

## Chimie du goût & chimie fondamentale

C'est une affaire de perceptions, impliquant tous les sens

**La vue** : avec la notion du beau, « quand c'est beau, c'est bon »

**L'ouïe** : la cuisson d'un aliment, le craquant d'une baguette...

**Le toucher** : la sensation, la texture sur les lèvres et la langue

**L'odorat** : le sens le plus développé

**Le goût** : le sens impliqué en dernier et peut être le moins développé?

C'est une affaire de dextérité, de connaissances

C'est aussi une affaire de cultures, personnelle, familiale, régionale, nationale...

La chimie, c'est une affaire de perception, impliquant tous les sens

**La vue** : Suivi d'une manipulation par sa couleur

La couleur et la nature d'un produit est une caractéristique

**L'ouïe** : est plus rarement impliqué sauf dans le cas de la verrerie cassée

**Le toucher**: formellement interdit, sauf application cosmétique...

**L'odorat** : le sens le plus développé et le plus exploité au laboratoire...

peut dans certain cas indiquer si une manipulation a fonctionné

**Le goût** : formellement interdit bien qu'utilisé dans les 1<sup>ers</sup> temps de la chimie

C'est une affaire de dextérité, de connaissances

C'est aussi une affaire de culture chimique

### PHYSIOLOGIE DU GOUT.

#### MÉDITATION I.

##### **Des Sens.**

Les sens sont les organes par lesquels l'homme se met en rapport avec les objets extérieurs.

##### NOMBRE DES SENS.

1. — On doit en compter au moins six :

La **vue**, qui embrasse l'espace et nous instruit, par le moyen de la lumière, de l'existence et des couleurs des corps qui nous environnent ;

L'**ouïe**, qui reçoit, par l'intermédiaire de l'air, l'ébranlement causé par les corps bruyans ou sonores ;

L'**odorat**, au moyen duquel nous flairons les odeurs des corps qui en sont doués ;

Le **goût**, par lequel nous apprécions tout ce qui est sapide ou esculent ;

Le **toucher**, dont l'objet est la consistance et la surface des corps ;

Enfin le **génésique**, ou **amour physique**, qui entraîne les sexes l'un vers l'autre, et dont le but est la reproduction de l'espèce.

Il est étonnant que, presque jusqu'à Buffon, un sens si important ait été méconnu ; et soit resté confondu ou plutôt annexé au toucher.

Cependant la sensation dont il est le siège n'a rien de commun avec celle du tact ; il réside dans un ap-

Cette première approche a été réalisée par Brillat Savarin (*Physiologie du Goût* ou *Méditations de gastronomie transc*)  
**Une approche scientifique de la gastronomie**

Servie par deux perceptions : goût et odorat

**Tout corps sapide est nécessairement odorant : ce qui le place dans l'empire de l'odorat comme dans l'empire du goût.**

**On ne mange rien sans le sentir avec plus ou moins de réflexion ; et, pour les alimens inconnus, le nez fait toujours fonction de sentinelle avancée, qui crie : Qui va là !**

Brillat Savarin

dégustation complète, mais encore je suis tenté de croire que l'odorat et le goût ne forment qu'un seul sens, dont la bouche est le laboratoire, et le nez la cheminée; ou, pour parler plus exactement, dont l'un sert à la dégustation des corps tactiles, et l'autre à la dégustation des gaz.

Les deux sens goût et odorat sont indissociables

L'important, ce que Savarin avait déjà perçu, est que ce que nous appelons Goût est en fait la SAVEUR d'un aliment. La SAVEUR est la combinaison du goût et de l'odeur.

**La saveur d'un aliment est majoritairement (>80%) associée à son odeur.**

### L'odorat est plus sensible que le goût

Ainsi le seuil de détection du sucre est entre 12 et 30  $10^{-3}M$

La Strychnine possède un goût puissant détecté à  $10^{-6} M$

Pour un mercaptan, un thiol (composé soufré), la détection par l'odorat descend à  $7 \times 10^{-13}M$

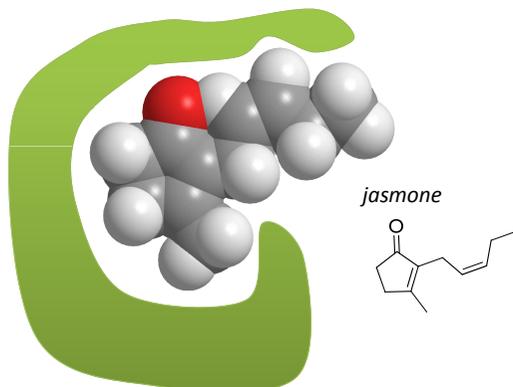
En tenant compte des différences de volumes relatifs nécessaire pour goûter et sentir,

**L'odorat est 10000 fois plus sensible que le goût.**

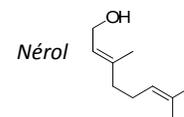
(Moncrieff, R.W. "The Chemical Senses", 3rd ed., Leonard Hill, London, 1967).

Un des fondements du goût, de l'odeur d'un aliment, c'est sa perception :

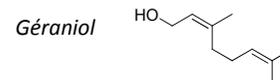
Une représentation simple de la reconnaissance par les récepteurs du goût ou de l'odeur, l'interaction clé-serrure, basé sur l'interaction avec une protéine.



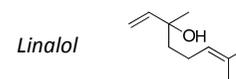
Permet une différenciation selon la **géométrie** des molécules, la position des fonctions



Senteurs :  
douceur, floral, rose, fraîcheur, citron, magnolia

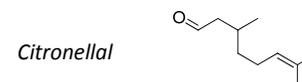


Senteurs : rose, douceur, cire,



Senteurs : bergamote, lavande, bois, floral, douceur, vert

Différence de **fonctions**

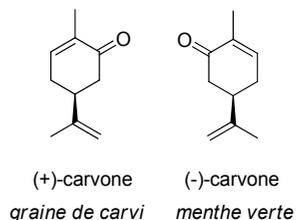


Senteurs : citron, rose, douceur, floral, vert

La carvone est un exemple classique de la manière dont l'isomérisme entre molécule influe sur l'odeur.

