, **2005**, 289, p. 29.
- [12] Rossiter K.J., Structure-odor relationships, *Chem. Rev.*, **1996**, 96(8), p. 3201.
- [13] Kraft P., Bajgrowicz J.A., Denis C., Frater G., Odds and trends: recent developments in the chemistry of odorants, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39(17), p. 2980.
- [14] Fernandez X., *Étude de la composition chimique des huiles essentielles de rose de Bulgarie, Turquie, Maroc, Syrie, Iran*, XXIV^e Journées internationales Huiles essentielles & extraits, Digne les Bains, 9-10 sept. **2005**, p. 128.
- [15] Buck L.B., Axel R., A novel multigene family may encode odorant receptors: a molecular basis for odor recognition, *Cell*, **1991**, 65(2), p. 175.
- [16] Bajgrowicz J.A., Frater G., Chiral recognition of sandalwood odorants, *Enantiomer*, **2000**, 5, p. 225.

- [17] Kraft P., Bruneau A., Ring reversal of a spirocyclic patchouli odorant: molecular modeling, synthesis, and odor of 6-hydroxy-1,1,6-trimethylspiro[4.5]decan-7-one, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 14, p. 2257.
- [18] Kraft P., Weymuth C., Nussbaumer C., Total synthesis and olfactory evaluation of (1*R**,3*S**,6*S**,7*S**,8*S**)-3-hydroxy-6,8-dimethyltricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undecan-2-one: a new synthetic route to the patchouli skeleton, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 6, p. 1403.
- [19] Kraft P., Eichenberger W., Conception, characterization and correlation of new marine odorants, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 19, p. 3735.
- [20] Sell C.S., On the unpredictability of odor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45(38), p. 6254.
- [21] Golebiowski J., Antonczak S., Fiorucci S., Cabrol-Bass D., Mechanistic events underlying odorant binding protein chemoreception, *Proteins*, **2007**, 67(2), p. 448.
- [22] Golebiowski J., Antonczak S., Cabrol-Bass D., Molecular dynamics studies of odorant binding protein free of ligand and complexed to pyrazine and octenol, *Theochem*, **2006**, 763(1-3), p. 165.
- [23] Meierhenrich U.J., Golebiowski J., Fernandez X., Cabrol-Bass D., The molecular basis of olfactory chemoreception, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43(47), p. 6410.
- [24] Guth H., Fritzier R., Binding studies and computer-aided modelling of macromolecule/odorant interactions, *Chem. Biodivers.*, **2004**, 1(12), p. 2001.
- [25] Floriano W.B., Vaidehi N., Goddard W.A. III, Singer M.S., Shepherd G.M., Molecular mechanisms underlying differential odor responses of a mouse olfactory receptor, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2000**, 97(20), p. 10712.
- [26] Hummel P., Vaidehi N., Floriano W.B., Hall S.E., Goddard W.A. III, Test of the binding threshold hypothesis for olfactory receptors: explanation of the differential binding of ketones to the mouse and human orthologs of olfactory receptor 912-93, *Protein Sci*, **2005**, 14(3), p. 703.
- [27] Lai P.C., Singer M.S.; Crasto C.J., Structural activation pathways from dynamic olfactory receptor-odorant interactions, *Chem. Senses*, **2005**, 30(9), p. 781.
- [28] Boelens M.H., Boelens H., van Gemert L., Sensory properties of optical isomers, *Perfumer and Flavorist*, **1993**, 18, p. 2.
- [29] Hinder M., Stoll M., Odor and constitution. IV. Hydroaromatic epoxides with an ambergris odor, *Helv. Chim. Acta*, **1950**, 33, p. 1308.
- [30] Stoll M., Hinder M., Odor and constitution. III. Bicyclohomofarnesic substances, *Helv. Chim. Acta*, **1950**, 33, p. 1251.
- [31] Beereboom J.J., Cameron D.P., Stephens C.R., Favoring foods with benzoxepin-3-ones and benzodioxepin-3-ones, US3647479, 19720307, **1972**.
- [32] Kagan H., La synthèse asymétrique de composés biologiquement actifs, *L'Act. Chim.*, **2003**, 11-12, p. 10.
- [33] Dobbs D.A., Vanhessche K.P.M., Brazi E., Rautenstrauch V., Lenoir J.-Y., Genet J.-P., Wiles J., Bergens S.H., Industrial synthesis of (+)-*cis*-methyl dihydrojasmonate by enantioselective catalytic hydrogenation; identification of the precatalyst [Ru((-)-Me-DuPHOS)(H)(h⁶-1,3,5-cyclooctatriene)](BF₄), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39(11), p. 1992.
- [34] Rautenstrauch V., Vanhessche K.P.M., Genet J.-P., Lenoir J.-Y., Ruthenium catalysts for asymmetrical hydrogenation of cyclopentenones, 96-IB12639718894, 19961120, **1997**.
- [35] Frater G., Mueller U., Process for the preparation of optically-active compounds, 2005-CH442 2006010287, 20050726, **2006**.
- [36] Ishihara K., Ishibashi H., Yamamoto H., Enantio- and diastereoselective stepwise cyclization of polyprenoids induced by chiral and achiral LBAs. A new entry to (-)-Ambrox, (+)-podocarpa-8,11,13-triene diterpenoids and (-)-tetracyclic polyprenoid of sedimentary origin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(14), p. 3647.



X. Fernandez



E. Bussotti



S. Antoniotti



M.P. Hurel

Xavier Fernandez*(auteur correspondant)*

est maître de conférences au Laboratoire de chimie des molécules bioactives et des arômes, UMR CNRS 6001, Université de Nice-Sophia Antipolis¹, et directeur du Master 2 professionnel « Chimie, Formulation, Analyse, Qualité (FOQUAL) ».

Sylvain Antoniotti

est chargé de recherche CNRS dans le même laboratoire¹.

Eric Bussotti est directeur des ventes et **Marie Patricia Hurel**, parfumeur, chez Argeville².

¹ Laboratoire de chimie des molécules bioactives et des arômes, UMR CNRS 6001, Université de Nice-Sophia Antipolis, Faculté des Sciences, Parc Valrose, 06108 Nice.
Courriels : xavier.fernandez@unice.fr
sylvain.antoniotti@unice.fr

² Argeville SA, Domaine d'Argeville, BP 402, 06254 Mougins Cedex.

Courriels : eric.bussotti@argeville.com

marie-patricia.hurel@argeville.com

* <http://www.unice.fr/masterpro-chimie-foqual/>

En septembre 2008, le Master 2 professionnel FOQUAL, déjà très tourné vers la chimie des arômes et parfums, a ouvert une option « Parfums, Arômes, Cosmétique ».

Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company

**Maintenant vous avez réellement
3000 nouveaux choix possibles**



Le catalogue 2008-09 Alfa Aesar propose 3000 nouveaux produits et une interface technique élargie
Demandez votre exemplaire dès aujourd'hui !

MAINTENANT VOUS AVEZ REELLEMENT LE CHOIX...

Des Milliers de Nouveaux Produits

Le nouveau catalogue présente plus de 3000 nouveaux produits, des acides boroniques, silanes et silanols, diamines chirales, produits fluorés aux nano-matériaux, catalyseurs et composés pour pile à combustible, métaux purs, alliages, standards analytiques, catalyseurs à base de métaux précieux, kits de catalyseurs/ligands...

**Catalogue ou Handbook?**

Au lieu de la réduire, nous avons développé l'interface technique et ajouté de nombreuses données pour en faire le plus étoffé de tous nos catalogues. Avec sept appendices, trois index, des milliers de références bibliographiques, une base de dizaines de milliers de synonymes et des données exhaustives de propriétés physiques, il est réellement plus qu'un simple catalogue.

Alfa Aesar • 2 Allée d'Oslo • 67300 Schiltigheim • France

Tel: +33 (0)3 8862 2690 ou 0800 03 51 47 • Fax: +33 (0)3 8862 6864 ou 0800 10 20 67

E-mail: FrVentes@alfa.com • www.alfa.com

DOCUMENT 2

Les secrets de l'encens

Les secrets de l'encens

Nicolas Baldovini

Résumé Les matières premières aromatiques naturelles sont des mélanges complexes renfermant des substances odorantes dont l'identité est souvent encore mal connue, ce qui est d'autant plus étonnant que leur utilisation pour leurs propriétés parfumantes est parfois très ancienne. L'encens est l'un des plus vieux parfums naturels, et sans doute la meilleure illustration de ce paradoxe car les constituants contribuant à son odeur typique n'ont jamais été décrits jusqu'à présent. Cet article détaille l'identification de deux acides naturellement présents dans l'encens et contribuant de manière capitale à sa note de fond caractéristique.

Mots-clés Encens, oliban, odorants d'impact, chromatographie gazeuse-olfactométrie, acides olibaniques.

Abstract **The secrets of frankincense**

Natural aromatic raw materials are complex mixtures containing odorous substances whose identity is often poorly known, even today. This observation is surprising since their use for their fragrant properties is sometimes very old. Frankincense is one of the oldest natural fragrant ingredients, and probably the best illustration of this paradox as the constituents contributing to its typical odor have never been described. This article details the identification of two natural acidic constituents of frankincense, which are key olfactory contributors of its characteristic base note.

Keywords Frankincense, olibanum, key odorants, gas chromatography-olfactometry, olibanic acids.

Les matières premières aromatiques naturelles occupent encore aujourd'hui une position privilégiée dans le monde de la parfumerie. Elles sont obtenues par extraction ou distillation des plantes à parfum, et ont été employées bien avant que les progrès de la chimie organique ne permettent de produire des substances synthétiques odorantes pouvant être incorporées dans les compositions de parfums. Les premières industries de la parfumerie se sont donc surtout consacrées à l'art de transformer les plantes aromatiques en huiles essentielles et extraits présentant de bonnes qualités olfactives, et reproduisant aussi fidèlement que possible l'odeur des plantes fraîches. Parmi les ingrédients des parfumeurs d'aujourd'hui, on peut considérer les matières premières naturelles comme des éléments complémentaires des substances de synthèse, même si leur proportion est généralement assez réduite dans les compositions modernes. Il faut noter ici que ces deux catégories d'ingrédients ne s'opposent pas, car elles s'utilisent différemment par les parfumeurs. Les odorants de synthèse sont dans la plupart des cas des substances pures, chimiquement bien définies. Les propriétés olfactives d'un odorant pur sont donc uniformes d'un échantillon à l'autre, pour peu qu'il soit issu de procédés de synthèse reproductibles. La situation est tout autre pour une huile essentielle ou un extrait de plante. Comme ces derniers sont obtenus par transformation d'un végétal, leur composition complexe est influencée par de nombreux paramètres (mode d'extraction, origine géographique et conditions de culture de la plante, aspects génétiques et pédoclimatiques, etc.). En ce sens, ces ingrédients sont comparables à des vins, dont la qualité dépendra des méthodes de fabrication du producteur, mais aussi des crus et des millésimes... Pour les chimistes, les matières premières naturelles sont des objets de recherche d'une richesse inépuisable. Elles renferment un nombre considérable [1] de constituants, dont une bonne partie est souvent inconnue. Les structures de ces composants sont parfois fort complexes, même si on ne considère que les

molécules potentiellement odorantes, à savoir les constituants peu polaires à moins de vingt atomes de carbone.

D'un autre côté, le système olfactif apporte une dimension supplémentaire dans la complexité de notre perception de ces matières premières. Parmi les cinq sens, l'odorat – sens chimique par excellence – est sans conteste le moins bien connu. Si on l'assimile à un détecteur, on ne peut qu'être fasciné par le nombre considérable de nuances avec lesquelles il peut donner une réponse [2]. Il a également la particularité d'être à la fois très sensible (certaines molécules seront détectées dans l'air à des concentrations de l'ordre de quelques parties par billion), mais aussi très sélectif puisqu'à l'inverse : on connaît des substances très faiblement odorantes (méthanol, éthane...) ou même totalement inodores (eau, azote...). Cette sélectivité encore mal expliquée permet à l'odorat de discriminer des structures moléculaires très proches. À l'inverse, les odeurs de substances chimiquement très différentes sont parfois étonnamment similaires (*figure 1*).

