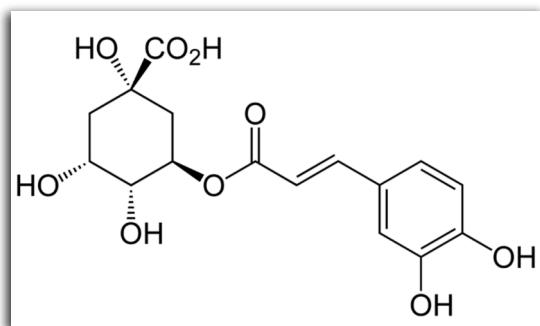


# Composés phénoliques

Dr. BENCHIKH Yassine & Dr. CHIKHOUNE Anis

Version 1.0 Publié le 11/02/2024



# Table des matières

<b>Objectifs</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>I - Généralités sur les composés phénoliques</b>	<b>5</b>
1. Généralités sur les composés phénoliques.....	5
1.1. Composés phénoliques en tant qu'antioxydants.....	5
1.2. Structure des composés phénoliques.....	5
1.3. Biosynthèse des composés phénoliques.....	6
1.4. Classification des composés phénoliques.....	6
<b>II - Composés phénoliques monomériques</b>	<b>8</b>
1. 1. Acides phénoliques.....	8
2. 2. Flavonoïdes.....	9
<b>III - Composés phénoliques polymériques</b>	<b>13</b>
1. Tannins.....	13
1.1. 3. Tannins .....	13



# Objectifs

---

- Connaître l'origine des composés phénoliques et leurs synthèses ;
- Connaître la structure de base des différentes classes des composés phénoliques ;
- Analyser et différencier les classes des composés phénoliques.

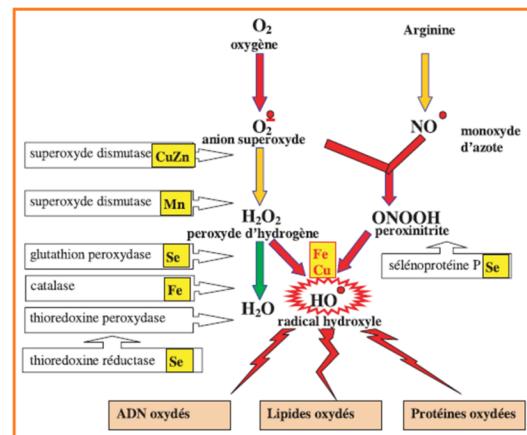


# Introduction

Les composés phytochimiques et antioxydants des plantes végétales ont suscité l'intérêt des scientifiques, des responsables des industries agroalimentaires, des producteurs et consommateurs pour leur rôle dans le maintien de la santé humaine.

Les épices, les fruits, les légumes et quelques graines prodiguent de molécules phytochimiques au régime alimentaire humain et beaucoup d'entre eux sont absorbés par l'organisme.

Ce sont des antioxydants qui ont la capacité de piéger les espèces réactives de l'oxygène, sont de très bons chélateur des métaux de transitions (Fe, Cu) et ont plusieurs autres fonctions au-delà de l'activité antioxydante.



L'alimentation fournit environ 1g de composés phénoliques par jour principalement par l'apport en fruits et, dans une moindre mesure, en légumes et en céréales.

Le régime alimentaire joue donc un rôle important dans la mortalité associée aux maladies chroniques comme les maladies cardiovasculaires, le cancer, l'hypertension et l'obésité.

Les composés phénoliques appartiennent à un monde très riche qui est le règne végétal. Leurs structures diffèrent d'une classe à une autre et d'une sous-classe à une autre. Dans cette partie du cours, les points cités dans les objectifs sont abordés.

# Généralités sur les composés phénoliques



## 1. Généralités sur les composés phénoliques

### 1.1. Composés phénoliques en tant qu'antioxydants

Les systèmes de défense contre le stress oxydatif visent à limiter les réactions radicalaires, qui sont pour la plupart irréversibles.