La carvone existe sous la forme de deux isomères chiraux (énantiomères):

la D-(+)-carvone et la L-(-)-carvone

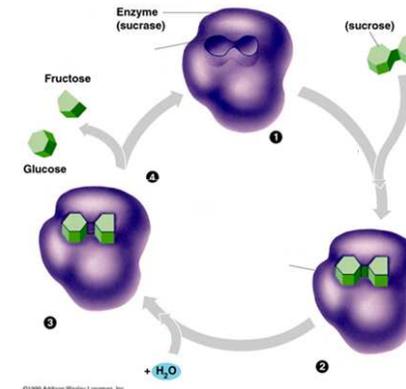


Senteurs de la D-carvone : **cumin**, menthe, aneth, épice, pain, huile de mandarine

Senteurs de la L-carvone : **menthe verte**, menthe, sucré, herbe

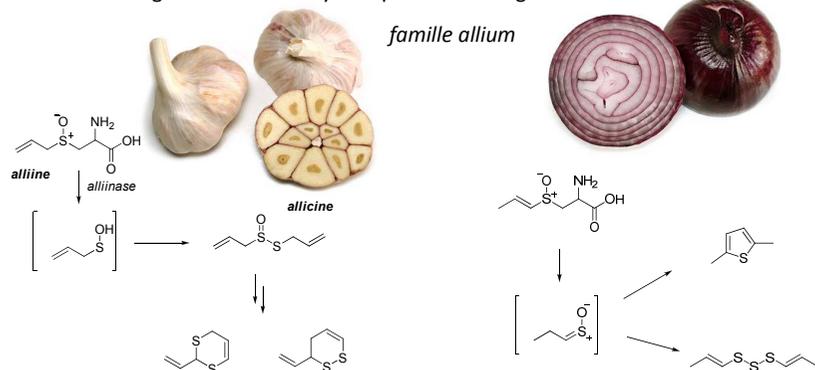
Pour certaines molécules naturelles, la saveur n'est pas directe, mais déclenchée par un processus enzymatique

*Libération du glucose et du fructose par la saccharase*



Certaines plantes de notre alimentation quotidienne utilisent ce procédé :

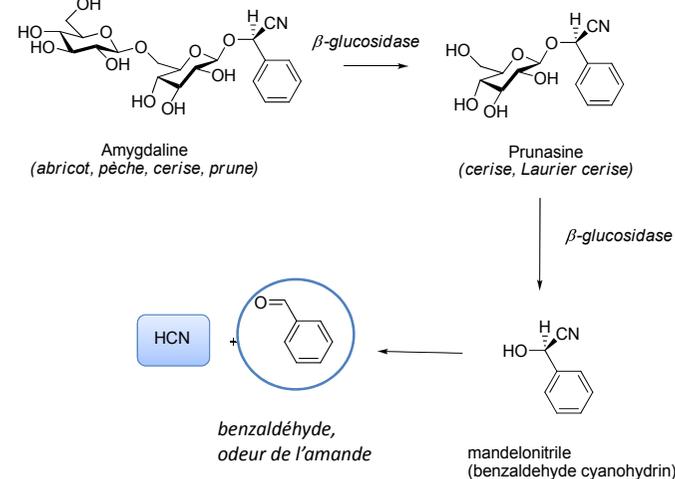
L'ail et l'oignon : l'action enzymatique libère un agent irritant



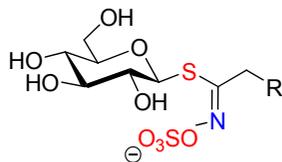
Formation et transformation de l'allicine par action enzymatique de l'alliine

Les composés soufrés issus de l'ail sont antibactériens et anti-oxydants, possèdent des propriétés médicales intéressantes et font toujours l'objet d'études.

Certains arbres fruitiers produisent des **glycosides cyanogènes** quelques exemples :



Une autre famille de molécules apporte une saveur marquée à notre alimentation



**LES GLUCOSINOLATES**

Objet de recherche des dernières années au laboratoire.

**GLUCOSINOLATES**

**L'ordre des Brassicales ( Rhedales, Capparales ) :**

**16 familles de plantes dicotylédones**

- Bataceae
- **Brassicaceae (crucifers)**
- Bretschneideraceae
- **Capparaceae (capers)**
- **Caricaceae (papaya)**
- Euphorbiaceae
- Gyrostemonaceae
- Limnanthaceae
- Moringaceae
- Pentadiplandraceae
- Phytolaccaceae
- Pittosporaceae
- **Resedaceae (reseda)**
- Salvadoraceae
- Tovariaceae
- **Tropaeolaceae (capucine)**

J. W. Fahey, A. T. Zalcmann & P. Talalay, *Phytochemistry* **2001**, 56, 5-51

**GLUCOSINOLATES, marqueurs chimiques dans notre alimentation quotidienne**



A. S. Rosa, R. K. Heaney, G. R. Fenwick & C. A. Portas *Hortic. Rev.* **1997**, 19, 99-215

**Plant<sup>2</sup>**

**Glucosinolate(s)<sup>2</sup> Present**

<p><i>Brassica oleracea</i> Cabbages, kale, brussel sprouts, cauliflower, broccoli, kohlrabi</p> <p><i>Brassica campestris</i> Turnips</p> <p><i>Brassica napus</i> Rutabaga</p> <p><i>Lepidium sativum</i> Garden crest</p> <p><i>Raphanus sativus</i> Radish</p> <p><i>Amoracia lapathifolia</i> <i>A. rusticana</i> Horseradish</p> <p><i>Brassica carinata</i> Ethiopian rapeseed</p> <p><i>B. juncea</i> Indian or brown mustard</p>	<p><b>For Food</b></p> <p>Sinigrin <b>Glucobrassicin</b> Progoitrin</p> <p><b>Gluconapin</b> Neoglucobrassicin</p> <p>Progoitrin Gluconasturtiin (R)-2-Hydroxy-4-pentenylglucosinolate</p> <p>Progoitrin Gluobrassicin Neoglucobrassicin</p> <p><b>Gluco-tropaeolin</b></p> <p>4-Methylthio-3-butenylglucosinolate Gluobrassicin</p> <p><b>For Condiments</b></p> <p>Sinigrin <b>Gluconasturtiin</b></p> <p><b>Sinigrin</b> <b>Sinigrin</b></p>	
---	---	--

*B. nigra*  
Black mustard  
*Sinapis alba*  
White mustard  
*Sinapis arvensis*  
Charlock

**Sinigrin**

Sinalbin

Sinigrin

For Feed as Processed Seed Meal

*Brassica campestris*  
Rape, turnip rape, Polish  
rape, rubsen, naverte

Gluconapin  
Progoitrin  
Gluco brassicanapin  
Glucoalyssin  
**Glucoraphanin**

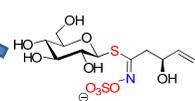
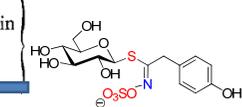
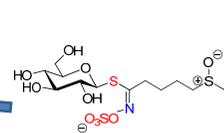
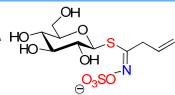
*Brassica napus*  
Rape, Argentine rape,  
winter rape

Progoitrin  
Gluconapin  
Gluco brassicanapin  
Gluconasturtiin  
Glucoiberin  
**Sinalbin**

