

# Les hétérocycles dans la chimie des arômes

Xavier Fernandez, Sébastien Kerverdo, Elisabet Duñach et Louissette Lizzani-Cuvelier

## Summary

### Heterocycles in flavour chemistry

Heterocycles represent one fourth of the volatile compounds identified in our food. This class of compounds may strongly influence the organoleptic properties of foodstuff, such as cooked meat or coffee. This paper presents the main families of heterocycles in flavour chemistry, their formation in food and our recent work in this area.

## Mots-clés

**Hétérocycles, arômes, furanones, lactones, pyrazines, thiazoles, oxathianes, oxazoles.**

## Key-words

**Heterocycles, flavour, furanones, lactones, pyrazines, thiazoles, oxathianes, oxazoles.**

L'attrait que les hommes éprouvent pour les arômes et les parfums ne s'est jamais démenti au cours des siècles. La civilisation égyptienne les utilisait déjà pour la cuisine, la médecine ou l'embaumage du corps des notables. Par la suite, les épices et les aromates sont devenus synonymes de puissance et de richesse. Les empires occidentaux ont dès lors lutté avec acharnement pour obtenir la maîtrise des routes commerciales et établir des monopoles sur le commerce des épices. Aujourd'hui, le secteur d'activité des arômes et des parfums est toujours florissant dans le monde. La ville de Grasse, berceau de la parfumerie en France, a su maintenir son rang avec des industries locales qui totalisaient un chiffre d'affaires annuel égal à 504 millions d'euros (3,3 milliards de francs) en 1999.

Cet article a pour objectif de montrer la diversité des molécules aromatisantes et l'importance que jouent les hétérocycles dans ce domaine. Dans un premier temps, nous donnerons la définition d'un arôme, puis nous décrirons brièvement les grandes familles de composés qui le constituent. Nous poursuivrons sur la genèse des hétérocycles dans les aliments et sur leurs potentiels et leurs applications en chimie des arômes. Nous présenterons enfin nos travaux récents sur l'étude de certaines familles d'hétérocycles ainsi que les propriétés organoleptiques des composés synthétisés.

## Définitions et généralités

Les arômes sont les substances responsables des propriétés organoleptiques d'une denrée alimentaire. Ils ne possèdent aucune qualité nutritive, mais jouent cependant un rôle essentiel. Le goût et l'odeur d'une denrée sont les facteurs qui déterminent l'acceptation de celle-ci par un individu et stimulent son appétit. Ils ajoutent en outre un plaisir et une satisfaction mentale indépendante de l'assouvissement de la faim.

Un arôme et un parfum ne sont pas perçus exactement selon le même mécanisme, bien qu'ils utilisent les mêmes récepteurs cellulaires. Un parfum est inspiré directement par le nez, le flux d'air chargé des composés volatils passe sur la

muqueuse olfactive avant de se diriger vers les poumons. L'interaction de ces molécules avec leurs récepteurs cellulaires spécifiques conduit à la stimulation du nerf olfactif, et donc à la perception de l'odeur par l'individu [1]. Les molécules qui composent l'arôme représentent un faible pourcentage de la masse totale de l'aliment (0,05-1 %). Le reste de cette masse (la matrice) emprisonne les molécules aromatisantes qui se libèrent dans le palais et se mélangent à la salive lors de la mastication. Celles-ci entrent alors en contact avec les récepteurs de la langue (les papilles) qui génèrent le goût. Les composés volatils sont dans un deuxième temps expulsés de la matrice, puis dirigés par voie rétronasale vers la fosse olfactive par l'expiration de l'air contenu dans les poumons [2-3]. L'ajout de sel (NaCl) en augmentant la polarité de la matrice, favorise le départ des composés aromatisants généralement peu polaires. La réunion des perceptions provoquées par le goût et l'odeur est appelée la flaveur.

L'arôme d'un aliment est dû à un mélange complexe constitué par un grand nombre de composés (plus de 300 pour la tomate) [4]. Ces composés doivent être suffisamment volatils pour que leur concentration atteigne leur seuil de perception. En pratique, la masse molaire de ces composés n'excède pas 400 unités de masse. Chaque composé participe différemment à la perception globale de l'arôme selon sa note et sa puissance olfactive, définie par sa contribution dans l'odeur de l'aliment. Ils n'ont pas tous le même impact dans le profil organoleptique d'un produit. En effet, un seul composé, ou un petit groupe de composés, suffit parfois à reproduire la note typique d'un aliment. Cependant, il arrive fréquemment que la réunion de tous les composés identifiés ne permette pas la reconstitution satisfaisante de l'arôme [5].

## Composition d'un arôme

Les molécules responsables de l'arôme sont constituées d'un squelette hydrocarboné qui peut être linéaire, cyclique ou aromatique [6]. La très grande majorité des fonctions chimiques présentes sur ces chaînes se retrouve dans sept

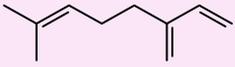
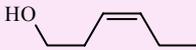
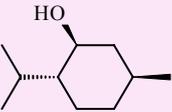
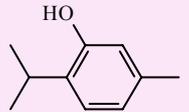
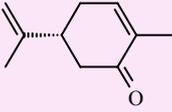
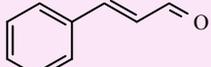
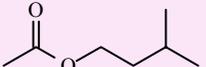
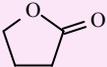
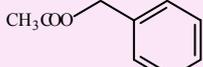
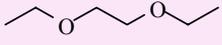
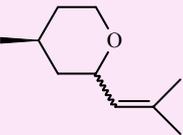
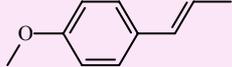
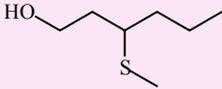
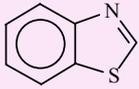
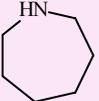
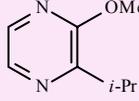
grandes familles : les alcools, les composés carbonylés (principalement les aldéhydes), les esters, les éthers, les phénols et enfin les dérivés soufrés ou azotés [5, 7] (tableau I).

Les molécules hydrocarbonées non fonctionnalisées sont quasiment toujours des dérivés terpéniques, généralement

en C<sub>10</sub> ou C<sub>15</sub>. Elles ne permettent que rarement de décrire un arôme à elles seules et leurs propriétés organoleptiques ne se révèlent qu'en association avec d'autres composés.

Parmi les molécules fonctionnelles qui représentent typiquement la note du produit dont elles sont extraites, on peut citer le cinnamaldéhyde, le menthol ou l'acétate

Tableau I - Exemple de la diversité de molécules présentes dans les arômes.