Par définition, un antioxydant est une substance qui va ralentir ou inhiber l'oxydation d'un substrat, tout en étant présente à faible concentration par rapport au substrat oxydable. Certains antioxydants sont synthétisés par les cellules, d'autres doivent être fournis par l'alimentation.

La toxicité des antioxydants synthétiques et la demande élevée des consommateurs pour les produits naturels ont attiré l'attention vers les produits végétaux comme sources d'antioxydants plus sains et plus efficaces.

Ces antioxydants agissent en formant des produits finis non radicalaires, d'autres en interrompant la réaction en chaîne de peroxydation en réagissant rapidement avec un radical d'acide gras avant que celui-ci ne puisse réagir avec un nouvel autre, tandis que d'autres antioxydants absorbent l'énergie excédentaire de l'oxygène singulet pour la transformer en chaleur.

### 1.2. Structure des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont parmi les substances bioactives les plus puissantes et les plus promettantes en thérapeutique. Des activités antitumorales, antivirales et antibiotiques significatives sont attribuées à ces substances naturelles.

Les composés phénoliques constituent une famille de molécules très largement répandues dans le règne végétal. On les trouve dans les plantes, depuis les racines jusqu'aux fruits.

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires, ce qui signifie qu'ils n'exercent pas de fonctions directes au niveau des activités fondamentales de l'organisme végétal, comme la croissance ou la production.

L'expression de « composés phénoliques » est utilisée pour toutes substances chimiques possédant dans sa structure un noyau aromatique, portant un ou plusieurs groupements hydroxyles.

L'expression de « composés phénoliques » est utilisée pour toutes substances chimiques possédant dans sa structure un noyau aromatique, portant un ou plusieurs groupements hydroxyles.

Un nombre considérable de ces composés sont formés de deux noyaux benzéniques A et B reliés par un hétérocycle de type pyrane (Figure 1).

Ces composés diffèrent les uns des autres par la position des substitutions sur les noyaux A et B, par la nature de l'élément central et par la position, la nature et le nombre de molécules de sucre fixées ainsi que par la nature de la liaison hétérosidique.

Les composés phénoliques sont des produits de la condensation de molécules d'acétyl-coenzyme A et de phénylalanine. Cette biosynthèse a permis la formation d'une grande diversité de molécules qui sont spécifiques d'une espèce de plante, d'un organe, d'un tissu particulier.

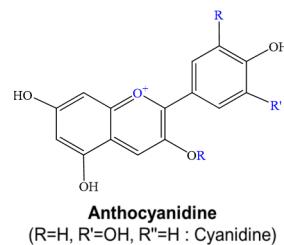


Image 1 Structure d'un composé phénolique

Les deux AA aromatiques (Phe et Tyr) sont à l'origine de la formation de la plupart des molécules phénoliques chez les végétaux.

La voie de l'acide shikimique conduit à la formation de Phe qui, par désamination, donne le précurseur immédiat des phénols : l'acide cinnamique (Figure 2).

La séquence biosynthétique des phénylpropanoïdes permet la formation des principaux acides hydroxycinnamiques : acides coumariques, caféïques, férulique et sinapique.

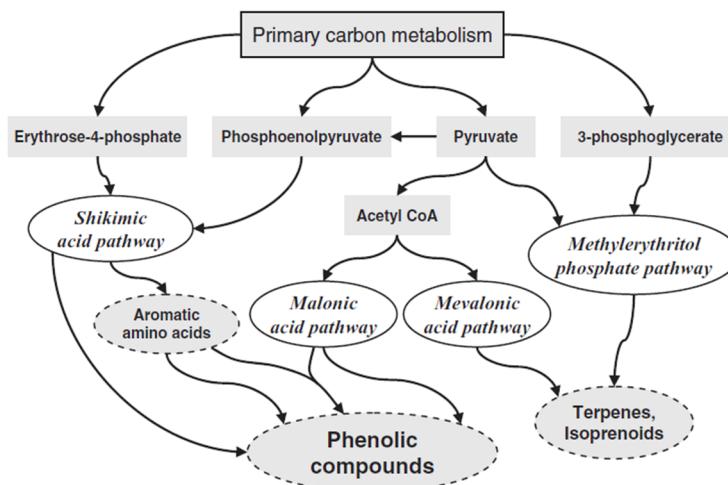


Image 2

### 1.3. Biosynthèse des composés phénoliques

Les formes métaboliquement actives des acides hydroxycinnamiques (leurs esters avec le coenzyme A) permettent d'accéder aux principales classes de composés phénoliques.