On comprend donc mieux la complexité des relations qui peuvent exister entre les matières premières naturelles et le sens de l'odorat. En effet, parmi la multitude de composants de ces mélanges, un grand nombre contribuera de manière très modeste (ou pas du tout) à l'odeur globale, alors qu'une petite poignée aura un impact olfactif considérable. Et cette distinction entre contributeurs mineurs et majeurs ne dépend pas tant de leur teneur dans le mélange que de leur puissance olfactive intrinsèque. Ces considérations expliquent en partie un constat paradoxal que l'on peut faire en parcourant la littérature : pour une matière première aromatique naturelle donnée, on peut facilement trouver un très grand nombre de publications décrivant sa composition en composés volatils, souvent accompagnée de tests d'activité biologique tels que les mesures d'activité antibactérienne, antifongique, etc. En revanche, on rencontre généralement très peu de travaux s'attachant à caractériser les constituants contribuant à son odeur caractéristique, et les rares études publiées sur ces

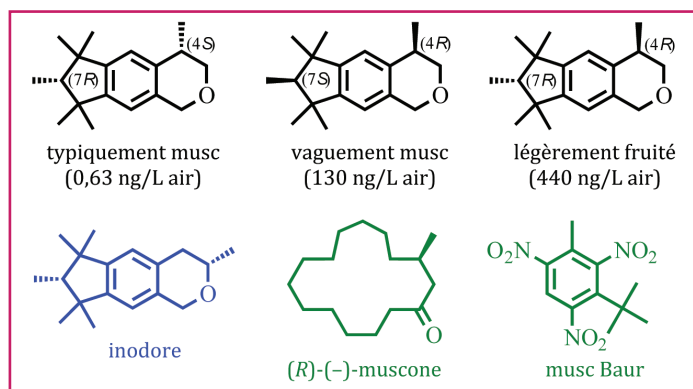


Figure 1 - La stéréosélectivité de la détection du système olfactif humain. Le galaxolide® est une substance de synthèse à odeur de musc, très employée dans les formulations parfumantes. Dans sa forme commerciale, elle est constituée d'un mélange d'isomères (dont trois apparaissent en noir sur la figure), le plus puissant étant le 4S, 7R. La concentration minimale perceptible (le seuil de détection) de cet isomère est de 0,63 ng par litre d'air. On note que son énantiomère est toujours musqué, mais deux cent fois moins puissant. Le diastéréoisomère 4R, 7R n'a plus l'odeur du musc, mais est faiblement fruité, et sept cent fois moins puissant. Enfin, l'isomère de position du méthyle (en bleu) est inodore [5]. Il faut noter que de nombreuses autres substances (en vert) possèdent l'odeur typique du musc, comme la (R)-(-)-muscone (odorant clé du musc naturel), ou encore les muscs nitrés tels que le musc Baur, qui a été découvert de manière totalement fortuite dans l'industrie des explosifs !

aspects reportent très souvent des résultats contradictoires. Dans le cas d'une matière première principalement utilisée pour ses propriétés parfumantes, une telle situation est surprenante et est surtout due aux difficultés techniques qu'il faut surmonter pour répondre à cette question d'apparence simple. La connaissance des odorants d'impact est pourtant extrêmement utile, car elle permet d'aider à formuler des reproductions artificielles de la matière première. De nombreux ingrédients utiles pour la formulation d'arômes et de parfums ont d'ailleurs été découverts dans le cadre d'études analytiques consacrées à la détermination des contributeurs odorants des matières premières naturelles [3].

L'encens, un des plus vieux parfums du monde

Il est difficile de savoir quels furent les premiers ingrédients employés par l'homme pour leurs propriétés parfumantes. De prime abord, on peut penser aux fleurs et aux plantes fraîches, mais leur caractère périssable les rendait sans doute difficiles à utiliser autrement que de manière ponctuelle. L'étymologie du mot parfum (*per fumum*, « par la fumée » en latin) évoque un autre dispositif parfumant : en brûlant, certaines matières premières aromatiques diffusent une odeur agréable, et leur utilisation pour cet effet a probablement accompagné la domestication du feu par l'homme. L'origine de cette pratique remonterait donc aux temps préhistoriques, pour lesquels on ne dispose donc par définition d'aucune trace écrite.

Dans le monde de la parfumerie, l'encens, appelé aussi oliban, désigne une gomme-résine [4] produite par des arbres du genre *Boswellia* (famille des Burseraceae) répandus principalement dans les régions arides et montagneuses des deux côtés du golfe d'Aden et de la mer Rouge, en Afrique (Somalie, Éthiopie, Érythrée) ou dans le sud de la péninsule arabique (Oman, Yémen). Lorsque l'écorce de l'arbre est

incisée, le liquide qui s'en écoule se transforme lentement en « larmes » de gomme-résine sous l'effet de l'exposition à l'air et à la lumière du soleil. Diverses variétés de larmes peuvent être obtenues lors de la collecte manuelle, et sont classées en différents grades selon leur couleur, leur opacité et la présence plus ou moins importante de débris d'écorce (figure 3).

L'histoire très ancienne de l'encens a débuté il y a plus de six millénaires, à l'époque des premières grandes civilisations de l'Égypte, de la Perse et de la Mésopotamie, ce qui a conduit de nombreux auteurs à le considérer comme l'un des premiers matériaux aromatiques utilisés par les humains [5]. C'était un ingrédient du baume de momification des anciens Égyptiens [6], mais il était surtout employé pour ses propriétés odorantes sous forme de matériau à brûler, dans un contexte sacré ou profane. Cet usage a perduré dans les mondes grecs et romains, et s'est perpétué jusqu'à aujourd'hui puisqu'il est toujours brûlé dans des encensoirs lors des cérémonies religieuses catholiques et orthodoxes. L'importance de l'encens dans l'histoire antique est bien illustrée par l'existence de la célèbre « route de l'encens » qui reliait les régions productrices de l'époque (dans l'actuel Sultanat d'Oman) aux zones de consommation en Égypte, à Jérusalem et dans le monde méditerranéen. L'encens est d'ailleurs mentionné plus de 22 fois dans la Bible, notamment comme l'un des cadeaux précieux offerts au Christ par les Rois Mages.