Fonction	Type de la chaîne		
	Linéaire	Cyclique	Aromatique
Hydrocarbure	 myrcène sucré, doux	 (-)-limonène agrumes	 <i>p</i> -cymène citron
Alcool	 <i>cis</i> -3-hexénol note verte	 menthol menthe	 thymol thym et origan
Carbonyle	 oct-1-én-3-one champignon	 (-)-carvone menthe	 cinnamaldéhyde cannelle
Ester / lactone	 acétate d'isoamyle banane	 $\gamma$ -butyrolactone beurre	 acétate de benzyle fruité
Éther	 1,2-diéthoxyéthane fruité	 (-)-oxyde de rose rose	 anéthole anis
Soufré	 (±)-3-méthylthiohexanol fruit de la passion	 lenthionine champignons	 benzothiazole caoutchouc
Azoté	 triméthylamine poisson	 cyclohexylamine fromage	 <i>i</i> -propyl-2-méthoxy-3-pyrazine petits pois

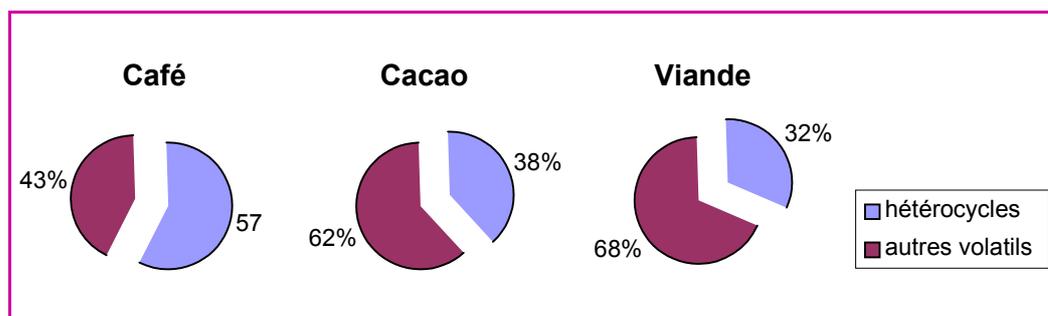


Figure 1 - Proportion des hétérocycles dans les parties volatiles du café torréfié, du cacao cuit et de la viande cuisinée.

d'isoamyle qui possèdent respectivement l'odeur de cannelle, de menthe et de banane. D'autres molécules rendent compte d'une note générale qui n'est pas typique d'un produit alimentaire particulier. Ainsi, le *cis*-3-hexèno possède une odeur d'herbe fraîchement coupée.

La stéréochimie d'un composé joue aussi un rôle sur sa flaveur. Ainsi, la (*R*)-carvone est associée à la menthe crépue, tandis que la (*S*)-carvone est représentative de la graine de carvi [5]. De même, la  $\gamma$ -heptalactone de configuration (*R*) possède une note herbacée douce et épicée, alors que l'énantiomère (*S*) présente une odeur fruitée, grasse, de noix de coco, moins intense que celle de la forme (*R*) [8].

Les différences de structure des composés aromatisants et les sensations qu'ils provoquent ont naturellement conduit à l'étude des relations structure-odeur ou structure-flaveur [9]. La méconnaissance des structures tridimensionnelles des récepteurs cellulaires rend cependant la tâche difficile. La modélisation moléculaire peut être un moyen de contourner ces difficultés [10-11].

Les hétérocycles volatils constituent également une famille importante de molécules odorantes, particulièrement intéressantes dans le domaine de la chimie des arômes. Ils représentent plus d'un quart des 5 000 composés volatils isolés et caractérisés à ce jour dans nos aliments [12]. Ils possèdent généralement des seuils de perception très faibles, de l'ordre du ppb et en deçà, et offrent une large gamme de notes olfactives et/ou gustatives (tableau II).

Les structures des hétérocycles intervenant dans le domaine de la chimie des arômes sont diverses et variées. Cependant, l'examen des substances odorantes identifiées dans nos aliments souligne la plus grande importance de certaines familles d'hétérocycles [13], parmi lesquelles se trouvent les furanones, lactones, pyridines, pyrazines, pyrroles, pyranones, oxazoles et thiazoles (tableau II) [13-15].

Les furanones sont des hétérocycles très présents dans nos aliments. Par exemple, la sotolone (3-hydroxy-4,5-diméthyl-2(5H)-furanone), composé chiral dont les deux énantiomères possèdent des odeurs comparables mais des seuils de perception différents, est un arôme important de la cerise, du vin et du café. Sa note principale est une odeur de « caramel », qui disparaît lorsque le groupement hydroxyle est méthylé.

De même, les lactones sont d'un grand intérêt pour l'aromatisation de nos aliments [8, 16]. Elles possèdent des notes caractéristiques de beurre, d'huile de coco et de nombreux fruits (pêche, abricot...). A titre d'exemple, on peut noter que les lactones identifiées dans les fruits ont une configuration majoritairement (*R*). Ainsi, la (*R*)- $\gamma$ -décylactone prédomine dans la pêche, alors que la (*S*)- $\delta$ -décylactone est présente dans le lait.

Certains pyrroles, pyridines et thiazoles présentent une odeur de grillé très prononcée. Celle-ci est attribuée à la fonction acétyle portée par un des atomes de carbone situé en  $\alpha$  de l'atome d'azote [17]. Plus de 80 dérivés de pyrazines ont été identifiés dans un grand nombre d'aliments cuits, comme le pain, la viande, le café torréfié, le cacao ou les noisettes ; ce sont des composés aromatisants très puissants [18].

Grâce à leur volatilité, ces hétérocycles apportent une forte contribution à la note de tête des aliments où ils sont présents. Ils sont relativement rares dans les fruits et les légumes frais et n'ont même jamais été identifiés dans des fruits comme la poire ou la banane. Par contre, leur contribution est prédominante dans les arômes des composés préparés par chauffage, comme le café, le cacao ou la viande (figure 1) [19-20]. En effet, les propriétés organoleptiques du café ne se révèlent qu'après la torréfaction. Il en est de même pour le cacao qui ne développe son arôme qu'après cuisson [21]. Quant à la viande, les cuisiniers savent en obtenir le maximum de saveur grâce à diverses techniques culinaires de cuisson (rôtissage, grillade, bain-marie ou papillote) [22].

## Formation des hétérocycles volatils dans nos aliments

Les précurseurs des composés hétérocycliques sont les constituants fondamentaux de nos aliments : acides aminés, peptides, glucides, lipides et vitamines. Deux voies principales sont à l'origine de leur formation [23] :

- les réactions enzymatiques ou de fermentation,
- les réactions de brunissement non enzymatiques, plus connues sous le nom de réactions de Maillard [24-25], qui surviennent lors des différents traitements subis par nos aliments : cuisson, torréfaction, conservation, grillage. A ces réactions, on peut également associer les réactions de dégradation thermique des sucres, des acides aminés et des vitamines.

Les réactions enzymatiques ont lieu principalement dans les fruits et les légumes, les produits laitiers et les boissons fermentées [26]. Ces réactions microbiologiques impliquent de nombreux enzymes appartenant dans la majorité des cas aux familles des hydrolases, des oxydases ou des isomérases. Elles sont utilisées dans plusieurs secteurs de l'industrie agroalimentaire pour la préparation de plats cuisinés et de boissons fermentées.

Le mécanisme de formation des lactones sous l'action de microorganismes a été bien étudié [23]. Par exemple, la  $\gamma$ -nonalactone identifiée dans la bière se forme par l'action de la levure sur l'acide 4-oxononanoïque, lui-même issu de l'oxydation de l'acide linoléique au cours du maltage et de l'ébullition du malt (schéma 1).

Le 2-isobutylthiazole, identifié dans la tomate, est formé selon Schutte à partir de deux acides aminés [27] : la cystéine et la leucine. La décarboxylation enzymatique de la cystéine conduit à la cystéamine (2-aminothiol) qui se condense avec l'isovaléraldéhyde provenant de la leucine via une dégradation de Strecker. Cette réaction de

condensation conduit à la 2-isobutylthiazolidine, puis sous l'action d'oxydase au 2-isobutylthiazole (schéma 2).

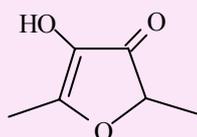
A l'exception des furanes et des lactones, la majeure partie des hétérocycles identifiés dans les arômes sont formés plutôt par des réactions de Maillard que par des processus enzymatiques [5]. Ces processus de brunissement non enzymatiques font intervenir des sucres réducteurs,

généralement du glucose (1) ou du fructose (2), et des acides aminés ou des dipeptides (figure 2). Sous l'action de la chaleur ou du temps, ces derniers se combinent pour former des intermédiaires dits d'Amadori (3) ou de Heyns (4). Même s'ils n'ont pas de propriétés olfactives et gustatives particulières, les composés (3) et (4) possèdent une importance stratégique dans le domaine des arômes

Tableau II - Grandes familles d'hétérocycles en chimie des arômes.

