

Département de pharmacie

Laboratoire de pharmacognosie

LES HUILES ESSENTIELLES

Plan :

I-Définition

II-Etat naturel et répartition

III - Propriétés physiques

VI-Composition chimique

V-Biogenèse

VI-Procédés d'obtention

VII-Contrôle, caractérisation et dosage des huiles essentielles

VIII- Emplois

I-Définition :

Ce sont des produits obtenus soit à partir de matières premières naturelles par distillation à l'eau ou à la vapeur d'eau, soit à partir des fruits de citrus par des procédés mécaniques et qui sont séparés de la phase aqueuse par des procédés physiques. On distingue:

Concrète: obtenu à partir d'une matière première fraîche d'origine végétale, par extraction au moyen d'un solvant non aqueux.

Résinoïde: obtenu à partir d'une matière première sèche d'origine végétale, par extraction à l'aide d'un solvant non aqueux.

Pommade florale : corps gras parfumé obtenu à partir de fleurs soit par « enfleurage à froid », soit par « enfleurage à chaud ».

Absolue : produit ayant une odeur caractéristique, obtenu à partir d'une concrète, d'une pommade florale ou d'un résinoïde par extraction à l'éthanol à température ambiante.

II-Etat naturel et répartition:

Répartition: Les huiles essentielles existent que chez les végétaux supérieurs : **Myrtaceae, Lauraceae, Rutaceae, Lamiaceae, Asteraceae, Apiaceae, Cupressaceae, Poaceae, Zingiberaceae, Piperaceae, etc.**

Les huiles essentielles peuvent être stockées dans tous les organes végétaux :

Ä Fleurs bien sûr (bergamotier, tubéreuse),

Ä Feuilles (citronnelle, eucalyptus, laurier noble)

Ä Ecorces (cannelier),

Ä Bois (bois de rose, santal),

Ä Racines (vétiver),

Ä Rhizomes (curcuma, gingembre),

Ä Fruits (toute-épice, anis, badiane),

Ä Graines (muscade).

Localisation : On distingue de point de vue localisation :

Les essences préformés : La synthèse et l'accumulation des huiles essentielles sont généralement associées à la présence de structures histologiques spécialisées souvent localisées :

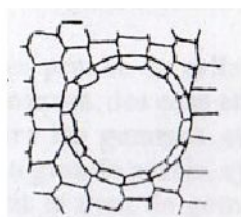
Ä Poils sécréteurs (Lamiaceae)



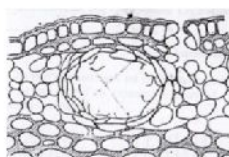
Ä Cellules à huiles essentielles des Lauraceae ou des Zingiberaceae,

Ä Poches sécrétrices :

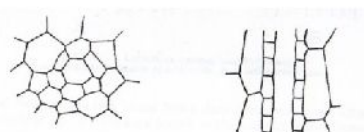
F Schizogènes des Myrtaceae



F Schizolysigènes des Rutaceae.

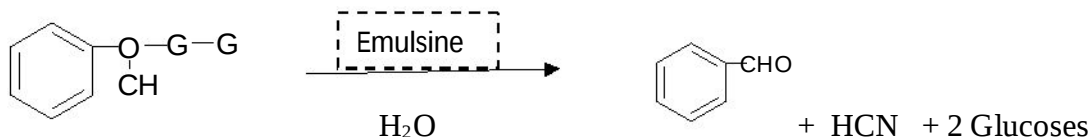


Ä Canaux sécréteurs des Apiaceae ou des Astéraceae.



Ä Cellules sécrétrices internes (boldo, fougère male)

Les essences non préformés : sont des produits odorants qui se forment après hydrolyse enzymatique. Exemple : essence d'amande amère.

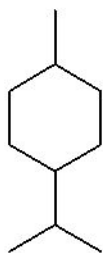


III - Propriétés physiques:

- v Liquides à température ambiante, les huiles essentielles sont volatiles, ce qui les différencie des huiles fixes.
- v Elles ne sont que très rarement colorées ; les huiles à azulène sont bleu (matricaire)
- v Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau (les huiles essentielles de saffron, de girofle ou de cannelle sont plus denses que l'eau).
- v Elles ont un indice de réfraction élevé et la plupart dévie la lumière polarisée.
- v Solubles dans les solvants organiques usuels, elles sont liposolubles.
- v Entraînables à la vapeur d'eau, elles sont très peu solubles dans l'eau.

