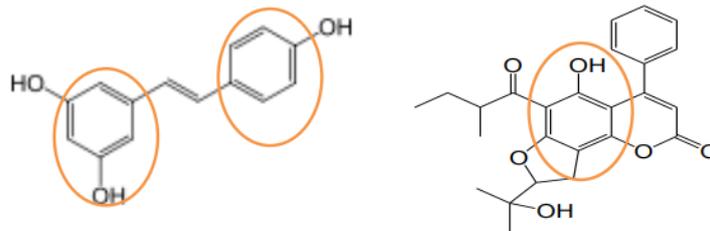


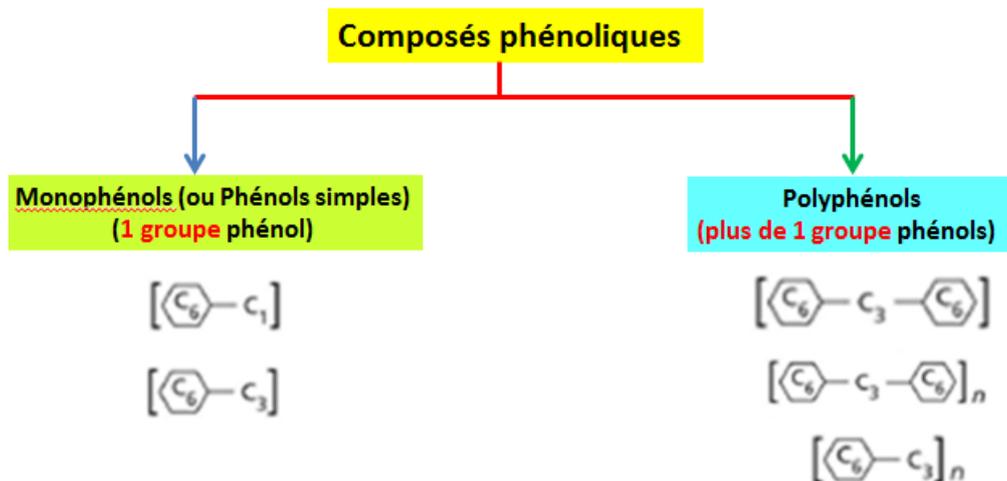
# Les composés phénoliques

## I. Généralités

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires végétaux. Ils sont caractérisés par la présence de **groupements phénoliques**: 1 ou plusieurs **cycles aromatique (benzéniques)** porteurs de **1 ou plusieurs OH**.



La désignation générale «**composés phénoliques**» concerne à la fois les mono, les di et les polyphénols dont les molécules contiennent respectivement une, deux ou plusieurs fonctions phénoliques (fonctions phénols).



Le terme *polyphénol* a été introduit en 1980, en remplacement au terme ancien de *tanin végétal* (vegetable tannin). Les polyphénols sont ce que nous connaissions autrefois sous le terme de tannins.

**Les Molécules Phénoliques**

Les molécules phénoliques sont des composés qui contiennent un groupe phénol (anneau aromatique avec un groupe hydroxyle). Ils peuvent avoir plusieurs différents substituants.

**Groupe phényle**

**Phenol**

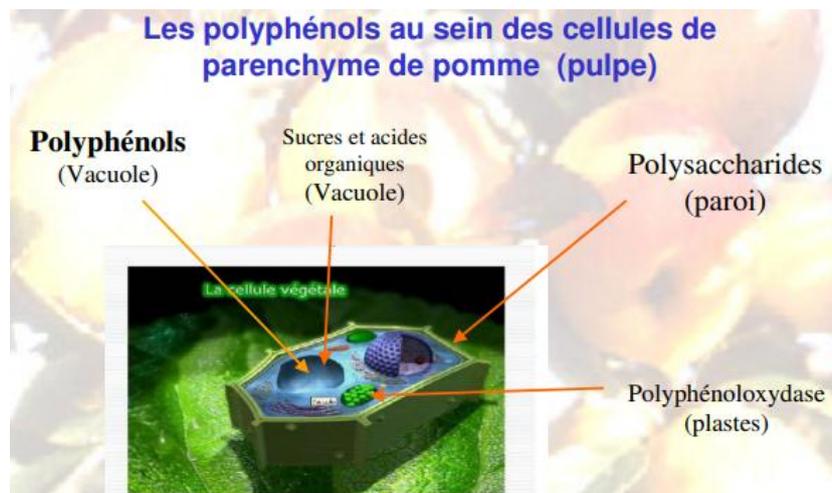
Dans l'air ces groupes sont facilement oxydés.

Les polyphénols sont souvent associés en **structures complexes** généralement de **haut P.M.** et sont le plus souvent **solubles dans l'eau** (hydrosolubles).

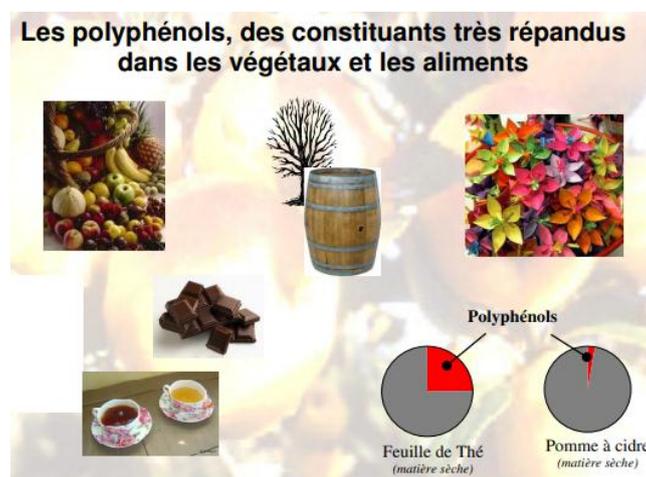
Les composés phénoliques forment le groupe des composés phytochimiques le plus important des plantes. Ils présentent près de 8000 molécules divisées en une dizaine de classes chimiques (Stalikas, 2007). Chaque classe est caractérisée par la présence d'un noyau benzoïque auquel un ou plusieurs groupes hydroxyles sont directement liés (Macheix *et al.*, 2005).

Ils sont présents dans toutes les parties des végétaux supérieurs (racines, tiges, feuilles, fleurs, **pollen**, fruits, graines et bois). **Ils sont synthétisés par les plantes soumises à des conditions difficiles** (infections, blessures, radiation UV, ...) et sont impliqués dans de nombreux processus physiologiques comme la croissance cellulaire, la rhizogenèse, la germination des graines ou la maturation des fruits. Les plus représentés sont les **anthocyanes**, les **flavonoïdes** et les **tannins**.

Leurs localisation au sein de la plante est à peu près homogène entre tiges, feuilles, racines et graines. A l'échelle cellulaire, ces molécules sont stockées dans des **vacuoles** cytoplasmiques mais seulement dans les cellules périphériques des épidermes de la plante.



La distribution des phénols dans les plantes, dans le tissu et les cellules des feuilles n'est pas uniforme.

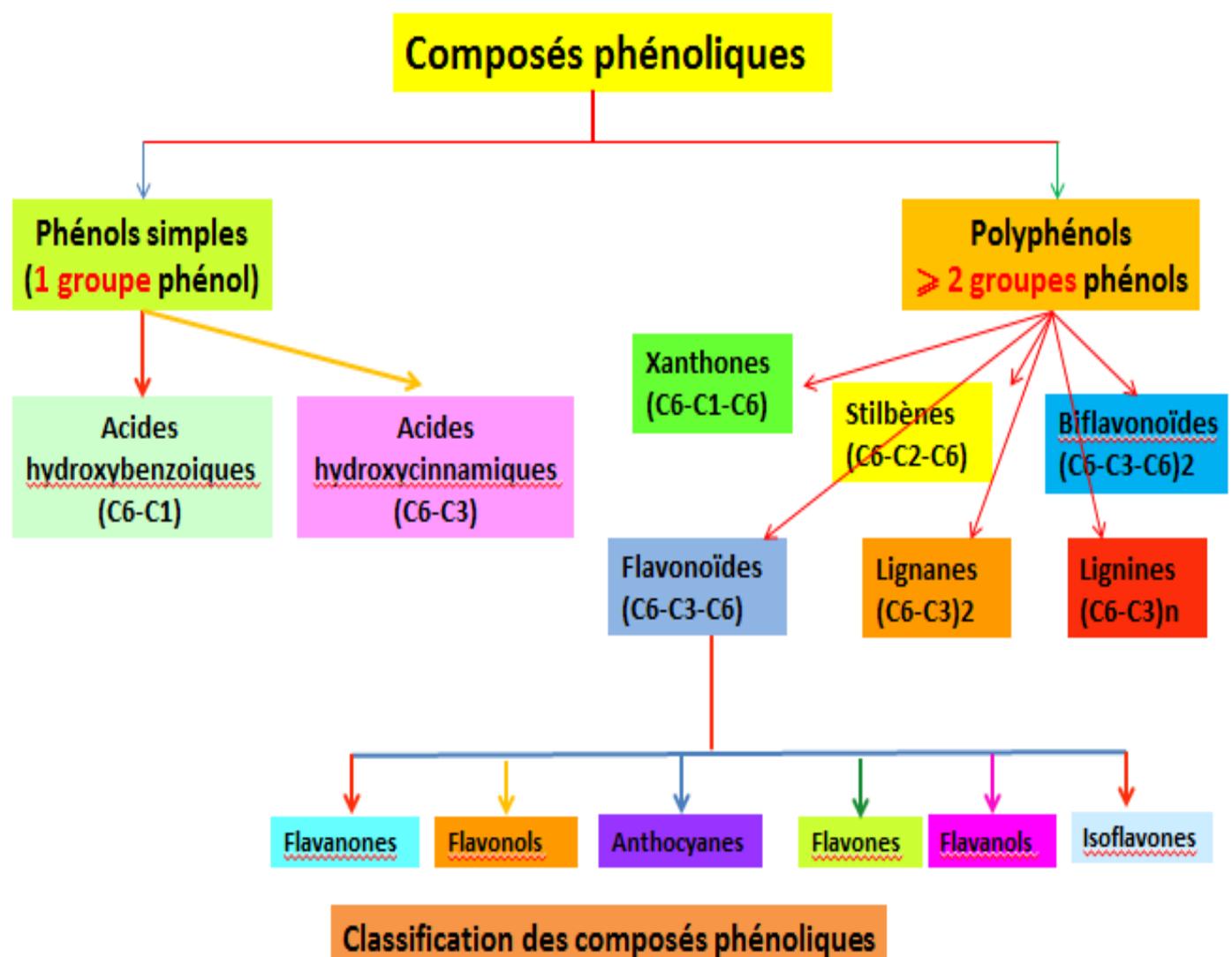


## II. Classification des composés phénoliques

Ils peuvent aller de molécules simples, comme les acides phénoliques, à des composés hautement polymérisés, comme les tanins et les lignines.

Les composés phénoliques peuvent être classés selon la complexité, le degré et les liaisons possibles du squelette de base avec d'autres molécules.

Les polyphénols sont des molécules très diversifiées, constituées d'un ou plusieurs **cycles benzéniques** portant **une ou plusieurs fonctions hydroxyles**. Ils peuvent être regroupés en de nombreuses classes suivant la complexité du squelette de base (noyau C6), le degré de modification de ce squelette (oxydation, hydroxylation...) et enfin suivant les molécules auxquelles ils sont associés (glucides, lipides, protéines, autres métabolites). Les formes les plus simples sont représentées par deux principaux groupes dont dérivent de nombreux composés: **les acides hydroxycinnamiques** et les **flavonoïdes**. Les formes complexes quant à elles, sont pour la plupart issues de la condensation de certaines formes simples et renferment, entre autre, les tannins et les lignines.



Les polyphénols sont répartis en différents groupes, définis en fonction de la structure de leur squelette carboné. Les **acides phénoliques** (C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub> et C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>) et surtout les **flavonoïdes** (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) sont les plus fréquemment retrouvés dans le règne végétal. Les **lignanes** (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), moins répandus.