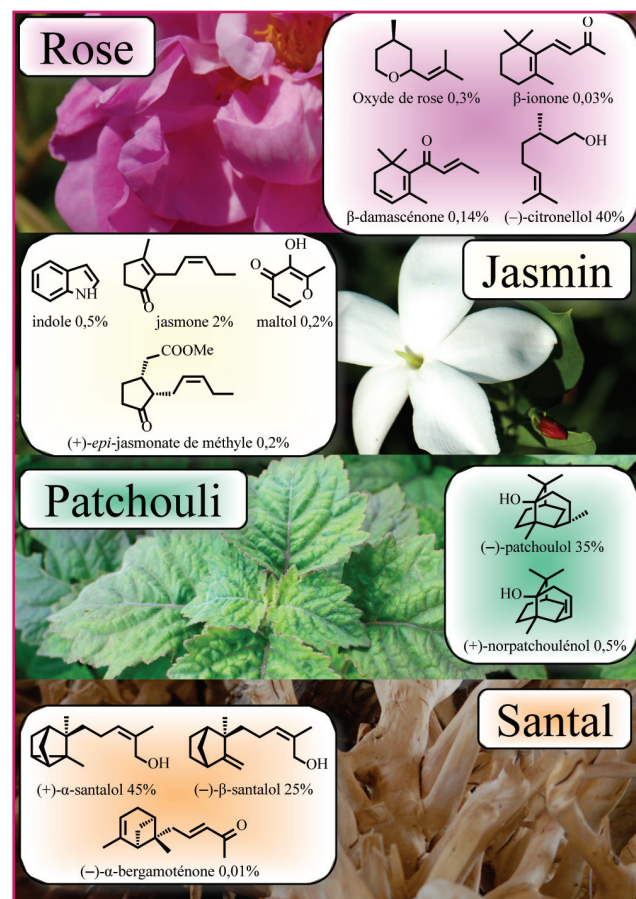


Figure 2 - Plantes à parfum de première importance : la rose, le jasmin, le patchouli et le bois de santal. Les structures et noms de quelques-uns des constituants contribuant de manière capitale à leur odeur caractéristique sont représentés, avec les pourcentages massiques indiquant les teneurs auxquelles ces substances sont généralement présentes dans le produit de transformation de la plante (extrait au solvant pour la rose et le jasmin ou huile essentielle pour le santal et le patchouli).



Figure 3 - Gomme-résine d'encens exsudant de l'écorce d'un arbre fraîchement incisé (a). Larmes de gomme-résine commerciale (mélange de différents grades) (b). Le tri de l'encens en Somalie (c). Crédits photos : Sociétés Albert Vieille (a) et Robertet (c).

La composition chimique de l'encens

La composition chimique de la gomme-résine d'encens a fait l'objet de nombreux travaux qui ont montré que cette matière première était relativement complexe. La partie hydrosoluble (la gomme) est constituée de polysaccharides et ne représente généralement pas plus de 10 % du total. Le complément (la résine, soluble dans l'alcool) renferme une proportion importante de triterpénoïdes [7] tels que les acides boswelliques, et de 3 à 15 % d'une fraction volatile qui peut être hydrodistillée pour fournir l'huile essentielle d'encens. C'est dans cette huile essentielle que l'on retrouve les constituants odorants conférant à la gomme-résine son parfum caractéristique qui se diffuse lors de sa combustion. De nos jours, l'encens est encore une matière première aromatique importante pour l'industrie de la parfumerie, où il est principalement utilisé sous forme d'huile essentielle. La composition de cette huile peut être grossièrement divisée en deux types chimiques principaux, qui dépendent de l'origine botanique et géographique de l'arbre ayant fourni la gomme-résine : un premier type caractérisé par la présence de monoterpènes classiques (α -pinène, α -thujène, limonène), communément attribués à *Boswellia sacra* et *B. frereana*, et un second dominé par l'acétate de *n*-octyle, habituellement associé à *B. papyrifera*. La principale espèce utilisée dans l'industrie des parfums est *Boswellia carterii*, qui semble pouvoir produire les deux types d'huile essentielle, sans que l'on sache si cette espèce inclut deux véritables chémotypes ou si ce constat repose sur de mauvaises identifications botaniques. Il est clair qu'à l'heure actuelle, le contexte politique

instable des zones de production permet difficilement d'y mener des études rigoureuses sur la botanique de l'espèce, et la traçabilité de la gomme-résine est un des problèmes récurrents rencontrés par les professionnels du commerce de l'encens. Une particularité notable des huiles essentielles d'encens est que tous les chémotypes renferment quasiment toujours des constituants diterpéniques macrocycliques caractéristiques tels que l'incensole ou le serratol.

Les composés odorants de l'encens

Quels que soient l'espèce et le type chimique, il apparaît que toutes les gommes-résines d'encens partagent des propriétés olfactives communes [8]. L'odeur typique de la gomme-résine et de l'huile essentielle a été décrite comme « balsamique », « résineuse » et « terpénique », mais un terme assez récurrent parmi les descripteurs fréquemment associés à la note de fond est l'odeur de « vieille église ». Cette évocation n'a finalement rien de surprenant puisque de nos jours en Occident, les églises sont les seuls endroits où l'encens est utilisé comme unique matière première parfumante.

Le travail que nous avons mené sur l'encens est parti de l'observation évoquée précédemment. Comme pour de nombreuses matières premières, les informations de la littérature concernant l'identité exacte des constituants odorants responsables de l'odeur typique de l'encens sont rares et contradictoires. Ce constat est d'autant plus paradoxal qu'il concerne un des plus vieux parfums du monde, ce qui nous a incité à mieux connaître cette matière première fascinante. La première mention des odorants de l'encens est due à Obermann, qui a détaillé la composition de la fraction acide des deux types chimiques de l'huile essentielle (à acétate de *n*-octyle et α -pinène) [9]. Il a mentionné que dans les deux cas, « des acides monoterpéniques » jouaient un rôle important dans l'odeur caractéristique de l'encens, mais n'a pas pu donner de structure précise. Dans une étude publiée la même année, De Rijke *et coll.* ont également souligné l'importance de la contribution olfactive de la fraction acide, dans laquelle l'acide α -campholytique a été identifié et décrit comme

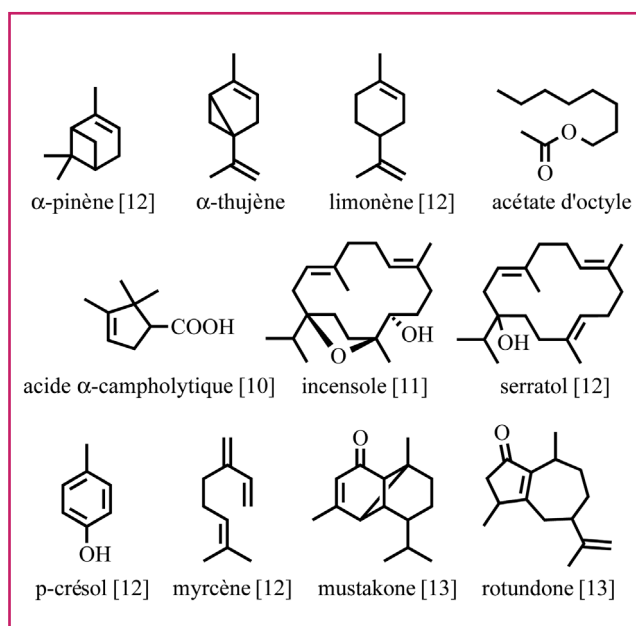


Figure 4 - Constituants principaux et composés odorants des huiles essentielles d'encens. Les références des études reportant leur participation à l'odeur de l'encens sont indiquées à côté du nom.

possédant « une odeur assez forte qui rappelle l'huile » [10]. Plus récemment, Hasegawa a mentionné que les constituants diterpéniques tels que l'incensole étaient des substances importantes pour l'odeur [11], et finalement, Niebler et Büttner ont publié une série d'études [12-13] basées sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie (CPG-O) qui a mis en avant un certain nombre de contributeurs odorants, parmi lesquels deux cétones sesquiterpéniques, la mustakone et la rotundone. Il est intéressant de noter que l'odeur de la première a été décrite dans ce travail comme « épiciée, boisée, légèrement grasse, bouillon de viande et balsamique », tandis que la rotundone, une substance déjà connue comme odorant d'impact de certains vins et surtout du poivre [14], est plutôt connue pour sa note épiciée/poivrée. Dans ces derniers travaux, aucun des contributeurs odorants les plus importants n'a été véritablement décrit comme présentant une odeur typique de l'encens.