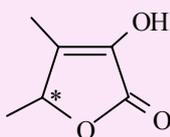
# Seuils de perception en  $\mu\text{g/L}$  dans l'eau.

### Furanones



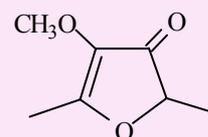
**Furanéol**

fraise, ananas, caramel ; 25<sup>#</sup>



**Sotolone**

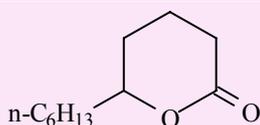
caramel ; (R) : 90 ; (S) : 7



**Mesifurane**

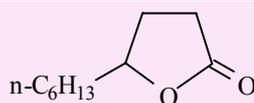
cerise

### Lactones



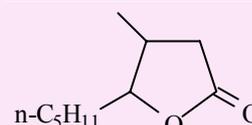
**$\delta$ -Undécalactone**

pêche ; 100



**$\delta$ -Décalactone**

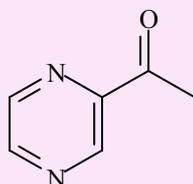
fruité, pêche ; (R) : 11



**Cognac lactone**

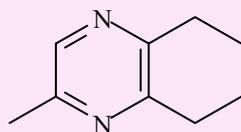
noix de coco

### Pyrazines



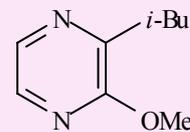
**2-Acétypyrazine**

céréales grillées ; 62



**2,3-Diéthyl-5-méthypyrazine**

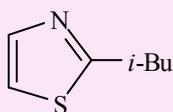
terreux, brûlé ; 0,1



**2-*i*-Butyl-3-méthoxypyrazine**

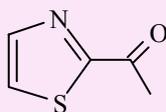
poivron rouge ; 0,002

### Thiazoles, thiophènes



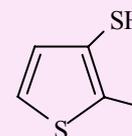
**2-Isobutylthiazole**

note verte, tomate, vin ; 3



**2-Acétylthiazole**

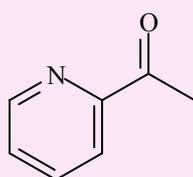
céréale, pop corn ; 10



**2-Méthylthiophène-3-thiol**

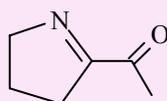
viande cuite

### Pyridines, pyrrolines, pyranones



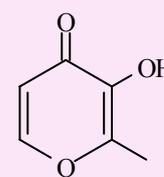
**2-Acétypyridine**

pain chaud ; 19



**2-Acétypyrraline**

pain chaud, riz, pop corn ; 0,1



**Maltol**

caramel

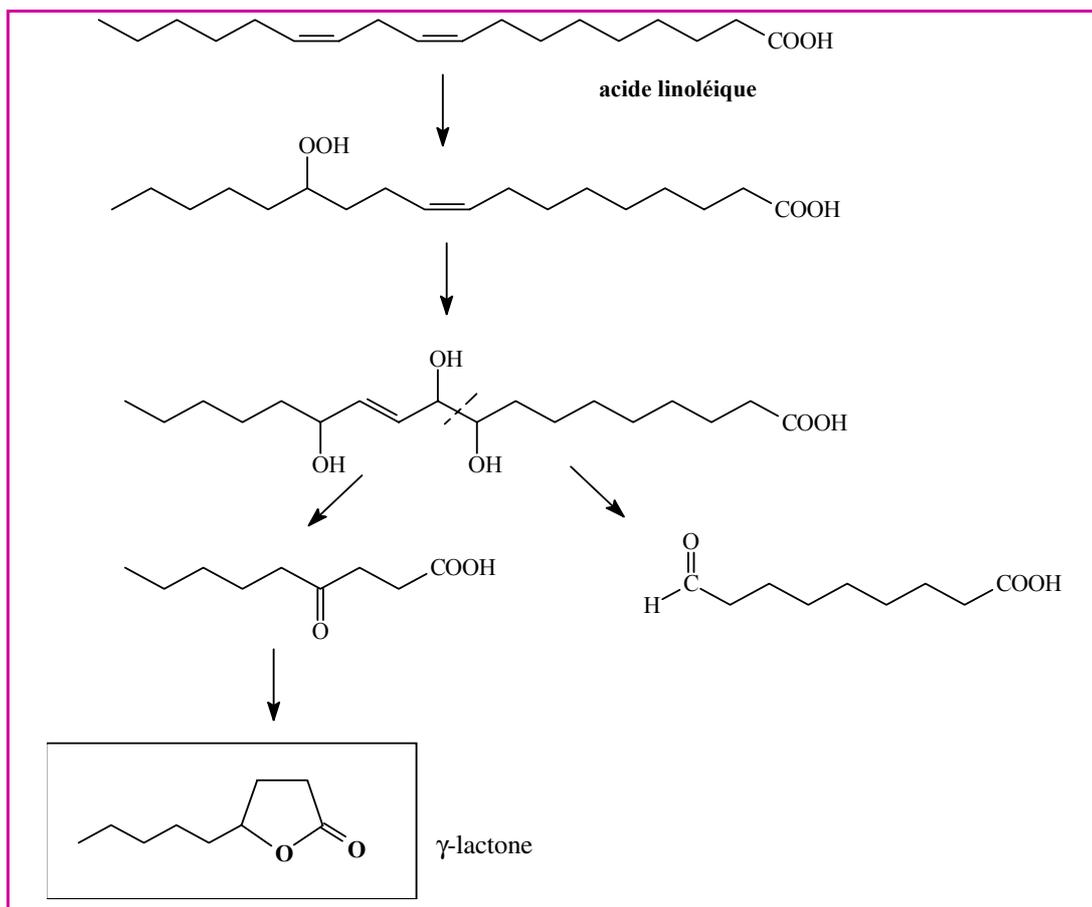
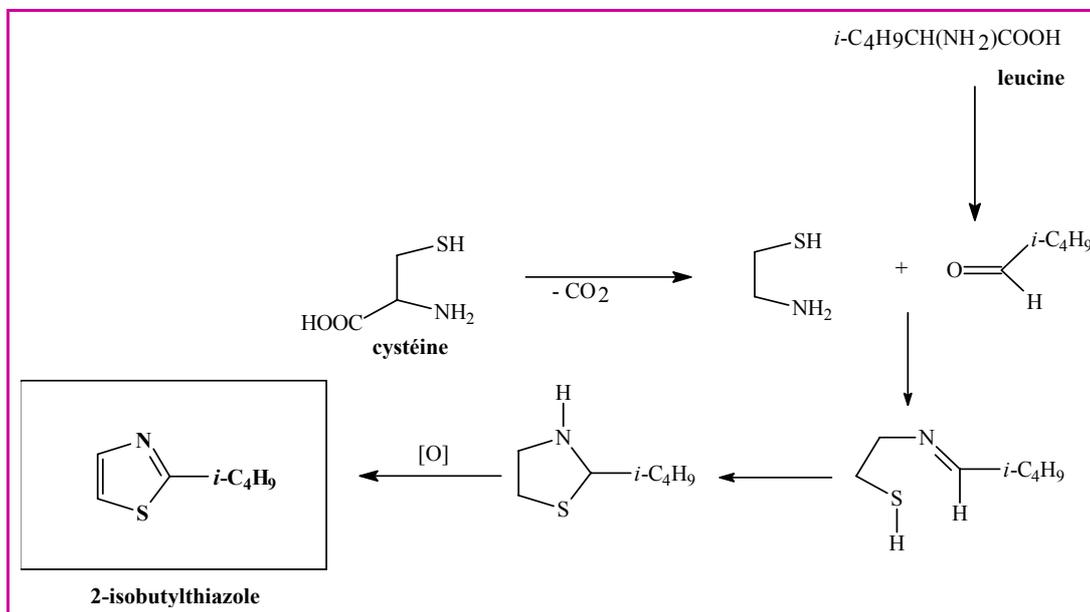
Schéma 1 - Formation de la  $\gamma$ -lactone dans la bière.