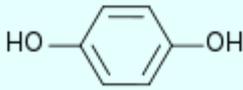
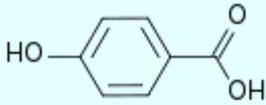
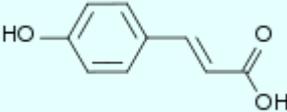
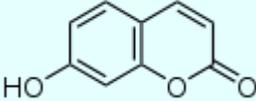
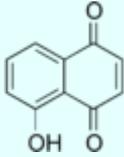
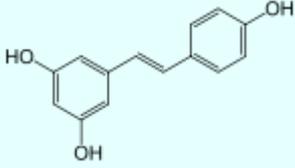
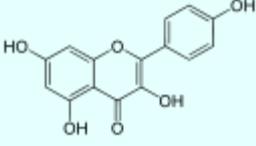
Le dernier groupe est celui des **stilbènes** (C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>); le plus connu est le resvératrol, présent dans la peau du raisin. **Les flavonoïdes représentent le groupe le plus vaste des polyphénols et le plus largement distribué dans le règne végétal.** Plus de 4000 flavonoïdes différents ont été identifiés. Plusieurs classes de flavonoïdes sont retrouvées dans notre alimentation. Elles diffèrent par le degré d'oxydation du noyau hétérocyclique oxygéné.

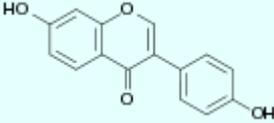
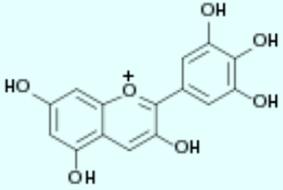
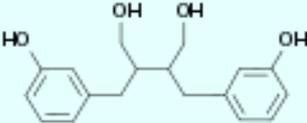
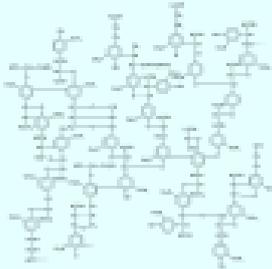
**Tableau. Principales classes des composés phénoliques** ((Macheix *et al.*, 2005)

Squelette carboné	Classe	Exemple	Origine (exemple)
C <sub>6</sub>	Phénols simples	Catéchol	
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Acides hydroxybenzoïques	<i>p</i> -hydroxybenzoïque	Epices, fraise
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Acides hydroxycinnamiques	Acide caféique, férulique	Pomme de terre, pomme
	Coumarines	Scopolétine	<i>Citrus</i>
C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	Naphtoquinones	Juglone	Noix
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Xanthones	Mangiferine	
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Stilbènes	Resvératrol	Vigne
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Flavonoïdes * Flavonols * Anthocyanes * Flavanols * Flavanones	Kaempférol, quercétine Cyanidine, pélargonidine Catéchine, épicatechine Naringénine	Fruit, légumes, fleurs Fleurs, fruits rouges Pomme, raisin <i>Citrus</i>
	Isoflavonoïdes	Daidzéine	Soja, pois
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Lignanes	Pinorésinol	Pin
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Biflavonoïdes	Amentoflavone	
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Lignines		Bois, noyaux des fruits
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	Tanins condensés		Raisin rouge, kaki

En se basant sur la structure carbonée de base, on peut dégager les principales classes de composés phénoliques suivantes:

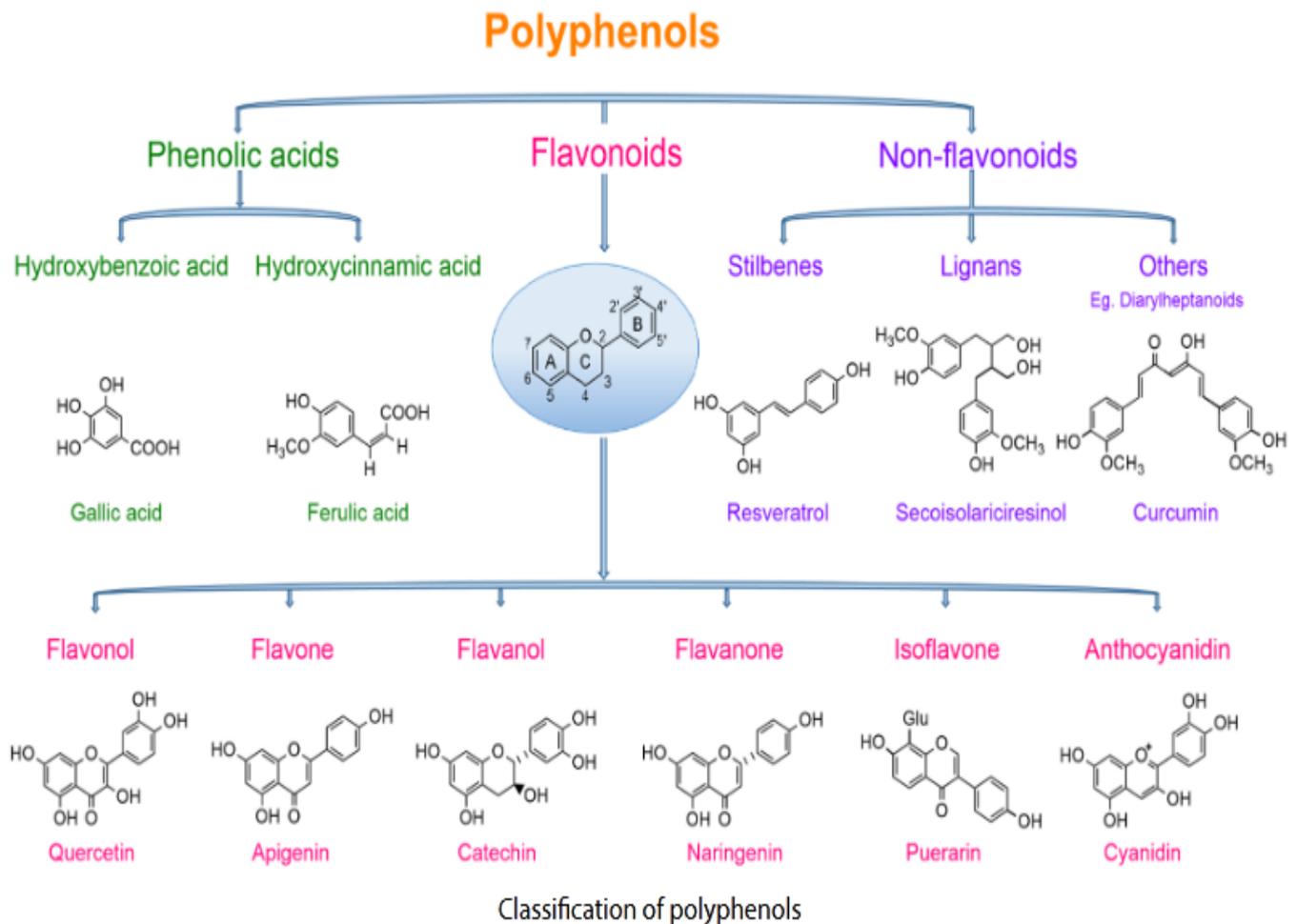
### COMPOSES PHENOLIQUES

Squelette carboné	Classe	Exemple	Formule	Origine
C6	Phénols simples	Hydroquinone		<a href="#">Busserole</a>
C6-C1	Acides hydroxybenzoïques	acide p-hydroxybenzoïque		Epices, fraises
	Acides hydroxycinnamiques	acide p-coumarique		Tomates, ail
C6-C3	Coumarines	Ombelliférone		Carottes, coriandre
C6-C4	Juglone		Noix	
C6-C2-C6	Stilbénoides	trans-resvératrol		Raisin
C6-C3-C6	Flavonoïdes	Kæmpférol		Fraises

Daidzéine		Graines de soja	
Anthocyanes	Delphinidol		Raisin Cabernet-Sauvignon
(C6-C3) <sub>2</sub> Lignanes	Entérodiol		Bactéries intestinales
(C6-C3) <sub>n</sub> <a href="#">Lignines</a>			Bois, fruits à noyaux
(C6-C3-C6) <sub>n</sub> <a href="#">Tanins condensés</a>	Procyanidol		Raisins, kaki

### On distingue :

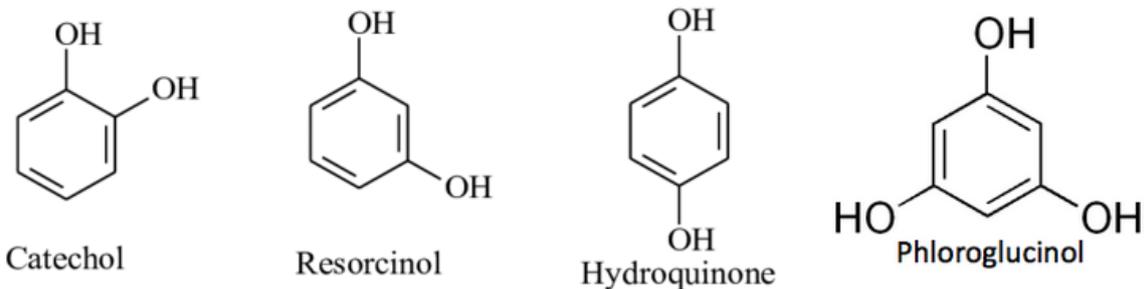
- **Les formes simples** : qui présentent des structures chimiques allant de C<sub>6</sub> aux C<sub>15</sub> : **Acides hydroxybenzoïques, Acides hydroxycinnamiques et les flavonoïdes.**
- **Les formes condensées** : qui résultent de la condensation de certaines formes simples telles que les **tanins et les lignines** (Macheix *et al.*, 2005).



## Les différentes classes des composés phénoliques

### 1. Les phénols

Les phénols simples (C<sub>6</sub>) sont rares dans la nature, exemple le catéchol, phloroglucinol...



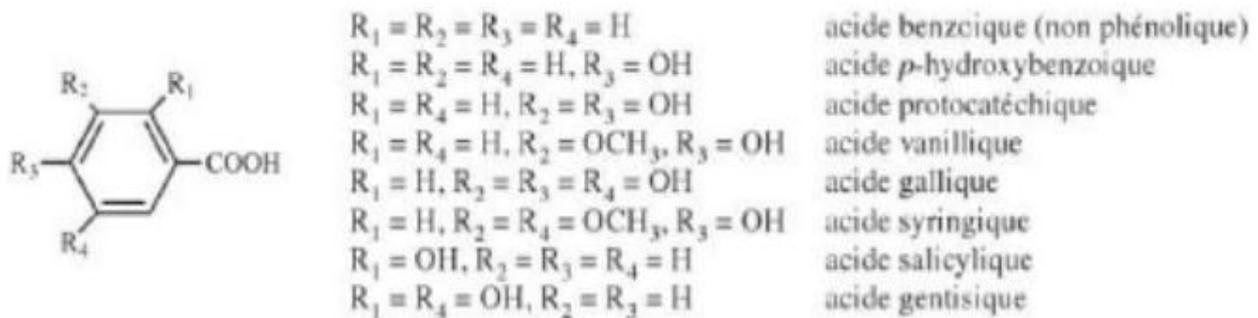
### 2. Les acides phénoliques

Ces substances organiques sont les formes les plus simples des composés phénoliques. Ils possèdent au moins une fonction hydroxyle et une fonction carboxyle.

Ce sont des dérivés hydroxylés de l'**acide benzoïque** (C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>) ou de l'**acide cinnamique** (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>).

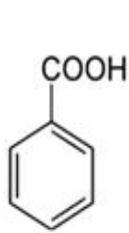
**a- Acides phénols dérivés de l'acide benzoïque : acides hydroxybenzoïques (C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>):** très présent dans le règne végétal soit sous forme libre ou sous forme combinée à l'état d'ester ou d'hétéroside. Les plus répandus sont l'acide salicylique et l'acide gallique,

Ces acides sont dérivés de l'acide benzoïque. Ils sont fréquents sous formes d'esters méthyliques ou glycosylés chez les gymnospermes et les angiospermes. Ils sont libérés après hydrolyse alcaline de certain molécules en particulier la lignine et certains tanins.(Macheix *et al.*, 2005).

