

STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES MONOTERPÈNES

I - ASPECTS GÉNÉRAUX	1
1. Définition	1
2. Biosynthèse	1
3. Isomérisation et nomenclature	2
4. Classification	2
II - MONOTERPÈNES ACYCLIQUES.....	3
1. Myrcène.....	3
2. Ocimène	3
III - MONOTERPÈNES MONOCYCLIQUES.....	4
1. Limonène	4
2. Terpinène et phellandrène.....	5
III - MONOTERPÈNES MONOCYCLIQUE AROMATIQUE	6
IV - MONOTERPÈNES BICYCLIQUES	6
1. Bicycle [3.1.1] : pinènes	6
2. Bicycle [3.1.0] : thujènes ou thuyènes	7
3. Bicycle [4.1.0] : carènes	8
4. bicycle [2.2.1] : camphène.....	8
V - MONOTERPÈNES TRICYCLIQUES	9

I - ASPECTS GÉNÉRAUX

1. Définition

Les monoterpènes présents dans les HE ont presque tous la même formule $C_{10}H_{16}$, le paracymène faisant exception du fait de son cycle aromatique ($C_{10}H_{14}$), et certains dérivés apparentés aux monoterpènes ont 9 carbones (santène).

Du fait de leur nature terpénique, résultant de l'association de deux isoprènes, ils ont toujours deux ramifications.

2. Biosynthèse

Le départ de synthèse est le même que pour celle du cholestérol qui est aussi un dérivé isoprénique.

$3 \text{ acétyl-CoA} \rightarrow \beta\text{-hydroxy-}\beta\text{-méthylglutaryl-CoA}$ ou HMC-CoA (C6).

Réduction par la HMG-CoA réductase en mévalonate (C6).

Activation par l'ATP avec perte d'un carbone en isopentényle diphosphate - IPP (C5).

Isomérisation de l'IPP en diméthylallyle diphosphate - DMAPP (C5).

Le DMAPP capable de se polymériser est le précurseur des hydrocarbures terpéniques en passant par :

- diphosphate de géranyle ou GPP (C5)
- diphosphate de farnésyle ou FPP (C15)
- diphosphate de digéranyle ou GGPP (C20)

Eux-mêmes capables de se polymériser.

IPP (C5) + DMAPP (C5)	GPP (C10)	→ Monoterpènes (C10)
GPP (C10) + IPP (C5)	FPP (C15)	→ Sesquiterpènes (C15)
	2 x FPP (C15)	→ Squalène (C30) → Cholestérol
FPP (C15) + IPP (C5)	GGPP (C20)	→ Diterpènes (C20)
	2 x GGPP	→ Phytoéne (C40) → Caroténoïdes

3. Isomérisation et nomenclature

Tous les monoterpènes $C_{10}H_{16}$ sont, au sens chimique des isomères, avec des différences dans l'organisation de leur chaîne carbonée (cyclique ou non) : nombre et position des insaturations, nature et position des ramifications.

Il y a une grande complexité dans ces structures.

Certaines sont identifiées par une dénomination commune, sur des critères plus ou moins bien définis. Certains composés, malgré une dénomination différente, sont très proches.

Pour une même dénomination il existe plusieurs configurations, avec une nomenclature complexe qui définit les différents isomères, à trois niveaux :

- α , β , δ , γ désignent la position d'une double liaison sur le chaîne principale. Ce sont des molécules différentes et on parle alors d'isomères structuraux, plus précisément d'isomères squelettiques ou **isomères de chaîne** (pour un hydrocarbure qui ne possède pas de fonction chimique, une modification touche forcément la chaîne carbonée !)

- cis (Z) et trans (E) désigne l'orientation de la chaîne de part et d'autre d'une double liaison. Cette isomérisation définit les **diastéréoisomères**.

- R/S ou (+)/(-) ou D/L, selon la nomenclature utilisée, s'appliquent à la chiralité d'une molécule, c'est-à-dire l'orientation dans l'espace de 4 liaisons de natures différentes autour d'un même carbone.

Il y en a deux possibles, l'une étant la face de l'autre dans un miroir.

R et S sont utilisés dans une nomenclature complète associée à un chiffre (la position du carbone concerné dans la chaîne. La globalité de la molécule est identifiée par (+), (-), (+/-) pour le mélange racémique), ou selon une autre nomenclature D ou L. Cette isomérisation définit les **énantiomères**.