Étude analytique

C'est dans ce contexte que nous avons entrepris de rechercher les odorants contribuant à l'odeur de l'huile essentielle d'encens, et plus particulièrement ceux qui participaient à sa note de fond caractéristique [15]. La première étape a été de sélectionner soigneusement un échantillon d'huile essentielle d'encens dont les propriétés organoleptiques et la composition étaient conformes aux critères de qualité standard. Pour cela, nous avons été accompagnés par des experts de la Société Albert Vieille (Vallauris), un partenaire industriel spécialisé dans la vente de matières premières naturelles telles que l'huile essentielle d'encens. Grâce au contrôle de ses filières d'approvisionnement, la société a pu fournir à notre laboratoire un échantillon de 3 kg d'huile essentielle de l'espèce *B. carteri* distillée dans l'entreprise à partir d'un lot de gomme-résine de Somalie rigoureusement sélectionné. L'analyse chromatographique a montré une composition standard riche en monoterpènes comme l' α -pinène et le limonène. Pour caractériser les principaux constituants odorants de cet échantillon, nous avons d'abord réalisé des expériences de CPG-O/AEDA (figures 5 et 6). Cette approche est reconnue comme une méthode particulièrement efficace pour le criblage des odorants d'impact, malgré certaines limitations [16]. Dans les expériences initiales de CPG-O menées sur notre échantillon d'huile essentielle d'encens, un total de vingt-cinq odeurs différentes a été détecté par les quatre personnes impliquées dans l'étude. Cependant, en ne considérant que les odeurs perçues de manière commune par tous ces panélistes, leur nombre a été réduit à sept. Cette observation est très courante dès lors qu'on implique plusieurs personnes dans des analyses olfactives, car la variabilité de sensibilité interindividuelle peut être très importante pour certains composés. Ainsi, pour simplifier les données brutes issues de la CPG-O, une approche classique consiste à ne conserver que les odeurs perçues de manière unanime par un panel, afin de tendre vers des résultats plus représentatifs pour une population importante. L'utilisation de la méthode AEDA a permis d'estimer l'importance de la contribution de chacune de ces sept odeurs, et en moyennant leurs valeurs de facteurs de dilution individuels, un olfactogramme global a pu émerger. La suite d'un tel travail consiste alors à identifier les constituants responsables de chacune de ces odeurs, en se basant sur les techniques de chromatographie gazeuse telles que la CPG-SM qui permettent de caractériser les composants produisant les signaux du chromatogramme. Ainsi, deux des sept odorants de l'olfactogramme ont pu être

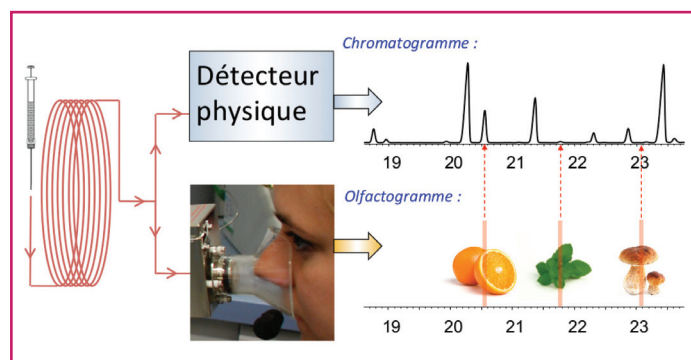


Figure 5 - Principe de la chromatographie en phase gazeuse couplée à l'olfactométrie (CPG-O) : le flux sortant de la colonne de chromatographie est divisé en deux courants synchrones. Le premier est dirigé vers un détecteur physique (détecteur à ionisation de flamme, spectromètre de masse ou autre) et génère un chromatogramme. Le second courant est amené vers le nez d'un évaluateur qui décrit ses perceptions olfactives en fonction du temps, et produit ainsi un olfactogramme. En superposant les deux résultats, on peut repérer les signaux du chromatogramme correspondant à des composés odorants. Comme dans l'exemple représenté ci-dessus, on détecte souvent l'odeur de composés minoritaires, tandis que celle de certains constituants majeurs n'est pas décelée.

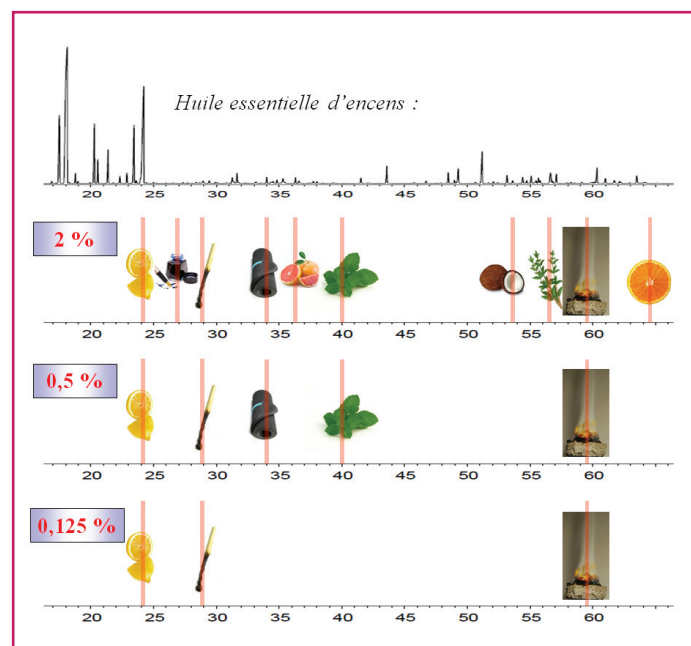


Figure 6 - La technique de CPG-O AEDA (« Aroma Extract Dilution Analysis ») est l'une des plus couramment employées pour proposer un classement des odorants en fonction de l'importance de leur contribution. Son principe repose sur l'analyse par CPG-O d'un échantillon à différentes dilutions. Dans cette figure, on montre le résultat d'une étude AEDA sur une huile essentielle d'encens. L'expérience initiale, réalisée sur un échantillon contenant 2 % d'huile, produit un olfactogramme comportant dix perceptions odorantes différentes. En répétant l'analyse dans les mêmes conditions, mais sur une solution quatre fois plus diluée (0,5 %), cinq de ces odeurs ne sont plus perçues car leurs odorants correspondants ne sont plus détectables à concentration quatre fois moins importante. On poursuit alors les cycles de dilution/analyse CPG-O jusqu'à ce que plus aucune odeur ne soit détectée. On considère généralement que les contributeurs odorants les plus importants sont ceux dont l'odeur est perçue aux plus hautes dilutions (ici, trois constituants présentant des notes respectivement citron, brûlé/souffré et typiquement encens). Cette approche montre toutefois certaines limites et doit simplement être considérée comme une aide à la reformulation d'un mélange d'odorants.