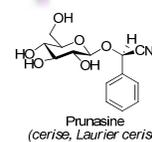
*Crambe abyssinica*  
Crambe, Abyssinian kale

**epi-Progoitrin**

Sinigrin  
Gluconapin  
Gluconasturtiin

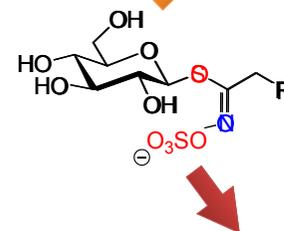


17



Prunasin  
(cerise, Laurier cerise)

partie hydrophile: 1-thio-β-D-glucopyranosyl



Une partie relativement hydrophobe, l'aglycone

CH<sub>2</sub>R

R : alkenyl, arylalkyl, hydroxyalkenyl, indol-3-ylmethyl, thiofunctionalized...

une partie anionique, O-sulfatée

Plus de 120 glucosinolates  
différents ont été identifiés et  
caractérisés

J. W. Fahey, A. T. Zalcmann & P. Talalay, *Phytochemistry* **2001**, 56, 5-51

S. Cassel, B. Casenave, G. Délérin, L. Latxague & P. Rollin *Tetrahedron* **1998**, 54, 8515

18

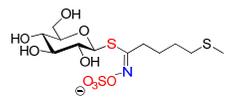
La quantité et la nature des glucosinolates varient d'une espèce à l'autre

En moyenne pour les Brassicales, les glucosinolates sont présents à hauteur de 1% en poids sec, mais peuvent dans certains cas représenter plus de 10%

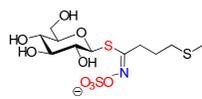
Une grande variabilité est observée entre les espèces:

*Arabidopsis Thaliana* : 25 glucosinolates différents identifiés

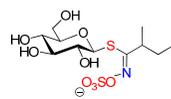
*Eruca Sativa* (roquette): 3 glucosinolates différents identifiés



glucoerucine



glucoiberine

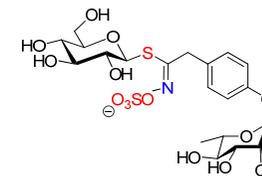


glucocochlearine

19

La quantité et la nature des glucosinolates varient selon les parties de la plante

→ La graine concentre et contient une grande proportion de glucosinolates. Ainsi *Moringa Oleifera* présente une graine contenant jusqu'à 26% d'un seul glucosinolate

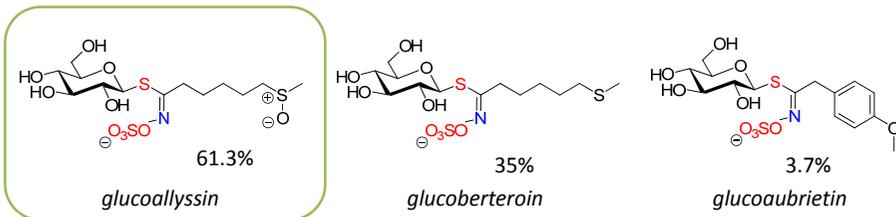


20

La quantité et la nature des glucosinolates varient selon les parties de la plante

→ Une étude menée en collaboration sur *Degenia velebatica* montre une grande variabilité des glucosinolates dans 3 parties de la plante (**tige**, feuille et graine)

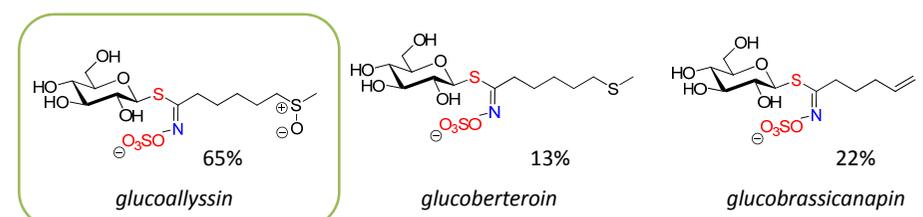
**Tige** : 0.47% de glucosinolates



La quantité et la nature des glucosinolates varient selon les parties de la plantes

→ Une étude menée en collaboration sur *Degenia velebatica* montre une grande variabilité des glucosinolates dans 3 parties de la plante (**tige**, **feuille** et graine)

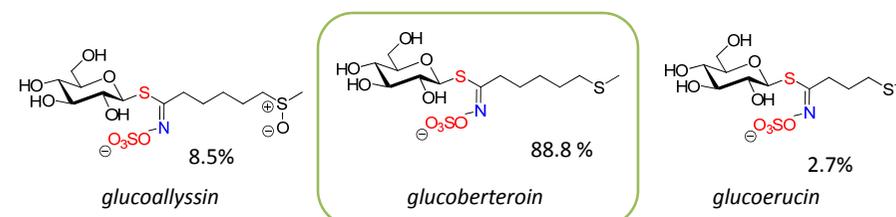
**Feuille**: 0.52% de glucosinolates



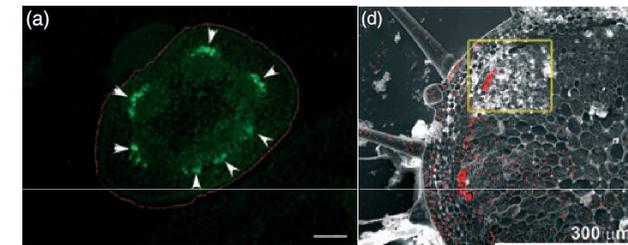
La quantité et la nature des glucosinolates varient selon les parties de la plantes

→ Une étude menée en collaboration sur *Degenia velebatica* montre une grande variabilité des glucosinolates dans 3 parties de la plante (tige, feuille et **graine**)

**Graine** : 4.4% de glucosinolates



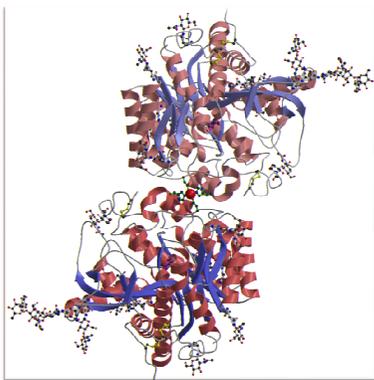
Les glucosinolates sont présents dans des cellules spécifiques proches de la surface de la plante



O. A. Koroleva, *The Plant Journal* (2010) 64, 456–469

Les glucosinolates sont des molécules pro-actives, ne présentant que peu d'activités biologiques. Par contre, lors d'une agression de la plante par un pathogène, une herbivore ou un omnivore, il y a mise en contact des glucosinolates avec une enzyme spécifique, la myrosinase.

