

## *Influence de la structure moléculaire d'un parfum sur l'odeur qu'il dégage*

David St-Martin et Jean-Pierre Trépanier

Collège André-Grasset, Finalistes au Prix étudiant

Le but de cette recherche était de déterminer si une modification de la structure de la lactone  $\gamma$ -nonanoïque (odeur de noix de coco) peut entraîner un changement dans l'odeur dégagée par le composé. Pour ce faire, nous avons utilisé comme réactif de départ l'heptanal, que nous avons transformé en acide non-3-énoïque, puis en lactone  $\gamma$ -nonanoïque. Comme hypothèse, nous avons supposé qu'une variation de la longueur de la chaîne carbonée de cet ester cyclique pourrait affecter l'odeur. L'opération visait à effectuer la synthèse de structures apparentées, qui ne diffèrent que par un carbone en plus ou en moins dans la chaîne. Nous avons donc utilisé différents produits initiaux, trois aldéhydes différents, et nous avons appliqué les mêmes étapes pour chaque synthèse. Après l'expérimentation, nous pouvons conclure que les modifications apportées à la longueur de la chaîne influencent réellement l'odeur puisque les autres lactones n'ont pas le même arôme.

### Contexte théorique et formulation de l'hypothèse

L'idée originale de cette expérience provient des travaux de Bunce et Reeves (1990), qui décrivent une méthode de synthèse de la lactone  $\gamma$ -nonanoïque à partir d'un aldéhyde (heptanal) en deux étapes : une condensation pour former un acide, puis une lactonisation. D'autre part, selon Bassiri (1960), nous savons que la structure moléculaire est le facteur le plus important en ce qui concerne l'odeur dégagée par un composé. Notamment, les fonctions, les cycles, la longueur de la chaîne et les cas d'isomérisation exercent une influence. Nous avons décidé de modifier la longueur de la chaîne carbonée car il s'agit d'une opération plus simple à réaliser sur le plan de la synthèse. De plus, ceci a été fait dans le but de vérifier si le changement le plus mineur possible pouvait affecter l'odeur. En conséquence, l'hypothèse de travail consiste à supposer qu'une variation de la longueur de la chaîne carbonée influence l'odeur. Par ailleurs, nous savons que la moindre modification de l'architecture moléculaire affecte l'odeur puisque les récepteurs olfactifs des muqueuses nasales sont de type clé-serrure, ce qui fait que l'ajustement doit être parfait. Donc, notre hypothèse est justifiée, d'autant plus que nous avons décelé une variation de l'odeur chez les

composés de départ qui, rappelons-le, ne diffèrent que par un seul carbone.

Dans le but de vérifier notre hypothèse, nous avons effectué la synthèse de structures apparentées en utilisant des aldéhydes de départ différents. Afin de s'assurer de la validité des résultats obtenus, nous avons soumis nos échantillons au test olfactif ainsi qu'à la spectroscopie infrarouge et à la résonance magnétique nucléaire (RMN).

### Description de l'expérience

Nous avons entrepris la synthèse des lactones  $\gamma$ -octanoïque,  $\gamma$ -nonanoïque et  $\gamma$ -décanoïque à partir des aldéhydes correspondants (hexanal, heptanal ou octanal). La synthèse des lactones se fait en deux étapes ; le détail est donné en annexe. Tout d'abord, la condensation de Knoevenagel consiste à faire réagir l'aldéhyde avec l'acide malonique en présence de triéthylamine. Cette réaction est effectuée à reflux. Le produit obtenu est un acide  $\beta$ -insaturé (à 95%). Par la suite, cet acide doit être isolé à l'aide d'une série de lavages. Dans le but de purifier la substance, on fait évaporer le solvant au rotovap.

L'acide est maintenant prêt pour la deuxième étape : la lactonisation. Celle-ci requiert l'addition d'un solvant (heptane) et a lieu en milieu acide ( $H_2SO_4$  18 c), toujours à reflux. Cette fois encore, il faut entreprendre une série de lavages et une évaporation pour isoler la lactone. Idéalement, on doit alors distiller le produit pour éliminer les impuretés. Une simple évaporation du solvant permet néanmoins d'obtenir des résultats très concluants en spectroscopie.

Le matériel nécessaire est constitué d'un ensemble de distillation, d'ampoules à décantation, du rotovap et de multiples instruments usuels (bêchers, cylindres gradués, etc.) La procédure complète nécessite quatre périodes d'une heure et demie chacune.