identifiés par cette approche : le (-)-limonène et la (±)-carvone, responsables respectivement des notes citronnées et menthées. Leur identification définitive a nécessité d'être confirmée par coinjection d'échantillons de référence. En revanche, aucune des cinq autres odeurs n'a pu être initialement attribuée à un constituant précis, par manque de candidats proposés par la spectrométrie de masse ou de substances de référence pour la confirmation des hypothèses éventuelles. Il est apparu qu'une des zones odorantes perçues à haute dilution était décrite par tous les panélistes comme « *typiquement encens/vieille église* ». Nous avons alors entrepris de caractériser le composé responsable de cette odeur dans l'olfactogramme. Pour ce faire, nous avons réalisé une séparation approfondie de l'échantillon d'huile essentielle : le lot de 3 kg a tout d'abord été distillé sous pression réduite, et l'étude par CPG-O des différentes fractions nous a indiqué que l'odorant caractéristique inconnu était contenu dans le culot de distillation. Ce résidu a alors été soumis à une extraction liquide-liquide avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium afin d'en soutirer les constituants acides (régénérés ensuite par acidification puis extraction). Comme le laissaient suspecter les travaux préliminaires d'Obermann et de De Rijke [9-10], l'odorant recherché était bien présent dans la portion acide et absent de la partie neutre. L'étude de CPG-O/CPG-SM a montré que les constituants auxquels on pouvait attribuer l'odeur typique de l'encens étaient une paire de composés éluant près de l'acide dodécanoïque. Ils présentaient des spectres de masse analogues évoquant des constituants linéaires, mais ne purent pas être identifiés par comparaison avec nos bibliothèques de spectres de masse qui ne contenaient aucun spectre similaire. Cet extrait acide a alors été fractionné davantage par plusieurs chromatographies sur colonne de silice, puis de silice imprégnée de nitrate d'argent, et finalement par CLHP-UV. Un aspect technique est à souligner ici : dans toutes ces séparations, l'évaluation olfactive directe des fractions chromatographiques s'est avérée être le moyen le plus efficace de localiser ces composés odorants. En effet, leurs analyses par CCM, CPG-SM ou CLHP n'étaient pas particulièrement utiles, car aucun des systèmes de détection associés n'était suffisamment sensible en comparaison avec le nez humain. Enfin, après évaporation des fractions odorantes ainsi sélectionnées, environ 1 mg d'un mélange des deux odorants inconnus a pu être obtenu. Nous avons alors entrepris de déterminer leurs structures par des expériences de RMN du proton et du carbone-13 mono- et bidimensionnelles, qui ont suggéré que le composant principal de ce mélange était probablement l'acide 2-octylcyclopropylcarboxylique. Cette structure était cohérente avec l'existence de deux isomères (*cis* et *trans*) qui pouvaient expliquer la présence de deux pics proches montrant des spectres de masse similaires dans le chromatogramme.

Pour confirmer cette hypothèse structurale, attribuer chaque pic à son isomère correspondant et caractériser leurs propriétés olfactives individuelles, nous avons synthétisé chacun de ces composés. Les échantillons synthétiques ont montré des temps de rétention et des spectres de masse similaires, et nous avons constaté que l'isomère naturel principal possédait la stéréochimie *trans* et présentait des données de RMN similaires à son homologue synthétique. En outre, ces deux isomères étaient des odorants extrêmement puissants et leur évaluation olfactive par CPG-O a permis de confirmer sans ambiguïté qu'ils étaient les principaux contributeurs de la zone odorante caractéristique dans l'olfactogramme de l'échantillon naturel. Ces deux acides étant chiraux, nous

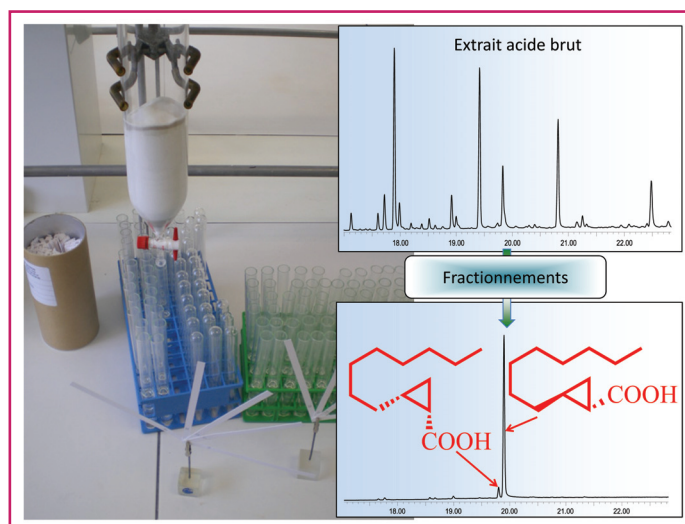


Figure 7 - Fractionnement de l'extrait acide de l'huile essentielle d'encens. Le repérage des fractions contenant les odorants d'intérêt est guidé par l'évaluation olfactive des mouilletes trempées dans les différents tubes et reniflées après évaporation de l'éluant. Les structures des acides (+)-*cis*- et (+)-*trans*-olibanique sont représentées à côté de leurs signaux respectifs dans le chromatogramme.

avons également réalisé la synthèse énantiosélective de chacun de leurs énantiomères, dont nous avons confirmé les configurations absolues par dichroïsme circulaire. Nous avons ainsi pu étudier leur distribution dans différents lots d'huile essentielle d'encens qui ont été sélectionnés pour couvrir une large diversité de provenances, d'espèces botaniques et de compositions chimiques (incluant les chémotypes à monoterpènes et acétate de *n*-octyle). Dans les douze lots analysés par CPG-SM sur phase chirale, les isomères (1*S*, 2*R*)-(+)-*cis* et (1*S*, 2*S*)-(+)-*trans* ont été systématiquement identifiés et leur quantification a démontré que leur teneur dans l'huile essentielle variait de quelques ppm à 0,07 %. Du fait de leur présence systématique et apparemment exclusive dans l'encens, nous avons choisi de les baptiser acides *cis*- et *trans*-olibaniques [17].