Pour compliquer les choses, il existe de multiples nomenclatures qui donnent pour un même composé (avec toutes ses caractéristiques isomériques) des dénominations différentes.

La numérotation de la chaîne carbonée notamment peut changer selon la source de la dénomination. Cela crée évidemment beaucoup de difficultés, rendant ce langage inaccessible aux non-initiés à la biochimie, avec des risques de confusion quand on veut prendre en compte la précision d'une structure.

La nomenclature la plus consensuelle est celle de l'IUPAC (en français UICPA), que nous utiliserons préférentiellement, bien qu'elle ne soit pas la simple à déchiffrer pour un néophyte.

4. Classification

On peut distinguer logiquement, en aromathérapie, cinq sous-familles de monoterpènes :

- Les monoterpènes acycliques
- Les monoterpènes (non aromatiques)
- Les monoterpènes monocycliques aromatiques
- Les monoterpènes bicycliques
- Les monoterpènes tricycliques

II - MONOTERPÈNES ACYCLIQUES

Ils dérivent du diméthyl octane : une chaîne linéaire de 8 carbones avec trois insaturations et deux branchements méthyles (en position 3 et 7).

Ils forment divers isomères stables, certains étant naturellement présents dans les végétaux et concentrés dans les HE, d'autres ne sont obtenus que par synthèse pour des application industrielles, notamment en parfumerie. Ils sont marqués *

1. Myrcène

Il contient deux insaturations sur la chaîne linéaire (octadiène) et la troisième sur un branchement.

La position de la première insaturation distingue 2 formes : α et β

- β -myrcène est la forme naturelle que l'on retrouve dans les huiles essentielles.
- α -myrcène est une forme synthétique utilisée comme intermédiaire de synthèse dans l'industrie des parfums

α-myrcène *	2-méthyl-6-méthylène-1,7-octadiène	
β-myrcène β -géraniolène	7-méthyl-3-méthylidène-1,6 octadiène	

2. Ocimène

Il contient les trois insaturations sur la chaîne linéaire (octatriène).

Les positions des insaturations distinguent 4 isomères de chaîne : α , β et alloocimène.

Pour α et β , on rencontre deux diastéréoisomères : cis et trans.

cis-α- ocimène (Z)- α - ocimène	(Z) 3,7-diméthyl-1,3,7-octatriène	
trans α-ocimène (E)- α - ocimène	(E) 3,7-diméthyl-1,3,7-octatriène	
cis-β-ocimène ou (Z)- β -ocimène	(Z)-3,7-diméthyl-1,3,6-octatriène	
trans-β-ocimène u (E)- β -ocimène	(E)-3,7-diméthyl-1,3,6-octatriène	
alloocimène	2,6-diméthyl-2,4,6-octatriène	

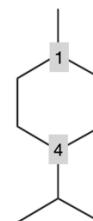
Les isomères de l'**ocimène** sont des composés à forte odeur, donnant un certain parfum aux plantes.

Ils sont utilisés dans la nature comme phéromone par les abeilles, et en parfumerie comme ingrédient.
 L'isomère cis est plutôt herbacé,
 L'isomère trans plus proche du champignon.
 La parfumerie utilise un mélange racémique.
 L'alloocimène a une odeur plus fraîche, et c'est aussi une forme plus toxique.

III - MONOTERPÈNES MONOCYCLIQUES

Ils sont structurés sur la base du para-menthane (**p-menthane-**, c'est-à-dire un cycle à 6 carbones sur lequel sont fixés en positions opposées :

- sur le C1 : un groupement monocarboné méthyl (saturé) ou méthylène (insaturé)
- Sur le C4 un groupement tricarboné isopropyl saturé (propan-2-yl) ou insaturé (prop-1-èn-2-yl)



L'ensemble de la structure contient deux insaturations, sans changer de formule puisque la cyclisation, comme une insaturation, enlève 2 hydrogènes (comparé à la structure linéaire saturée).

Soit les deux insaturations sont positionnées sur le cycle, soit l'une est sur le cycle et l'autre sur l'un des branchements.

