

Etude d'une molécule aromatique présente dans le cacao



Introduction

Molécule ciblée : la **Tétraméthylpyrazine** **TMP**

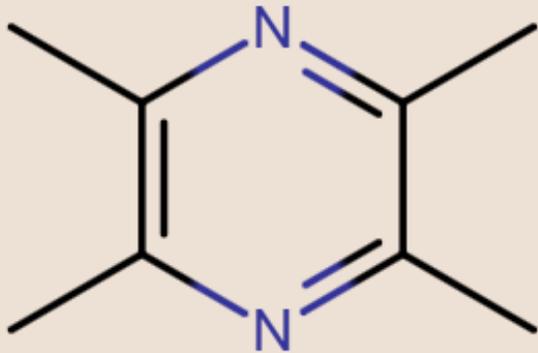


Figure 1- Formule topologique de la TMP

note noisette, grillé, caramel



- solubilité dans l'eau < 50 mg/L
- très soluble dans l'acétate d'éthyle
- aspect à 20°C : solide blanc

=> Comprendre le processus naturel conduisant à l'arôme du chocolat afin d'établir une synthèse de la tétraméthylpyrazine.

PLAN

1 Paramétrage du protocole

- Complexité du système naturel étudié

- Ajustement du protocole à partir de TMP commerciale

2 Extraction

- Quantification de la TMP dans la fève

- Etude de l'influence de certains paramètres

3 La synthèse de la TMP

- Synthèse de la TMP

- Identification et purification de l'espèce synthétisée

PLAN

1 Paramétrage du protocole

- Complexité du système naturel étudié
- Ajustement du protocole à partir de TMP commerciale

2 Extraction

- Quantification de la TMP dans la fève
- Etude de l'influence de certains paramètres

3 La synthèse de la TMP

- Synthèse de la TMP
- Identification et purification de l'espèce synthétisée

I . Paramétrage du protocole

Complexité du système naturel étudié

2 étapes cruciales :

- Fermentation
- Torréfaction

Réaction de Maillard

Sucre + Acide aminés

—————> Pyrazines

Systeme complexe

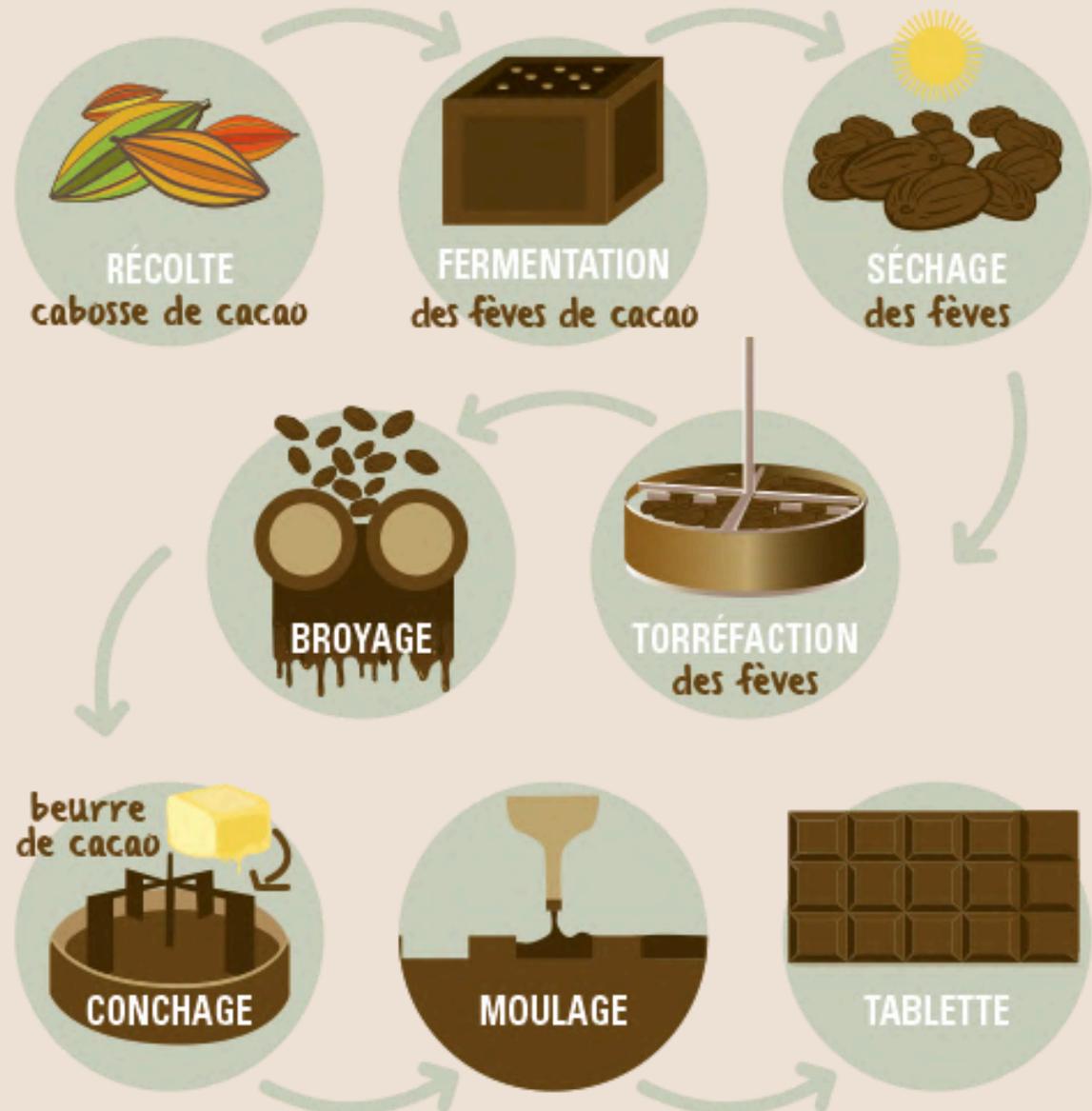
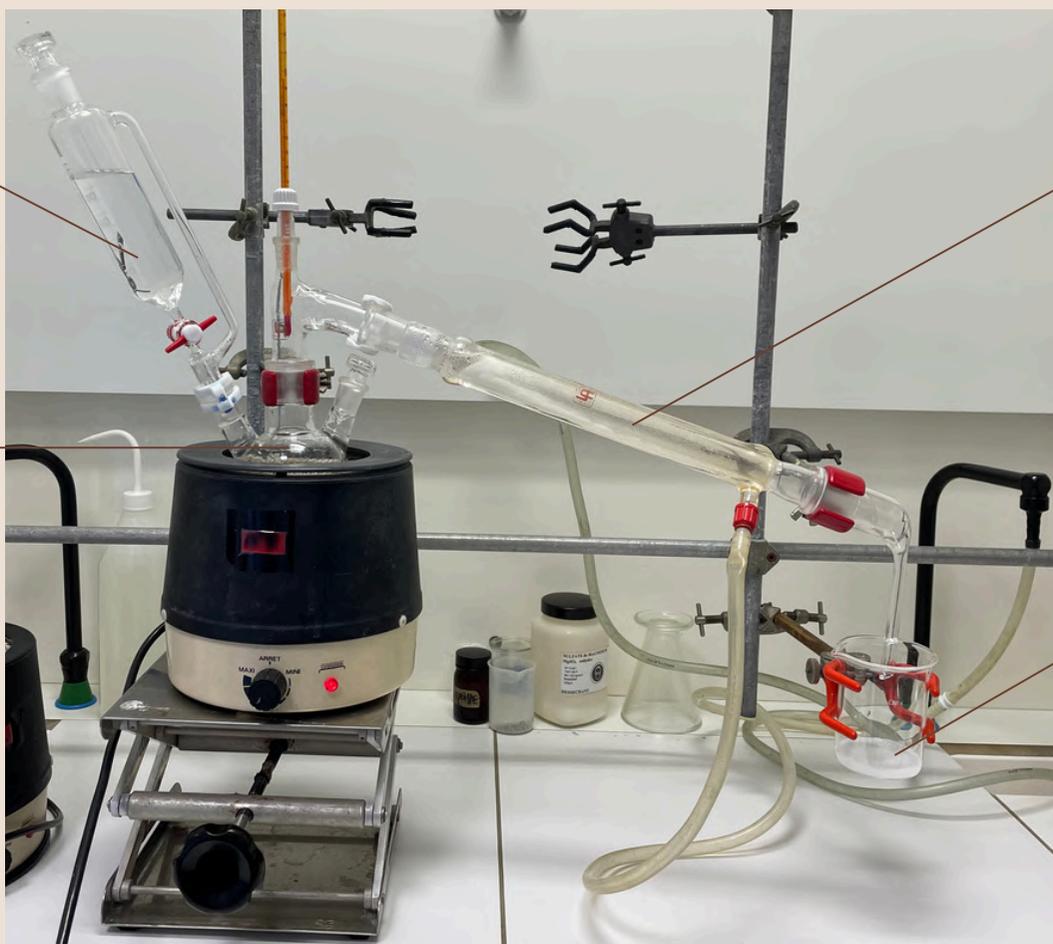