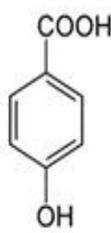
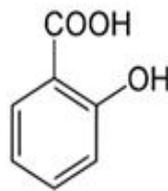
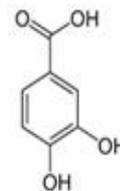
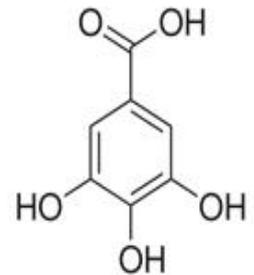


### Les acides hydroxybenzoïques (Macheix *et al.*, 2005)

#### Exemples:

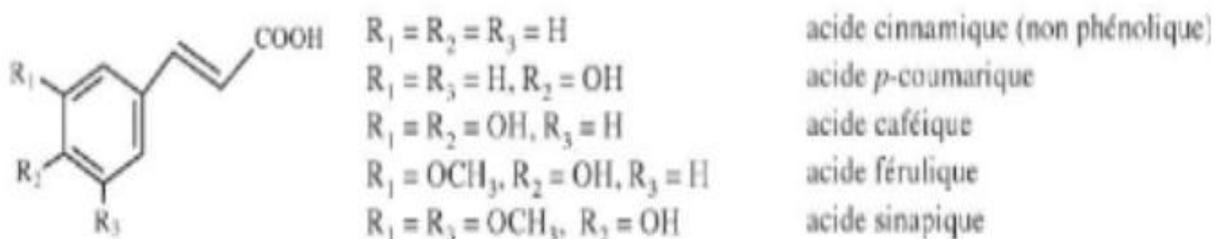


Acide benzoïque

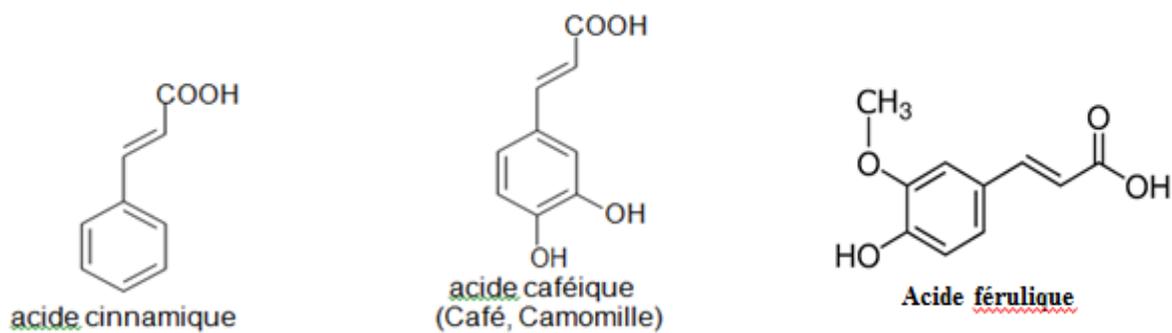
Acide *p*-hydroxy benzoïque  
(Baume de Tolu)Acide salicylique  
(Saule)Acide protocatéchique  
(Tilleul)

Acide gallique

**b- Acides phénols dérivés de l'acide cinnamique : acides hydroxycinnamiques (phénylpropanoïdes) (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>) :** ils présentent une distribution très large dans le règne végétal, le plus souvent estérifiés. C'est une classe très importante qui dérive de l'**acide cinnamique**. La réactivité de ces acides est liée au degré d'hydroxylation du cycle benzénique et son modification aléatoire par des réactions secondaires. Les plus abondants sont l'acide caféique et l'acide férulique.



### Les principaux acides hydroxycinnamiques (Macheix *et al.*, 2005)

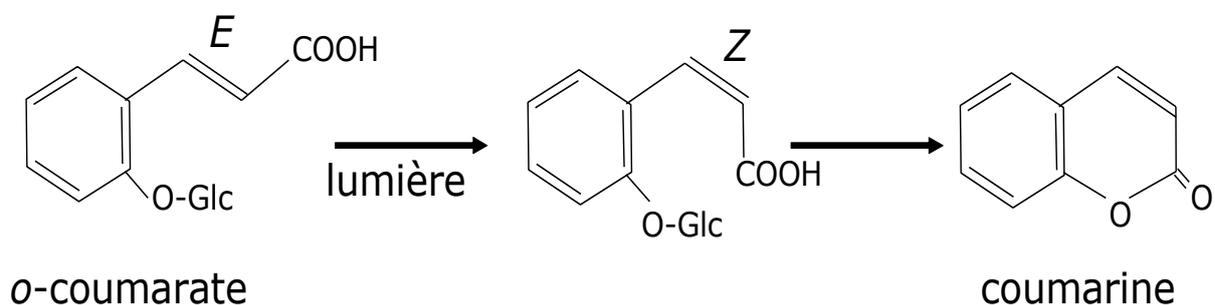
**Exemples:****Coumarines (C6-C3)**

Ce sont des substances organiques aromatiques caractérisées par une saveur amère et qui se présentent chez les végétaux aux niveaux des différents organes sous forme de cristaux blancs ou jaunâtre (Bruneton, 2009).

Les coumarines sont des composés issus de la cyclisation du résidu C3 de dérivés du cinnamate. Ils sont souvent **synthétisés en réponse à des attaques pathogènes**.

Plusieurs coumarines ont des propriétés bactériostatiques, ces composés représentent donc des phytoalexines chez un certain nombre de plantes (ex: la scopolétine qui s'accumule chez le tabac au cours de la réaction hypersensible).

La coumarine est une molécule aromatique (au sens olfactif). Elle est présente sous forme glycoconjuguée chez certaines graminées (ex : la flouve odorante), mais c'est lorsque les tissus sont endommagés par la coupe que les glycosidases libèrent la coumarine qui est à l'origine de l'odeur de foin coupé. La coumarine est utilisée dans la composition de nombreux parfums.

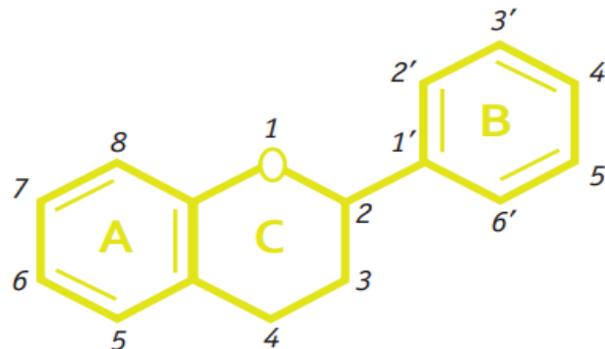
**3. Les Flavonoïdes**

Les flavonoïdes représentent une classe de métabolites secondaires largement répandus dans le règne végétal.

Les flavonoïdes sont des **substances pigmentaires hydrosolubles** végétales responsables de la **couleur variée des fleurs, des fruits et parfois des feuilles**.

Les **flavonoïdes** constituent le principal groupe de **polyphénols**, avec plus de 4000 composés différents identifiés dans le règne végétal. Les flavonoïdes ont été mis en évidence en 1936, dans le zeste de citron, par Albert Szent-Györgyi, un Hongrois qui reçut le prix Nobel de Médecine en 1937 pour avoir isolé la vitamine C.

Ces molécules possèdent toutes un **squelette chimique commun** (diphényle propanes constitués de deux noyaux aromatiques, liés par trois atomes carboniques).

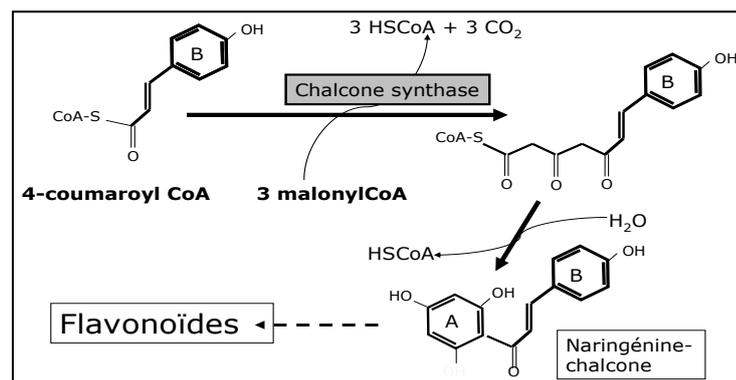


*Structure de base des flavonoïdes*

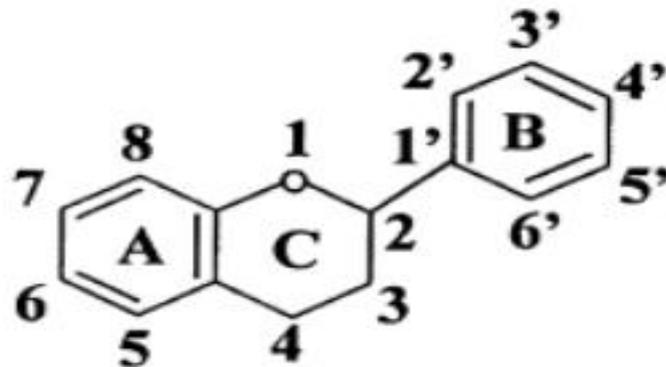
Les flavonoïdes sont des composés en **C6-C3-C6**, qui renferment plusieurs milliers de molécules pouvant être regroupées en plus de dix classes, induisant une nomenclature complexe. Ils sont issus du para-coumaroyl CoA et de 3 molécules de malonyl-CoA qui forment l'hydroxychalcone comprenant 2 noyaux benzéniques.

### 3.a. Biosynthèse et structure chimique des flavonoïdes

Les **flavonoïdes** sont des dérivés phénylpropanoïdes **solubles dans l'eau**. Ils sont souvent **incolors ou jaunes** (à l'exception des anthocyanes). Ces composés sont des dérivés de la naringénine-chalcone, elle-même issue de la condensation de trois résidus malonyl-CoA avec une molécule d'acide cinnamique. Il s'agit donc de dérivés phénylpropanoïdes. La structure de base comporte deux cycles aromatiques à 6 carbones joints par un hétérocycle à oxygène.



Plus de 4000 flavonoïdes ont été identifiés, ils ont une origine biosynthétique commune et par conséquent, possèdent tous un même squelette de base à quinze atomes de carbones, constitué de deux unités aromatiques, deux cycles en C6 (A et B), reliés par une chaîne en C3.