On trouve dans les HE 3 dénominations principales de monoterpènes monocycliques avec pour chacun plusieurs variants

- Selon la position des doubles liaisons (α , β , γ ...)
- Selon la configuration spatiale de certaines liaisons : +/- ou R/S

1. Limonène

Synonymes : cinène, terpodène, carvène, (cajeputène peut aussi désigner un autre composé) !

Le limonène est caractérisé par un groupement isopropyl insaturé en position 4 (prop-1-èn-2-yl).

Selon l'orientation spatiale des liaisons sur le carbone 4, on distingue deux isomères, couramment appelés D et L limonènes.

<p>D-limonène (+) - limonène 4R - limonène carvène</p>	<p>L-limonène (-) - limonène 4S - limonène</p>
<p>(4R) 1-méthyl-4-prop-1-èn-2-yl-cyclohexène</p>	<p>(4S) 1-méthyl-4-prop-1-èn-2-yl-cyclohexène</p>

Le D-limonène, aussi appelé carvène, est la forme naturelle présente dans les végétaux. Il se racémise, c'est-à-dire qu'il forme un mélange de D et L (mélange appelé dipentène) par chauffage à 300 °C.

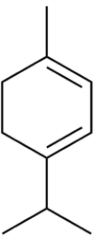
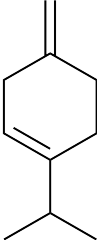
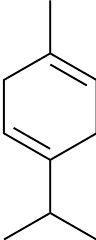
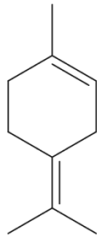
Le L-limonène est retrouvé naturellement dans les HE de pin, de menthe, de verveine citronnée.

Les deux isomères ont une odeur différente : D-limonène a une odeur d'agrumes, alors que L-limonène rappelle le pin (térébenthine).



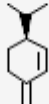
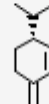
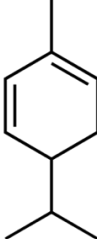
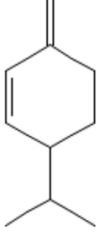
2. Terpinène et phellandrène

Ce sont des monoterpènes monocycliques qui se différencient du limonène par un groupement isopropyl insaturé en position 4 (4-propan-2-yl), sauf le terpinolène, qui a une double liaison positionnée sur le branchement isopropyl en position 4 mais différemment de celle du limonène. Le terpinolène qui suit une autre voie de synthèse différente des autres terpinènes, est rarement appelé δ terpinène.

Il est bien difficile de différencier entre eux, par la structure, les terpinènes et les phellandrènes. Les deux doubles liaisons pouvant se trouver dans les deux cas soit totalement dans le cycle, soit être partagées entre le cycle et l'un des deux branchements.

α -terpinène	β -terpinène *	γ -terpinène	terpinolène δ terpinène / isoterpinène
1-méthyl-4-propan-2-yl cyclohexa-1,3-diene	1-méthylidène-4-propan-2-yl cyclohexène	1-méthyl-4-propan-2-yl cyclohexa-1,4-diene	1-méthyl-4-propan-2-ylidène - cyclohexène
			

α et γ -terpinène sont des formes naturelles présentes dans les végétaux, alors que β -terpinène est obtenu seulement par synthèse. Le terpinolène est également une forme naturelle

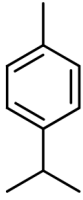
α -phellandrène		β -phellandrène	
4S : (+)- α -phellandrene	4R : (-)- α -phellandrene	4S : (+)- β -phellandrene	4R : (-)- β -phellandrene
			
1-méthyl-4-propan-2-yl 1,5-cyclohexadiene		1-méthylène-4-Isopropyl-5-cyclohexène	
			

α et β phellandrènes existent à l'état naturel, dans des huiles essentielles différentes.

III - MONOTERPÈNES MONOCYCLIQUE AROMATIQUE

La seule différence avec les dérivés monocycliques précédents est que le cycle hexane est triplement insaturé, donc aromatique.

Un seul dérivé : le paracymène, précurseur des phénols terpéniques (thymol et carvacrol,) et présent notamment dans les HE contenant ces phénols.