Figure 2 - Fabrication du chocolat
site web éthiquable

I . Paramétrage du protocole

Essais à partir de TMP commerciale

Test de la distillation de la TMP commerciale seule



Ampoule de coulée

Réfrigérant droit

Tricol contenant
la charge :

- **1g de TMP**
- 20mL d'eau distillée

Distillat

Figure 3 - Montage de l'hydrodistillation réalisé

I . Paramétrage du protocole

Essais à partir de TMP commerciale

Résultat

Masse TMP distillat : 0.44 g

=> 44% de TMP dans le distillat



Figure 4 - Solidification de la TMP

Avec un autre solvant

Eau \longrightarrow Acétate d'éthyle

- 0,51 g de TMP
- Masse de TMP restante : 0,42 g

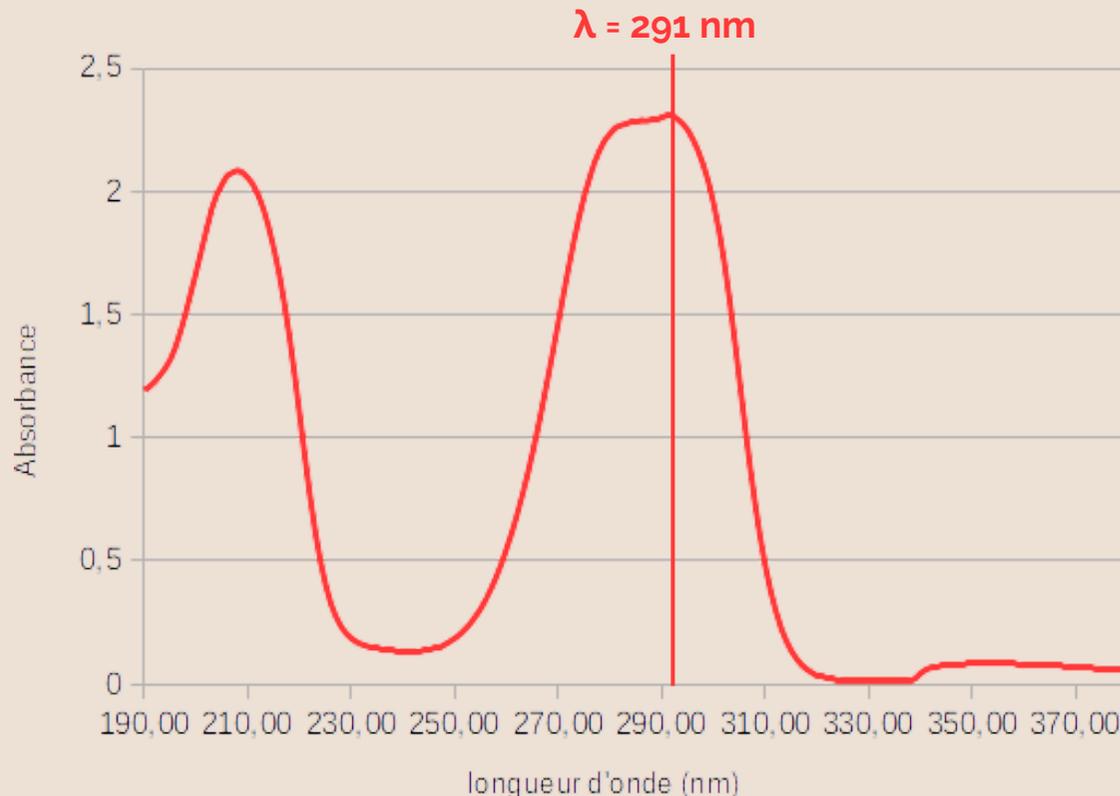
=> 18 % de TMP dans le distillat

Choix du solvant : Eau

I . Paramétrage du protocole

Essais à partir de TMP commerciale

Prévoir une méthode d'analyse



- Loi de Beer-Lambert
 $A = \epsilon l [TMP]$
- Courbe d'étalonnage par dilution
- Solution sursaturée de TMP à 50 mg/L