Schéma 2 - Biosynthèse du 2-isobutylthiazole [27].

alimentaires, puisqu'ils conduisent à un grand nombre de composés aromatisants et pas seulement hétérocycliques. L'énolisation de ces composés suivie de la perte d'une molécule d'acide aminé conduit aux réductones (5) et déhydroréductones (6). Ils subissent ensuite une réaction de rétroaldolisation qui conduit à la formation d'aldéhydes et de composés  $\alpha$ -dicarbonylés.

Une des étapes les plus importantes des réactions de Maillard est l'étape de dégradation de Strecker. Il s'agit de la formation d'aldéhydes et d'aminocétones par réaction d'un acide aminé avec un composé  $\alpha$ -dicarbonylé. Les multiples possibilités de combinaison de l'ensemble de ces composés expliquent la formation d'un grand nombre d'hétérocycles lors de la cuisson des aliments (figure 3). Lors de ces

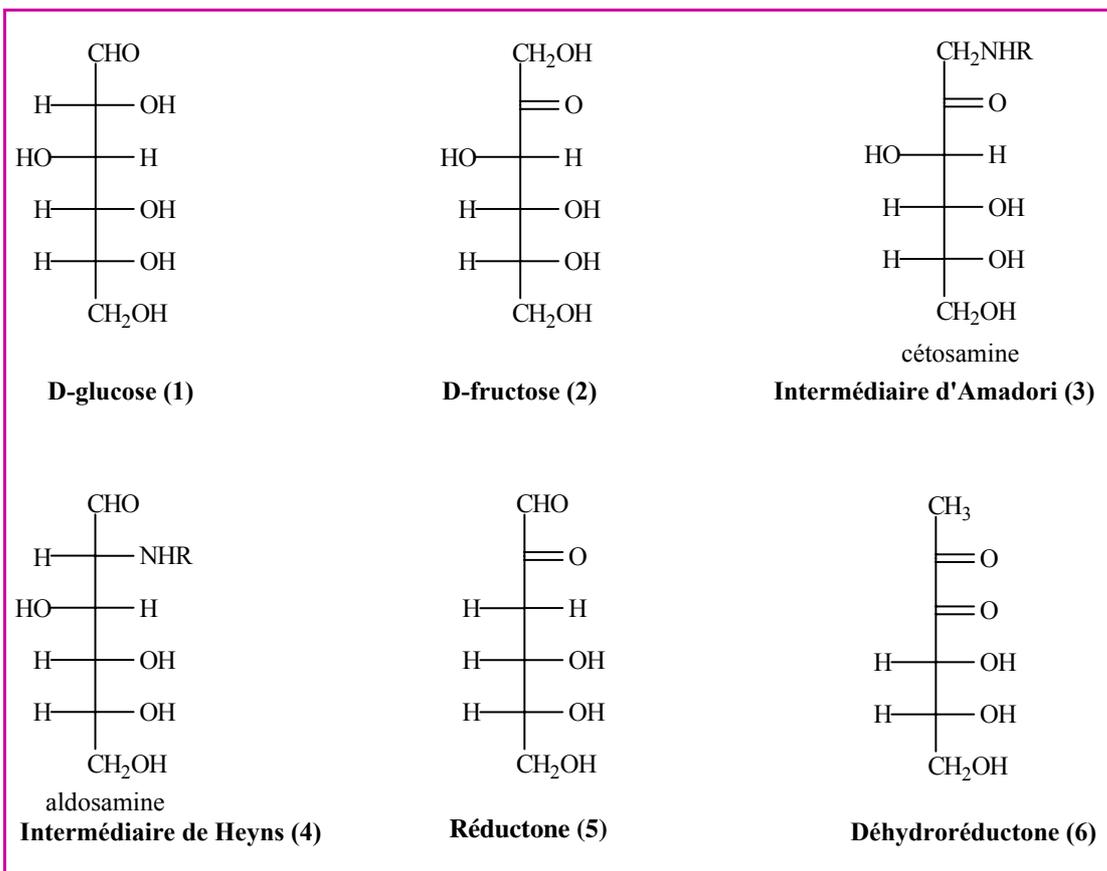


Figure 2 - Principaux composés intervenant dans les réactions de Maillard.

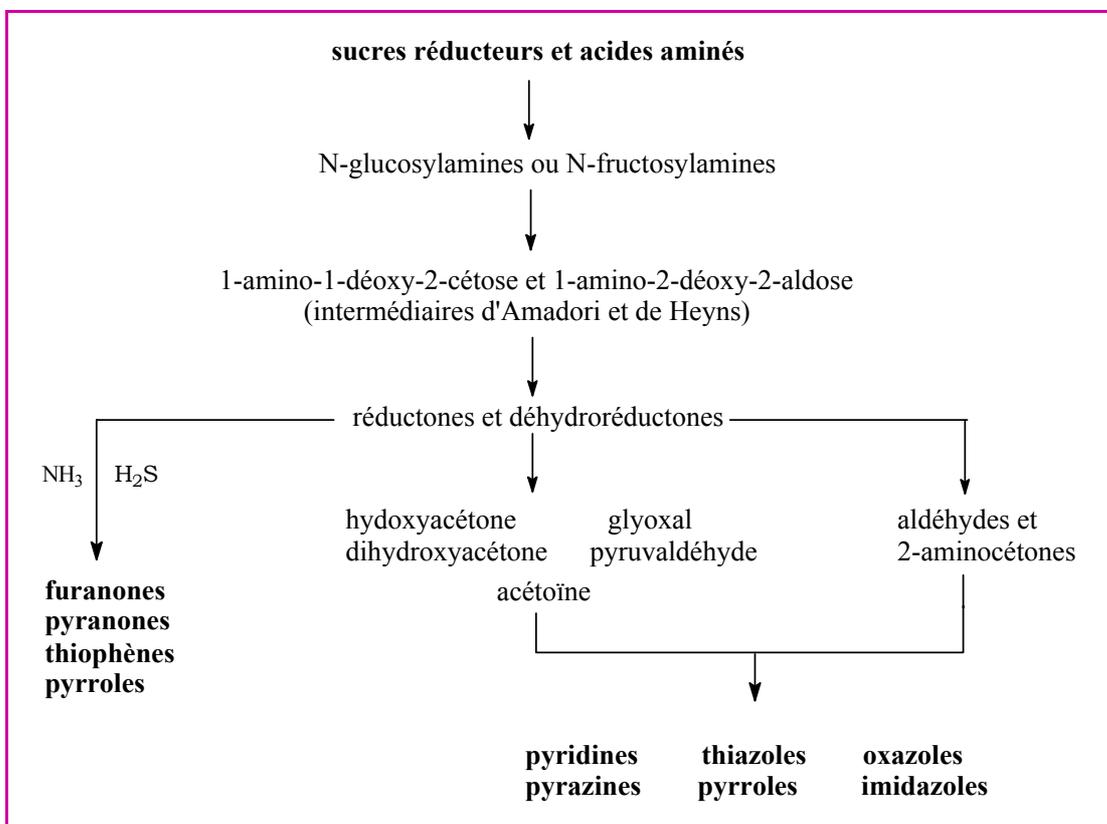


Figure 3 - Formation des hétérocycles dans les aliments par réactions de Maillard.