VI-Composition chimique:**A - Terpénoïdes :**

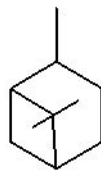
Monoterpènes. Les carbures sont presque toujours présents C₁₀.

Squelette de base :

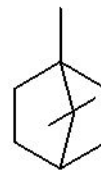
Menthane



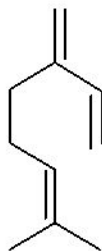
Thuyane



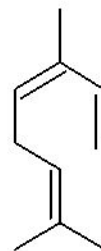
Pinane



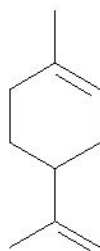
Bornane

À Les carbures**-Acyclique :**

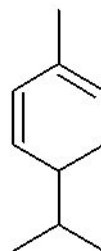
Myrcène



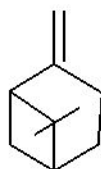
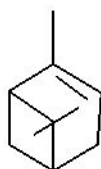
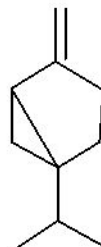
ocimènes

-Monocycliques : (limonène, phellandrène)

limonène



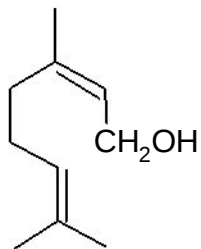
phellandrène

-Bicycliques : (pinènes, Δ^3 -carène, camphène, sabinène).a et β pinène

sabinène

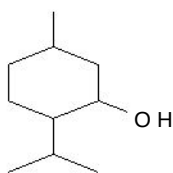
Ä Alcools :

-Acycliques : (géraniol, linalol, citronellol),



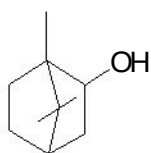
Géraniol

-Monocycliques : (menthol)



Menthol

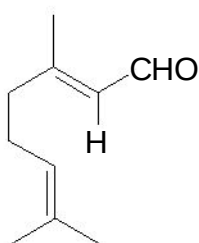
-Bicycliques : (bornéol, fenchol);



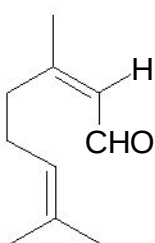
Bornéol

Ä Aldéhydes :

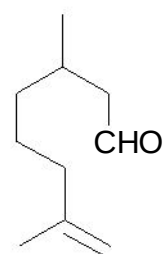
-Acycliques : (géranial, néral, citronellal) ;



Géranial



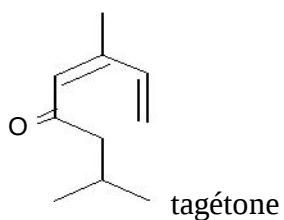
Néral



Citronellal

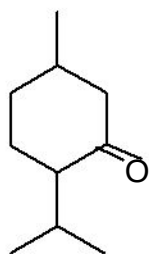
Ä Cétones :

-Acycliques : (tagétone),

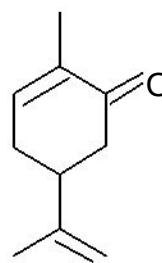


tagétone

-Monocycliques : (menthone, carvone)

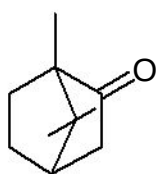


Menthone

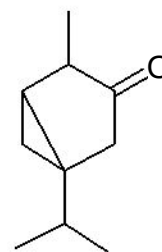


carvone

-Bicycliques : (camphre, fenchone, thuyones) ;

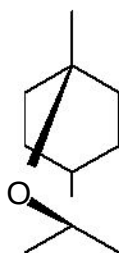


Camphre

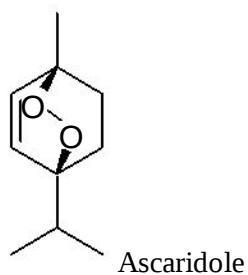


thuyone

Ä Ethers : 1,8-cinéole (eucalyptol),



Ä Peroxydes: ascaridole;



Ascaridole

Ä Esters :

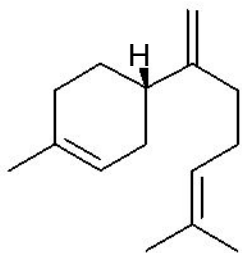
-acycliques (acétate ou propionate de linalyle, acétate de citronellyle),

-monocycliques (acétate de menthyle, acétate d'a-terpinyle),

-bicycliques (acétate d'isobornyle) ;

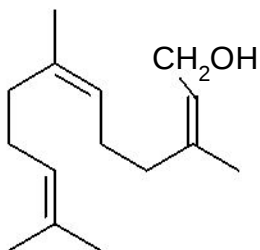
Sesquiterpènes.

