

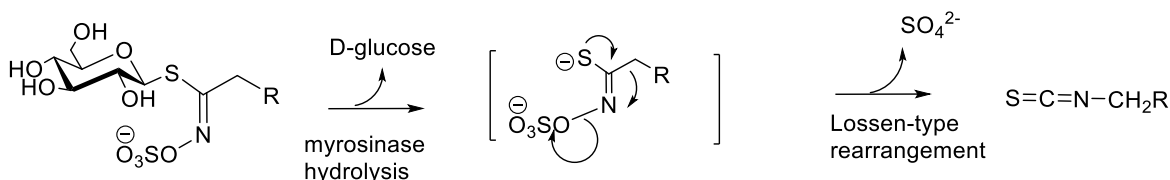
Glucosinolates des Brassicales : de nos légumes quotidiens à une thiochimie insolite

Patrick ROLLIN

Université d'Orléans ; Institut de Chimie Organique et Analytique – UMR-CNRS 7311
rue de Chartres, BP 6759, F-45067 Orléans, France ; patrick.rollin@univ-orleans.fr

L'ordre botanique des Brassicales – lequel rassemble un grand nombre de nos légumes et condiments quotidiens - est caractérisé chimiquement par la présence de métabolites spécialisés thiosaccharidiques appelés glucosinolates. [1] Ces thioesters anomériques atypiques affichent une remarquable homogénéité structurale sur trois fragments : une unité β -D-glucopyrano, un groupe fonctionnel anomérique (*Z*)-thiohydroximate *NO*-sulfaté et un aglycone plus ou moins hydrophobe, et dont la constitution est la seule variable structurale dans la Nature, selon les espèces végétales.

Dans les plantes, les glucosinolates sont associés à une glucohydrolase atypique – la myrosinase (E.C.3.2.1.147) – et jouent en fait un rôle de précurseurs de composés bio-actifs, notamment les isothiocyanates :



L'extraction de glucosinolates à partir de sources végétales appropriées peut dans un certain nombre de cas s'avérer profitable pour isoler des composés purs. [3] Néanmoins, la synthèse chimique a su démontrer son efficacité pour accéder à la plupart des glucosinolates – qu'ils s'agisse des composés naturels (environ 130 structures connues) ou d'analogues artificiels. Au cours des dernières décennies, diverses approches synthétiques ont été imaginées, [4,5] notamment afin d'étudier le processus d'inhibition de la myrosinase.

Par ailleurs, la découverte dans notre laboratoire de certaines transformations chimio-enzymatiques inattendues des glucosinolates a ouvert la voie au développement de thiofonctionnalités organiques peu étudiées, telles que les thionocarbamates cycliques [6,7] et les *N*-oxydes de thio-imidate. [8]

Références

1. Blažević I.; Montaut S.; Burčul, F.; Rollin P. *Glucosinolates: Novel Sources and Biological Potential*. In *Reference Series in Phytochemistry. Glucosinolates*. J.-M. Mérillon, K. G. Ramawat Eds. / Springer International Publishing, 2016, pp. 1-58. ISBN: 978-3-319-25749-5.
2. Blažević, I., Montaut, S., Burčul, F., Olsen, C.E., Burow, M., Rollin, P. and Agerbirk, N. (2020) *Glucosinolate structural diversity, identification, chemical synthesis and metabolism in plants*, *Phytochemistry*, **169**, 112100.
3. Wathelet, J-P.; Iori R.; Leoni O.; Rollin, P.; Quinsac A.; Palmieri, S. *Agroindustria* **2004**, *3*, 257-266.
4. Rollin P.; Tatibouët A. *C. R. Chimie* **2011**, *14*, 194-210.
5. Mavratzotis, M.; Cassel, S.; Montaut, S.; Rollin, P. *Molecules* **2018**, *23*, 786.
6. a) Simao, A. C.; Rousseau, J.; Silva, S.; Rauter, A. P.; Tatibouët, A.; Rollin, P. *Thionocarbamates on carbohydrate scaffolds – from synthesis to bioactivity*, *Royal Society of Chemistry - Specialist Periodical Reports – Carbohydr. Chem.* **2009**, *35*, 127-172. b) Sansinenea, E.; Ortiz, A.; Rollin, P.; Silva, S. *Oxazolidine- and oxazoline-2-thiones: an update*, *Curr. Org. Synth.* **2017**, *14*, 1109-1131.
7. Silva, S.; Sylla, B.; Suzenet, F.; Tatibouët, A.; Rauter, A. P.; Rollin, P. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 853-856.
8. a) Schleiss, J.; Černiauskaite, D.; Gueyrard, D.; Iori, R.; Rollin, P.; Tatibouët, A., *Synlett* **2010**, 725-728. b) Schleiss, J.; Rollin, P.; Tatibouët, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 577-580.