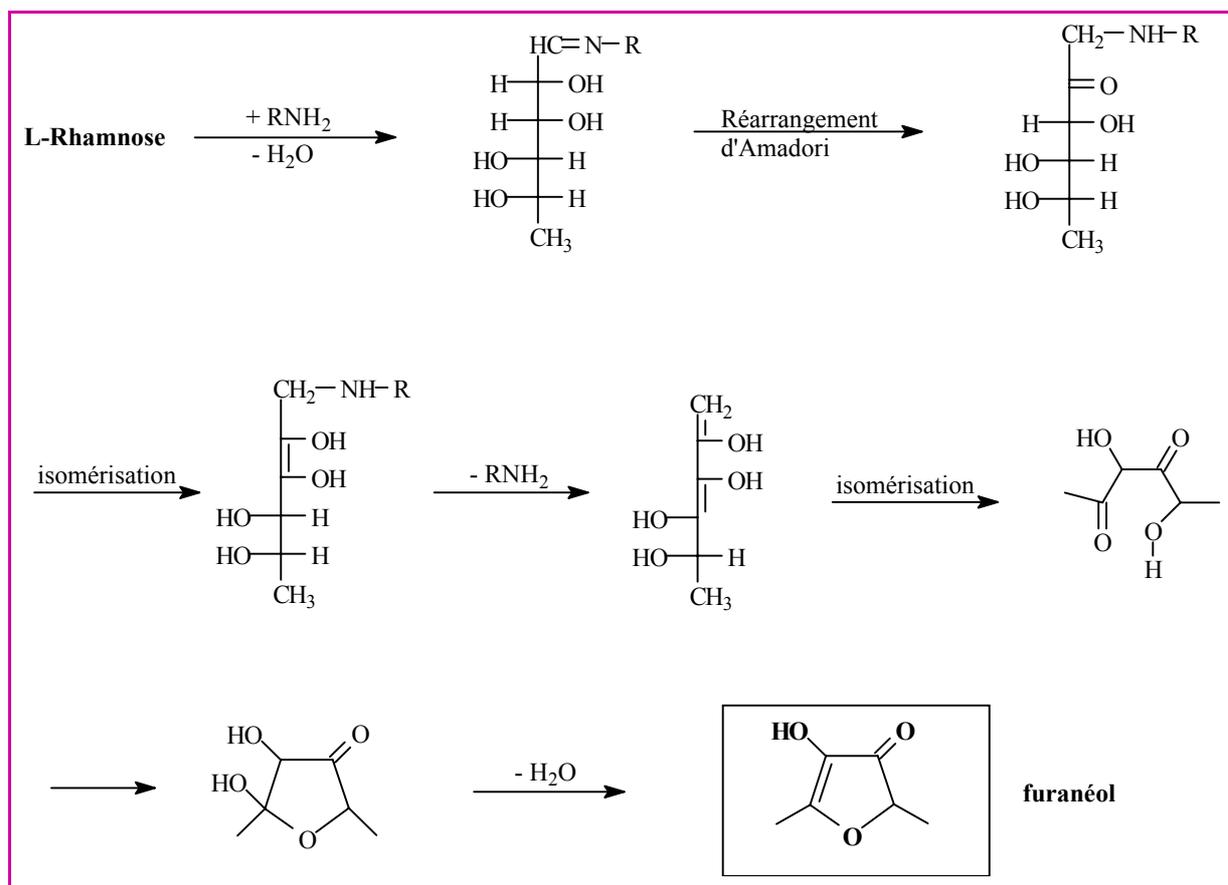


Schéma 3 - Obtention de furanéol par réaction de Maillard [5].

réactions, on observe également la présence de pigments bruns appelés mélanoidines. Cette masse brune obtenue en fin de réaction représente en poids presque la totalité des produits initialement introduits, tandis que les composés aromatisants volatils n'en constituent qu'une infime fraction. Parmi le grand nombre de composés obtenus par dégradation des sucres, les 3(2H)- et 2(5H)-furanones, comme le furanéol et la sotolone, font partie des composés importants dans le domaine des arômes (*tableau II*). L'étude de « réactions modèles » entre un seul sucre, tel que le

rhamnose, et des acides aminés, dans les conditions des réactions de Maillard (chauffage en milieu aqueux), permet de mettre en évidence la formation du furanéol [13] (*schéma 3*).

Dans le cas de l'obtention des oxazoles et de leurs dérivés réduits, ces composés seraient obtenus par la réaction des  $\alpha$ -aminocétones et des aldéhydes libérés lors de la réaction de Strecker (*schéma 4*).

La découverte de nouvelles molécules, présentes à l'état de traces, participant à la saveur de l'aliment permet d'innover

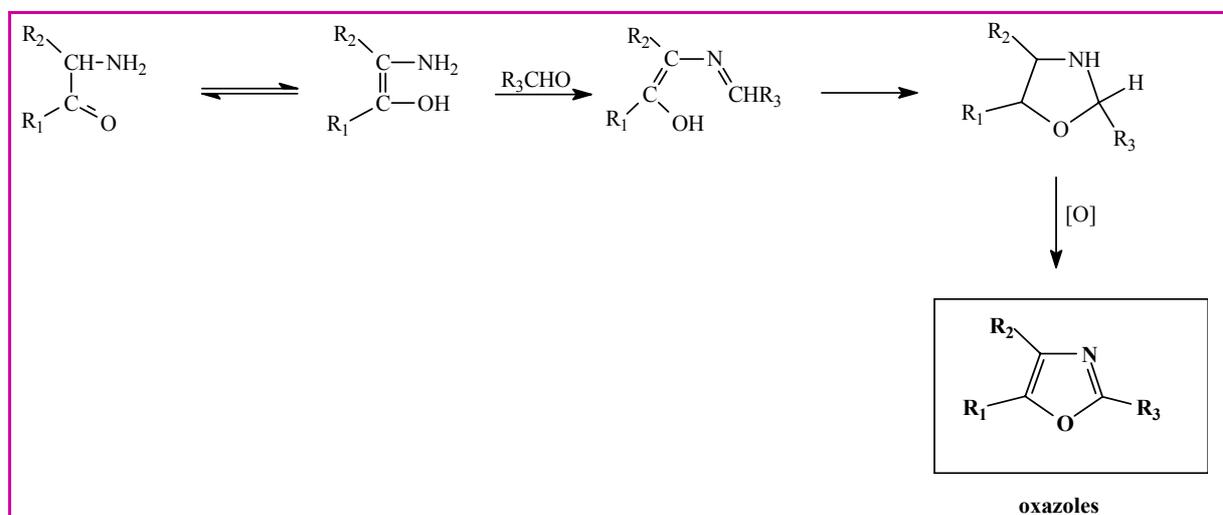


Schéma 4 - Formation des oxazoles par réactions de Maillard.

dans le domaine de la chimie des arômes. En effet, ces substances peuvent être utilisées par les aromatisants pour répondre à la demande de nouveauté des consommateurs. Notre objectif au laboratoire est double : d'une part approfondir les connaissances fondamentales sur les substances aromatisantes et leurs propriétés sensorielles, et d'autre part effectuer un transfert de technologie des molécules identifiées et jugées intéressantes vers une application industrielle. Ce dernier point nécessite la connaissance des contraintes imposées par la législation.