À notre connaissance, ces deux acides n'ont jamais été identifiés auparavant dans la nature. Par contre, quelques autres homologues naturels ont été décrits : les acides 2-pentylcyclopropylcarboxyliques ont été identifiés dans l'huile essentielle de *Mentha gracilis* Sole [18] et de patchouli [19]. De même, l'acide *cis*-2-heptylcyclopropylcarboxylique a été identifié dans un résidu de distillation d'orange [20], et décrit comme un odorant puissant à odeur « fleurie, oliban ».

Signalons pour finir que l'acide 2-méthylundécanoïque (Mystikal®) a été breveté en 2010 par la société Givaudan [21]. Dans un ouvrage de référence récent, ce composé a été décrit comme « *le seul odorant synthétique présentant l'odeur de l'encens* » [5]. L'examen de sa structure montre qu'il peut être considéré comme un seco-analogue des acides olibaniques et cette proximité structurale explique probablement leurs propriétés olfactives apparentées.

En conclusion, ce travail démontre que les matières premières aromatiques naturelles restent des objets d'études passionnants pour les chimistes. Beaucoup d'entre elles renferment de nombreuses molécules odorantes encore inconnues, du fait de la richesse de leur composition et surtout de la complexité du système olfactif humain. De nombreuses découvertes attendent donc les chercheurs qui

s'aventureront à déchiffrer cette relation intime et presque charnelle qui nous lie aux parfums naturels.

L'auteur remercie Lydia Ziegler (Société Robertet, Grasse) et Elisabeth Campana (Société Albert Vieille, Vallauris) pour avoir eu la gentillesse de partager certaines photographies, ainsi que Céline Cerutti, Élise Carenini et Georges Ferrando (Société Albert Vieille), Mohamed Mehiri (ICN) et Patrizia Rubiolo, Cecilia Cagliero et Carlo Bicchi (Université de Turin) pour leur implication dans ce travail de recherche.

Notes et références

- [1] La question du nombre de constituants d'un mélange complexe n'a de sens que si on précise leur teneur minimale. Ainsi, une huile essentielle « standard » renfermera typiquement un petit nombre (de un à cinq environ) de constituants présents à plus de 10 %, souvent plus (une ou deux dizaines) de composants contenus entre 1 et 10 %, et une multitude de constituants dont la teneur est comprise entre 0,1 et 1 %. Les odorants d'impact les plus importants appartiennent assez souvent à cette dernière catégorie, et se trouvent parfois même parmi les constituants inférieurs à 0,1 %. Bien évidemment, plus la teneur d'un constituant est faible et plus son identification sera difficile.
- [2] Des travaux récents ont montré que l'odorat serait capable de distinguer jusqu'à mille milliards de nuances olfactives (Bushdid C., Magnasco M.O., Vosshall L.B., Keller A., Humans can discriminate more than 1 trillion olfactory stimuli, *Science*, **2014**, 343, p. 1370).
- [3] Clery R., High-impact odorants in essential oils, *Flavour Fragr. J.*, **2010**, 25, p. 117.
- [4] Il convient ici de ne pas faire de confusion avec le terme général « encens », qui désigne les bâtonnets et cônes à brûler, et qui ne renferment quasiment jamais d'oliban.
- [5] Ohloff G., Pickenhagen W., Kraft P., Essential oils, dans *Scent And Chemistry - The Molecular World of Odors*, Wiley VCH & Verlag Helv. Chim. Acta, **2012**.
- [6] Hamm S., Lesellier E., Bleton J., Tchaplà A., Optimization of headspace solid phase microextraction for gas chromatography/mass spectrometry analysis of widely different volatility and polarity terpenoids in olibanum, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 1018, p. 73.
- [7] La famille de substances naturelles volatiles la plus importante est celle des terpènes et terpénoïdes. Les terpènes sont des hydrocarbures provenant du couplage d'unités isopréniques en C₅, ce qui explique que leur nombre de carbones est un multiple de cinq. On connaît ainsi les monoterpènes à dix carbones, les sesquiterpènes (C₁₅), les diterpènes (C₂₀), les triterpènes (C₃₀), etc. Les terpénoïdes sont quant à eux des terpènes fonctionnalisés (alcools, cétones, esters...). Pour des raisons de volatilité, seuls les dérivés terpéniques ayant un nombre de carbones inférieur à vingt ont une réelle importance comme composés odorants.
- [8] Peyron L., Acchiardi J., Bignotti D., Pellerin P., Comparaison des extraits odorants d'encens obtenus par des technologies diverses à partir de gommés d'origines géographiques différentes, *Proceedings of the 8th Int. Congr. Essent. Oils*, **1980**, Cannes-Grasse.
- [9] Obermann H., Les acides monoterpéniques comme oligo-éléments dans l'essence d'oliban, *Dragoco Rep.*, **1978**, p. 55.
- [10] De Rijke D., Traas P.C., Ter Heide R., Boelens H., Takken H.J., Acidic components in essential oils of costus root, patchouli and olibanum, *Phytochemistry*, **1978**, 17, p. 1664.
- [11] Hasegawa T., Kikuchi A., Saitoh H., Yamada H., Structure and properties of constituents in hexane extract of frankincense, *J. Essent. Oil Res.*, **2012**, 24, p. 593.
- [12] Niebler J., Buttner A., Identification of odorants in frankincense (*Boswellia sacra* Flueck.) by aroma extract dilution analysis and two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry/olfactometry, *Phytochemistry*, **2015**, 109, p. 66.
- [13] Niebler J., Zhuravlova K., Minceva M., Buettner A., Fragrant sesquiterpene ketones as trace constituents in frankincense volatile oil of *Boswellia sacra*, *J. Nat. Prod.*, **2016**, 79, p. 1160.
- [14] Wood C., Siebert T.E., Parker M., Capone D.L., Elsey G.M., Pollnitz A.P., Eggers M., Meier M., Vossing T., Widder S., Krammer G., Sefton M.A., Herderich M.J., From wine to pepper: rotundone, an obscure sesquiterpene, is a potent spicy aroma compound, *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, 56, p. 3738.
- [15] Lorsque l'odeur d'un mélange est évaluée, ses différents composants s'évaporent à une vitesse dépendant de leur volatilité. Les constituants les plus légers sont perçus au début de l'olfaction, puis cèdent rapidement la place à ceux de volatilité moyenne. Finalement, les odorants les plus lourds laissent une odeur plus ou moins persistante sur le support. Les parfumeurs connaissent bien ce phénomène et nomment respectivement ces différentes facettes les notes de tête, de cœur et de fond.
- [16] Baldovini N., Filippi J.-J., Odor impact constituents of some natural fragrant raw materials, dans *Springer Handbook of Odor*, A. Buettner (ed.), Springer, **2017**, p. 39.
- [17] L'intégralité de ce travail a été publiée dans l'article suivant : Cerutti-Delasalle C., Mehiri M., Cagliero C., Rubiolo P., Bicchi C., Meierhenrich U.J., Baldovini N., The (+)-cis- and (+)-trans-olibanic acids: key odorants of frankincense, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 13719.
- [18] Tsuneya T., Ishihara M., Takatori H., Yoshida F., Yamagishi K., Ikenishi T., Acidic components in Scotch spearmint oil (*Mentha gracilis* Sole), *J. Essent. Oil Res.*, **1998**, 10, p. 507.
- [19] Chappell R.L., Fragrance materials containing cis-2-n-pentyl cyclopropane-1-carboxylic acid, Brevet US 3926860, **1975**.
- [20] Widder S., Looft J., Van Der Kolk A., Voessing T., Pickenhagen W., Kohlenberg B., 2-heptylcyclopropyl-1-carboxylic acid, Brevet DE 10254265A1, **2004**.
- [21] Bachmann J.-P., α -Branched alkenoic acids and the use of α -branched alkenoic and alkenoic acids as a fragrance, Brevet WO 2010063133A1, **2010**.