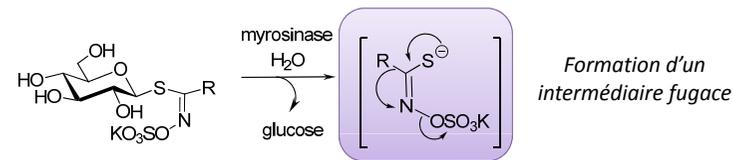
La myrosinase semble contenue dans des cellules végétales différentes. La dégradation de la paroi végétale par une bactérie, un champignon etc.. provoque la mise en contact des deux entités....l'enzyme et son substrat



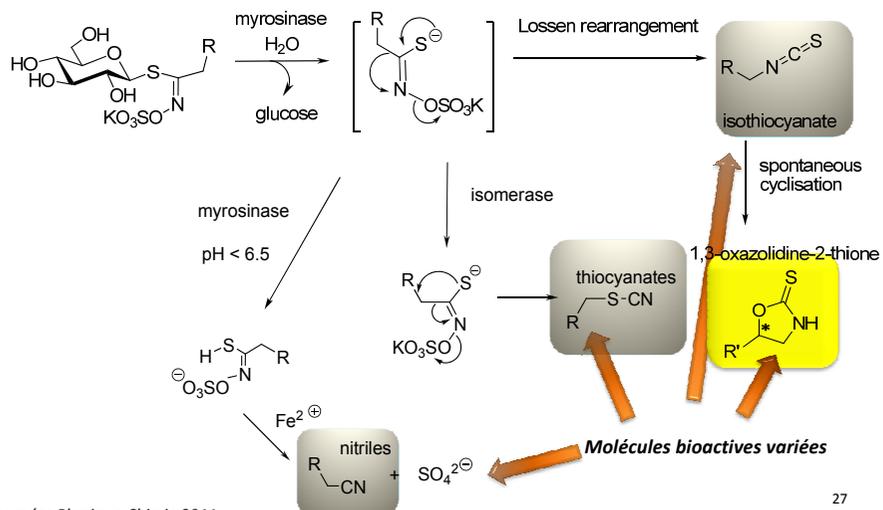
Structure de la myrosinase de Sinapis Alba (moutarde blanche)

- \* 2 sous-unités identiques de 71.7 kDa
- \* Un atome de zinc reliant les deux sous-unités
- \* Une protéine fortement glycosylée (meilleure stabilité et solubilité aqueuse)

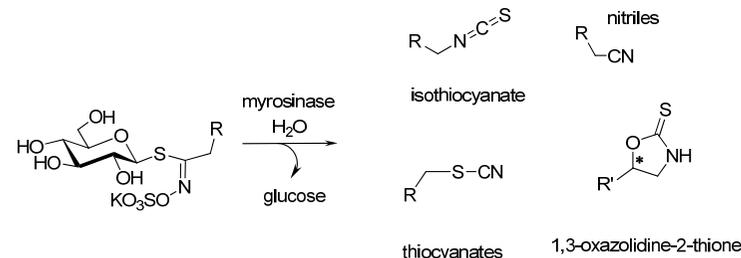
La réaction enzymatique : une hydrolyse d'un β-glucoside



W.P. Burmeister, S. Cottaz, H. Driguez, R. Iori, S. Palmieri, B. Henrissat *Structure*, 1997, 5, 663



Le panel de glucosinolates produit par dégradation enzymatique est un arsenal de molécules bioactives à activités antibiotiques, nématicides, insecticides ...



Dont l'agent principal d'action est l'isothiocyanate, responsable de la saveur et des autres propriétés biologiques

## Propriétés et applications des glucosinolates et des plantes contenant ces molécules...

-  Nutritif / Culinaire
-  Cosmétique / Phytothérapie
-  Thérapeutiques

## HIPPOCRATE (460-356 B.C.)

- légende et référence en matière médicale
- vante les multiples vertus du cresson comme légume de santé, expectorant, aphrodisiaque ainsi que du chou comme atténuateur des effets de l'ivresse...

## DIOSCORIDES (40-90 A.D.)

- référence en botanique médicale
- rédige « De Materia Medica » - première pharmacopée mentionnant plus de 900 plantes - qui fera autorité des siècles durant

A la prière du poète latin Horace (65-8 B.C.), le gastronome Catus dévoile quelques unes des règles qu'il a édictées quant à la qualité et au goût des aliments :

« ... Cole suburbano qui siccis creuit in agris dulcior ;  
inriguo nihil est elutius horto. »

Horatius, *SATIRE IV (livre 2)*, vers 15 à 17

*c'est à dire :*

« Le chou des faubourgs a moins de goût que celui qui a poussé dans des terres sèches : rien de plus fade que les produits des jardins trop arrosés »

Au siècle suivant, Pline l'Ancien (23-79 A.D.) écrit sa magistrale Histoire Naturelle en 37 volumes : les livres XIX et XX, respectivement consacrés à l'horticulture et aux remèdes fournis par les plantes de jardin, font la part belle aux crucifères cultivées à l'époque...

## Pierre-Jean ROBIQUET (1780-1840)

*Chimiste français du règne végétal*  
*Membre de l'Académie des Sciences*

- acide rubérythrique (garance ou madder)  
*(teinture rouge)*
- amygdaloside (*amandes amères*)
- asparagine (*asperge*)
- codéine (*opium*) et ...
- **MOUTARDE** (*J. Pharm. 1831, 17, 279*)



C. R. Acad. Sci., séance du lundi 6 janvier 1840 :

« Notice sur l'huile volatile de moutarde »

« La chimie organique nous offre aujourd'hui une foule de produits remarquables qui méritent au plus haut point de fixer l'attention; mais il en est peu dans le nombre qui présentent plus d'intérêt que l'huile essentielle de **moutarde**.

**Tout en effet est remarquable dans ce singulier produit.**

La plupart des essences sont contenues dans des organes particuliers, et nous sommes avertis de leur présence par l'arôme plus ou moins agréable qu'elles répandent dans l'air. Ici rien de semblable : la semence qui nous fournit cette essence si vive, si pénétrante, **n'exerce aucune action sur l'odorat**. Il y a plus, c'est **qu'elle ne préexiste même pas**, et que nous sommes maîtres aujourd'hui d'en prévenir ou d'en déterminer la production, et tandis que les autres essences n'admettent qu'un petit nombre d'éléments dans leur composition, qu'il en est même qui n'en renferment que deux, celle-ci en compte au moins quatre, et de ce nombre se trouvent l'**azote** et le **soufre**. **C'est le seul exemple que nous ayons de la présence de ce dernier dans une huile essentielle.** »



## Moutarde brune

*Brassica juncea*



<http://recette1.supertoinette.com/>



## Wasabi

*Wasabi japonica* Matsum.