Ä Carbures mono-ou polycycliques ((B-bisabolène, P-caryophyllène, longifolène),



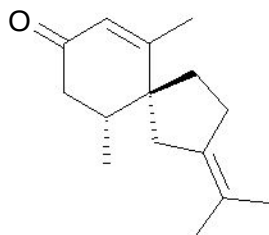
B-bisabolène

Ä Alcools (farnésol, carotol, p-santalol, patchoulol),



Farnésol

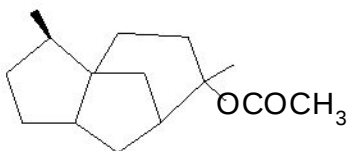
Ä Cétones (B-vétivone),



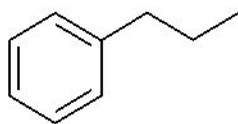
B-vétivone

Ä Aldéhydes (sinensals),

Ä Esters (acétate de cédryle).



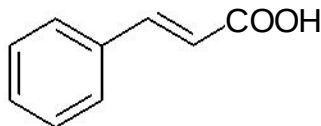
Acétate de cédryle

B – Composés aromatiques :

Phénylpropane

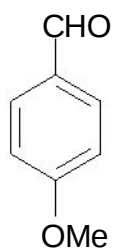
Ce sont très souvent des allyl- et propénylphénols, parfois

Ä Des acides (acide cinnamique de baumes de Pérou, de Tolu et de Benjoin)

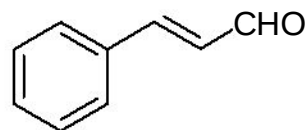


Acide cinnamique

Ä Aldéhydes, caractéristiques de certaines huiles essentielles (anisaldéhyde, cinnamaldéhyde et la vanilline)

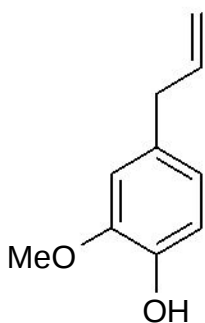


Anisaldéhyde

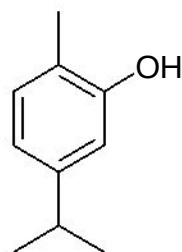


Cinnamaldéhyde(cannelle)

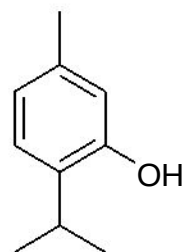
Ä Les phénols : eugénol, thymol et carvacrol



Eugénol,

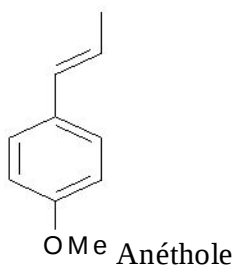


Thymol



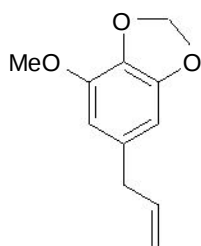
Carvacrol

Ä Les éthers oxydes : anéthol (badiane, anis vert et fenouil)



OMe Anéthole

À Les peroxydes : apiole



Apiole

C - Composés d'origines diverses :

Il s'agit là de produits résultant de la transformation de molécules non volatiles. Ces composés contribuent souvent aux arômes de fruits.

V-Biogenèse:

Les terpènes:

3 acétyl-CoA



β hydroxy β -méthyl glutaryl-CoA



Acide mévalonique



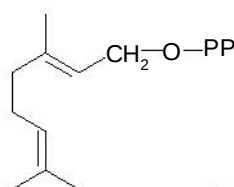
Pyrophosphate d'isopentényle



Pyrophosphate de diméthylallyle



Pyrophosphate de géranyle



Monoterpènes (C10)

Pyrophosphate d'isopentényle (C5)



Pyrophosphate de farnésyle (C15)



Sesquiterpènes (C15)



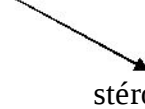
squalène



diterpènes (C20)