Figure 5 - Courbe d'absorbance de la TMP dans le domaine UV

I. Paramétrage du protocole

Essais à partir de TMP commerciale

Prévoir une méthode d'analyse

Loi de Beer- Lambert :

$$A = \epsilon l [TMP]$$



Burette TMP
à $c = 50 \text{ mg/L}$

Eau distillée
 $V = 20 \text{ mL}$

- Mesure de A à $\lambda = 291 \text{ nm}$ **avec remise**
- Calcul de $[TMP]$ avec correction de la dilution :

$$\frac{c \times V}{M \times (V+20)}$$

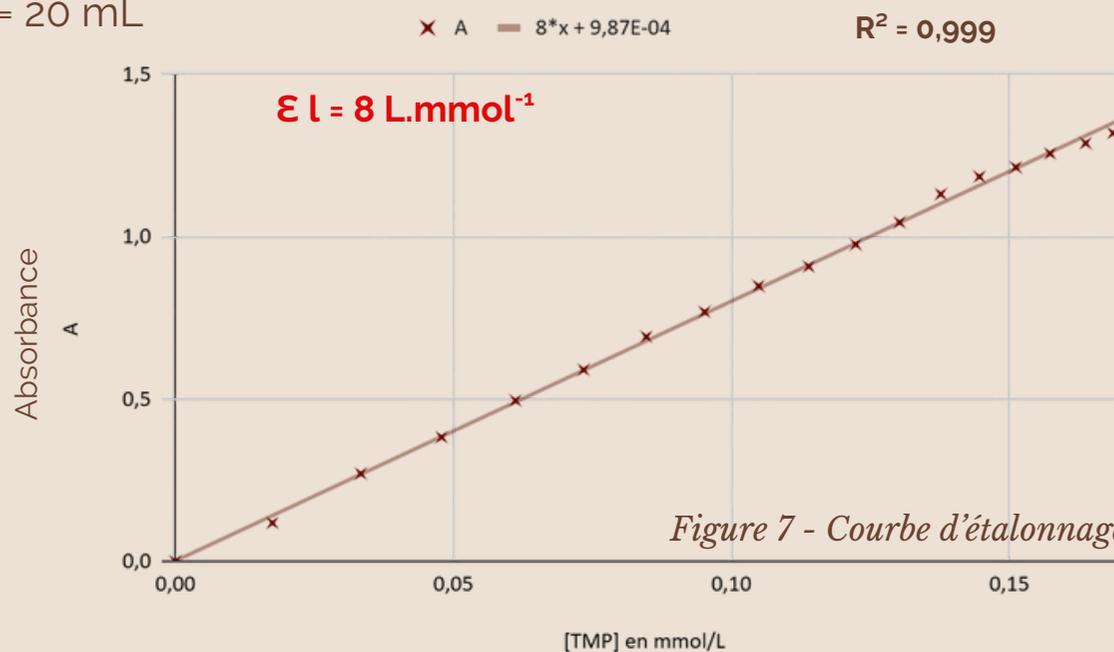


Figure 7 - Courbe d'étalonnage

Figure 6 - Montage réalisé

PLAN

1 Paramétrage du protocole

- Complexité du système naturel étudié
- Ajustement du protocole à partir de TMP commerciale

2 Extraction

- Quantification de la TMP dans la fève
- Etude de l'influence de certains paramètres

3 La synthèse de la TMP

- Synthèse de la TMP
- Identification et purification de l'espèce synthétisée

PLAN

1

Paramétrage du protocole

- Complexité du système naturel étudié

- Ajustement du protocole à partir de TMP commerciale

2

Extraction

- Quantification de la TMP dans la fève

- Etude de l'influence de certains paramètres

3

La synthèse de la TMP

- Synthèse de la TMP

- Identification et purification de l'espèce synthétisée

II . Extraction

Quantification de la TMP dans la fève

Première extraction

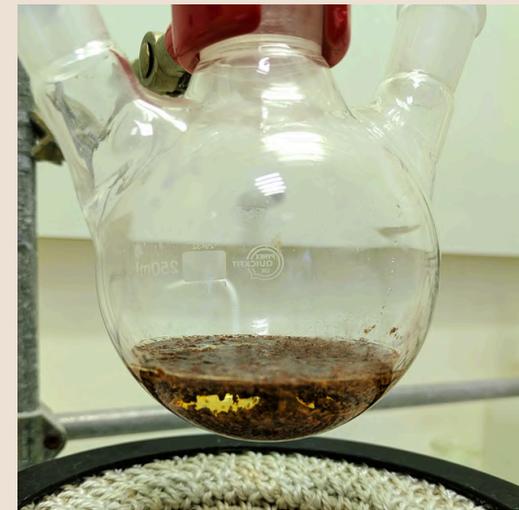


Figure 8- Fèves torréfiées et charge du tricol

- origine Equateur, variété Nacional Arriba
- Torréfaction : 135°C pendant 30 min
- Hydrodistillation de **2g** de fèves concassées pendant 30min



II . Extraction

Quantification de la TMP dans la fève

Analyse du distillat

- Comparaison des spectres UV :

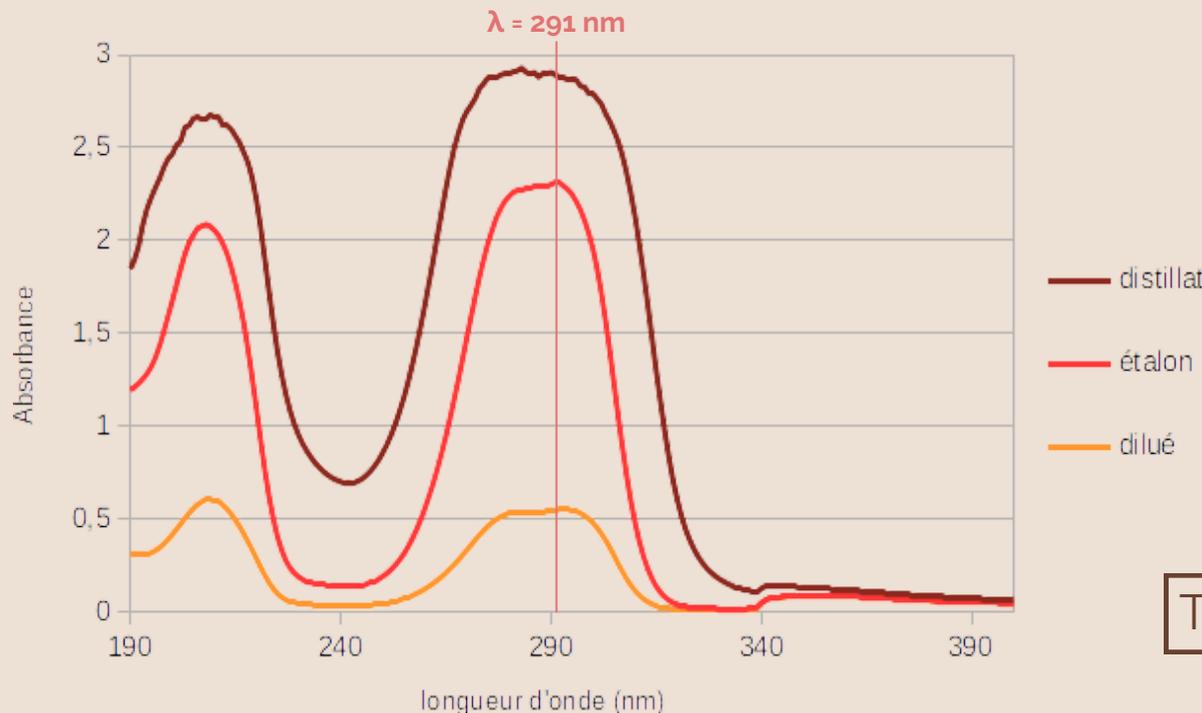
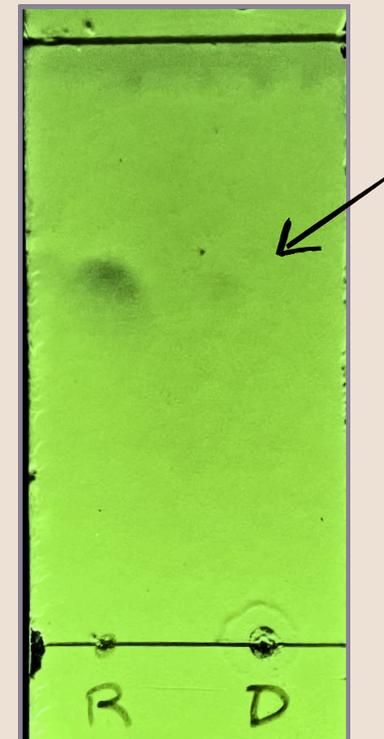


