

LA GEMME DU PIN MARITIME (PINUS PINASTER) : SES UTILISATIONS INDUSTRIELLES

Bernard DELMOND

Laboratoire de Chimie des Substances Végétales
Institut du Pin, Université BORDEAUX 1
351, cours de la Libération, 33600 TALENCE France.

RÉSUMÉ

L'essence de térébenthine et la colophane du Pin Maritime (*Pinus pinaster*) sont industriellement très utilisées dans de nombreux domaines (parfum, arôme, résine, peinture).

SUMMARY

Turpentine and gum resin of *Pinus pinaster* are industrially used in various applications (perfume, resin, paint).

Mots clés: Pin maritime, essence, colophane, parfum, arôme, applications.

Key words: *Pinus pinaster*, turpentine, resin, perfume, applications.

L'ESSENCE DE TERE BENTHINE

L' α -pinène et le β -pinène sont deux hydrocarbures monoterpéniques qui occupent une place importante sur le plan industriel ; ils permettent d'accéder à de nombreux composés odorants entrant dans la formulation de parfums, ainsi qu'à des dérivés possédant une activité biologique (Theimer,et al.,1982; Zinkel,et al.,1989;Bauer,et al., 1990 ;Teisseire,et al., 1991; Muller,et al., 1991.) Fig.1

Pyrolyse des pinènes et de leurs dérivés

La pyrolyse ($t > 500-600^{\circ}\text{C}$) des pinènes et de leurs dérivés permet d'obtenir des intermédiaires terpéniques particulièrement importants:

- le β -pinène donne majoritairement (~ 80%) du **myrcène** qui présente un grand intérêt industriel.
- le pinane conduit au **citronellène**.
- le **pinanol**, dérivé d'oxydation du pinane, fournit le **linalol** (~95%)

Le myrcène: plaque tournante

* L'hydrochloration du **myrcène** est une réaction très importante permettant d'accéder, selon les conditions opératoires, à divers chlorures précurseurs des alcools monoterpéniques suivants:

- **géraniol/nérol** (odeur de rose) très répandus dans les huiles essentielles (Essence de Palmarosa) et recherchés pour créer des nuances florales.
- **linalol** (odeur de muguet) présent dans diverses essences (Bois de Rose). Sa production est très importante car il est également un intermédiaire lors de la synthèse de la **vitamine E** composé largement utilisé comme complément vitaminique et en cosmétologie (antioxydant)
- **myrcénol** (odeur de citron)

* La deshydrogénation du mélange **géraniol/nérol** fournit le **citral** (odeur de citron). Des quantités importantes de **citral** sont utilisées pour apporter l'arôme "citron"

mais aussi pour obtenir les **ionones** (odeur de violette). Cependant la plus grosse utilisation industrielle du **citral** est comme matière première pour accéder à la **vitamine A**, composé utilisé essentiellement en alimentation animale, mais également en pédiatrie, en dermatologie et récemment en cancérologie Fig.2.

* Le **myrcène** et le **myrcénol** peuvent donner des réactions de cycloaddition avec divers diénophiles. Ce type de réaction a été utilisé pour préparer respectivement l'**ISO E SUPER**[®] (odeur ambrée) et le **LYRAL**[®] (odeur de muguet).

* L'hydrogénation du **géraniol/nérol** permet d'obtenir le **citronellol** (odeur de rose) dont l'oxydation conduit au **citronellal**, composé d'intérêt limité en parfumerie, mais intermédiaire important pour accéder au **(-)-menthol** et à l'**hydroxy-citronellal**:

- le **(-)-menthol** est connu pour ses propriétés organoleptiques prononcées; il est largement employé comme aromatisant (tabac, confiserie,...)
- l'**hydroxy-citronellal** (odeur de muguet) est un composé non-naturel, utilisé dans la formulation de nombreux parfums. Fig.3

Les pyronènes: nouveaux synthons terpéniques

Les **pyronènes** sont considérés comme les équivalents cycliques du **myrcène**, à partir duquel ils peuvent être aisément préparés. Diverses réactions de fonctionnalisation des **pyronènes** nous ont permis d'obtenir des composés odorants (Delmond et al.,1994, 1996, 1997).

C'est ainsi que nous avons pu préparer:

- les **ionones** (odeur de violette)
- les **cyclocitral**s, intermédiaires de synthèse de la **vitamine A**
- le **safranal** (arôme du safran)
- le **theaspirane** (arôme du thé, du tabac, ...)