**Squelette de base des flavonoïdes**

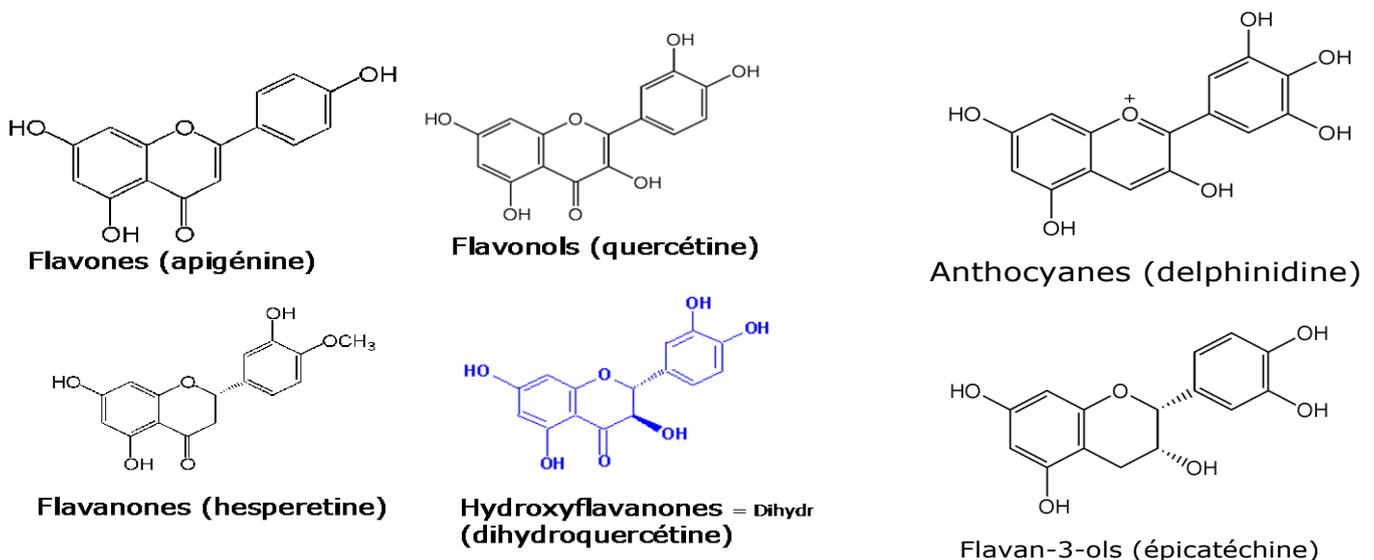
Le pont à 3 carbones entre les deux phényles forme généralement un troisième cycle pyrone (Figure). Le réarrangement de ce squelette selon un motif 1, 2-diphénylpropanique permet d'engendrer des isoflavonoïdes.

La variété des composés est essentiellement liée au degré d'hydroxylation/méthylation/glycosylation de chacun des trois cycles des molécules de base.

**Les principales catégories de flavonoïdes sont définies par :**

1/ la présence ou l'absence d'une double liaison entre les carbones 2 et 3 du cycle C, qui déterminent la planéité de la molécule (être plane). Les flavones, flavonols et dérivés présentent une double liaison et sont des molécules planes, contrairement aux flavanes, flavanones et dérivés.

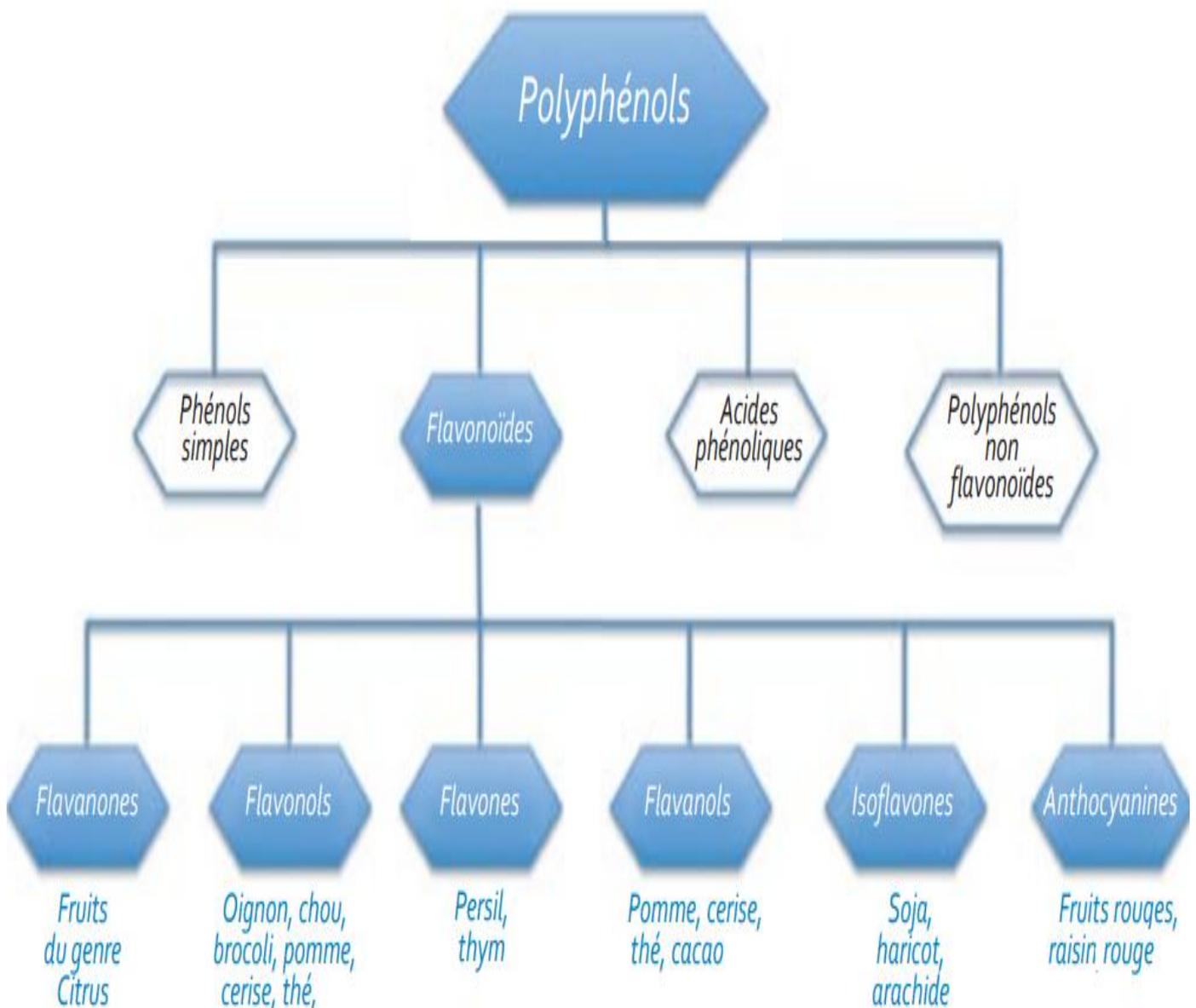
2/ la présence de fonctions cétones, alcools et méthoxy.



Les teneurs en polyphénols, et notamment en flavonoïdes, sont très élevées dans le pollen, mais diffèrent d'une espèce à l'autre. Des teneurs en polyphénols de 19,6 g/kg sont citées dans la littérature pour le pollen de châtaignier et de 10,3 g/kg pour celui du ciste ladanifère (arbuste au feuillage persistant, originaire de l'Afrique du Nord et du Sud-Ouest de l'Europe. Plante médicinale reconnue). Cette étude souligne également la richesse des pollen en polyphénols par la comparaison suivante:

**15 grammes de pollen de châtaignier contiennent autant de polyphénols que 3 litres de thé vert.**

Les flavonoïdes sont bien représentés dans les légumes à feuilles (salade, choux, épinards, etc.) ainsi que dans les téguments externes des fruits. Les flavonoïdes sont présents presque partout dans les plantes et ils peuvent être reconnus comme pigments responsables de la couleur des feuilles surtout en automne.



*Principales catégories de polyphénols et sources alimentaires communes des principaux flavonoïdes*

**A retenir:**

## Les flavonoïdes

- Occupent une place prépondérante dans le groupe des phénols,
  - Plus de 6500 flavonoïdes naturels ont été décrits.
  - Ce sont des pigments végétaux jaune orangés (flavus : jaune).
  - Ils sont formés par un squelette à 15 carbones (structure en C6-C3-C6).
  - Le pont en C3 entre les cycles A et B est
  - communément cyclisé pour former le cycle C
- 
- A l'état naturel, on les trouve le plus souvent sous forme de glycosides.
  - Les hexoses D-glucose, D-galactose, le D-mannose**, les pentoses **D-xylose, le L-arabinose, le D-apiose et le L-rhamnose sont parmi les oses les plus fréquents.**
  - La partie du flavonoïde sans sucre attaché est appelée aglycone ou génine.
  - Ils sont souvent hydroxylés en positions 3, 5, 7, 3', 4' et/ou 5'.
  - Un ou plusieurs de ces groupes hydroxyles sont fréquemment méthylés, acétylés, prénylés ou sulfatés.
  - Ils sont également présents sous forme C- ou O-glycosylés (les plus fréquents),

### 3.b. Classe des flavonoïdes

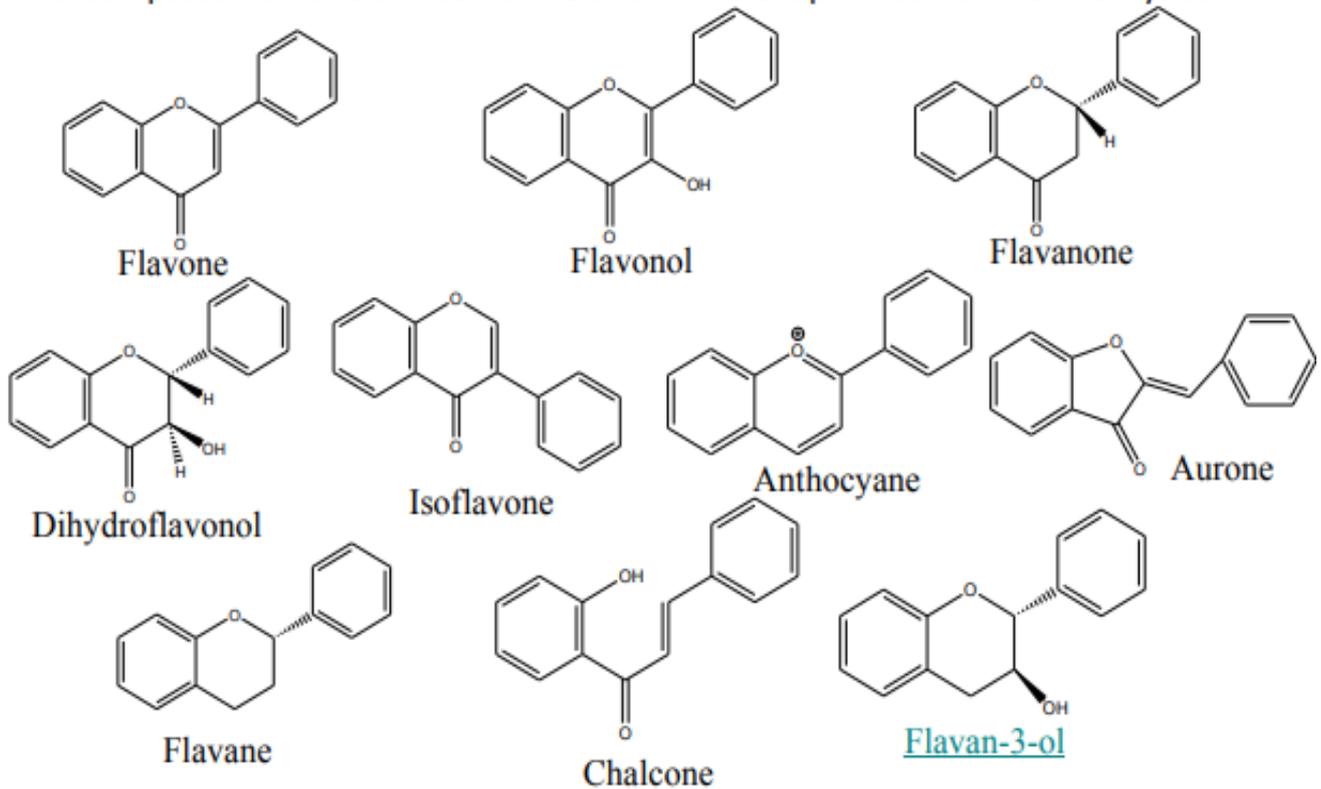
En fonction du nombre et de la structure chimique des carbones constitutifs ainsi que sur la base de la nature des substituants, les flavonoïdes sont classés en différentes catégories dont les **plus importantes** sont les **flavanones**, les **flavonols**, les **flavones**, les **flavanols**, les **isoflavones** et les **anthocyanes**. Les flavones et flavonols représentent 80% des flavonoïdes.

Parmi les flavonoïdes, les flavanones sont responsables de l'amertume du pamplemousse, les tanins confèrent l'astringence à divers fruits (peau et pépins du raisin) et les anthocyanes donnent la couleur des fruits rouges.