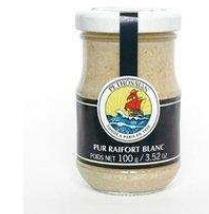
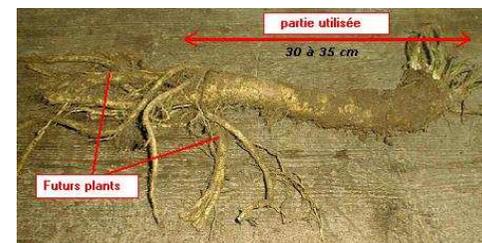
<http://www.google.ca/imgres?imgurl=http://wasabi.org/wordpress/wp-content/uploads/2010>

<http://www.google.ca/imgres?imgurl=http://1.bp.blogspot.com/>



## Raifort

*Armoracia rusticana* G. Gaertn, B. Mey & Scherb.



[http://www.google.ca/imgres?imgurl=http://raifort.free.fr/definition/p\\_l\\_raifort.jpg&imgrefurl](http://www.google.ca/imgres?imgurl=http://raifort.free.fr/definition/p_l_raifort.jpg&imgrefurl)

[http://www.recette-armenienne.com/Images/petrosian/petrosian-1599-DB\\_21.jpg](http://www.recette-armenienne.com/Images/petrosian/petrosian-1599-DB_21.jpg)



### Colza

*Brassica napus var. napus L.*  
Huile, biocarburant, tourteaux



<http://www.grainscanada.gc.ca/images/grains/rapeseed360x245.jpg>



[http://www.bienmanger.com/1F1902\\_Huile\\_Vierge\\_Colza\\_Grille.html?ope=zanox&sope=1902](http://www.bienmanger.com/1F1902_Huile_Vierge_Colza_Grille.html?ope=zanox&sope=1902)



### BroccoSprouts

© 1999-2002 BPP

[www.brassica.com](http://www.brassica.com)

<http://www.ienica.net/italysemnar/greenchem/hrelia.ppt>



### Herbe aux chantres

*Sisymbrium officinale Scop.*

Extrait sec de plante  
pour combattre l'enrouement  
(France)



[http://www.naturspaziergang.de/Pflanzenfotos/Sisymbrium\\_officinale.jpg](http://www.naturspaziergang.de/Pflanzenfotos/Sisymbrium_officinale.jpg)

<http://www.pharmaboutique.net/6858-arkopharma-activox-24-pastilles-adoucit-la-gorge-acerola-fruits-rouges.html>



Extrait d'inflorescence de brocoli (*Brassica oleracea*)  
pour les problèmes respiratoires (Italie)



<http://www.biosline.com/it/prodotti/scheda/85/BroncoSol-Isotiocianati/>



**Solgar – Extrait de brocoli Capsules de 500 mg (Italie)**

**Ingrédients:**

Mélange d'extrait de chou frisé [partie aérienne] (*Brassica acephala*) Brocoli [partie aérienne] (*Brassica oleracea*) \ (glucosinolates 10 mg [2%]) 500 mg\* radis [graine] (*Raphanus sativus*)

[http://www.solgar.it/prodotto.php?id\\_prodotto=57](http://www.solgar.it/prodotto.php?id_prodotto=57)



(Croatie)

<http://www.pond.hr/eng/index.php?k=proizvodi&s=broccolin>

**Pastel**  
*Isatis tinctoria* L.  
Huile (France)



<http://www.couleur-lauragais.fr/pages/journaux/2006/cf%252084/images/PASTEL-graines.jpg&imgrefurl>



<http://www.grainedepastel.com/index.php>



**Ralentissement de la chute des cheveux et stimulation de leur croissance, renforcement de la solidité des ongles**

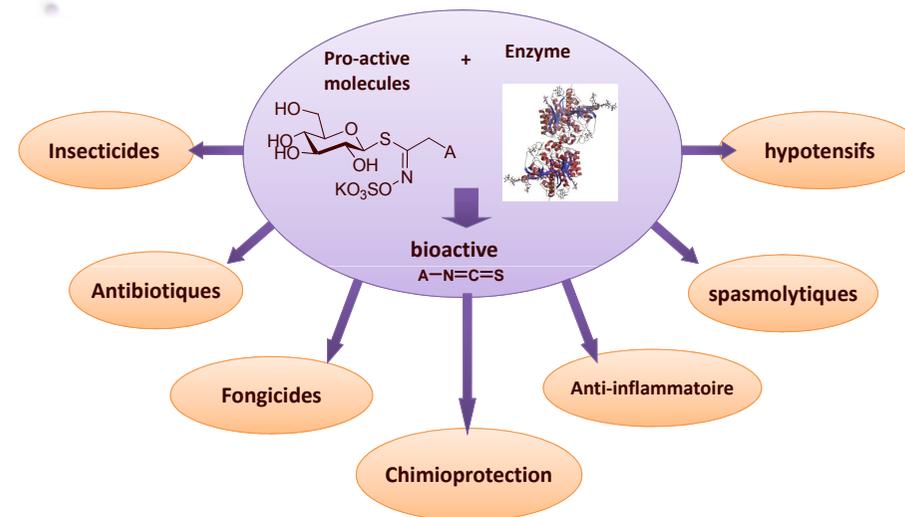
Mélange d'extrait de cresson, d'huile de coco, extrait de myrtille, Se, vitamine E, huile de carthame (France)



**Amélioration de la digestion et des transits difficiles**  
**Complément alimentaire**

400 mg d'extrait de racine de radis noir par gélule (France)

<http://www.naturactive.fr>



Eilert U., Wolters B., Nahrstedt A., *Planta Med.*, **1981**, 42, 53

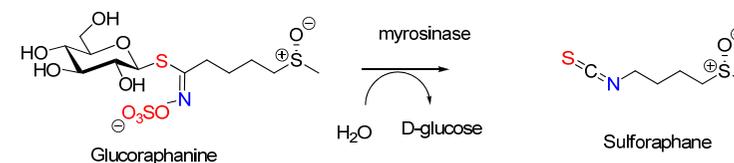
Tawfiq N., Heaney R. K., Plumb J. A., Fenwick G. R., Musk F. R. R., Whittleson G., *Carcinogenesis*, **1995**, 16, 1191

La combinaison des données épidémiologiques et expérimentales apporte la présomption qu'une grande consommation de légumes du genre Brassica - tout particulièrement de brocoli - exerce un effet protecteur contre certains cancers. Un tel effet semble en corrélation stricte avec la teneur en **glucosinolates** de ces légumes.

IARC Handbooks of Cancer Prevention Vol. 9 "Cruciferous Vegetables, Isothiocyanates and Indole"  
IARC-WHO Press, Lyon, 2004

45

### "A Major Inducer of Anticarcinogenic Protective Enzymes from Broccoli"



(-)-1-Isothiocyanato-(4R)-(méthylsulfinyl)butane,  
connu sous nom de **sulforaphane** (CAS 4478-93-7)

Fahey, J.W., Talalay, P., Cho, C.G., Posner, G.H. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **1992**, *89*, 2399-2403.