Afin de s'assurer d'obtenir des produits d'un degré de pureté valable, nous avons opté pour l'usage d'aldéhydes purs à plus de 95 %. De plus, nous avons distillé l'octanal, qui présentait des signes évidents d'oxydation (changement de couleur, indice de réfraction beaucoup trop élevé). Après chaque étape, des chromatographies ont été effectuées pour vérifier que la réaction désirée s'était bien opérée.

## Analyse des résultats

Tout d'abord, il paraît bon de spécifier que cette recherche ne comporte pas de mesures strictement quantitatives. Les seules mesures de ce type ayant été effectuées concernent uniquement le rendement de la condensation. En effet, les ennuis encourus au chapitre de la lactonisation ne permettent pas de dresser un tableau rigoureux du rendement global. De toute façon, ces mesures n'ont pas de lien direct avec notre hypothèse de départ.

Quoi qu'il en soit, nous avons obtenu un rendement de 36,8 % pour l'acide oct-3-énoïque, de 54,5 % pour l'acide non-3-énoïque et de 61,3 % pour l'acide déc-3-énoïque. Bunce et Reeves indiquent quant à eux un rendement qui varie de 43 à 68 % pour l'acide non-3-énoïque. Nous verrons pourquoi un si faible taux d'efficacité est enregistré dans la section suivante.

Les données essentielles sont en rapport avec les spectres des molécules synthétisées.

D'une part, nous avons réalisé des chromatographies sur couche mince qui prouvent que le produit final n'est pas un acide et qu'il contient une fonction ester. En effet, sur la couche de silicium, on percevait clairement une importante migration de la substance synthétisée, comparable à un ester de référence. De plus, il y avait absence d'une large bande ayant peu migré, qui est caractéristique aux acides. Il n'y avait qu'une très petite bande révélant quelques traces de l'acide précédent.

Par la suite, les spectres RMN indiquèrent que les acides et lactones désirés ont été synthétisés. En effet, les données fournies dans Bunce et Reeves (1990) coïncident avec nos mesures ; nous pouvons observer des raies caractéristiques de l'acide non-3-énoïque, c'est-à-dire : 11,60 ppm (1H), 5,57 ppm (1H), 5,52 ppm (1H), 3,08 ppm (2H), 2,02 ppm (2H), 1,32 ppm (6H), 0,89 ppm (3H). La même constatation est valable pour les spectres infrarouges : 3500-2450  $\text{cm}^{-1}$ , 1720  $\text{cm}^{-1}$ , 1645  $\text{cm}^{-1}$  et 975  $\text{cm}^{-1}$ . Les constatations sont valables aussi pour les deux autres acides, car l'allure des spectres est similaire.

D'autre part, nous pouvons observer, comme prévu, des raies caractéristiques à la lactone  $\gamma$ -nonanoïque, à savoir des bandes à 4,42 ppm (1H), 2,54 ppm, (2H), 2,33 ppm (1H), 1,88 ppm (1H), 1,70 ppm (1H), 1,60 ppm (1H), 1,50 à 1,22 ppm (6H) et 0,89 ppm (3H). Ces données sont aussi valables pour la lactone  $\gamma$ -décanoïque. Nous reviendrons sur les anomalies du spectre de la lactone  $\gamma$ -octanoïque (pic suspect à 4,17 ppm) dans la section sur l'interprétation des résultats. Nous n'avons pas pris de spectre infrarouge pour les lactones puisque les spectres RMN sont plus révélateurs. Veuillez noter que le détail de ces spectres se trouve en annexe.

D'autre part, pour ce qui est des résultats constituant la base de la vérification de l'hypothèse, notons d'abord l'odeur telle que détectée par le nez des expérimentateurs.

Tableau 1  
Odeurs perçues de différentes lactones

Lactone	Odeur
octanoïque	fruitée (bonbon)
nonanoïque	noix de coco
décanoïque	faible odeur de citron

## Interprétation des résultats

Comme les produits synthétisés sont les bons, nous pouvons maintenant confronter les résultats à l'hypothèse initiale. D'après le tableau 1, nous sommes en mesure d'affirmer que les structures moléculaires des substances apparentées à la lactone  $\gamma$ -nonanoïque dégagent une odeur différente de cette dernière, qui sent la noix de coco. En conséquence, la longueur de la chaîne carbonée de la lactone exerce une influence sur l'odeur dégagée et l'hypothèse de départ est vérifiée. Lors de l'expérimentation, nous avons rencontré de multiples difficultés. Celle qui a affecté le plus le déroulement (nous avons perdu environ deux mois de travail) et, bien sûr, les résultats, fut le choix d'un acidifiant pour la deuxième étape de la synthèse, à savoir la lactonisation. En fait, Bunce et Reeves (1990) suggéraient l'utilisation d'une résine fortement acide (Amberlyst-15). Cependant, ce produit n'étant pas à notre disposition au laboratoire, nous l'avons remplacé par une substance jugée équivalente (Amberlite). Malheureusement, aucune résine de ce type ne produisit les résultats escomptés. L'acide ne pouvait pas lactoniser dans ces conditions et le rendement diminuait puisqu'une partie du réactif se décarboxylait pendant le reflux. Ce n'est qu'avec par le remplacement de la résine par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que le problème a été résolu.