Les flavonoïdes peuvent être regroupés en une douzaine de classes selon le nombre, la position et la nature des substituants (groupements hydroxyles, méthoxyles et autres) sur les deux cycles aromatiques A et B et la chaîne en C3 intermédiaire.

## Les principales classes de flavonoïdes

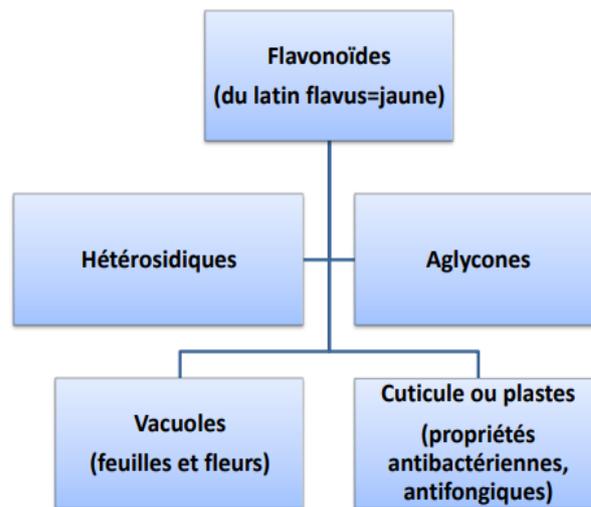
- La cyclisation, le degré d'insaturation et d'oxydation du cycle C conduit aux diverses classes de flavonoïdes.
- Les composés individuels au sein d'une classe diffèrent par la substitution des cycles A et B.



Les différentes classes de flavonoïdes sont d'abord définies par la structure de l'hétérocycle central, et son degré d'oxydation. Puis chacune des classes est caractérisée par son degré de substitution par des groupements hydroxyles ou méthoxyles. De plus ces composés sont la plupart du temps liés à des glucides, généralement par une liaison glycosidique, qui est dégradable par une hydrolyse acide à chaud. Les conséquences de la glycosylation sont multiples : modification de la couleur des pigments, modification de la solubilité ou des propriétés biologiques.

La plupart des flavonoïdes sont glycosylés, comme les flavonols et les anthocyanes. Une hydrolyse acide est donc réalisée pour déterminer le contenu total en ces composés, en séparant les oses des aglycons. Pour les flavanols, ceux-ci se trouvent généralement sous forme de complexe.

- Les flavonols libres ou totaux, les aglycons étant la myricétine, le kampférol et la quercétine
- Les anthocyanes libres ou totaux, les aglycons étant la délphinidine, la pétunidine, la peonidine, la pélargonidine, la cyanidine et la malvidine
- Les flavanols libres, les aglycons étant la catéchine, la gallocatéchine, catéchine gallate, l'épicatéchine, l'épicatéchine gallate et l'épigallocatéchine



Il existe 10 classes dont:

Les anthocyanosides: couleur rouge et mauve;  
 Les chalcones, les aurones et les flavonols jaunes: couleur jaune;  
 Les flavones-anthocaynosides: bleu  
 Les anthracénosides: couleur jaune ou rouge-orange

### 3.b.1. Les anthocyanes

Vient du grec Anthos (fleur) et Cyan (bleu), ce pigment est responsable de la coloration rouge bleu-violette des fleurs. C'est un **pigment soluble**, on le trouve dans les feuilles, les tiges et les racines de certaines plantes.

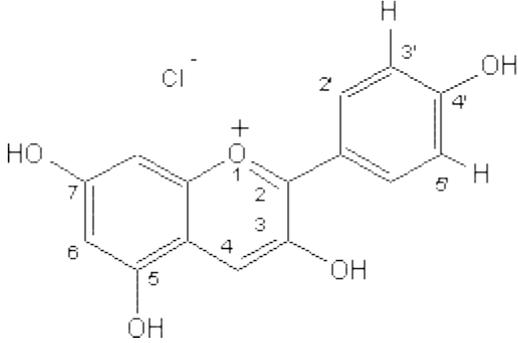
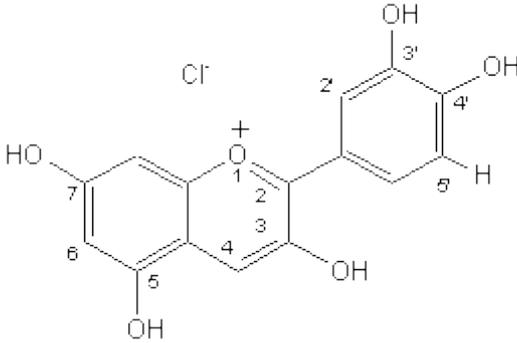
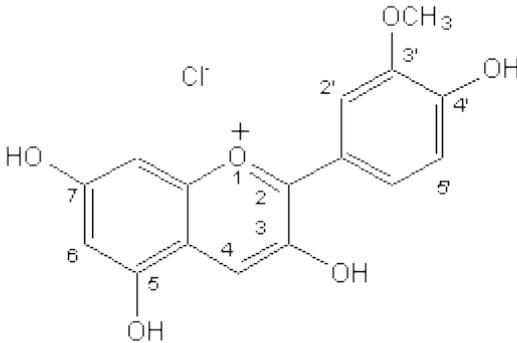
Les anthocyanes font partie de la grande famille des polyphénols et sont responsables de la coloration des feuilles, tiges et racines de nombreuses espèces végétales comme par exemple dans le cas de la couleur violette des raisins rouges, la pulpe des cépages teinturiers mais aussi dans les mûres, les prunes, les œillets.... Les anthocyanes sont largement impliqués dans la coloration des pétales mais on les retrouve également dans de nombreux tissus (exemple le chou rouge). En automne, on peut voir clairement la couleur des feuilles dus aux anthocyanes et aux carotènes qui ne sont plus masqués par la chlorophylle.

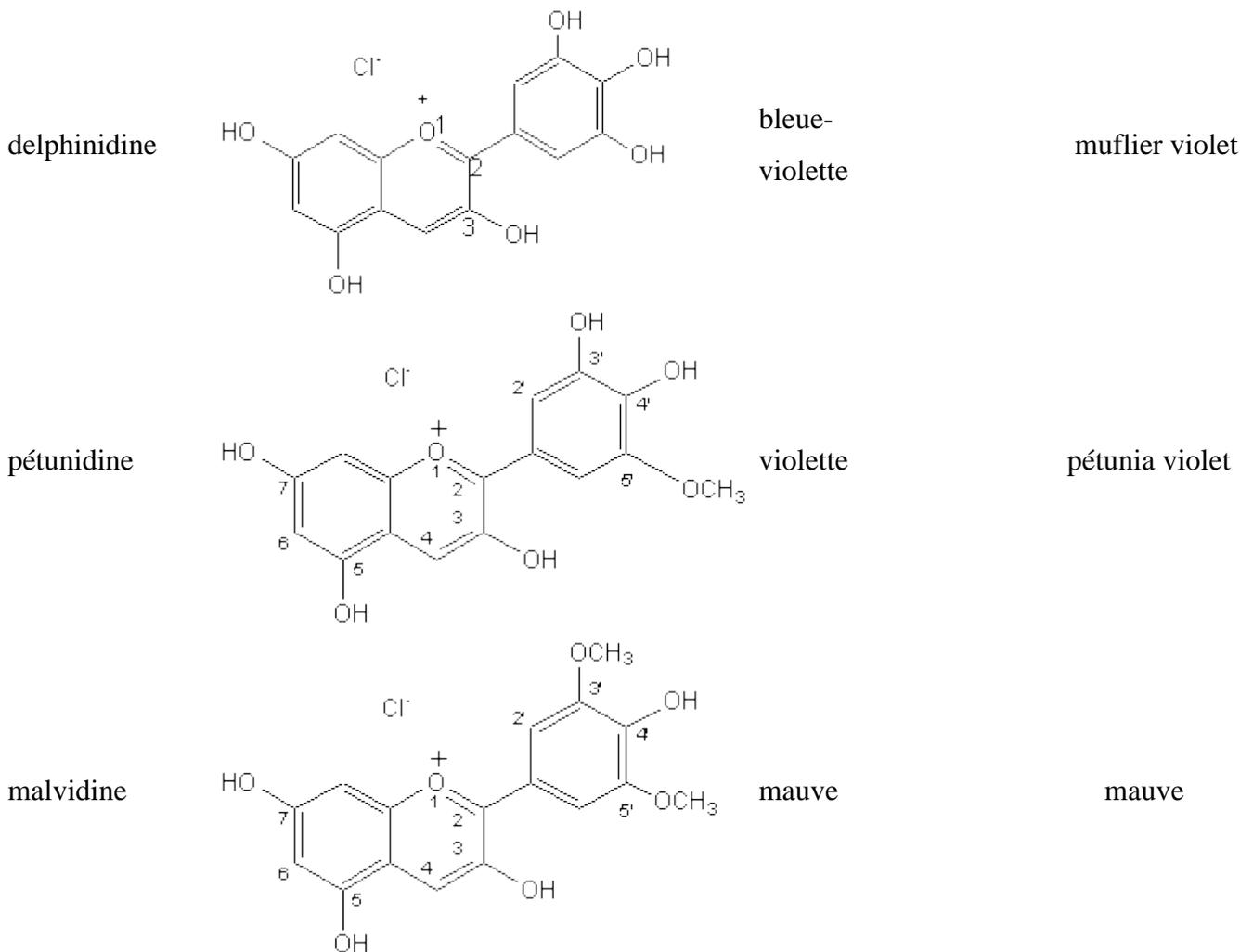
Leur synthèse dans les organes foliaires est souvent activée par des stress (froid, carences, sénescence...).

Pour l'homme, les anthocyanosides, et particulièrement ceux issus du fruit de la myrtille (*Vaccinium myrtillus* L. de la famille des Ericacées) ou des feuilles de vigne rouge (*Vitis vinifera* L. de la famille des Vitacées), sont utilisés pour le traitement symptomatique des troubles circulatoires et en ophtalmologie au niveau de la rétine et de la choroïde. Leur usage en nutraceutique pour améliorer la vision nocturne est également répandu.

Les **anthocyanes** sont stockés dans des vacuoles sous forme de structures sphériques pigmentées appelées **anthocyanoplastes**. Leur production est essentiellement sous l'influence de la lumière. Il suffit d'exposer un végétal à une lumière rouge pour qu'il accumule ses anthocyanes dans ses vacuoles. Les anthocyanes sont des hétérosides oxygénés (un ou plusieurs oses (glucose, galactose, rhamnose, arabinose) liés par leur fonction réductrice à une molécule non glucidique dite aglycone) dont la partie aglycone est appelée anthocyanidine. On peut aussi en ne les rattachant qu'à leur partie aglycone, les qualifier de flavonoïdes.

On distingue les différentes classes de flavonoïdes, par le degré d'oxydation de l'hétérocycle central. Un extrême degré d'oxydation correspond aux anthocyanidines et ceux-ci sont présentés dans le tableau suivant:

Anthocyanidine	Formule chimique	Couleur	Origine
Pélarгонidine		orange- rouge	Pélarгонium
cyanidine		rouge	pomme rouge
péonidine		rose	pivoine rose

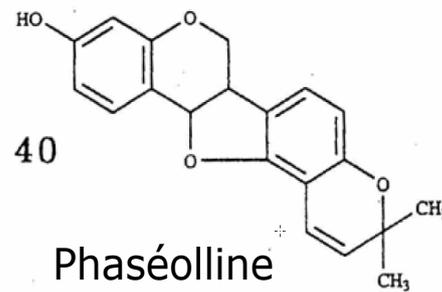


Les anthocyanes sont des composés très sensibles à leur environnement. Leurs couleurs peuvent varier du bleu au rouge en fonction du pH ou bien lors d'une exposition à la lumière. En effet, ils ne sont stables qu'à des pH acides. Par ailleurs, ils sont aussi très sensibles aux hausses de température.