46

- Induction des enzymes de détoxification de phase II**

Zhang, Y., Talalay, P., Cho, C.G., Posner, G.H. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **1992**, *89*, 2399-2403; Fahey, J.W., Zhang, Y., Talalay, P. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **1997**, *94*, 10367-10372.

- Fonctions antioxydantes**

Fahey, J.W., Talalay, P. *Food Chem. Toxicol.*, **1999**, *37*, 973-979; Zhang, Y., Ho, T.W., Li, Y. US Pat. Appl. N 20020091087, July 11, 2002

- Inhibition de la croissance, arrêt du cycle cellulaire et apoptose des cellules T de la leucémie humaine**

Fimognari, C., Nusse, M., Cesari, R., Iori, R., Cantelli-Forti, G., Hrelia, P. *Carcinogenesis*, **2002**, *23*, 581-586; Fimognari, C., Nusse, M., Berti, M., Iori, R., Cantelli-Forti, G., Hrelia, P. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **2003**, *1010*, 393-398.

- Inhibition de la croissance et induction de l'apoptose dans des lignées de cellules du cancer du colon humain**

Pappa, G., Lichtenberg, M., Iori, R., Barillari, J., Bartsch, H., Gerhäuser, C. *Mutat. Res.*, **2006**, *599* (1-2), 76-87.

- Les germes de brocoli riches en sulforaphane réduisent la colonisation et atténuent la gastrite chez la souris et l'Homme infectés par *Helicobacter pylori***

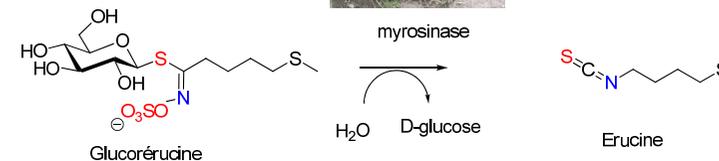
Yanaka, A., Fahey, J.W., Fukumoto, A., Nakayama, M., Inoue, S., Zhang, S., Tauchi, M., Suzuki, H., Hyodo, I., Yamamoto, M. *Cancer Prev. Res.*, **2009**, *2*, 353-360.

- Dans le poumon et le foie de rat, le R-sulforaphane est un inducteur des systèmes enzymatiques de détoxification**

Abdull Razis, A.F., Iori, R., Ioannides, C. *Int. J. Cancer*, **2010**, sous presse DOI: 10.1002/ijc.25620

47

### EFFETS DE PREVENTION ANTI-CANCER DE L'ÉRUCINE ISSUE DE ROQUETTE



- L'érucine a une activité d'induction des enzymes de phase II plus faible que celle du sulforaphane.

- L'érucine pourrait posséder une activité antioxydante directe.

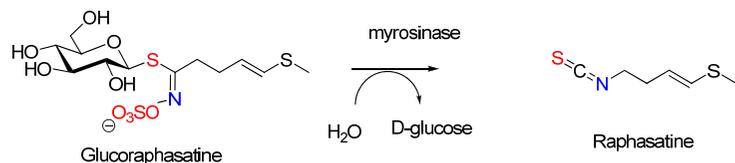
- L'érucine inhibe sélectivement la croissance cellulaire de la leucémie humaine alors que les lymphocytes normaux sont insensibles à cet ITC.

Fimognari, C., Nusse, M., Iori, R., Cantelli-Forti, G., Hrelia, P. *Invest. New Drugs*, **2004**, *22*, 119-129.  
Barillari, J., Canistro, D., Paolini, M., Ferroni, F., Pedulli, G.F., Iori, R., Valgimigli, L. *J. Agric. Food Chem.*, **2005**, *53*, 2475-2482.

48



### EFFETS DE PREVENTION ANTI-CANCER DE LA RAPHASATINE ISSUE DE GERMES DE DAIKON



- L'activité cytotoxique de la raphasatine sur des lymphocytes est plus faible que celles de l'érucine et du sulforaphane.
- L'induction de l'apoptose sur des cellules HT-29, LoVo et HCT-116 par la raphasatine est plus forte que celle de l'érucine.

Papi, A., Orlandi, M., Bartoloni, M., Barillari, J., Iori, R., Paolini, M., Ferroni, F., Fumo, M.G., Pedulli, G.F., Valgimigli L. *J. Agric. Food Chem.*, **2008**, *56*, 875-883.

### *Moringa oleifera* Lam. (Moringaceae)



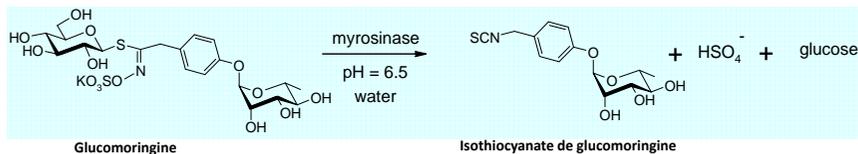
A. de Saint-Sauveur



- Arbre tropical (Amérique du sud, Afrique, Asie) à usages multiples, résistant à la sécheresse
- Utilisation des gousses et des feuilles séchées pour l'alimentation en Afrique
- Utilisation des parties aériennes pour la désinfection de l'eau de boisson
- Utilisation de l'huile des graines pour la lubrification, en cosmétique et dans l'alimentation humaine en Afrique et en Inde

<http://www.moringanews.org/>

### EFFET D'UN ITC ISSU DES GRAINES DE *Moringa oleifera*



L'isothiocyanate produit à partir de la **glucomoringine** inhibe NF-κB et réduit la croissance du myélome chez la souris *in vivo*.

Brunelli, D., Tavecchio, M., Falcioni, C., Frapolli, R., Erba E., Iori, R., Rollin, P., Barillari, J., Manzotti, C., Morazzoni, P., D'Incalci, M. *Biochem. Pharmacol.*, **2010**, *79*, 1141-1148.

### EFFETS DE PREVENTION ANTI-CANCER DE GLUCOSINOLATES INTACTS

- Récemment, mise en évidence pour la première fois de la régulation à la hausse par la **glucoraphanine** et la **glucoérucine** du cytochrome P450 et des systèmes enzymatiques de phase II dans des tranches de poumon de rat. Ces glucosinolates pourraient contribuer à la prévention des tumeurs en liaison avec la consommation des crucifères.

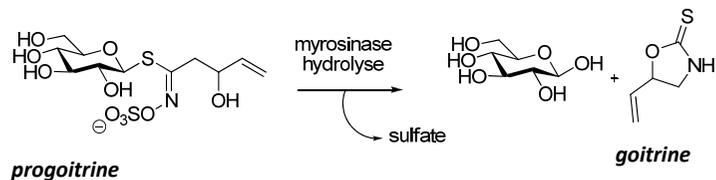
Abdull Razis, A.F., Bagatta, M., De Nicola, G. R., Iori, R., Ioannides, C. *Lung Cancer*, **2011**, *71*, 298-309.