Fig.4

LA COLOPHANE DE GEMME

Les principaux dérivés de la colophane

La chimie des **acides résiniques** constituant la **colophane de gemme** est basée sur la réactivité des deux pôles fonctionnels présents dans ces molécules, la fonction acide carboxylique et les insaturations. Fig.5

Aussi parmi les réactions les plus importantes industriellement on envisagera (Zinkel,et al., 1989):

* *La formation de sels métalliques (Résinates)*

Le résinate de sodium obtenu par traitement de la colophane avec la soude sert de base pour accéder à divers sels (Mg, Ca, Ba, Pb, Zn) selon une réaction d'échange.

* *L'estérification (Esters de colophane)*

C'est une réaction très importante sur le plan industriel; la **colophane estérifiée** est obtenue par chauffage à haute température (250- 270°C) de la colophane avec un alcool (méthanol, éthanol) ou un polyol (éthylène glycol, glycérol, pentaérythritol,...) en présence d'un catalyseur (Al, Zn).

**L'hydrogénation (Colophane hydrogénée) ou la déhydrogénation (Colophane dismutée)*

L'hydrogénation de la colophane est une réaction importante en vue de sa stabilisation vis à vis de l'oxydation. Elle consiste à saturer partiellement ou totalement, selon les conditions de la réaction, les doubles liaisons par action de l'hydrogène

De même le chauffage de la colophane en présence d'un catalyseur (Pd/C) conduit à la **colophane dismutée**, de plus grande stabilité que la colophane initiale.

* *La formation d'adduits (Adduits de colophane)*

Le chauffage à température élevée (> 150°C) de la colophane en présence de divers diénophiles (anhydride maléique, acide acrylique,...) conduit à des **adduits de colophane**.

* *La polymérisation (Colophane polymérisée)*

L'action de la chaleur et/ou d'acides forts conduit à la **colophane polymérisée**.

UTILISATIONS DES DÉRIVÉS DE LA COLOPHANE:

* **Polymérisation en émulsion** (néoprène, SBR)

==> *émulsifiant*

Résinates alcalins

* **Adhésifs** (de contact, hot-melt)

==> *tackifiant*

- Esters de colophane
- Esters de colophane modifiée (hydrogénée, dismutée, polymérisée) polyols :
glycérol, pentaérythritol

* **Fabrication du papier**

==> *colle de papeterie*

- Colophane libre ou dismutée
- Résinates alcalins
- Adduits de colophane

* **Encres d'imprimerie**

==> *résinification et mouillant du pigment*

- Résinates (Na, Ca, Mg, Zn)
- Adduits de colophane (libre ou estérifiée)
- Esters de colophane polymérisée

*** Peintures et vernis**

==> résines, siccatifs, plastifiants

- Résinates (Ca, Zn, Pb, Mn)
- Esters de colophane modifiée (hydrogénée, dismutée, polymérisée) alcools: méthanol, éthanol: glycérol, di (ou tri) éthylène glycol, pentaérythritol
- Adduits de colophane estérifiée

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

Delmond B.; Marc F.; Soulet B. et Serramedan D. (1994); *Tetrahedron* **50**, 3381.
 Delmond B.; Quirin, M.J. et Taran, M. (1996) *Can.J.Chem.* **74**, 1852 .
 Delmond B.; Boulin, B. et Arreguy-San Miguel, B. (1997) *Tetrahedron* (sous presse.).
 Muller, P.M. et Lambarsky, D. (1991) *Perfumes; Art, Science, Technologie* Elsevier .
 Teisseire, P.J. (1991) *Chimie des substances odorantes*; Lavoisier.
 Theimer, E.T. (1982) *Fragrance Chemistry*, Academic Press .
 Zinkel, D.F. (1989) *Naval Stores; Production, Chemistry, Utilization*

Pulp Chemicals Association .