Figure 9 - Absorbance du distillat dans les UV

Figure 10 - CCM
TMP commerciale à gauche
distillat à droite



TMP présente dans le distillat

**Hypothèse : TMP seule espèce
absorbante à 291 nm**

II . Extraction

Quantification de la TMP dans la fève

Analyse du distillat

$A_{\text{distillat}} = 0,151$

Volume mesuré à la fiole jaugée :

$V = 25 \text{ mL}$

× A — $8 \cdot x + 9,87E-04 \text{ R}^2 = 0,999$

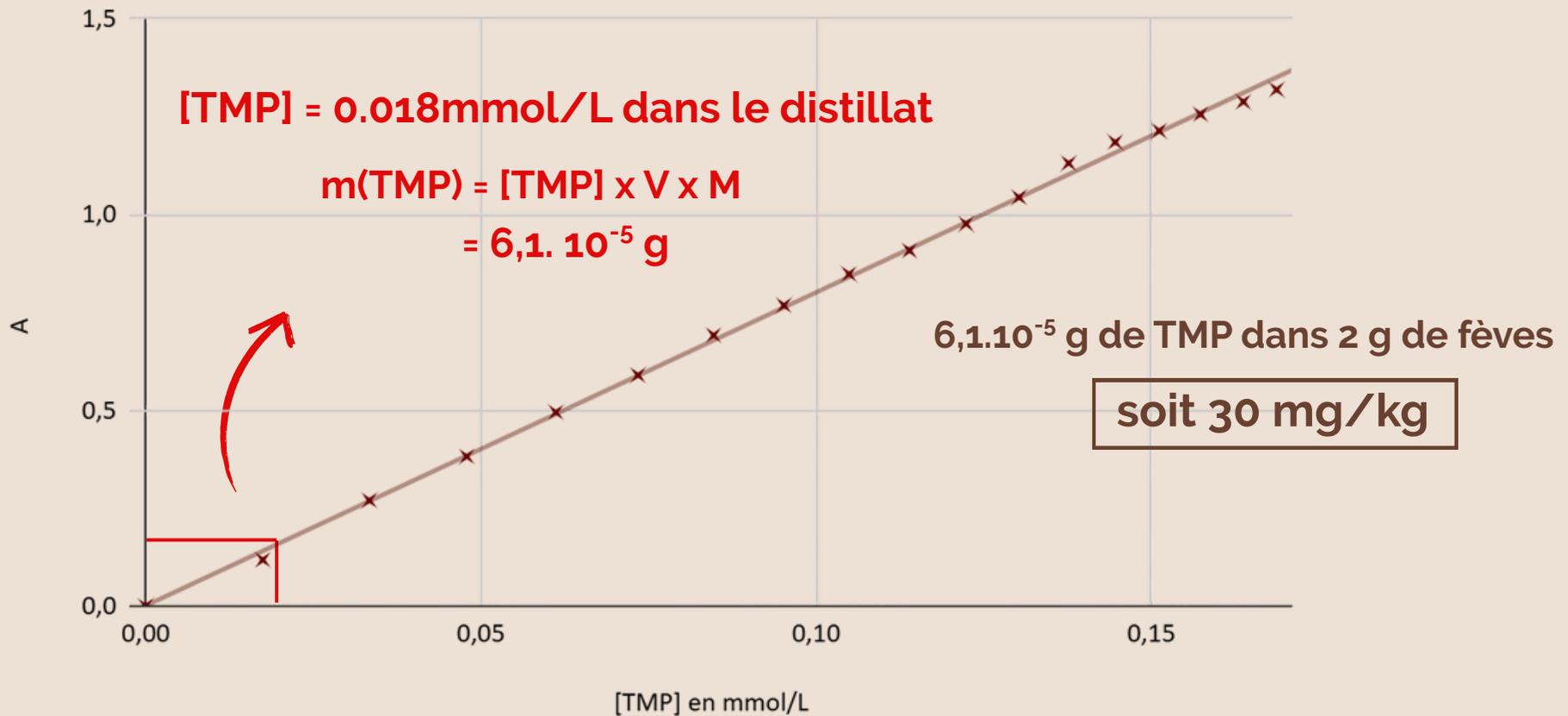


Figure 11- courbe de l'absorbance en fonction de la concentration de TMP

II . Extraction

Etude des paramètres de torréfaction

Influence de la température de torréfaction

- Différentes torréfactions
- Hydrodistillation de 30 min pour chaque échantillon de fèves
- Volume de jauge précis



| n° | Température | Durée | Absorbance |
|----|-------------|--------|------------|
| 1 | 135°C | 30 min | 0,151 |
| 2 | 154°C | 30min | 0,273 |

Etalonnage à la
fiolle jaugée
V = 25 mL

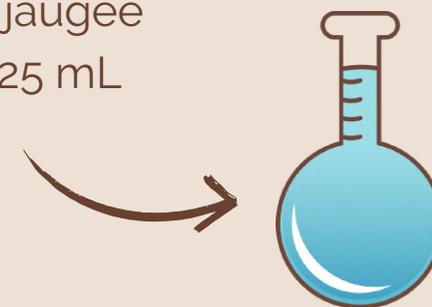


Figure 12 - Tableau des résultats

II . Extraction

Etude des paramètres de torréfaction

Influence de la durée de torréfaction

Même protocole :

| n° | Température | Durée | Absorbance |
|----|-------------|-------|------------|
| 2 | 154°C | 30min | 0,273 |
| 3 | 154°C | 1h | 0,135 |
| 4 | 154°C | 1h30 | 0,626 |



Figure 13 - Tableau des résultats

- TMP : seule espèce absorbante dans les UV ?
- Même concentration de précurseurs dans les fèves ?
- La TMP est-elle totalement passée au bout de 30 min ?