<p>paracymène 4-isopropyltoluène</p>	<p>1-methyl-4-propan-2-yl benzene</p>	
---	---------------------------------------	---

IV - MONOTERPÈNES BICYCLIQUES

La structure se complexifie avec la formation de deux cycles accolés qui partagent 2 ou 3 carbones. La nomenclature est particulièrement complexe avec 3 chiffres et la taille globale du cycle :





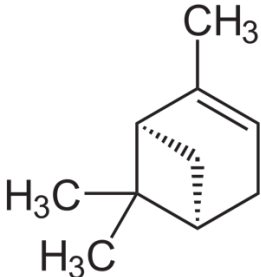
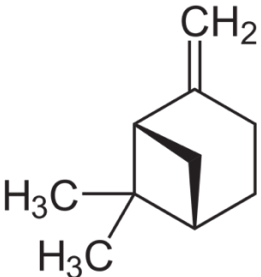
1. Nombre de carbones sur la première branche (la plus grande) sans compter ceux de la crête.
2. Nombre de carbones sur l'autre branche (la plus petite) sans compter ceux de la crête.
3. Le nombre de carbone sur la branche qui relie les deux cycles, sans compter ceux qui sont communs à l'autre cycle.
4. Le total des carbones du cycle (hexa, penta) et la présence (ène) ou non (ane) de doubles liaisons

On retrouve en aromathérapie 4 sous familles de monoterpènes bicycliques.

1. Bicycle [3.1.1] : pinènes

Ils dérivent du bicyclic pinane, incluant une insaturation.

Cycle C6 accolé à un cycle C4, avec 3 carbones communs : cycle total 6 + 4 - 3 = 7 (heptane/ène)

α-pinène		β-pinène	
1R,5R : (+) - α-pinène	1S,5S : (-) - α-pinène	1R,5R : (+) - β-pinène	1S,5S : (-) - β-pinène
			
<i>2,6,6-trimethyl bicyclo[3.1.1]hept-2-ene</i>		<i>6,6-dimethyl-4-methyldene bicyclo[3.1.1]heptane</i>	
			

L'α-pinène est le terpène le plus courant dans la nature. Le β-pinène lui est souvent associé, en quantité généralement moindre, notamment dans les conifères.

Les pinènes sont retrouvés avec un mélange des 2 énantiomères (+) et (-)

Térébenthène désigne le (-)-β-pinène (selon la base Pubchem¹), alors que selon certaines monographies, il désigne l'α-pinène (sans source référencée).



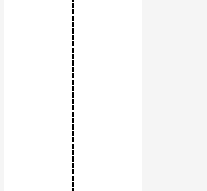
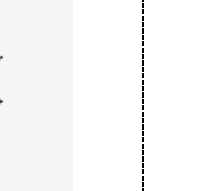
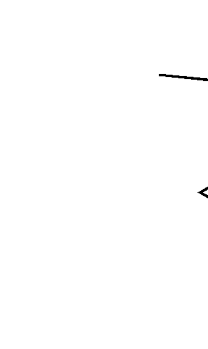
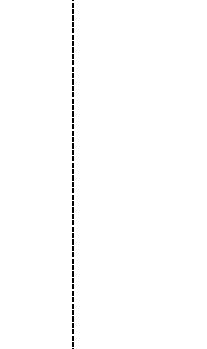

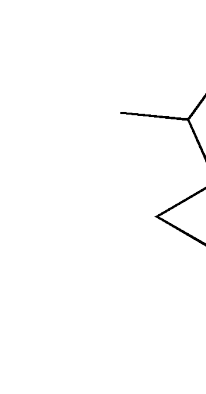

¹ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

2. Bicycle [3.1.0] : thujènes ou thuyènes

Ils dérivent du bicyclic thujane, incluant une insaturation.

Cycle C5 accolé à un cycle C3 avec 2 carbones communs : cycle total $5 + 3 - 2 = 6$ (hexane).

4(10)-thujène, appelé couramment sabinène, donne par hydroxylation du 4-thujanol (monoterpénol). La numérotation des carbones commence sur celui qui porte le groupement isopropyl. Plusieurs carbones (1,4 et 5) peuvent avoir deux configurations, ce qui donne plusieurs variants isomériques.