## Aspects législatifs

La définition d'un arôme suit des règles strictes ; ainsi un « *arôme naturel* » est obtenu à partir de produits naturels soit par extraction, soit par des procédés enzymatiques ou de fermentation. Un « *arôme identique au naturel* » est un composé de synthèse qui par sa structure chimique est identique à un « *arôme naturel* ». Enfin, un « *arôme de synthèse, ou artificiel* » est un produit synthétique encore jamais identifié dans les produits naturels [28]. La distinction entre « *arôme de synthèse* » et « *arôme naturel* » est nécessaire tant pour l'information de l'industriel que pour celle du consommateur. La législation française est très stricte, elle n'autorise pour certaines substances aromatisantes que les formes naturelles et exige dans tous les cas un étiquetage détaillé des produits.

Après plusieurs années de concertation, le Parlement de Bruxelles a voté le 2 juin 1988 une directive relative au rapprochement des législations des États Membres de la CEE, dans le domaine des arômes destinés à être employés dans les denrées alimentaires. Ce texte constitue un pilier dans la réglementation des arômes et définit, entre autres, les arômes comme pouvant être issus d'un ensemble de substances aromatisantes soit d'origine « *naturelle* », soit « *identique au naturel* », soit « *artificielle* ». Cette Directive s'applique à tous les arômes utilisés dans la Communauté. Dans ce document figurent également tous les aspects réglementaires relatifs à la « *qualité de l'arôme* », tels que l'identification du produit, le statut légal de l'arôme, sa composition, la présence d'allergènes, d'OGM et de métaux lourds, ainsi que les « *prescriptions en vigueur relatives à la sécurité et à la santé des personnes, à la loyauté des transactions commerciales et à la protection des consommateurs* » (extrait de l'article 212.1 – Décret français 91-366 du 11/04/91).

Ces diverses recommandations sont publiées dans le « *Livre bleu* » du Conseil de l'Europe [29]. D'ici 2004, à partir de la notification de chaque État Membre, l'Union Européenne doit établir une « *liste positive* » des substances aromatisantes utilisables dans les arômes. Les substances aromatisantes actuellement autorisées sont donc toutes connues et la commercialisation d'un nouveau composé en tant qu'arôme alimentaire fait l'objet d'une demande de mise sur le marché comparable aux dossiers d'AMM (Autorisation de Mise sur le Marché) des produits pharmaceutiques.

## Méthodologie et études au laboratoire

Notre laboratoire, en partenariat avec l'industrie locale, s'est fixé comme objectif d'approfondir les connaissances dans le domaine de la chimie des arômes, et notamment des hétérocycles à faible poids moléculaire, afin d'en étudier les propriétés sensorielles.

Pour cela, deux axes de recherche ont été retenus : le premier consiste en l'étude analytique exhaustive de différentes denrées alimentaires (fruits exotiques, légumes, miels) ou d'huiles essentielles et permet d'identifier de nouveaux composés présents à l'état de traces. Pour y parvenir, il est nécessaire de faire appel à des techniques analytiques de séparation et/ou de caractérisation. Parmi celles couramment utilisées, citons la chromatographie en phase gazeuse et ses différents détecteurs, universels ou spécifiques (en particulier soufre et azote), les couplages chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse ou infrarouge, et la RMN mono- et bidimensionnelle. Le deuxième axe consiste à réaliser la synthèse par voie chimique des composés, notamment d'hétérocycles, identifiés ou pressentis lors de l'étape d'analyse. Le but recherché est l'obtention de ces composés par des voies synthétiques originales, ce qui conduit à des arômes « *identiques au naturel* » qui pourront faire ensuite l'objet d'une formulation. Ces produits de synthèse sont actuellement prédominants dans les compositions commerciales.

De plus, pour répondre à une demande de plus en plus diversifiée, les industriels mettent au point de nouvelles notes olfactives et gustatives. C'est pourquoi, dans un deuxième temps, la méthodologie de synthèse élaborée précédemment est appliquée à une série de composés analogues, non décrits dans la littérature et non retrouvés dans les produits naturels. Pour cela, nous faisons varier soit l'hétéroatome, soit le nombre, la nature et/ou la position des substituants, ou encore le degré d'oxydation du cycle. Les propriétés aromatisantes et olfactives de ces nouveaux composés sont ensuite évaluées. Même si ces composés sont considérés comme des « *arômes artificiels* », leurs propriétés demeurent toutefois intéressantes en tant que substances parfumantes. De nouveaux débouchés sont alors ouverts aux fabricants d'arômes qui se positionnent sur le marché innovant de compositions aromatiques et qui ont recours aux parfums pour consolider l'image de divers produits.

Les saveurs des nouveaux produits sont déterminées par un panel d'experts parfumeurs et aromatisants. Les propriétés olfactives sont testées généralement en solution aqueuse ou alcoolique à des concentrations de 1 à 5 %. Des concentrations plus faibles sont parfois nécessaires, notamment pour les hétérocycles qui possèdent souvent des notes extrêmement puissantes. Le support appelé mouillette est imprégné de solution pour être ensuite testé olfactivement. Le résultat obtenu peut présenter des variations d'appréciation selon les personnes. Aussi, un large panel de testeurs est nécessaire afin d'éliminer la subjectivité du test, et donc de déterminer les notes caractéristiques du composé avec exactitude. Pour un même composé, il est également nécessaire de réaliser ces tests à différentes concentrations. En effet, ce paramètre peut avoir une importance capitale sur les propriétés olfactives, principalement pour les dérivés soufrés qui possèdent généralement des notes intéressantes à des faibles concentrations. Ainsi, si on prend le cas du (+)-(R)-1-*para*-menthène-8-thiol, ce composé présente une odeur caractéristique de pamplemousse à faible concentration, de l'ordre de 0,001 ppb, mais possède une odeur particulièrement désagréable à des concentrations plus élevées [30].

Les propriétés gustatives sont déterminées en solution aqueuse sucrée et salée. Le produit est généralement testé

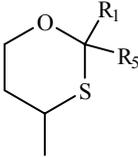
Produits	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Propriétés olfactives*
	Me	H	Note artichaut
	Pr	H	Note ail
	Me	Me	Puissante, note ail, vétiver
	Pr	Me	Puissante, note buis et buchu

Figure 4 - Propriétés olfactives d'oxathianes.

\*Tests réalisés sur la série racémique en solution éthanolique à 5 % par un panel de parfumeurs.

à des concentrations comprises entre 1 et 100 ppm selon sa puissance, mais là encore, il est nécessaire d'évaluer les composés à différentes concentrations. La solution est alors goûtée.

Nos travaux récents concernent essentiellement des hétérocycles à 5 ou 6 chaînons mono- ou dihétéroatomiques : lactones, oxathianes, sultines, oxathiolanes, thiapyranes, oxazoles et thiazoles [31-32].

Ainsi, le 2(*R*)-méthyl-4(*S*)-propyloxathiane identifié à l'état de traces dans le fruit de la passion jaune nous a conduits à synthétiser des hétérocycles de ce type diversément substitués et à obtenir des composés dont les propriétés ont été étudiées et jugées intéressantes par des aromaticiens [33] (figure 4).