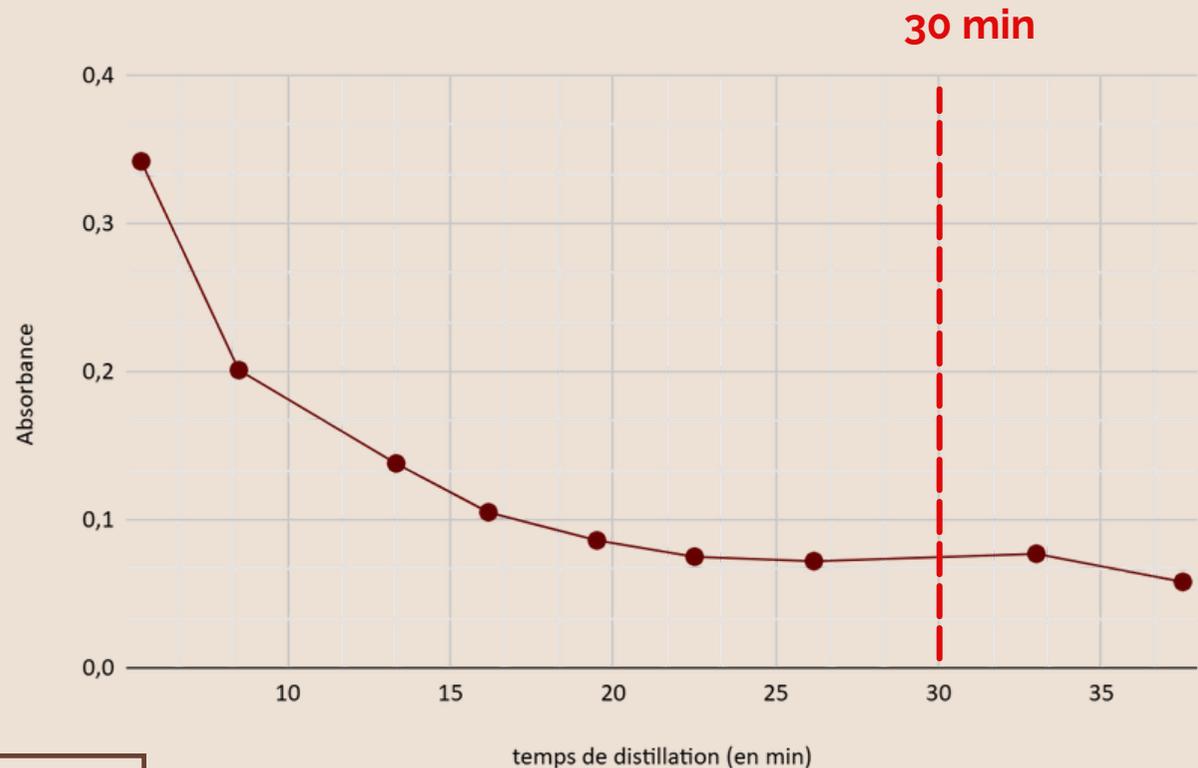
II . Extraction

Etude des paramètres de torréfaction

Remise en cause de certaines hypothèses

Protocole :

- m = 2 g de fèves dans 20mL d'eau
- Hydrodistillation
- Relevé de 3 mL à l'éprouvette puis mesure de A



Hyp probable : La TMP n'était pas la seule espèce absorbante

Figure 14 - Historique de distillation de fèves

PLAN

1 Paramétrage du protocole

- Complexité du système naturel étudié
- Ajustement du protocole à partir de TMP commerciale

2 Extraction

- Quantification de la TMP dans la fève
- Etude de l'influence de certains paramètres

3 La synthèse de la TMP

- Synthèse de la TMP
- Identification et purification de l'espèce synthétisée

PLAN

1 Paramétrage du protocole

- Complexité du système naturel étudié
- Ajustement du protocole à partir de TMP commerciale

2 Extraction

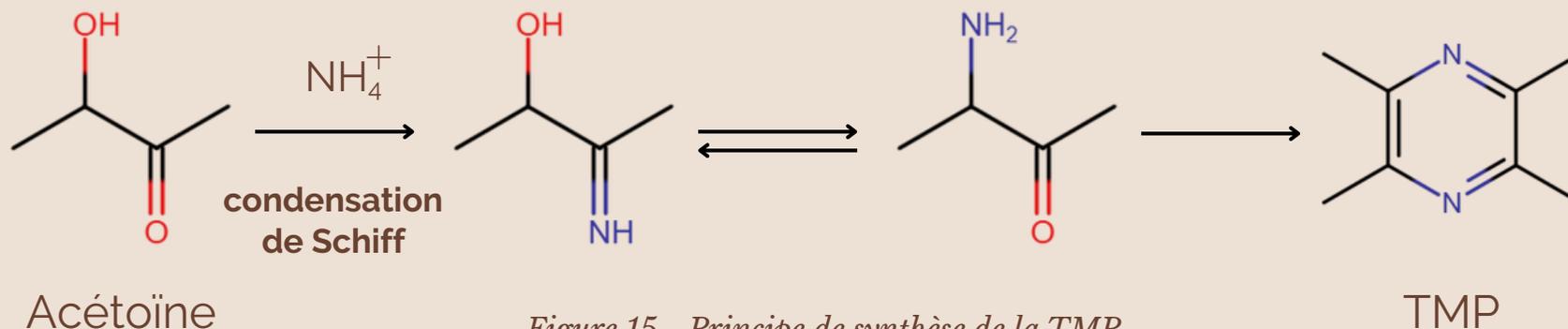
- Quantification de la TMP dans la fève
- Etude de l'influence de certains paramètres

3 La synthèse de la TMP

- Synthèse de la TMP
- Identification et purification de l'espèce synthétisée

III . Synthèse de la TMP

La Synthèse



Protocole :

- 1,5 g d'acétoïne
 - 3,4 g de phosphate de diammonium
 - 50 mL d'eau
- => à reflux pendant 1h



Figure 16- Milieu réactionnel et montage à reflux réalisé



III . Synthèse de la TMP

La Synthèse



Figure 17 - Formation d'un solide blanc

Belle surprise !

Récupération du produit avec de l'acétate d'éthyle
+ Filtration Büchner du milieu réactionnel

Molécule très volatile

III . Synthèse de la TMP

Analyse du produit synthétisé

Purification

- Evaporateur rotatif pour retirer l'acétate d'éthyle
- Appareil de sublimation à doigt sous vide
- Masse purifiée : 189 mg