α -thujène 3-thujène		β -thujène 2-thujène	
1S,5R : (+)- alpha-thujene	1R,5S : (-)- alpha-thujene	1R, 4S, 5R : - (+) - β -thujène	4S : (+/-)- β -thujène
			
1-propan-2-yl 4-methyl bicyclo[3.1.0] hex-3-ene		1-propan-2-yl 4-methyl bicyclo[3.1.0] hex-2-ene	
			
sabinène 4(10) thujène thuj (4,10) ène	1R,5R : (-)-sabinène		
	1S,5S : (+)-sabinène		
	<i>4-méthylidène-1-propan-2-yl bicyclo[3.1.0] hexane</i>		

– α -thujène est présent en faible proportion dans diverses huiles essentielles, auxquelles il donne une saveur piquante.

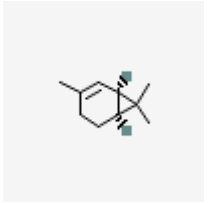
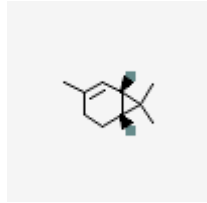
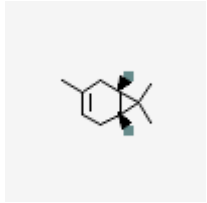
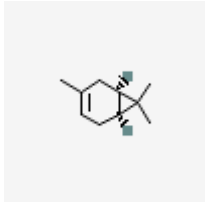
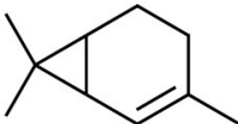

– β -thujène est plus rare, retrouvé dans quelques espèces

– Le sabinène est plus fréquent, et se retrouve parfois en quantité importante, dans certains cas dominant parmi les monoterpènes (Muscadier, Lédon du Groenland, Petit grain clémentine).

3. Bicycle [4.1.0] : carènes

Ils dérivent du bicyclicane, incluant une insaturation.

Cycle C6 accolé à un cycle C3 avec 2 carbones communs : $6 + 3 - 2 = 7$ (heptane/ène)

2-carène (Δ^2 carène)		3-carène (Δ^3 -carene)	
R,6R : (-)- 2-carène	1R,6S : (+)- 2-carène	1S,6R : (+)- 3 carene	1R,6S : (-)-3-carene L- δ 3-carene
			
<i>3,7,7-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-2-ene</i>		<i>3,7,7-trimethylbicyclo[4.1.0]hept-3-ene</i>	
			

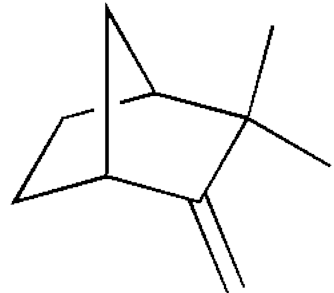


Le 2-carène est une substance naturelle très rare dans les HE.

Le 3-carène est un monoterpène présent dans diverses HE.

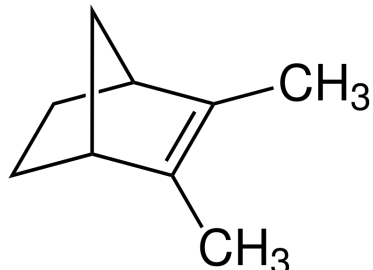
4. bicycle [2.2.1] : camphène

Il dérive du bicyclicane, en incluant une insaturation

Cycle C5 accolé à un cycle C5 avec 3 carbones communs : $5 + 5 - 3 = 7$ (heptane)

camphène (comphène)	1R,4S: (+) - camphene	1S,4R : (-) - camphene	
			
<i>2,2-dimethyl-3-methylenebicyclo[2.2.1]heptane</i>			

Le camphène est présent en faible quantité dans de nombreuses huiles essentielles.

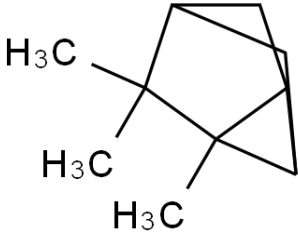
santène	<i>2,3-dimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene</i>	
----------------	---	--

Le santène qui ne possède que 9 carbones est retrouvé en faible quantité (0-3 %) dans les HE de conifères, notamment les sapins.

V - MONTERPÈNES TRICYCLIQUES

Il existe aussi des composés monoterpéniques tricycliques, très rares.

- Le **tricyclène** est retrouvé en faible quantité dans l'épinette noire.

tricyclène	<i>1,7,7-Trimethyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptane</i>	
-------------------	--	--