La qualité de la résine était cependant bonne car ses propriétés acidifiantes ont été vérifiées en milieu aqueux. Une explication possible concernant l'inefficacité de l'Amberlite réside dans la structure même de la résine. En effet, le rôle de cette dernière est d'affaiblir la double liaison pour permettre la cyclisation de l'acide, qui résulte en un ester (lactone). Si la structure de l'Amberlite diffère de celle de l'Amberlyst-15, l'affaiblissement du double lien ne se fait pas et le mécanisme s'arrête là, empêchant toute lactonisation.

Du côté des résultats secondaires, nous avons modifié le protocole de Bunce et Reeves (1990) en remplaçant la résine par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (18 c) et nous avons obtenu des résultats équivalents. Nous ne pouvons cependant pas nous prononcer sur les différences de rendement entre les deux méthodes à cause des difficultés rencontrées,

qui ne nous ont pas permis de calculer le rendement de la lactonisation.

Un autre résultat intéressant fut la constatation de deux bandes différentes caractéristiques des lactones sur le spectre RMN de la lactone  $\gamma$ -octanoïque. Dans ce cas, il est possible que la lactonisation ait produit un hétérocycle à quatre atomes plutôt que cinq. Le produit obtenu serait donc un mélange de deux lactones différentes mais nous ignorons dans quelles proportions. L'une d'entre elles pourrait sentir la noix de coco et être masquée par l'autre ; ou encore, les deux pourraient avoir une odeur quelconque. N'ayant pas pu isoler les deux composés, nous ne pouvons pas nous prononcer et il faut se montrer vigilant quant à l'interprétation de ce résultat.

Dans le but d'améliorer l'expérience, il nous resterait à isoler les deux isomères de la lactone  $\gamma$ -octanoïque par chromatographie et de les distiller, ainsi que les autres lactones obtenues. Nous devrions aussi être plus rigoureux dans le calcul du rendement, afin d'avoir des mesures quantitatives valables. Cette opération serait facilitée puisque nous utiliserions  $H_2SO_4$  (18 c) dès le départ, évitant une perte de rendement. De plus, un meilleur contrôle de la chaleur lors du reflux permettrait sans doute d'obtenir un meilleur rendement, y compris pour la condensation, en évitant le phénomène de décarboxylation. Cependant, il faut noter que le rendement n'est pas un résultat essentiel à la confirmation de l'hypothèse ; il ne serait utile que pour informer les futurs expérimentateurs. Il ne constituerait qu'un point de comparaison entre notre méthode et celle décrite dans Bunce et Reeves (1990).

Notre projet peut également servir de base à de nombreuses recherches futures. Le carbone de jonction entre la chaîne carbonée et le cycle étant asymétrique, il existe donc deux énantiomères pour chaque lactone. Il serait par conséquent intéressant de voir à laquelle de ces structures l'arôme peut être associé, ou si les deux possèdent l'odeur caractéristique. Dans un autre ordre d'idées, d'autres modifications de la lactone  $\gamma$ -nonanoïque pourraient être envisagées. Par exemple, on pourrait ajouter des substituants sur la chaîne ou le cycle. En somme, nous n'avons pas élucidé toutes les structures responsables de l'odeur mais plutôt analysé l'influence de l'une d'entre elles (la chaîne). Tout autre recherche dans ce sens serait un ajout indéniable à notre propre expérience.

## Conclusion

En terminant, tel que nous l'avions envisagé, les modifications sur la structure moléculaire d'un composé a un effet notable sur l'odeur qu'il dégage. Ces effets sont d'ailleurs perceptibles aux moindres modifications telles l'ajout ou le retranchement d'un carbone. Donc, il n'est pas surprenant de constater que les lactones  $\gamma$ -

octanoïque,  $\gamma$ -nonanoïque et  $\gamma$ -décanoïque ont toutes trois des arômes différents. Cependant, comme nous l'avons mentionné plus haut, nous ne sommes pas absolument certains en ce qui concerne l'odeur exacte de la lactone à huit carbones car celle que nous avons synthétisée renferme au moins deux isomères et l'un d'entre eux possède peut-être l'odeur de la noix de coco. Il peut arriver parfois que deux composés de même famille et se différenciant par un seul carbone aient des odeurs très semblables. Nous avons d'ailleurs remarqué ce fait avec l'hexanal et l'heptanal qui avaient des odeurs très similaires.