- Effet antioxydant direct de la **glucoérucine**

Barillari, J., Canistro, D., Paolini, M., Ferroni, F., Pedulli, G.F., Iori, R., Valgimigli, L. *J. Agric. Food Chem.*, **2005**, *53*, 2475-2482.

Les ITC possèdent diverses activités biologiques par leur rôle de protection de la plante...

➔ Ainsi, dans le **colza (*Brassica napus var. napus*)**, l'un des glucosinolates est **goitrinogène**...



**progoitrine**

**goitrine**

Cette molécule provoque l'inappétence du bétail

La sélection génétique a permis de minimiser le taux de glucosinolates dans les graines et donc le taux de **goitrine** dans les tourteaux de colza

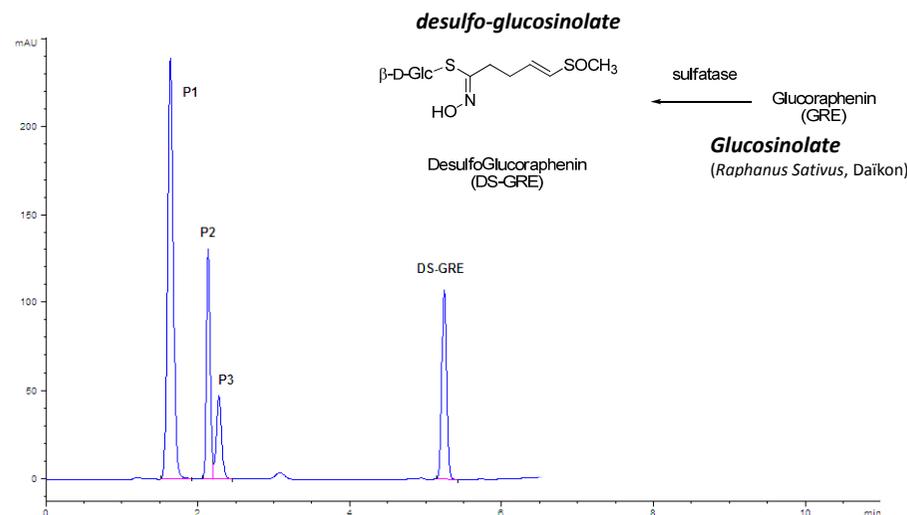
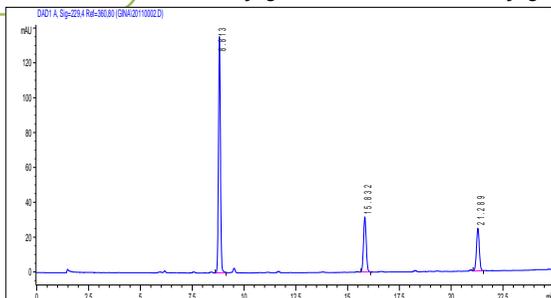
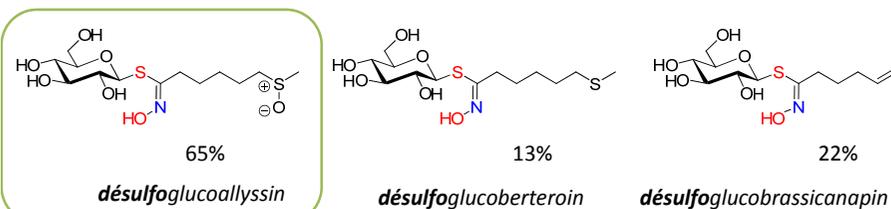
Ce taux est déterminé par l'analyse (ISO-9167-1) de la teneur non pas des glucosinolates mais de leurs dérivés non sulfatés :



Le **désulfoglucosinolate** est stable, non ionique et permet une analyse simplifiée.

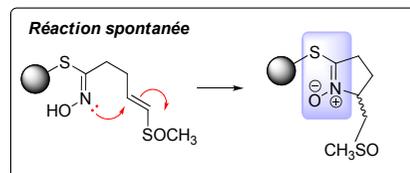
**Cela s'applique-t-il à tous les glucosinolates?**

Dans la feuille de *Degenia velebatica*, l'analyse a porté sur les désulfoglucosinolates:



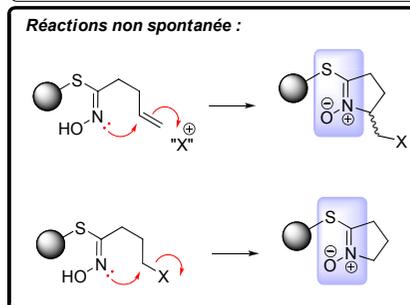
R. Iori, J. Barillari, E. Gallienne, C. Bilardo, A. Tatibouët, P. Rollin, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 292-295.

J. Barillari, B. Cervellati, M. Paolini, A. Tatibouët, P. Rollin, R. Iori, *J. Agric. Food Chem.* **2005**, 53, 9890-9896



Faible nombre de publications relatant cette structure

Coates, R. M.; Firsan, S. J. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5198 – 5209.

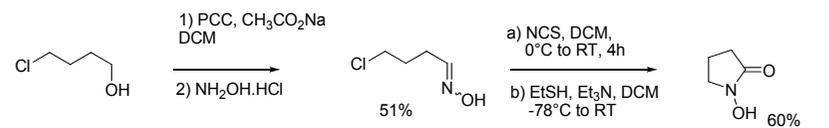


Quelle chimie de synthèse?  
Quelles réactivités?

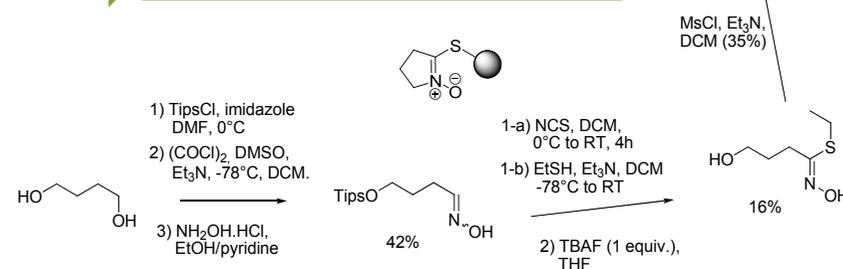
J. Schleiss, D. Cerniauskaite, D. Gueyrard, R. Iori, P. Rollin, A. Tatibouët *Synlett* **2010**, 725-728.

57

Une approche basée sur un modèle, une approche non efficace...