Rendement de 16,3 %

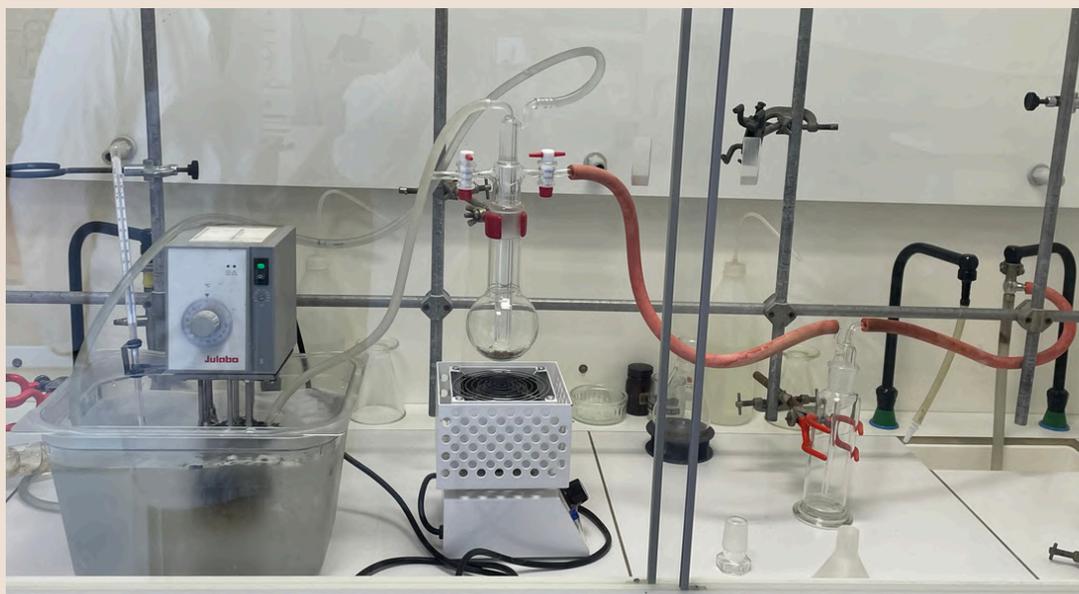


Figure 18 -Appareil de sublimation à doigt



Figure 19 - Produit purifié

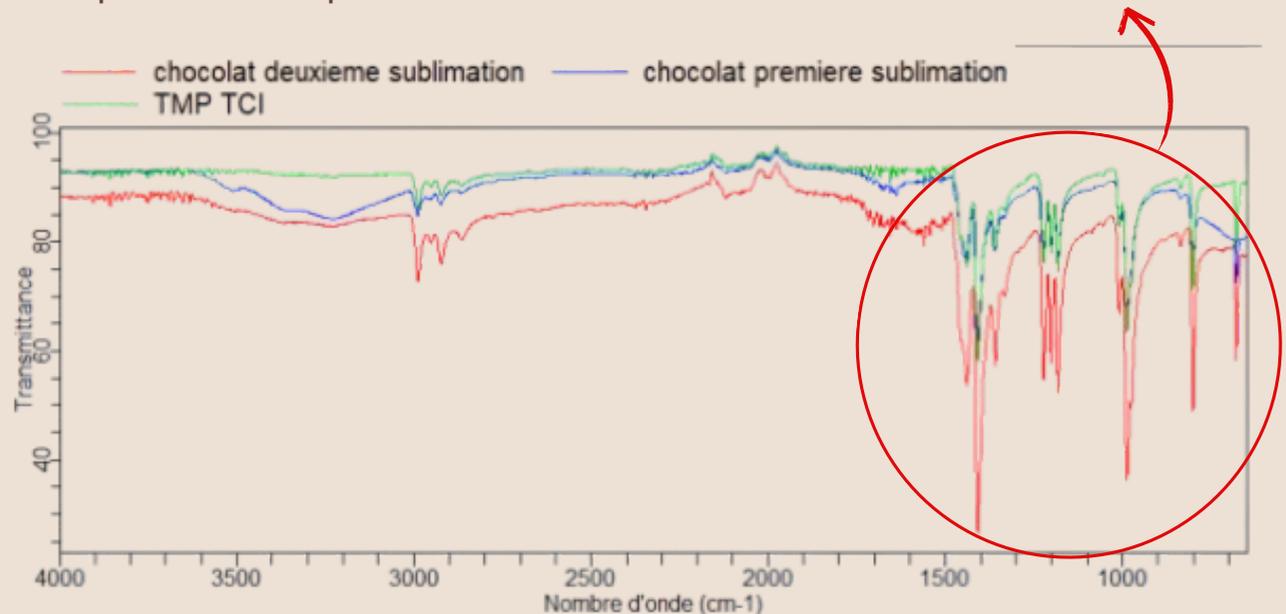
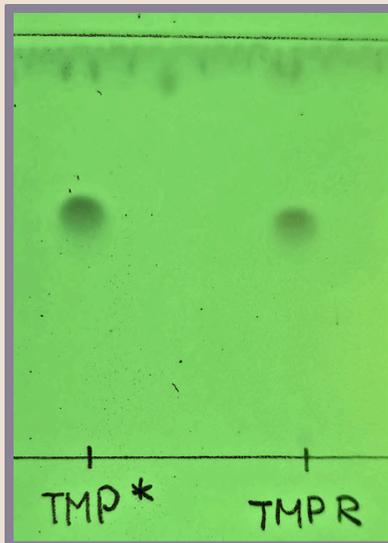
III . Synthèse de la TMP

Analyse du produit synthétisé

Identification

- Température de fusion mesurée au banc Kofler : 77°C
litt : T fus ~ 80°C
- analyse par CCM et spectroscopie IR :