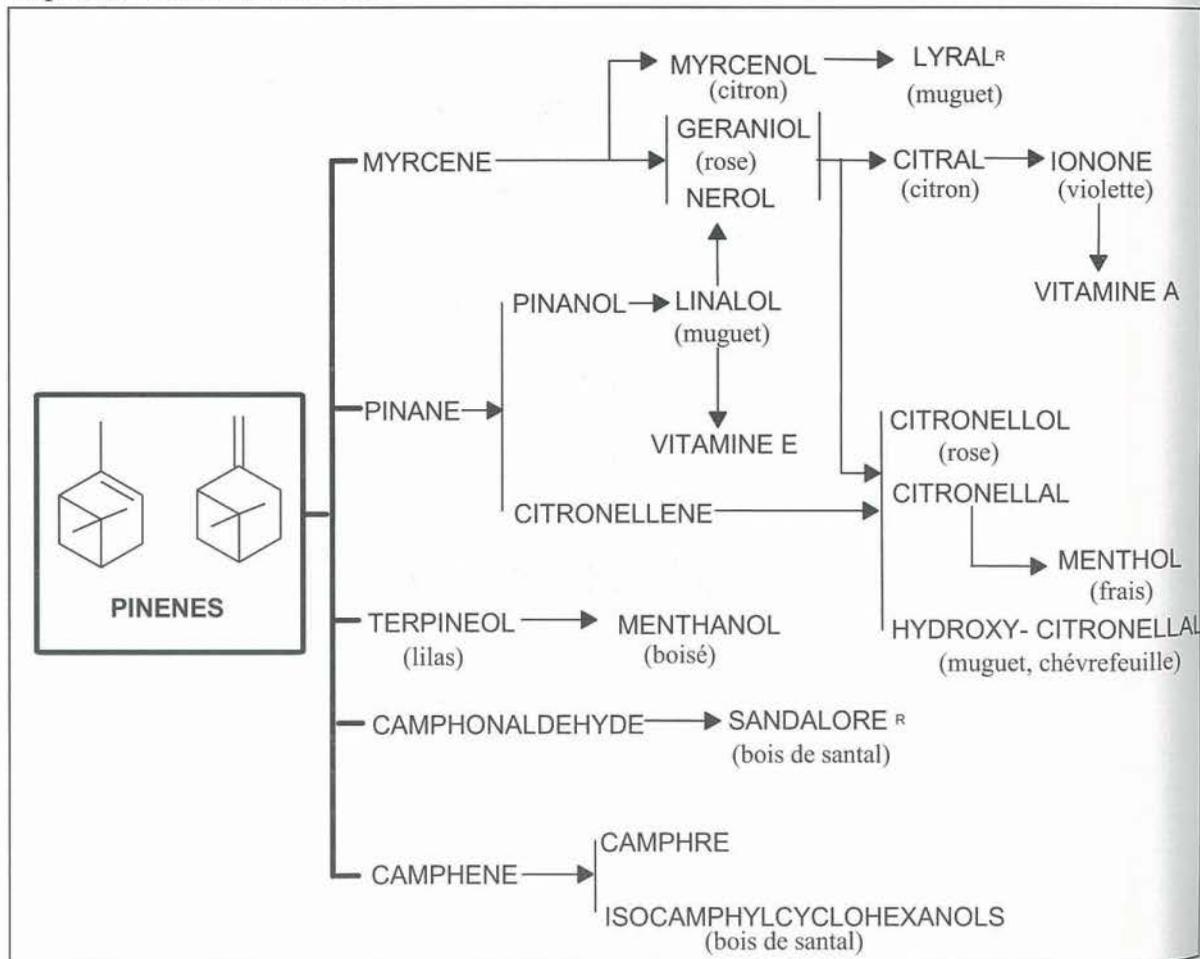


Figure 1

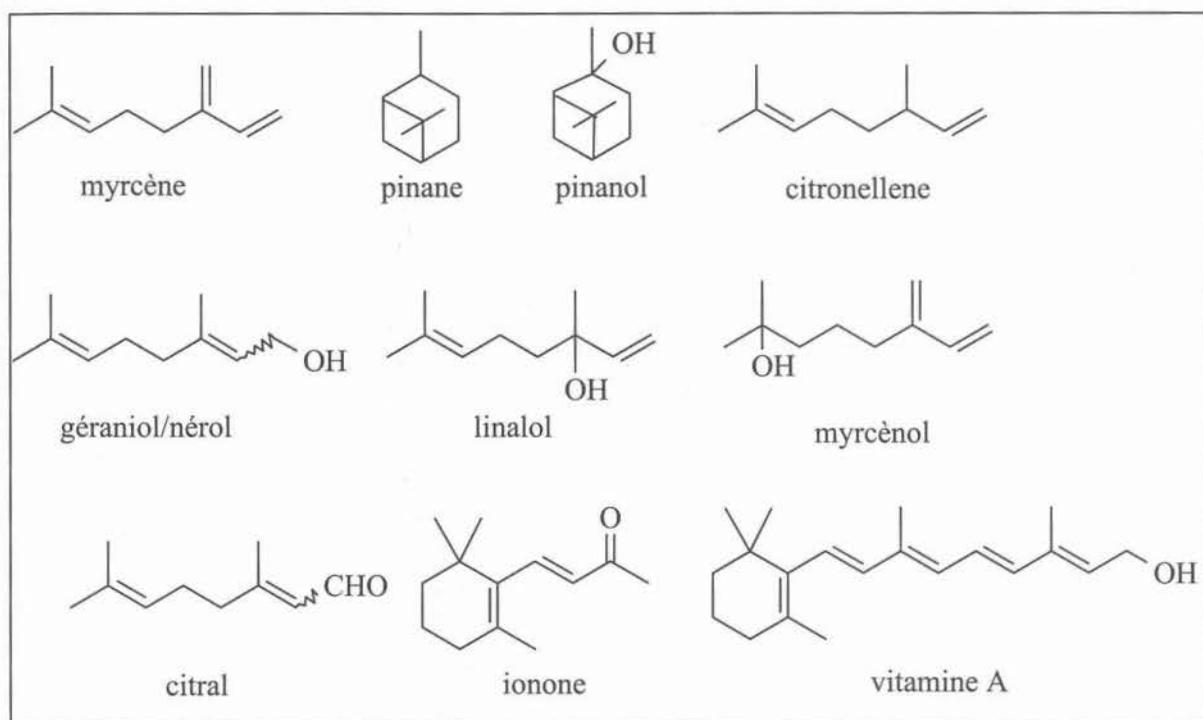