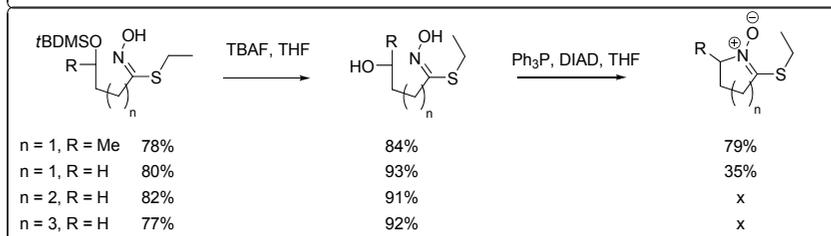
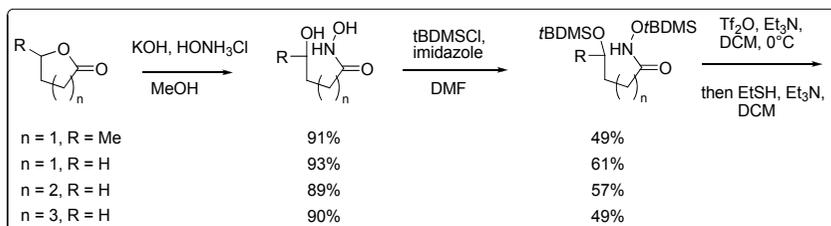
Problèmes de stabilité, mais la cyclisation a lieu !



Journées Physique-Chimie 2011

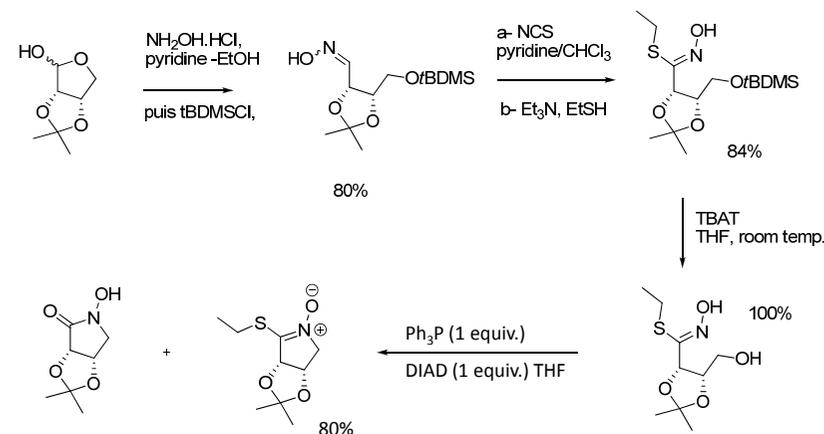
58

Une approche différente sur un modèle, une approche efficace...



59

Incorporer la fonction NOTI sur la charpente du sucre, le L-érythrose

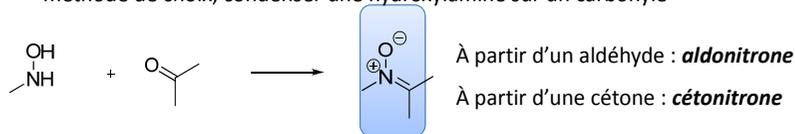


J. Schleiss, D. Cerniauskaite, D. Gueyrard, R. Iori, P. Rollin, A. Tatibouët *Synlett* **2010**, 725-728.

60

**Faire une nitrone**

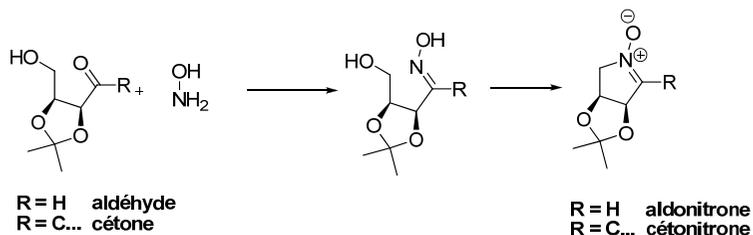
méthode de choix, condenser une hydroxylamine sur un carbonyle



**une nitronne cyclique,**

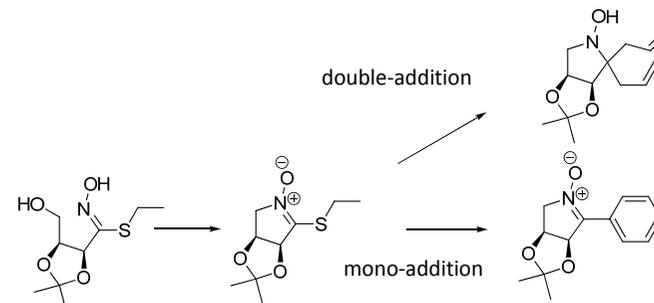
J. Revuelta, S. Cicchi, A. Goti, A. Brandi *Synthesis* **2007**, 485-504

méthode classique, former une oxime puis cycliser intramoléculairement



**Mais méthode très limitée à quelques groupes R**

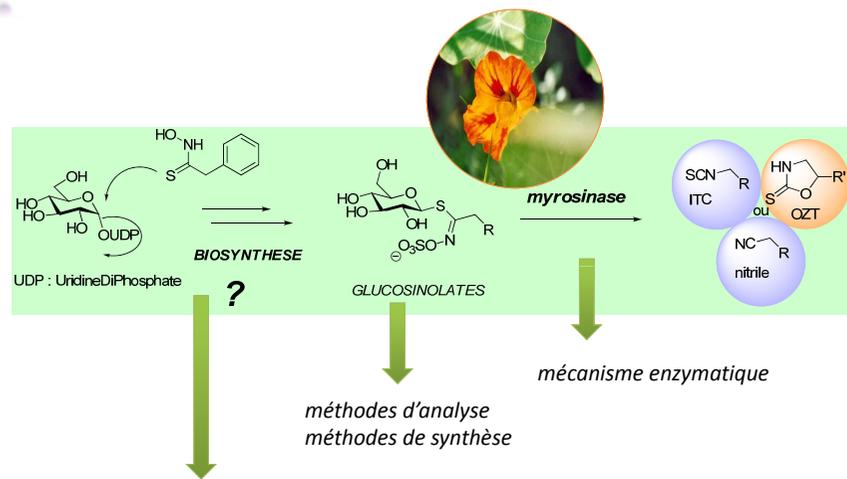
le soufre de l'OTI permet une sélectivité de réactivité



L'OTI va nous permettre de concevoir

des sondes pour l'étude de la biosynthèse des glucosinolates...

J. Schleiss, A. Tatibouët, P. Rollin *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 577-580.



**Comprendre le processus enzymatique unique de S-glycosylation**

**REMERCIEMENTS**

Comité organisateur

Tous les collaborateurs

En France & Canada

En Italie