## Remerciements

Nous aimerions remercier sincèrement les professeurs du département de chimie qui nous supporté théoriquement, expérimentalement, techniquement et ... moralement. Merci à Ginette Trudeau pour son positivisme et ses rêves (ou prières) dédiés à notre réussite. Merci à Alain Lachapelle pour toutes les manipulations "en dessous de la table" qu'il a faites pour nous et aussi pour tous ses avis et conseils judicieux. Merci à Serge Caron pour son dévouement, son huile et ses pensées encourageantes. Merci à Diane Champagne, notre technicienne pour sa patience et aussi à Paul Leduc pour sa bienveillance. Finalement, merci à Robert St-Amour du collège Ahuntsic pour les spectres infrarouges et à Robert Mayer de l'Université de Montréal pour les spectres (RMN).

## Bibliographie

- (1) Bassiri, T. Introduction à l'étude des parfums, (1960), Pp. 32-48, 226.
- (2) Bunce, R. A. et Reeves, H. D. "Nonanoic Lactone : Synthesis of a Fragrance and Flavor Enhancer in the Undergraduate Laboratory". Journal of Chemical Education, 67 (1), janvier 1990, Pp. 69-70.  
Organic Reactions, vol. 14 (1967), Pp. 224-227, 276-277.

## Annexe 1 - Manipulations complètes pour l'heptanal

1. Condensation de Knoevenagel.
  1. Dans un ballon de 50 cm<sup>3</sup>, ajouter 3,12g (0,03 mole) d'acide malonique, 3,42g (0,03 mole) d'heptanal et 6 cm<sup>3</sup> de triéthylamine.
  2. Un barreau magnétique est ajouté et le tout est mis à reflux pendant une heure.

3. Le chauffage est effectué à l'aide d'une calotte chauffante.

#### 1.1 Extraction de l'acide formé.

1. Mettre le liquide dans une fiole à extraction de 125 cm<sup>3</sup> avec 30 cm<sup>3</sup> d'éther.
2. Laver avec 30 cm<sup>3</sup> de HCl 10% glacé et enlever la couche aqueuse.
3. Laver la couche organique avec 30 cm<sup>3</sup> de NaOH 5% et enlever la couche organique.
4. Laver la couche aqueuse avec 30 cm<sup>3</sup> d'éther et enlever la couche organique.
5. Acidifier la couche organique avec 30 cm<sup>3</sup> de HCl 10% et laver avec 30 cm<sup>3</sup> d'éther, puis enlever la couche aqueuse.

6. Laver la couche organique avec du NaCl(aq) saturé et enlever la couche aqueuse.
7. Mettre la couche organique dans une fiole conique et sécher avec MgSO<sub>4</sub>.
8. Filtrer dans un ballon et concentrer dans le rotovap pour évaporer l'éther restant.

*Ceci donne l'acide non-3-énoïque (trans).*

#### 2. Lactonisation.

1. Mettre l'acide non-3-énoïque dans un ballon de 25 cm<sup>3</sup> avec 20 gouttes d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et une quantité d'heptane comparable au volume de l'acide. Le mélange est laissé en reflux pendant une heure.

#### 2.1 Extraction de la lactone.

1. Verser le contenu du ballon dans une ampoule de 125 cm<sup>3</sup>.
2. Rincer le ballon avec quelques cm<sup>3</sup> d'eau glacée.
3. Ajouter 50 cm<sup>3</sup> d'eau glacée dans l'ampoule et inverser le ballon 20 fois.

## Annexe 2 - Quelques molécules

1. Heptanal
2. Acide non-3-énoïque
3. Lactone  $\gamma$ -nonanoïque
4. Attendre la séparation et enlever la couche inférieure.
5. Ajouter 25 cm<sup>3</sup> de NaHCO<sub>3</sub> 5% et inverser l'ampoule 20 fois.
6. Enlever la couche aqueuse.
7. Refaire les opérations 5 et 6 trois fois.
8. Laver avec 25 cm<sup>3</sup> de NaCl(aq) ~50% et enlever la couche aqueuse.
9. Sécher avec MgSO<sub>4</sub> dans une fiole de 125 cm<sup>3</sup>.
10. Filtrer à l'aide d'une ouate et mettre au rotovap pour évaporer l'heptane.