zone des empreintes digitales



L'espèce synthétisée est bien de la TMP

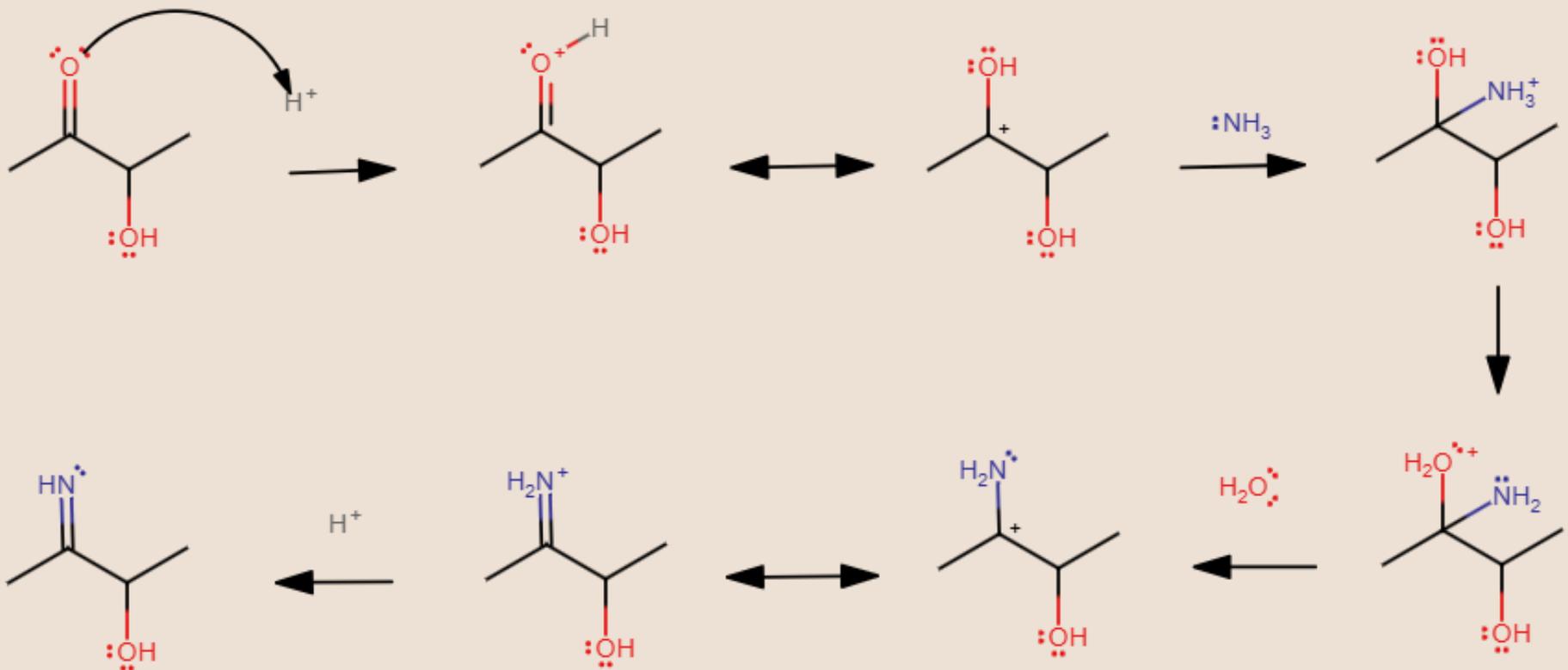
Conclusion

- mise en évidence de la TMP dans le cacao
- succès de la synthèse
- seulement 1 parmi plus de 400 molécules
- cuisine note à note, parfumerie



ANNEXE

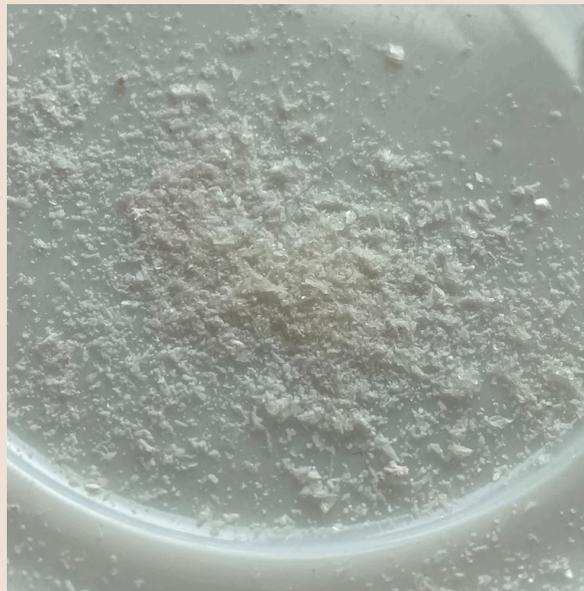
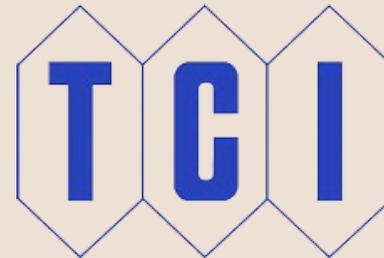
Mecanisme de la condensation de Schiff



ANNEXE

Au sujet de la TMP

- LD50 = 1910 mg/kg (orale)
- solubilité dans l'eau < 50 mg/L
- aspect à 20°C : solide blanc
- prix : 1500 € /kg



Aspect de la TMP synthétisée

ANNEXE

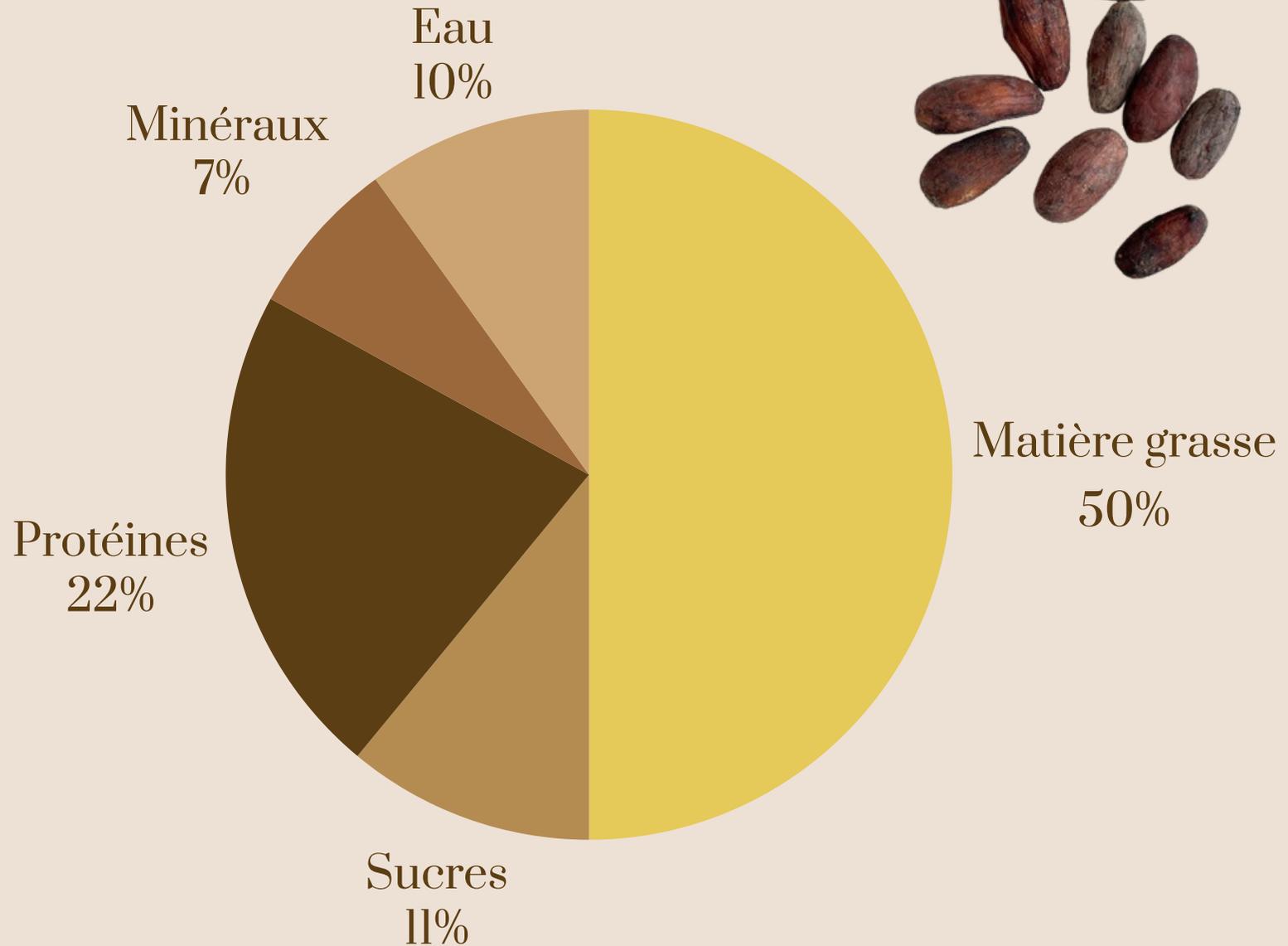
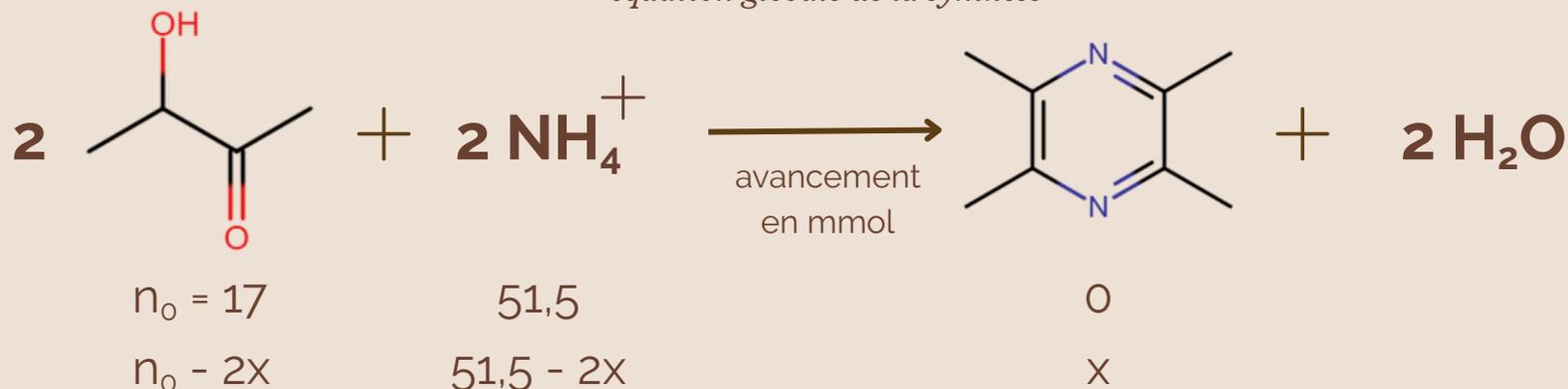