Ce sont des composés qui ne sont pas ou très peu utilisés dans l'industrie agro-alimentaire car ils interagissent avec certains conservateurs comme le dioxyde de soufre. De plus, ils sont capables de précipiter les protéines en s'y fixant (d'autant plus que les anthocyanes sont très peu solubles dans l'eau froide).

### 3.b.2. Les isoflavones

Ce sont des composés particulièrement retrouvés chez les légumineuses comme le soja. Certains dérivés d'isoflavones sont des bactériostatiques et sont spécifiquement induits lors d'infections par des organismes phytopathogènes. On retrouve en particulier de nombreuses phytoalexines des légumineuses (ex: phaseolline du haricot, glyceolline du soja).



### 3.b.3. Les flavanols

Ce sont des composés ayant la propriété de faire précipiter les protéines. Ils sont impliqués dans la défense contre les pathogènes et phytophages. Ces propriétés font qu'on assimile parfois aux tanins ces molécules de faible poids moléculaire.

### 3.b.4. Flavones et Flavonols

Elles représentent 80% des flavonoïdes, plus de 90% de cette classe ont le cycle A est substitué par deux hydroxyles phénoliques en C-5 et en C-7.

### 3.b.5. Flavanones et Dihydroflavonols

Les flavanones et les dihydroflavonols sont caractérisés par l'absence de la double liaison C2-C3 et par la présence de centres d'asymétrie en C2. Les dihydroflavonols se distinguent des flavanones par l'hydroxylation de la position C-3. Les flavanones naturelles, existent sous forme libre ou sous formes glycosylées. Sous forme libre, les carbones en position 5 et 7 sur le cycle A peuvent être hydroxylés ou méthoxylés.

### 3.c. Quels sont les rôles des flavonoïdes pour la plante ?

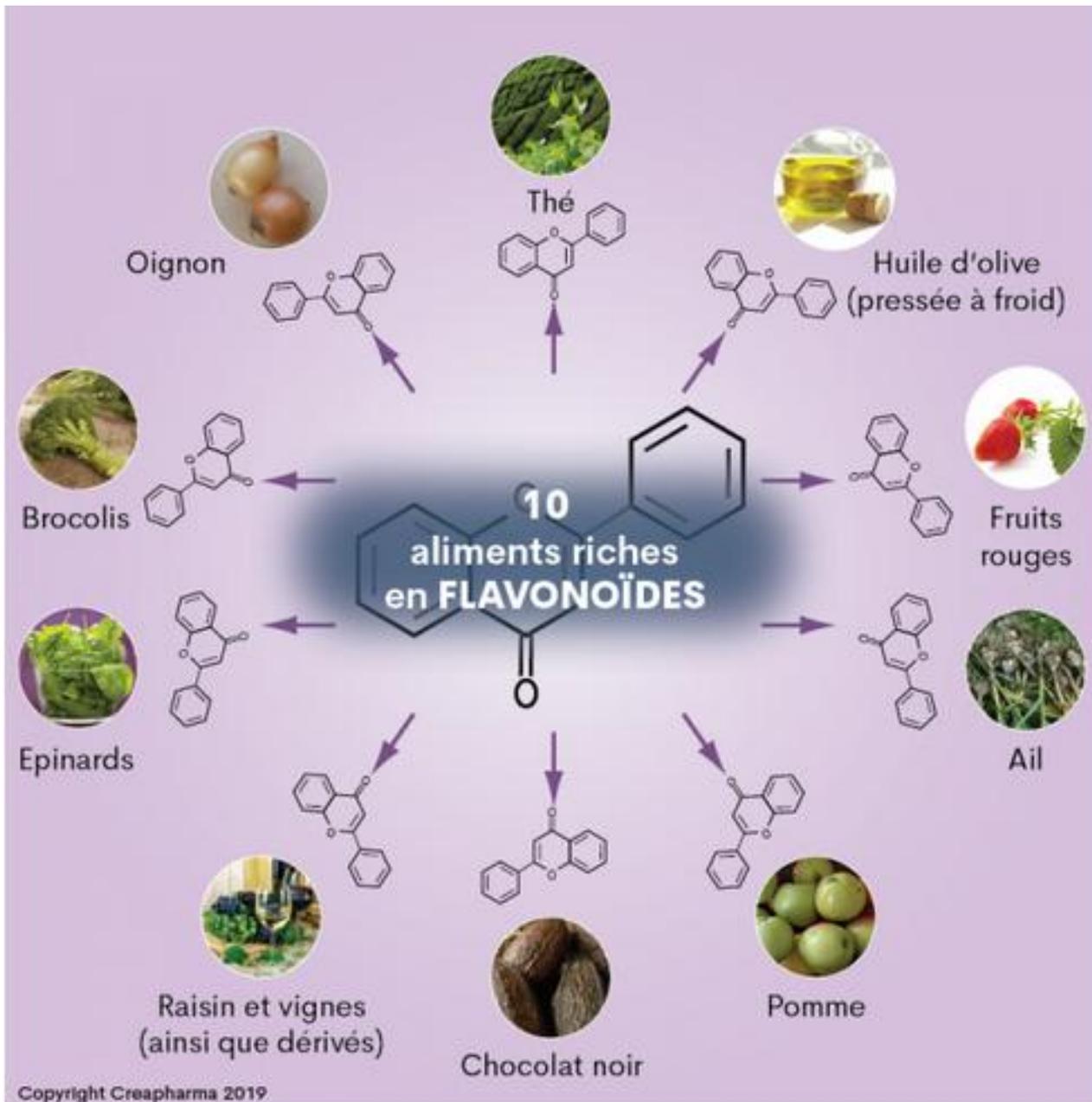
Les flavonoïdes sont susceptibles d'assurer la protection des tissus contre les effets nocifs du rayonnement UV, ils jouent aussi un rôle dans la défense des plantes contre les micro-organismes pathogènes, dans la fertilité des plantes et dans les interactions plante-microbe. Ces pigments représentent des signaux visuels qui attirent des animaux pollinisateurs (les anthocynes, les aurones et les chalcones). Les flavonoïdes sont largement abondants dans les légumes, les feuilles (salade, chou, épinards, etc.), ainsi que dans les téguments externes des fruits.

Certains flavonoïdes ne sont visibles que par les insectes, assurant la signalisation pour les pollinisateurs. Les flavonoïdes, dissous dans les vacuoles à l'état d'hétérosides ou dans des plastes particuliers, les chromoplastes. Ils sont présents dans la cuticule et les cellules épidermiques, assurant la protection des tissus contre les rayonnements solaires nocifs.

Les flavonoïdes constituent en eux même une famille de composés extrêmement vaste, jouant des rôles physiologiques importants (interactions Légumineuses/Rhizobium, filtres UV...).

### 3.d. Quels sont les bienfaits des flavonoïdes pour l'homme?

Les flavonoïdes les plus fréquents sont les quercétines, les isoflavones, les anthocyanes ou les catéchines. Les principaux effets de ces substances sont veinotoniques, anti-inflammatoires, protecteurs (des vaisseaux) avec un effet bénéfique sur les maladies cardiovasculaires ou encore antioxydants.



De nombreux flavonoïdes présents dans des produits de consommation présentent un intérêt pour la santé humaine, particulièrement par leur caractère antioxydant.

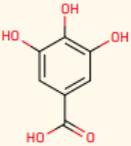
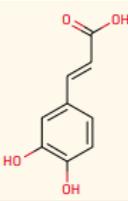
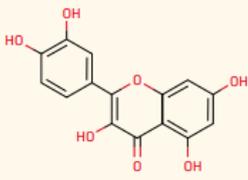
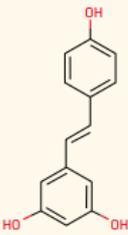
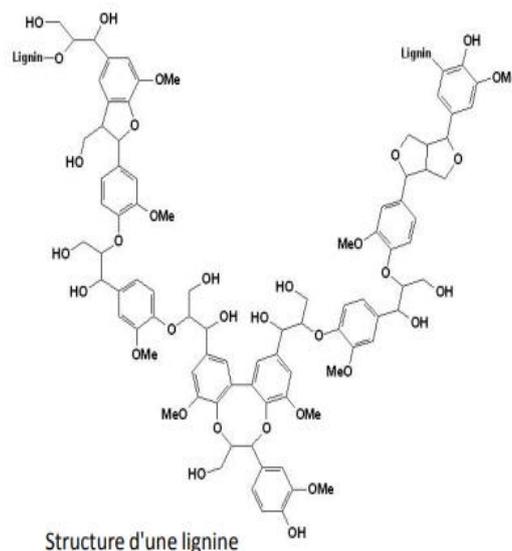
Acide gallique (C6-C1)		Acide caféique (C6-C3)	
Thé noir : 4,6 mg/100 g Mûre : 4,6 mg/100 g Banane : 1,1 mg/100 g Chou-fleur : 0,7 mg/100 g			Datte : 2,5 mg/100 g Olive : 1,3 mg/100 g Pomme : 0,4 mg/100 g Café filtre : 0,4 mg/100 g
Quercétine (flavonols) (C6-C3-C6)		Resvératrol (C6-C2-C6)	
Câpres : 32 mg/100 g Chocolat noir : 25 mg/100 g Echalotte : 2,1 mg/100 g Myrtille : 1,3 mg/100 g Jus d'orange : 1,1 mg/100 g			Groseille : 1,5 mg/100 g Pistache : 0,1 mg/100 g Chocolat : 0,1 mg/100 g

Figure | Structure et source alimentaire de 4 grands composés phénoliques.

#### 4. La lignine

La lignine est un polymère complexe aromatique, **hydrophobe**, de haut poids moléculaire formé à partir d'unités dérivées de **l'acide cinnamique**. La lignine est de formule brute **(C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>)<sub>n</sub>**.

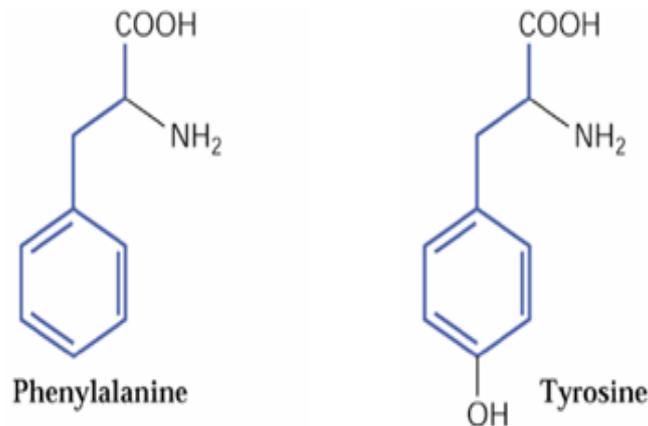
Elle renforce les parois végétales et limite fortement la digestibilité des tissus lignifiés. La composition des lignines est différente entre les gymnospermes (100% coniférylique), les dicotylédones (coniférylique + sinapylique) et les monocotylédones (coniférylique + sinapylique + coumarylique).



**5. Les tannins** Ce sont des polyphénols polaires d'origine végétale, existent dans presque chaque partie de la plante : écorce, bois, feuilles, fruits et racines, leurs poids moléculaire s'étendent de 500 à 3000.