Nicolas Baldovini

est maître de conférences à l'Institut de Chimie de Nice*.

* Institut de Chimie de Nice, Université de Nice Sophia-Antipolis, CNRS UMR 7272, Parc Valrose, F-06108 Nice.

Courriel : nicolas.baldovini@unice.fr

Suivez les actus de la SCF,
du RJ-SCF et de la Chimie



Facebook Société Chimique de France



Twitter @reseauSCF



Facebook Réseau des Jeunes Chimistes-SCF



Twitter @RJ_SCF

ANNEXE

Classification périodique des éléments

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

<http://www.periodni.com/fr/>

PÉRIODE	GROUPE 1 IA		NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985)										NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)						GROUPE 18 VIIIA	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1	1 1.0079 H HYDROGÈNE																	2 4.0026 He HÉLIUM		
2	3 6.941 Li LITHIUM	4 9.0122 Be BÉRYLLIUM											5 10.811 B BORE	6 12.011 C CARBONE	7 14.007 N AZOTE	8 15.999 O OXYGÈNE	9 18.998 F FLUOR	10 20.180 Ne NÉON		
3	11 22.990 Na SODIUM	12 24.305 Mg MAGNÉSIMUM											13 26.982 Al ALUMINIUM	14 28.086 Si SILICIUM	15 30.974 P PHOSPHORE	16 32.065 S SOUFRE	17 35.453 Cl CHLORE	18 39.948 Ar ARGON		
4	19 39.098 K POTASSIUM	20 40.078 Ca CALCIUM	21 44.956 Sc SCANDIUM	22 47.867 Ti TITANE	23 50.942 V VANADIUM	24 51.996 Cr CHROME	25 54.938 Mn MANGANÈSE	26 55.845 Fe FER	27 58.933 Co COBALT	28 58.693 Ni NICKEL	29 63.546 Cu CUIVRE	30 65.38 Zn ZINC	31 69.723 Ga GALLIUM	32 72.64 Ge GERMANIUM	33 74.922 As ARSENIC	34 78.96 Se SÉLÉNIUM	35 79.904 Br BROME	36 83.798 Kr KRYPTON		
5	37 85.468 Rb RUBIDIUM	38 87.62 Sr STRONTIUM	39 88.906 Y YTTRIUM	40 91.224 Zr ZIRCONIUM	41 92.906 Nb NIOBIUM	42 95.96 Mo MOLYBDÈNE	43 (98) Tc TECHNÉTIUM	44 101.07 Ru RUTHÉNIUM	45 102.91 Rh RHODIUM	46 106.42 Pd PALLADIUM	47 107.87 Ag ARGENT	48 112.41 Cd CADMIUM	49 114.82 In INDIUM	50 118.71 Sn ETAIN	51 121.76 Sb ANTIMOINE	52 127.60 Te TELLURE	53 126.90 I IODE	54 131.29 Xe XÉNON		
6	55 132.91 Cs CÉSIUM	56 137.33 Ba BARYUM	57-71 La-Lu Lanthanides	72 178.49 Hf HAFNIUM	73 180.95 Ta TANTALE	74 183.84 W TUNGSTÈNE	75 186.21 Re RHÉNIUM	76 190.23 Os OSMIUM	77 192.22 Ir IRIDIUM	78 195.08 Pt PLATINE	79 196.97 Au OR	80 200.59 Hg MERCURE	81 204.38 Tl THALLIUM	82 207.2 Pb PLOMB	83 208.98 Bi BISMUTH	84 (209) Po POLONIUM	85 (210) At ASTATE	86 (222) Rn RADON		
7	87 (223) Fr FRANCIUM	88 (226) Ra RADIUM	89-103 Ac-Lr Actinides	104 (267) Rf RUTHERFORDIUM	105 (268) Db DUBNIUM	106 (271) Sg SEABORGIUM	107 (272) Bh BOHRIUM	108 (277) Hs HASSIUM	109 (276) Mt MEITNERIUM	110 (281) Ds DARMSTADIUM	111 (280) Rg ROENTGENIUM	112 (285) Cn COPERNICIUM	113 (...) Uut UNUNTRIUM	114 (287) Fl FLEROVIUM	115 (...) Uup UNUNPENTIUM	116 (291) Lv LIVERMORIUM	117 (...) Uus UNUNSEPTIUM	118 (...) Uuo UNUNOCTIUM		

LANTHANIDES

57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRIUM	59 140.91 Pr PRASÉODYME	60 144.24 Nd NÉODYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.05 Yb YTTERBIUM	71 174.97 Lu LUTÉTIUM
------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDES

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMÉRICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKÉLIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELÉVIUM	102 (259) No NOBÉLIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

(1) Pure Appl. Chem., 81, No. 11, 2131-2156 (2009)

La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

Copyright © 2012 Eni Generali