Figure 2

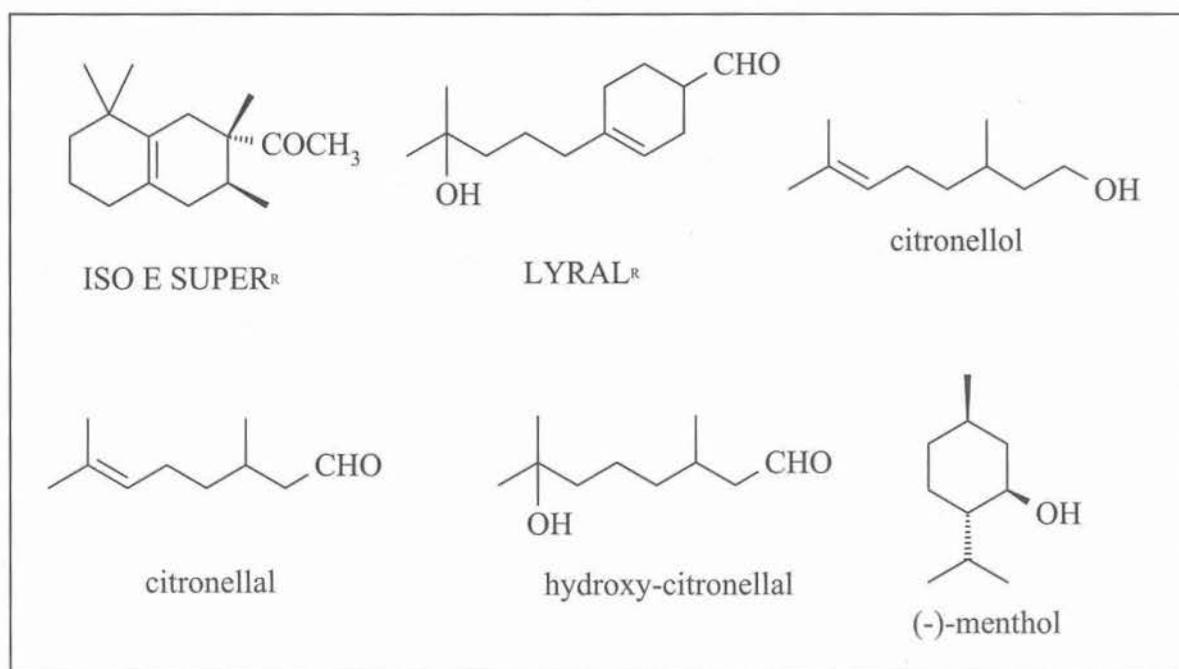


Figure 3