### III. Biogenèse des polyphénols

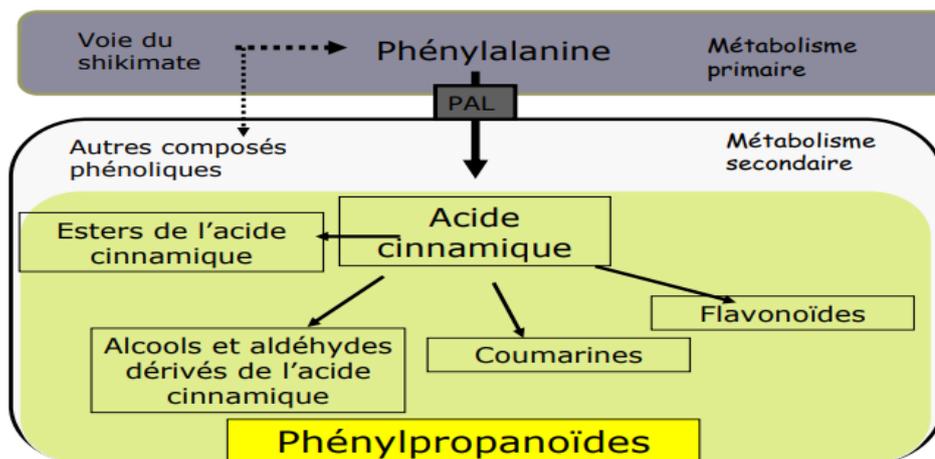
La plupart des molécules phénoliques sont formées à partir de deux acides aminés aromatiques la **tyrosine** et surtout de la **phénylalanine**.



#### Origine des Polyphénols

✓ Les polyphénols sont des produits de la condensation des molécules d'acétyl-coenzyme A et de phénylalanine.

✓ Cette biosynthèse a permis la formation d'une grande diversité de molécules.



Ces acides aminés sont formés de façons variables suivant les végétaux, à partir du préphénate, lui-même formé par la voie de l'acide shikimique.

Les composés phénoliques sont issus de deux biogénétiques (voies) différentes :

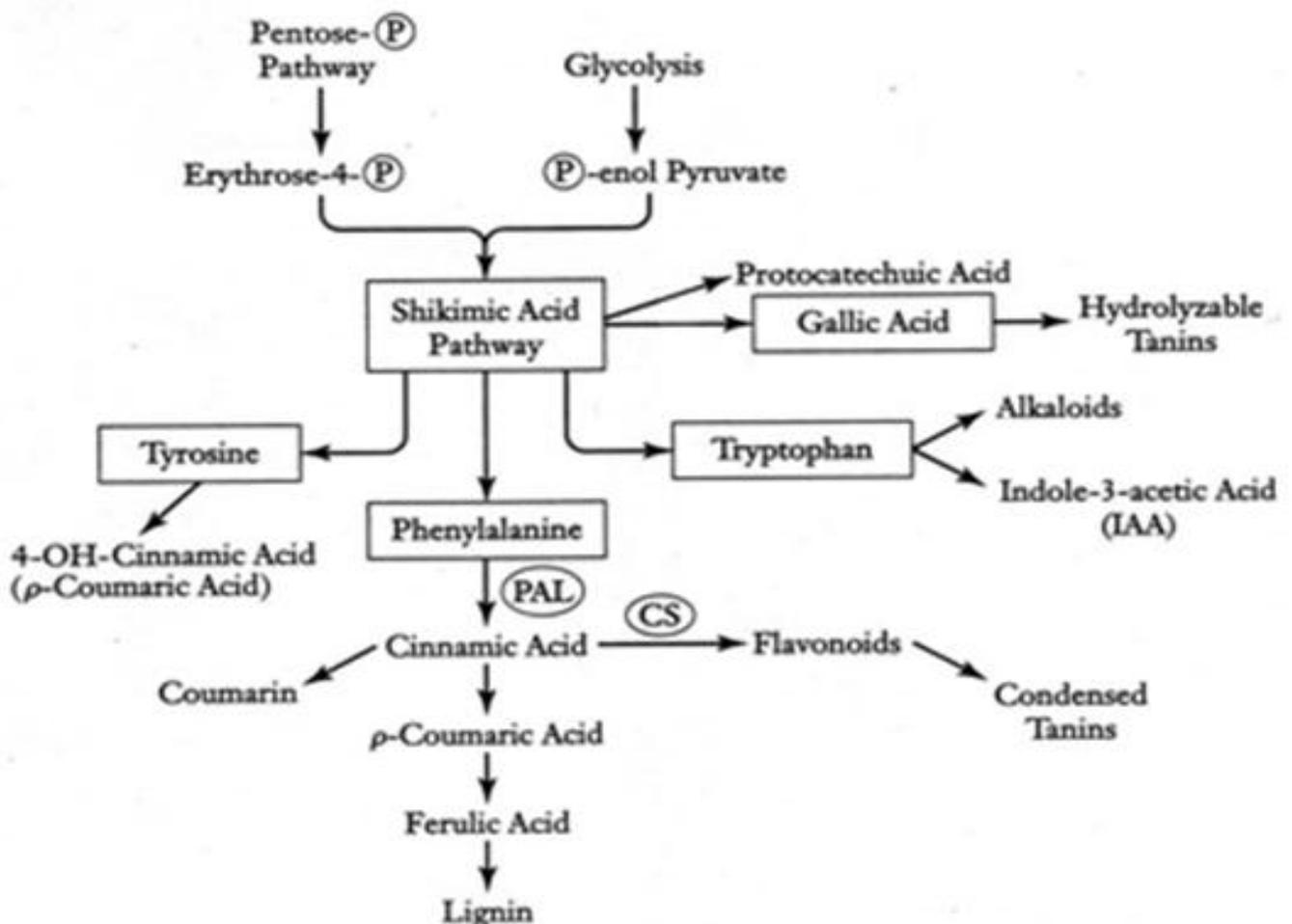
\* voie de l'acide shikimique : acide benzénique, coumarines, lignanes,...

\* voie de l'acide acétique (polyacétate): chromones, quinones...

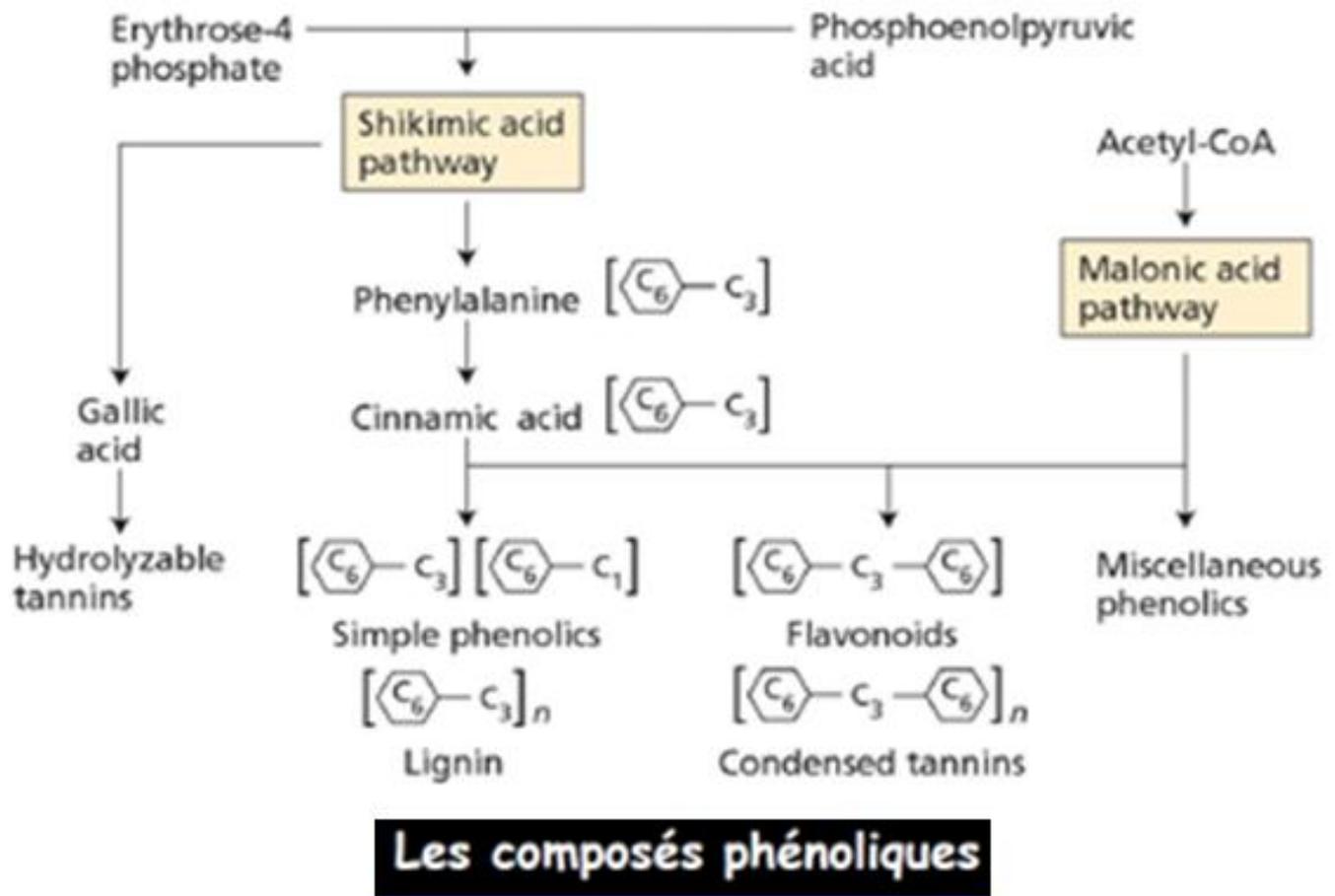
La biosynthèse du noyau aromatique est un des processus fondamentaux de la biochimie végétale. La définition des composés phénoliques prend en compte, à la fois les éléments structuraux et aussi

l'origine biogénétique des composés. Ils se caractérisent par la présence d'un noyau benzénique, portant un groupement hydroxyle libre ou engagé dans une fonction ester, éther ou hétéroside. Le ou les noyaux aromatiques peuvent être synthétisés soit par la **voie du shikimate**, soit par celle de l'**acétate**, ce qui permet de différencier deux classes de composés phénoliques. La voie des polyacétates intervient chez les végétaux supérieurs pour des composés possédant déjà un noyau aromatique obtenu par la voie des shikimates. Les composés obtenus sont dits mixtes (flavonoïdes).

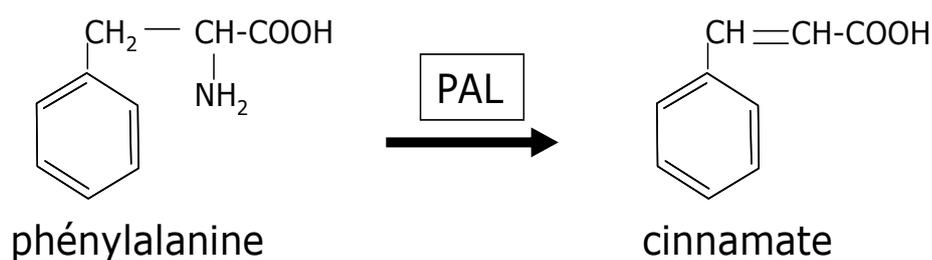
Le 3-déhydroshikimate, formé à partir de la condensation du phosphoénolpyruvate avec l'érythrose-4 phosphate, est réduit en shikimate, puis la phosphorylation de ce dernier et sa condensation avec une autre molécule de phosphoénolpyruvate, conduit à la formation du chorismate. Le chorismate occupe une position-clé dans le métabolisme, en particulier dans la formation des acides aminés aromatiques. Les phénylpropanes, tel l'acide cinnamique, sont des métabolites du shikimate susceptibles de se cycliser et d'aboutir à la formation des coumarines, de se dimériser comme dans le cas des lignanes, ou de se polymériser formant alors des lignines. Les flavonoïdes et les stilbènes résultent d'un allongement de la chaîne latérale.



The central role of the shikimic acid pathway in the synthesis of various primary and secondary metabolites. PAL = phenylalanine ammonia lyase. CS = chalcone synthase.



D'un point de vue biosynthèse, la majeure partie des composés aromatiques est constituée de la famille des **phénylpropanoïdes**, qui dérivent de la **phénylalanine**. La désamination de cet acide aminé par une enzyme clé – la phénylalanine ammonia-lyase (PAL), conduit à l'**acide cinnamique**.