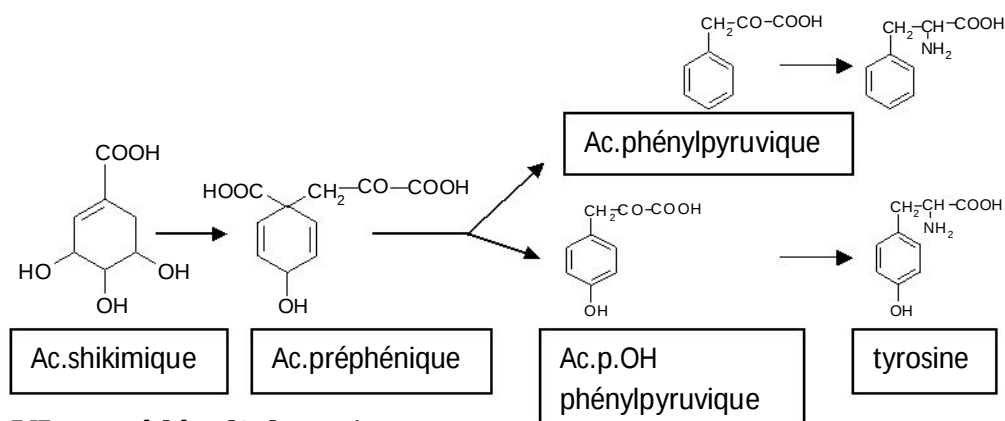


Triterpènes cycliques (C30)



stéroïdes

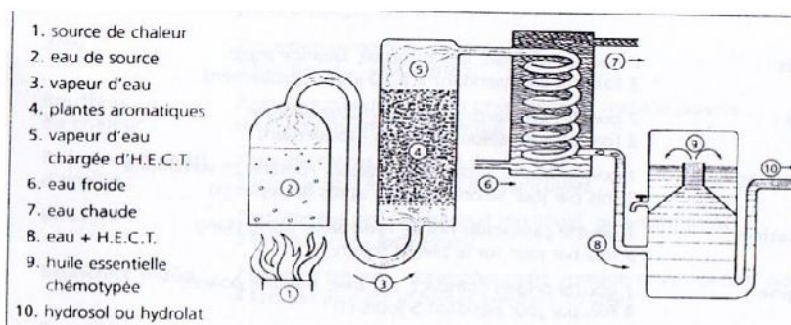
Composés aromatiques dérivés du phénylpropane:



VI-Procédés d'obtention :

a)Entraînement à la vapeur d'eau :

La plante ou partie de la plante souvent contusée et placée dans un alambic est traversée par un courant de vapeur d'eau ;



Une variante de cette méthode est l'hydrodistillation (drogue mise directement dans l'eau, est portée à l'ébullition).

b) Expression à froid :

L'essence est extraite du péricarpe frais d'agrumes par différents modes d'expression : dans l'industrie, on procède aujourd'hui par scarifications mécaniques et entraînement de l'huile essentielle par un courant d'eau.

c) Autres procédés :

Enfleurage.

Les organes fragiles (fleurs d'Oranger, pétales de Rose) sont mis en contact à la température ambiante avec un corps gras (saindoux) qui se sature en essence au bout de quelques jours.

La pommade obtenue est épuisée par l'alcool absolu.

L'alcool est ensuite évaporé sous vide.

Extraction par les solvants organiques volatils.

Dans la plupart des cas les essences obtenues sont rectifiées par distillation

fractionnée ou sous pression réduite.

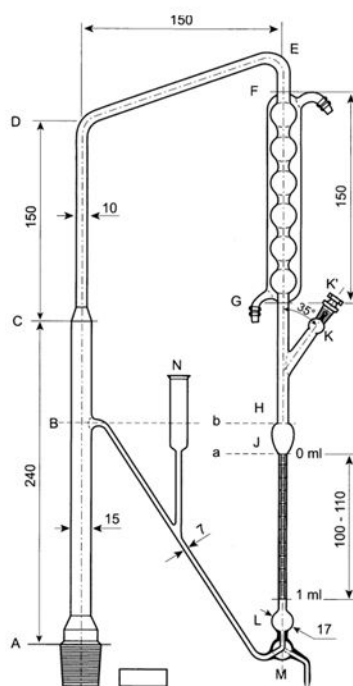
VII-Contrôle, caractérisation et dosage des huiles essentielles :

a) Mise en évidence de l'huile essentielle dans les coupes d'organes végétaux :

Elle s'effectue à l'aide des colorants lipophiles comme le Soudan III qui colore en rouge les gouttelettes d'essence.

b) Dosage de l'huile essentielle par entraînement à la vapeur d'eau :

Il consiste à séparer par hydrodistillation l'essence contenue dans une quantité déterminée du matériel végétal. L'extraction se fait dans un appareil normalisé et dans des conditions bien définies. La méthode diffère légèrement suivant que la densité de l'essence est nettement inférieure à celle de l'eau, ou bien voisine ou supérieure à celle de l'eau.



