

À propos de limonènes

Comme le montrent les écrits de Théophraste et de Pliny l'Ancien, les Anciens ne connaissaient qu'un agrume, le cédratier, en latin *citrus*, dont le fruit, le cédrat, se nommait en grec *Médikon mêlon*, c'est-à-dire « pomme de Médie », et en latin *citrum*. C'est tardivement, au Moyen Âge et jusqu'au XVII^e siècle qu'ont été découverts, importés d'Asie et acclimatés tout autour de la Méditerranée, les divers agrumes connus aujourd'hui, dont les citrons et les oranges. On voit dans le tableau ci-dessous que les noms du cédrat sont d'origine latine ; ceux du citron viennent tantôt du latin, tantôt, par l'arabe, de son nom en persan, *limun*, d'où aussi les noms de certains petits citrons, *lime* (ou *citron vert*) et *limette* (ou *citron doux*), ou encore celui de la *limonade*, qui n'est pas une *citronnade*.

latin	italien	espagnol	anglais	français	allemand
<i>citrum</i>	<i>cedro</i>	<i>cidro</i>	<i>citron</i>	<i>cédrat</i>	<i>Zitronat</i>
	<i>limone</i>	<i>limón</i>	<i>lemon</i>	<i>citron</i>	<i>Zitrone</i>

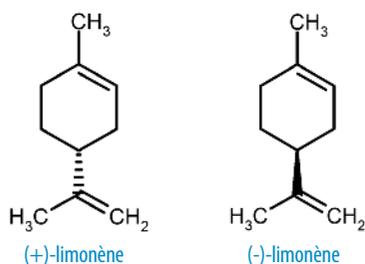
Linné a établi pour les agrumes le genre *Citrus*, avec deux espèces seulement en 1753. On en connaît aujourd'hui plus de trente, y compris des hybrides.

De citrène à limonène

Un limonène est un *terpène*, nom formé en 1863 de l'allemand *Terpentin*, « térébenthine », et plus précisément un monoterpène (hydrocarbure en C₁₀). Le camphre est aussi un monoterpène mais au sens large (hydrocarbure oxygéné en C₁₀). Ces termes n'étaient pas encore définis en 1833, alors que Jean-Baptiste Dumas présentait à l'Académie sa communication « *Sur les Camphres artificiels des essences de Térébenthine et de Citron* », où *camphre* désignait en fait un mélange monoterpénique analogue à celui tiré du camphrier. Dumas écrivait alors : « *Le corps que j'ai extrait du camphre de citron prendra le nom de citrène* », qui s'écrivira ensuite *citrène*. Ce nom était dérivé du latin *citrus*, tout comme celui de l'acide *citrique* l'avait été dans la *Méthode de Nomenclature chimique* de 1787. Cependant, à la suite de Liebig qui a employé l'allemand *Limonen* en 1885, *citrène* a finalement été supplanté par *limonène* en 1887, *limonene* en anglais.

Les isomères de limonène

Il existe deux stéréoisomères de limonène, qui sont des énantiomères, c'est-à-dire des molécules symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan, du grec *enantios*, « contraire, opposé », de *en* + *antios*, « opposé à », de *anti*, « en face de ». Ces molécules ont un pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée, vers la droite pour le (+)-limonène (dextrogyre), vers la gauche pour le (-)-limonène (lévogyre). Le mélange des deux énantiomères à 50/50, optiquement inactif, est dit *racémique*, du latin *racemus*, « grappe de raisin ». En 1828 en effet, Gay-Lussac avait nommé *racémique* (*racénique* d'abord) l'acide tiré du tartre qui se dépose dans un tonneau de vin. Sur un sel de cet acide, Pasteur a montré en 1848 qu'une substance pouvait avoir une activité optique, dans un sens ou dans l'autre. L'acide a été renommé *tartrique* et le terme *racémique* a été conservé pour désigner un mélange inactif.

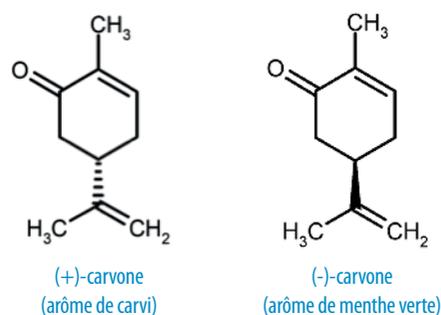


Dans le tome 7 paru en 1908 du 2^e supplément du dictionnaire Wurtz, on peut lire : « *Le limonène droit se rencontre dans les essences de citron, d'orange, de carvi, de bergamote, d'érigeron, de kuro-moji, de massoy, de néroli, de céleri, etc. Le limonène gauche existe dans les essences de menthe russe [variété de menthe verte] et d'aiguilles de conifères* ».

En effet, le (+)-limonène est le plus répandu, notamment dans tous les agrumes. Au contraire, le (-)-limonène est peu fréquent, et très rare dans les agrumes. On trouve aussi le racémique, appelé *dipentène*, qui s'utilise comme solvant.

Des limonènes aux carvones

Une carvone est le monoterpène cétonique correspondant à un limonène. Cette substance a été trouvée dans le carvi, ou *cumin des prés*, une plante connue depuis l'Antiquité pour ses graines bénéfiques. Il existe deux énantiomères de carvone, correspondant à ceux de limonène. La (+)-carvone est présente dans la graine de carvi et donne son arôme, et de même la (-)-carvone est présente dans la menthe verte et donne son arôme. C'est l'un des meilleurs exemples connus de l'influence de la chiralité sur l'arôme donné par une molécule.



Carvi, ou cumin des prés (*Carum carvi*)
(Köhler's Medizinal-Pflanzen, commons.wikimedia.org)

Épilogue

À la suite d'une publication dans *Science* de 1971, l'idée s'est répandue que les énantiomères (+) et (-) de limonène donnaient respectivement les arômes orange et citron. On peut retrouver de nombreuses évocations de cela dans la littérature. Cependant, une étude récente, publiée dans le *Journal of Chemical Education* (octobre 2021, 98, 3600) a remis en cause cette idée. La compréhension des arômes orange et citron fait donc intervenir d'autres constituants de ces fruits qu'un limonène, et cela reste un sujet de recherche pour l'avenir.

Pierre AVENAS,
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
pier.avenas@orange.fr