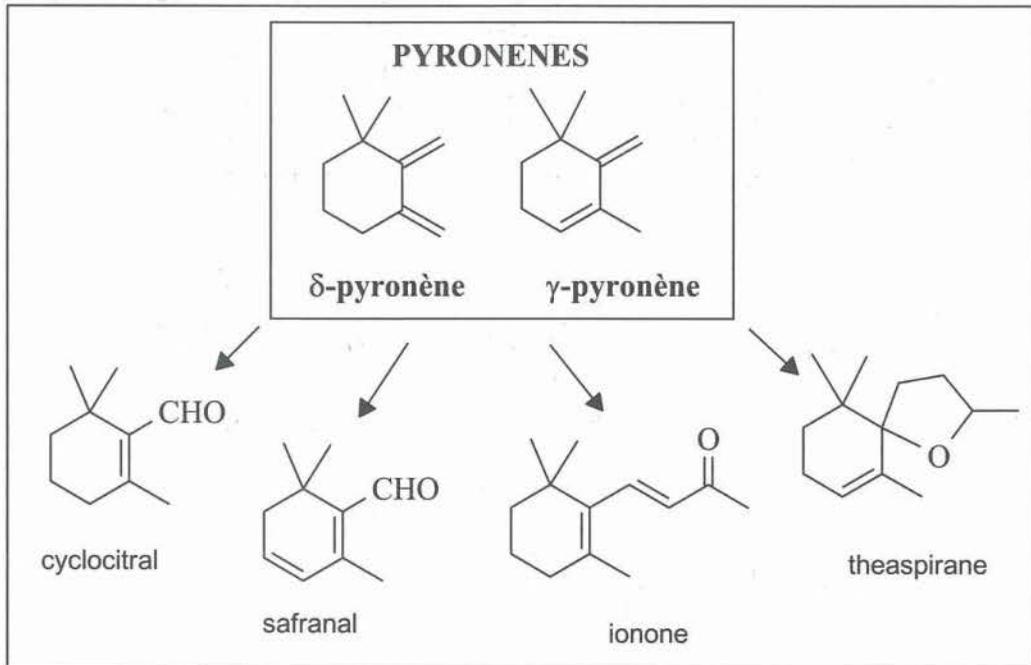


Figure 4

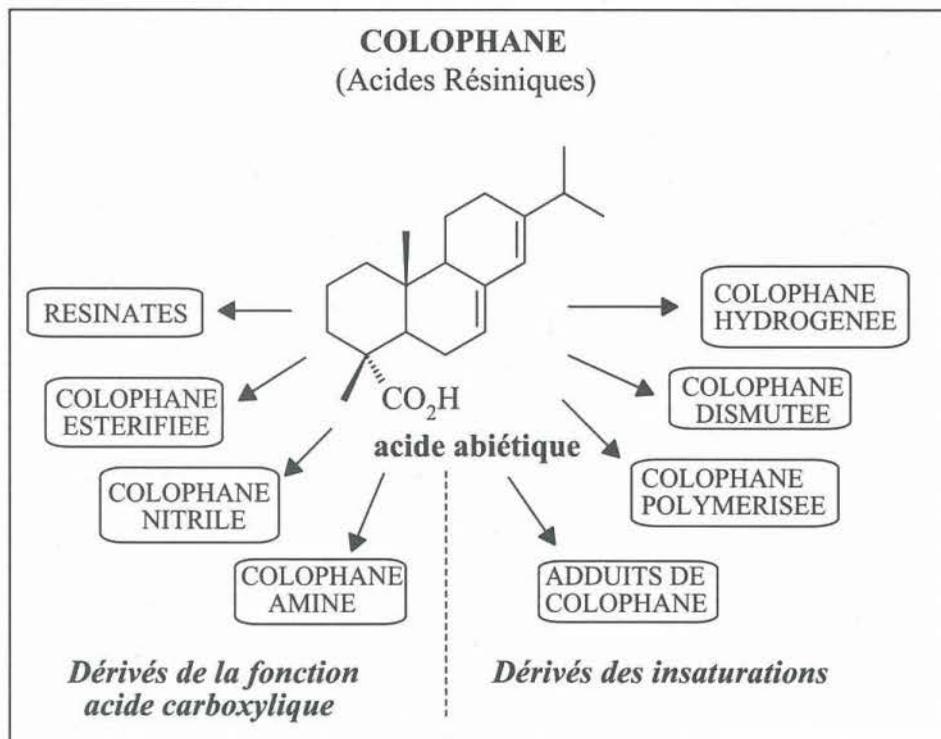


Figure 5