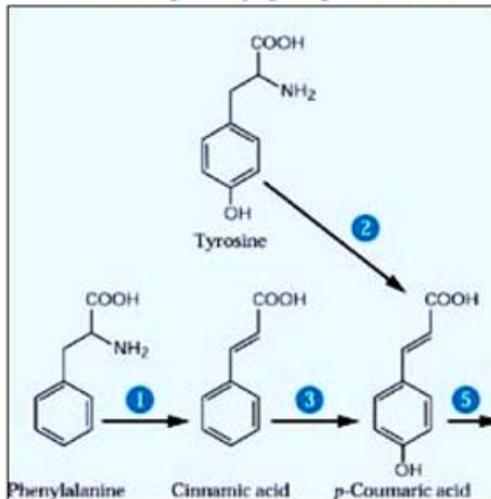
En plus des phénylpropanoïdes, les composés aromatiques regroupent également des composés issus d'étapes de biosynthèse situées en amont de la synthèse des acides aminés aromatiques, la **voie du shikimate**. Cette voie du shikimate est très spécifique des végétaux et conduit à la synthèse des trois acides aminés essentiels suivants : tryptophane, phénylalanine et tyrosine. Le **glyphosate** (Round Up®) est un inhibiteur spécifique de cette voie qui est largement utilisé en agriculture comme désherbant non-sélectif. L'acide shikimique est accumulé dans l'anis étoilé d'où il est extrait industriellement pour réaliser la synthèse de composés antigrippaux (Tamiflu®). Il est parfois difficile de savoir pour les

composés en C6-C1 s'ils proviennent de composés en C6-C3 dérivés de l'acide cinnamique où s'ils sont dérivés d'étapes en amont dans la voie du shikimate.

## Molécules phénoliques - Biosynthèse

L'étape d'engagement de la voie est catalysé par l'enzyme PAL (*phénylalanine ammonium lyase*) qui catalyse les réactions 1 et 2, donc peut utiliser tyrosine et phénylalanine, avec la *cinnamate hydroxylase* on obtient l'acide p-coumarique.

### Voie des phénylpropanoïdes



**Acide p-coumarique:** précurseur de centaines de produits secondaires:

- lignines,
- lignanes,
- suberines,
- flavonoïdes,
- coumarines.

## IV. Localisation des composés phénoliques dans la plante

A l'échelle de la cellule, les composés phénoliques sont principalement répartis dans deux compartiments : les **vacuoles** et la **paroi**. Dans les vacuoles, les polyphénols sont conjugués, avec des glucides ou des acides organiques, ce qui permet d'augmenter leur solubilité et de limiter leur toxicité pour la cellule. Au niveau de la **paroi**, on trouve surtout de la **lignine** et des flavonoïdes liés aux structures pariétales.

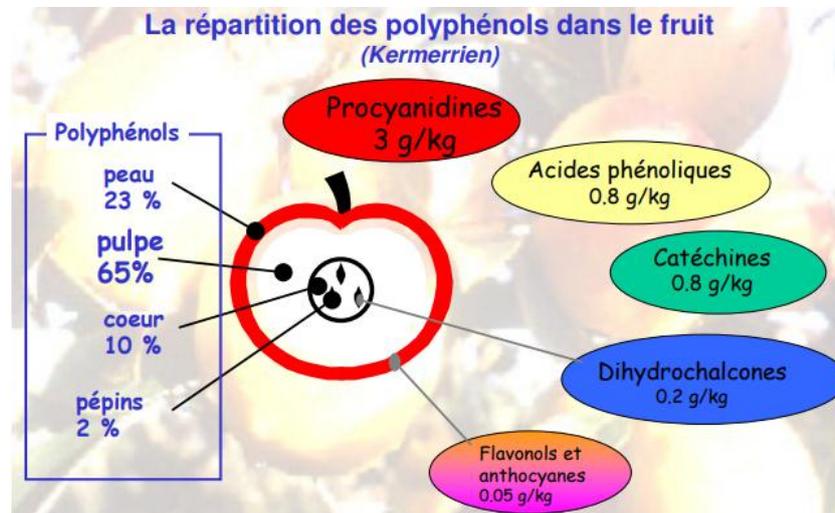
Les composés phénoliques sont synthétisés dans le cytosol. Une partie des enzymes impliquées dans la biosynthèse des phénylpropanoïdes est liée aux membranes du réticulum endoplasmique.

D'autres organites du cytoplasme, comme des vésicules golgiennes ou des chloroplastes, peuvent participer à la biosynthèse des composés phénoliques mais ce ne sont pas des lieux d'accumulation. Certains flavonoïdes ont même été localisés au niveau du noyau des cellules où ils **pourraient** directement moduler l'expression des gènes. Ces divers lieux de localisation impliquent un transfert des composés phénoliques depuis leurs lieux de synthèse.

Au niveau tissulaire, la localisation des polyphénols est liée à leur rôle dans la plante et peut être très caractéristique. Au sein même des feuilles la répartition des composés est variable, par exemple les **anthocyanes** sont majoritairement présents dans l'**épiderme**. Au niveau de la plante entière, il faut noter que certains composés ne sont accumulés que dans des organes bien définis. Chez la pomme par

exemple, les composés phénoliques interviennent au niveau de la coloration de la peau via les anthocyanes, et dans la qualité organoleptique de la chair, notamment pour l'amertume ou l'astringence.

**Exemple:** la pomme



## V. Rôles des composés phénoliques pour la plante

Les composés phénoliques interviennent dans un grand nombre de processus physiologiques chez la plante et dans les interactions avec leur environnement, leur structure leur conférant des fonctions très spécifiques. Par exemple la **lignine** est un composant essentiel des plantes qui permet leur maintien et la conduction de l'eau. Les composés phénoliques contribuent également à la croissance et au développement de la plante par des actions diverses et variées. Ils interviennent par exemple dans le métabolisme et le transport de l'auxine et dans celui de l'éthylène. Les flavonoïdes conditionnent même la formation des grains de pollen chez le pétunia.

Par ailleurs les composés phénoliques peuvent avoir un rôle de signal, des flavonoïdes permettent par exemple la mise en place de la symbiose entre des Fabacées et des bactéries, ce qui permet à ces plantes de fixer directement l'azote atmosphérique. Ces composés interviennent également dans les interactions entre les plantes supérieures via des processus d'**allélopathie** (moyen de défense qu'une plante exerce contre une autre, par la production d'une molécule chimique. La molécule, libérée dans le sol, dans l'air ou dans l'eau, peut notamment tuer la plante concurrente «réceptrice», en empêchant sa germination ou ralentir sa croissance). Ils sont responsables de la coloration des fleurs. Chez le pétunia plus de 40 dérivées anthocyaniques ont été identifiés pour former la couleur violette.

De plus les flavonoïdes ont un rôle **de filtre contre le rayonnement UV**, ce qui explique leur localisation dans les tissus externes. Enfin les flavonoïdes comme les dérivées hydroxycinnamiques jouent un rôle important dans la résistance des plantes aux stress environnementaux. Lors de blessures ou d'attaques de pathogènes fongiques et bactériens, la synthèse de composés phénoliques est stimulée

ou induite. Ces molécules, des phytoalexines, peuvent alors jouer un rôle de défense. La nature des composés synthétisés est caractéristique de l'espèce végétale, le pois produit par exemple de la pisantine (isoflavonoïde), le persil du psoralène (furanocoumarine).

Issus du métabolisme secondaire des plantes, c'est-à-dire des composés qui sont synthétisés en dehors des voies métaboliques primordiales qui assurent son autosuffisance et donc sa survie. Les polyphénols ne sont donc pas synthétisés en priorité et leurs effets sont très complexes sur l'environnement de la plante. En effet, ces composés sont un moyen de lutte contre d'éventuels prédateurs ou compétiteurs.

## VI. Les composés phénoliques et la santé humaine

Des études ont montré que les polyphénols protègent contre les accidents cardiovasculaires et les maladies coronariennes. Ces composés naturels dotés d'activité antioxydante intéressante ont une relation importante avec la prévention des maladies inflammatoires et le traitement du cancer. Leurs efficacités varient en fonction de leurs natures, leurs concentrations, leurs **vitesse d'absorption dans l'intestin grêle** et de leurs **dégradations par la flore intestinale** (Macheix *et al.*, 2005).

Les polyphénols sont d'excellents antioxydants, luttant contre le vieillissement et protégeant de différentes affections chroniques (maladies cardiovasculaires, neurodégénératives, cancers). Certains polyphénols comme les isoflavones de soja doivent être utilisés avec prudence, contre l'ostéoporose, lors de la ménopause ou dans certains cancers.



**Les aliments les plus riches en polyphénols** (de 1142 mg/100g à 100 mg/100g) sont :

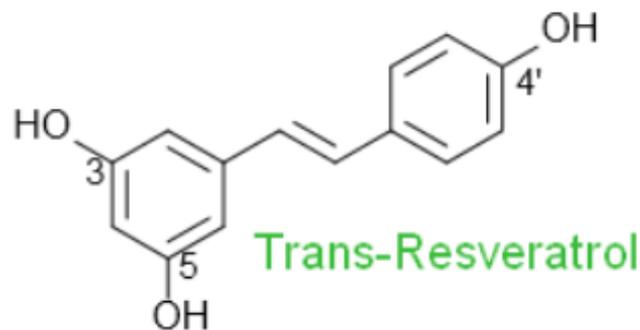
**Légumes** : artichaut, chou rouge, pissenlits, brocoli cuit, aubergine, épinards et poivrons crus, choux de Bruxelles et betterave rouge cuits, avocat, roquette, chou-fleur, carottes

**Fruits** : cassis, mûre, myrtille, groseille, prune, fraise, orange, pamplemousse, pêche, pomme, raisin noir, cerise, framboise, banane, ananas, mangue, abricot, melon, poire.

**Boissons dérivées riches en flavonoïdes** : thé, le cacao, le chocolat (noir)

Au sein de la grande famille des polyphénols, le **Resvératrol**, de la classe des **stilbènes (C6-C2-C6)** très présent dans la vigne, le raisin, les arachides, les mûres, la rhubarbe, a une activité anti-oxydante,

cardio-protectrice et anti-inflammatoire notables et bien documentées. Associé à la pipérine, du poivre par exemple, le resvératrol devient plus puissant. Il oblige la cellule à fonctionner comme si elle manquait d'énergie et active la biogénèse des mitochondries, inhibe l'agrégation plaquettaire, présente un intérêt dans les maladies cardio-métaboliques et cancéreuses.



Les flavonoïdes sont utilisés dans le traitement de la crise hémorroïdaire, des jambes lourdes, renforcent la paroi des vaisseaux capillaires. Ils sont protecteurs du foie. Les flavonoïdes sont des anti-inflammatoires, antiallergiques et antispasmodiques.

## LA GRANDE FAMILLE DES POLYPHÉNOLS

Acides phénoliques	Stilbènes (Resvératrol)	Cucurminoïdes	Flavonoïdes
FRAISES FRAMBOISES CASSIS MYRTILLES 	RAISIN JUS DE RAISIN VIN ROUGE 	GINGEMBRE CURCUMA 	
AUBERGINE 			ABRICOTS AGRUMES CERISES CÉLERI CHOCOLAT CHOU ROUGE OIGNONS 
CHICORÉE CAFÉ 	<b style="color: red;">Lignanes</b> GRAINES DE LIN 		RADIS SOJA THÉ TOMATES 

**N'oubliez pas !**



### Questions de réflexions

L'huile d'olive est connue pour ses bienfaits sur la santé humaine, en raison de sa forte teneur en polyphénols.

- \* de quelle classe des polyphénols s'agit-il?
- \* est-ce les polyphénols de l'huile d'olive sont du point de vue chimique les mêmes que ceux rencontrés chez d'autres espèces végétales ?
- \* parmi les aliments riches en polyphénols autres que l'huile d'olive, il y a le thé vert, et la pomme verte. Est-ce on consommant de l'huile d'olive revient à la même chose que lorsque en buvant du thé vert ou en croquant une pomme verte?