Diagramme représentant la composition des fèves de cacao

ANNEXE

équation globale de la synthèse



| espèce engagée | masse en g | M en g/mol | n en mmol | commentaire |
|-------------------------|------------|------------|------------|-------------------------------------|
| Acétoïne | 1,5 | 88,1 | $n_0 = 17$ | Réactif limitant $x = n_0/2$ |
| Phosphate de diammonium | 3,4 | 132 | 25,7 | donc $N(\text{NH}_4^+) = 51,5$ mmol |

Rendement de la synthèse de la TMP :

$$M_{\text{TMP}} = 136,2 \text{ g/mol} \\
 m_{\text{exp}} = 0,189 \text{ g}$$

$$m_{\text{attendue}} = M \times n_0 / 2 = 1,15 \text{ g} \\
 \eta = \frac{m_{\text{attendue}}}{m_{\text{exp}}} = \mathbf{16,3 \%}$$

ANNEXE

Spectroscopie UV- visible

$$A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda})$$
$$= - \log T$$

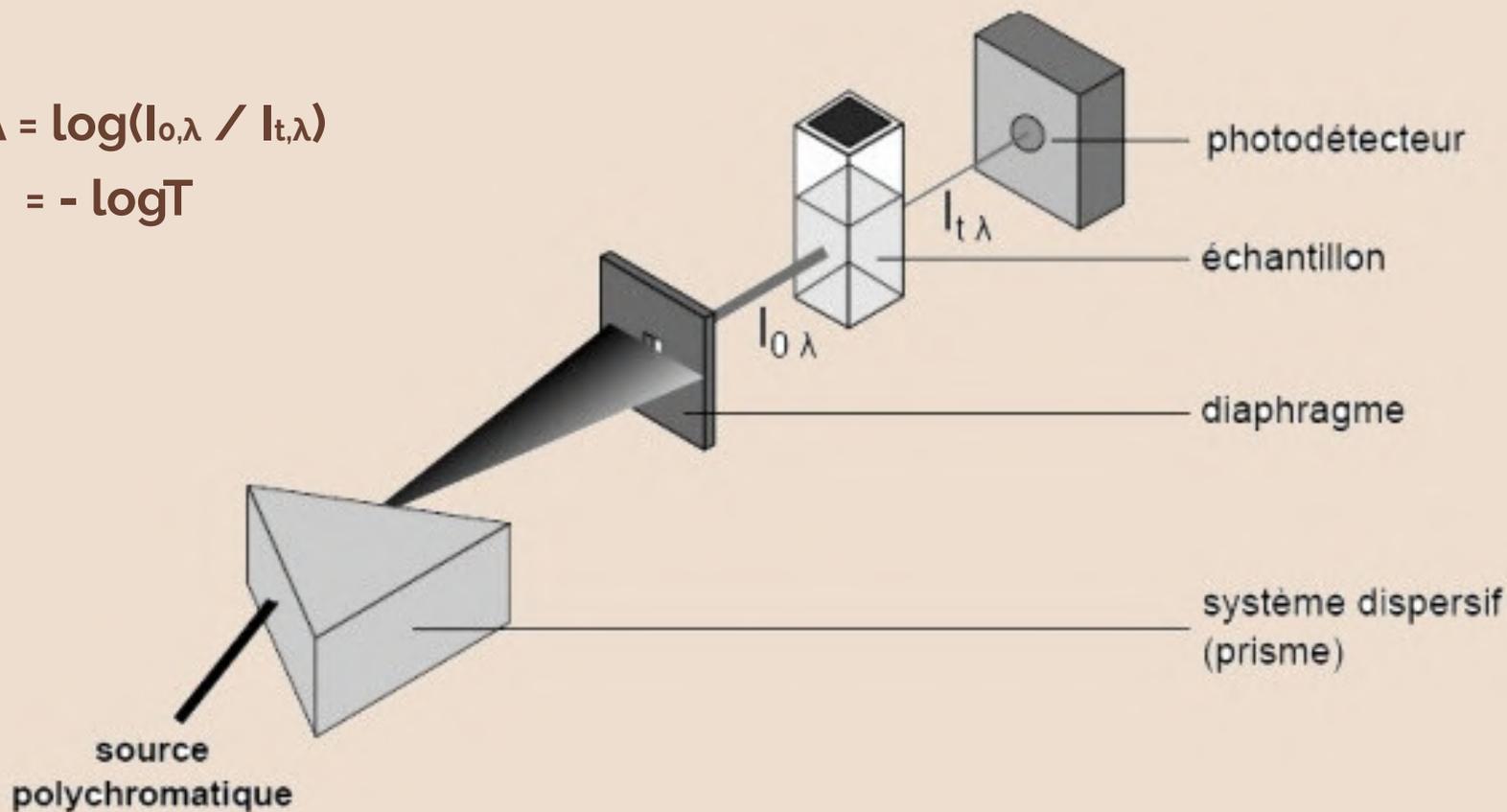


Schéma du principe du Spectrophotomètre

Source : Culture Sciences - Chimie, site web de l'ENS PSL