Les  $\Delta$ 3-oxazolines, ainsi que les  $\Delta$ 2- et  $\Delta$ 3-thiazolines sont connues depuis longtemps pour être des constituants fondamentaux des arômes de viandes grillées, cuisinées ou rôties [34-36]. Nous avons récemment identifié pour la première fois des thiazolidines (homologues hydrogénés des thiazolines) dans des fruits exotiques comme la goyave et le cupuaçu [37-38]. L'examen de la biosynthèse du 2-isobutylthiazole proposée par Schutte montre le rôle clef joué par les thiazolidines et oxazolidines [27]. En effet, ces composés, intéressants pour leurs propriétés organoleptiques, sont surtout considérés comme des intermédiaires dans la synthèse de composés plus valorisables dans le domaine de l'industrie des arômes alimentaires : les oxazoles, thiazoles, oxazolines et thiazolines. C'est pourquoi nous avons entrepris de

développer de nouvelles stratégies de synthèse de ces produits par des oxydations sélectives des thiazolidines et des oxazolidines (schéma 5). Ainsi, une série de  $\Delta$ 3-oxazolines a été obtenue en utilisant la séquence chloration/déhydrochloration sur des oxazolidines [39]. Nous avons également proposé une nouvelle méthode de synthèse de  $\Delta$ 2-thiazolines par oxydation à l'aide d'hydroperoxyde de tertibutyle catalysée par un complexe du ruthénium [40]. L'utilisation de dioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub>) nous a conduits à synthétiser selon les conditions opératoires une série de  $\Delta$ 3-thiazoline-4-carboxylates d'alkyle, dont certains optiquement actifs, ainsi que les thiazoles correspondants [41-42]. Ce travail nous a permis d'obtenir toute une série d'hétérocycles décrits pour la première fois dans la littérature et d'étudier leurs propriétés organoleptiques [43-44].

Certains des composés obtenus possèdent un fort potentiel pour une utilisation dans le domaine des arômes alimentaires et cela par des notes intéressantes allant de la viande cuisinée à la mangue (figure 5). Mais surtout, comme pour la plupart des hétérocycles, ces produits possèdent des seuils de perception faibles, compris entre 1 et 100 ppm.

## Conclusion

Souvent peu appréciée par le grand public, la chimie des arômes tient une place importante dans le secteur des industries chimiques françaises. La recherche constante de nouvelles saveurs par le consommateur conduit les

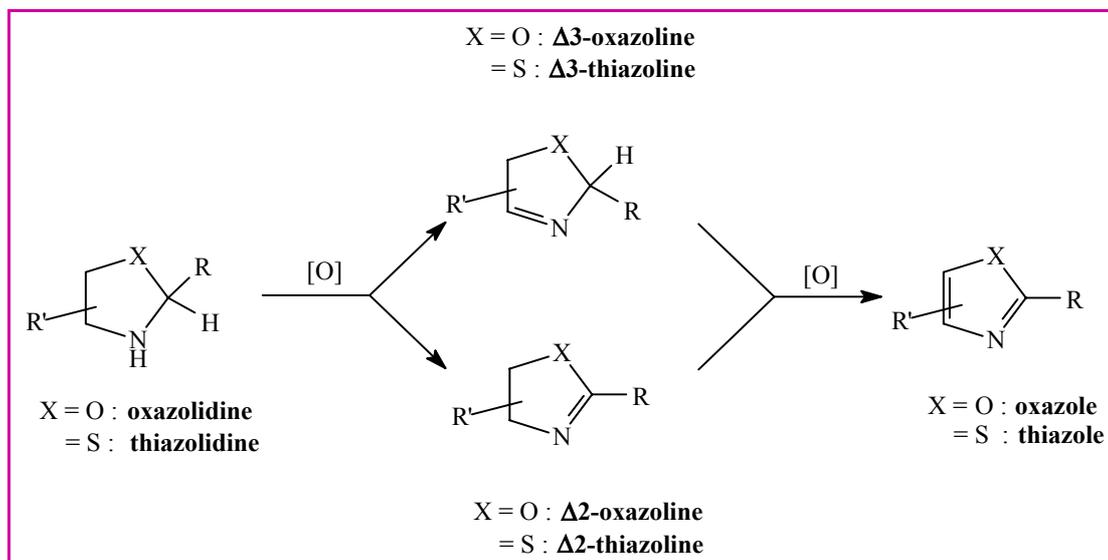


Schéma 5 - Oxydation des oxazolidines et thiazolidines.

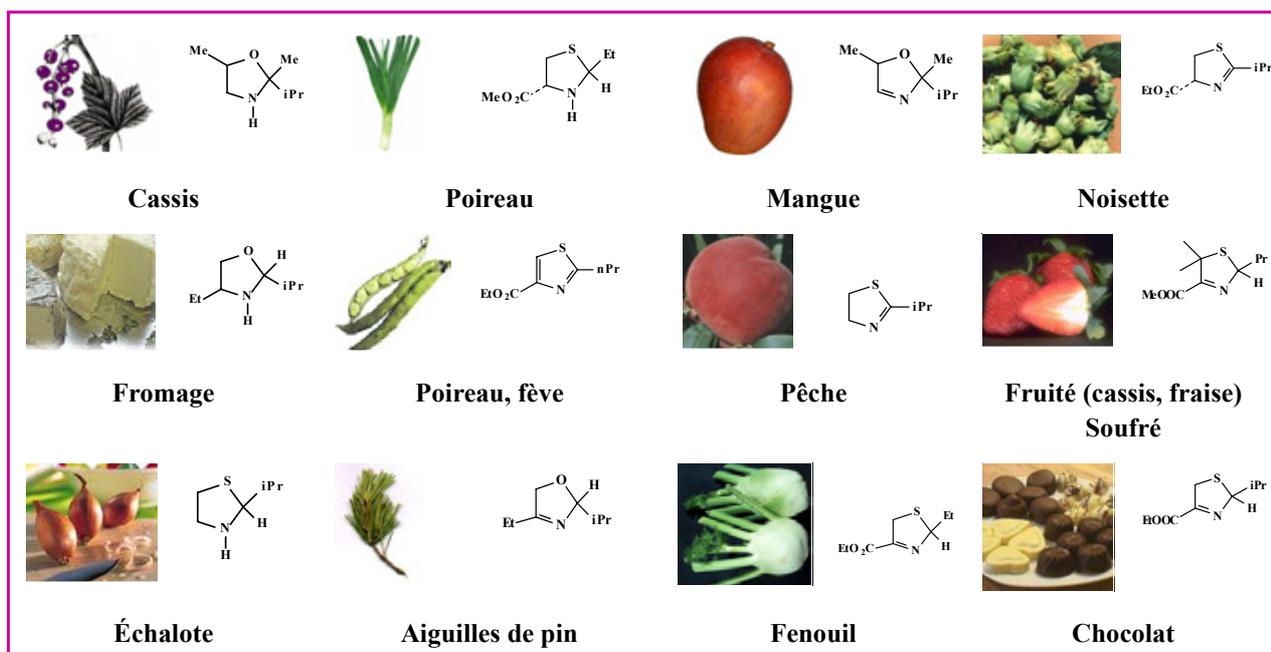


Figure 5 - Étude olfactive en série oxazole et thiazole\*.

\*Nouveaux produits préparés au laboratoire [37-44]. Les tests olfactifs sont réalisés par un panel de parfumeurs et d'aromatiers, solutions éthanoliques à 1 % dans le cas des dérivés de thiazoles et 5 % pour ceux des oxazoles.

industriels à investir dans le secteur Recherche & Développement.

Parmi les grandes familles de composés identifiés dans nos aliments, les hétérocycles volatils jouent un rôle prépondérant puisqu'ils constituent plus d'un quart des substances identifiées. Leur formation s'explique alors par deux grandes voies : les réactions enzymatiques et les réactions de brunissement non enzymatiques ou réactions de Maillard.