Essai des huiles essentielles après leur isolement.

Les déterminations analytiques les plus courantes se divisent en:

Caractéristiques physiques :

Ä Coloration.

Ä Densité (poids spécifique).

Ä Déviation polarimétrique.

Ä Indice de réfraction.

Ä Solubilité dans l'alcool éthylique dilué.

Ä Viscosité.

Ä Point de fusion et point de congélation

Caractéristiques chromatographiques et spectrophotométriques :

- Ä Chromatographie en phase vapeur (C.P.V.),
- Ä Chromatographie en couche mince (C.C.M.),
- Ä Chromatographie liquide haute performance (H.P.L.C),
- Ä (CG/SM) et (CL/SM),
- Ä Spectrophotométrie UV (dans le cas des huiles essentielles d'agrumes).

Caractéristiques isotopiques :

- Ä Couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse isotopique ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$).

Ce sont des méthodes d'expertise.

Caractéristiques chimiques :

Les déterminations chimiques les plus courantes sont :

- Ä L'indice d'acide (I.A.),
- Ä L'indice d'ester (I.E.),
- Ä L'indice de carbonyle (I. CO),
- Ä Le dosage des aldéhydes et des cétones solubles dans le sulfite de soude ou le bisulfite de soude,
- Ä Le dosage des phénols,
- Ä Quelques dosages particuliers : anthranilate de méthyle, méthylanthranilate de méthyle, iso-thiocyanate d'allyle, cinéole - 1,8 etc.

L'examen olfactif

VIII- Emplois :

- Drogues à huiles essentielles
- Huiles essentielles
- Substances isolées des huiles essentielles

1 – Pharmacie :

1.a - Emplois pour leur activité thérapeutique :

ÄAntiseptique

-Huiles essentielles à eucalyptol

€ Eucalyptus : *Eucalyptus globulus* Labill, Myrtaceae .

€ Niaouli : *Melaleuca viridiflora* Gaertn, Myrtaceae

-Huiles essentielles à dérivés phénoliques

€ Thym : *Thymus vulgaris* L, Lamiaceae.

€ Giroflier : *Syzygium aromaticum* L.(*Eugenia caryophyllus* C. Spreng),

Myrtaceae

ÄEupeptique

-Les menthes

* Menthe poivrée : *Mentha piperita* L, Lamiaceae *huile essentielle*, feuille .

Autres menthes Drogues à anéthole

Anis vert : *Pimpinella anisum* L, Apiaceae - fruit, huile essentielle.

Fenouil doux : *Foeniculum dulce* DC, Apiaceae - fruit.

Badiane de Chine : *Illicium verum* Hook, Illiciaceae – fruit.

ÄAntispasmodique

Camomille romaine : *Chamaemelum nobile* L = *Anthemis nobilis* L, Asteraceae fleur

Matricaire : *Chamomilla recutita* L= *Matricaria chamomilla*, Asteraceae fleur, extrait fluide.

N.B. – Aromathérapie

- **Variabilité des huiles essentielles** (chimiotypes)

- **Toxicité des huiles essentielles**

(cétones monoterpéniques : thuyone, pinocamphone, camphre)

b - Emplois comme excipients :

Aromatisation et parfumage

-> Formes orales : anis, badiane, menthes, orange, citron...

-> Préparations dermo-pharmaceutiques : lavande, citron, citronnelle...

2 – Alimentation

- Emplois "en nature" : épices et aromates : poivres, cannelles, clou de girofle, gingembre, noix muscade, coriandre...

Produits d'extraction : industrie alimentaire ("oléorésines")

3 – Parfumerie :

€ Huiles essentielles de Citrus (citronnier, orangers, bergamotier), lavande, romarin, thym, vétiver, ylang-ylang, jasmin, géranium rosat, bois de santal, patchouly...

€ Produits de parfumage industriels (produits cosmétiques, produits ménagers, Insectifuges, désodorisants...)

4 - Chimie d'hémisynthèse :

Pharmacie, parfumerie, industrie chimique

€ Pin maritime -> pinène -> camphre, α -terpinéol...

€ Lemon-grass -> citral -> vitamine A

€ Giroflier -> eugénol -> vanilline.