L'extraction et l'identification de nouveaux composés hétérocycliques présents à l'état de traces dans les aliments sont à la base du développement de nouvelles voies de synthèses de substances encore non évaluées pour leurs propriétés aromatisantes. Ces évaluations sont réalisées par des experts parfumeurs et aromatisants. Les résultats obtenus dans les familles des oxathianes, thiazoles et oxazoles ont conduit à la mise en évidence de plusieurs hétérocycles susceptibles d'intéresser le domaine de l'industrie des arômes.

Il est dès lors important de rappeler que les recherches sur les composés aromatisants et sur leurs propriétés sensorielles servent aussi à connaître et à améliorer les qualités gustatives des aliments, et donc à renforcer le plaisir que toute personne éprouve en mangeant.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les sociétés **Floressence, Haarman & Reimer, Maxens** (Grasse) et **Rhodia** (Lyon) pour la réalisation des tests olfactifs et/ou gustatifs des composés synthétisés au laboratoire.

Nous profitons de cet article pour appuyer la suggestion de Monsieur Hervé This (*L'Act. Chim.*, **2001**, 7-8, p. 72) sur la constitution d'un groupe interdisciplinaire au sein de la SFC sur le thème « Sciences des aliments ».

## Références

- [1] Mori K., Nagao H., Yoshihara Y., *Science*, **1999**, 286, p. 633.
- [2] Taylor A.J., *Crit. Rev. Food Sci.*, **1996**, 36, p. 765.
- [3] Wilson C.E., Brown W.E., *J. Sens. Stud.*, **1997**, 21, p. 69.
- [4] Petro-Turza, *Food Rev.*, **1987**, 2, p. 309.
- [5] Richard H., Multon J.L., *Les Arômes Alimentaires*, Lavoisier, Paris, **1992**.
- [6] Rowe D.J., *Perfum. Flavor.*, **1998**, 23, p. 9.
- [7] Boelens M.H., Van Gemert L.J., *Perfum. Flavor.*, **1993**, 18, p. 29.
- [8] Duffosé L., Latrasse A., Spinnler H.-E., *Sc. Alim.*, **1994**, 14, p. 17.
- [9] Kraft P., Bojgrowicz J.A., Denis C., Frater G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, p. 2980.
- [10] Rossiter K., *Chimia*, **2001**, 55, p. 388.
- [11] Schmid J.P., *Flavour Sci. Technol., Weurman Symp.*, 6<sup>th</sup>, **1990**, p. 239.
- [12] Maarse H., Visscher C.A., *Volatile compounds in food, qualitative data*, **1988**, TNO-CIVO (Ed.), Food Analysis Institute, Reist, Hollande.
- [13] Belitz H.-D., Grosch W., *Food Chemistry*, Second Edition, Springer-Verlag, Berlin, **1999**.
- [14] Hofmann T., Schieberle P., *J. Agric. Food Chem.*, **1998**, 46, p. 2721.
- [15] Vernin G., *Rivista Italiana EPPOS*, **1981**, LXXIII, p. 190.
- [16] Mosandl A., Günther C., *J. Agric. Food Chem.*, **1989**, 37, p. 695.
- [17] Marchand S., Revel G., Bertrand A., *J. Agric. Food Chem.*, **2000**, 48, p. 4890.
- [18] Hérent M.-F., Collin S., *J. Agric. Food Chem.*, **1998**, 46, p. 1975.
- [19] Czerny M., Mayer F., Grosch W., *J. Agric. Food Chem.*, **1999**, 47, p. 413.
- [20] Sanz C., Ansorena D., Bello J., Cid C., *J. Agric. Food Chem.*, **2001**, 49, p. 1364.
- [21] Semmelroch P., Grosch W., *J. Agric. Food Chem.*, **1996**, 44, p. 537.
- [22] This H., *Révélation Gastronomiques*, Belin, **1995**.
- [23] Vernin G., Metzger J., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1981**, 90, p. 553.
- [24] Maillard L.-C., *Comptes Rendus Acad. Sci.*, **1912**, p. 66.
- [25] Vernin G., *Rivista Italiana EPPOS*, **1981**, LXIII, p. 2.
- [26] Risch S.J., Ho C.T., *Flavor Chemistry Industrial and Academic Research*, ACS Symposium Series 756, American Chemical Society, Washington DC, **2000**.
- [27] Schütte L., *Crit. Rev. Food Technol.*, **1974**, 4, p. 457.
- [28] Fellous R., George G., *Science Technique Technologie*, **1990**, 12, p. 13.
- [29] « Livre bleu », 4<sup>e</sup> édition du Conseil de l'Europe, **1992**.
- [30] a) Demole E., Enggist P., *Helv. Chim. Acta*, **1982**, 65, p. 1785 ; b) Mosandl A., *Lebensmittechemie*, **1995**, 49, p. 130.
- [31] Yolka S., Fellous R., Lizzani-Cuvelier L., Loiseau M., *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, p. 991.
- [32] Kerverdo S., Loiseau M., Lizzani-Cuvelier L., Duñach E., *Chem. Commun.*, **2001**, p. 2284.
- [33] Yolka S., thèse de doctorat, université de Nice Sophia-Antipolis, **2000**.
- [34] Elmore J.S., Mottram D.S., Enser M., Wood J.D., *J. Agric. Food Chem.*, **1997**, 45, p. 3603.
- [35] Tang J., Jin Q.Z., Shen G.H., Ho C.T., Chang S.S., *J. Agric. Food Chem.*, **1983**, 31, p. 1287.
- [36] Maga J.A., *J. Agric. Food Chem.*, **1978**, 26, p. 1049.

- [37] Fernandez X., Duñach E., Fellous R., Lizzani-Cuvelier L., Loiseau M., Dompe V., Cozzolino F., George G., Rochard S., Schippa C., *Flavour Frag. J.*, **2001**, *16*, p. 274.
- [38] Dompe V., thèse de doctorat, université de Nice Sophia-Antipolis, **2000**.
- [39] Favreau S., Lizzani-Cuvelier L., Loiseau M., Duñach E., Fellous R., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, p. 9787.
- [40] Fernandez X., Duñach E., Fellous R., *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, p. 3381.
- [41] Fernandez X., Fellous R., Lizzani-Cuvelier L., Loiseau M., Duñach E., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, p. 1519.
- [42] Fernandez X., Duñach E., *Tetrahedron: Asymm.*, **2001**, *12*, p. 1279.
- [43] Favreau S., thèse de doctorat, université de Nice Sophia-Antipolis, **2000**.
- [44] Fernandez X., Duñach E., Fellous R., Lizzani-Cuvelier L., Loiseau M., *Flavour Frag. J.*, **2002**, *17*, sous presse.



X. Fernandez

**Xavier Fernandez**

est docteur ATER au Laboratoire Arômes, Synthèses, Interactions\*.

**Sébastien Kerverdo**

est allocataire de recherche/moniteur dans ce même laboratoire\*.

**Elisabet Duñach**

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie Bioorganique\*\*.

**Louissette Lizzani-Cuvelier**

est professeur au Laboratoire Arômes, Synthèses, Interactions\*.



S. Kerverdo

\* Laboratoire Arômes, Synthèses, Interactions, Faculté des Sciences de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 04 92 07 61 35. Fax : 04 92 07 65 17. E-mail : cuvelier@unice.fr

\*\* Laboratoire de Chimie Bioorganique, CNRS, UMR 6001, Faculté des Sciences de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2.



E. Duñach



L. Lizzani-Cuvelier



Jan Davidsz de Heem (1606-1684), *Nature morte avec vue sur mer*, Musée du Louvre, Paris.