L'orientation vers la série benzoïque (acides gallique et protocatéchique) par  $\beta$ -oxydation et par combinaison de l'acide gallique avec des sucres simples, conduit aux tannins hydrolysables.

L'orientation vers les flavonoïdes, dont la synthèse des différents groupes implique un ensemble complexe de réactions comprenant des hydroxylations, méthylations, oxydations, réductions et glycosylations (Figure 3).

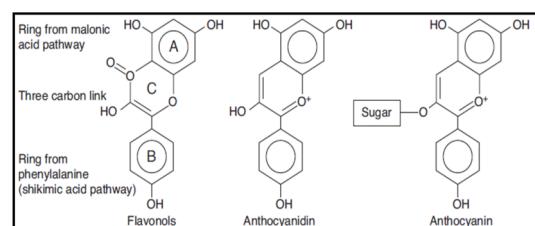


Figure 3 : Flavonoïdes issus de la biosynthèse des composés phénoliques

### 1.4. Classification des composés phénoliques

Une classification de ces substances a été proposée par HARBORNE en 1980 comme montré dans le tableau suivant.

On peut distinguer les différentes classes des composés phénoliques en se basant d'une part, sur le nombre d'atomes constitutifs et d'autre part, sur la structure de squelette de base.

Deux principales classes sont largement répandues :

1. les composés phénoliques **monomériques** et
2. les composés phénoliques **polymériques**.

Squelette carboné	Classe	Exemple	Principales sources alimentaires
C <sub>6</sub>	Phénols simples	Catéchol	
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Acides hydroxybenzoïques	p-Hydroxybenzoïque	Epices, fraise
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Acides hydroxycinnamiques	Acides caféïque et férulique	Pomme de terre, pomme
	Coumarines	Scopléine, esculétine	Agrumes
C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	Naphtoquinones	Juglone	Noix
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Stilbènes	Resvératrol	Vin, Raisin
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Flavonoïdes		
	▪ Flavonols	Kaempférol, quercétine	Fruits, légumes
	▪ Anthocyanes	Cyanidine, pélargonidine	Fruits rouges
	▪ Flavanols	Catéchine, épicatechine	Pomme, raisin
	▪ Flavanones	Naringénine	Agrumes
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Isoflavonoïdes	Daidzéine	Soja, pois
	Lignanes	Pinorésinol	Pin
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Lignines		Bois, noyau des fruits
(C <sub>15</sub> ) <sub>n</sub>	Tannins		Raisin rouge, kaki

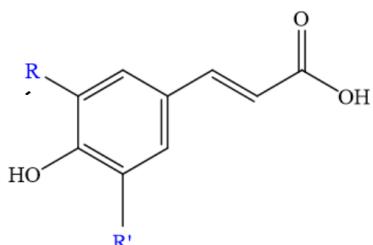
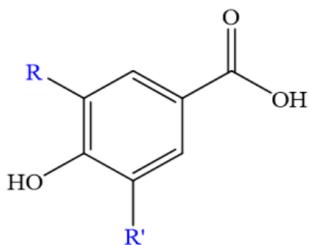
Tableau 1



# Composés phénoliques monomériques

## 1. 1. Acides phénoliques

Ces composés sont universellement rencontrés chez les plantes. Deux sous-groupes peuvent être distingués (Figure 4)



Dérivés de l'acide benzoïque	Dérivés de l'acide cinnamique
R=R'=H : acide <i>p</i> -hydroxybenzoïque	R=R'=H : acide <i>p</i> -coumarique
R=R'=OH : acide gallique	R=OH, R'=H : acide cafféique
R=R'=OCH <sub>3</sub> : acide syringique	R=R'=OCH <sub>3</sub> : acide sinapique
R=OCH <sub>3</sub> , R'=H : acide vanillique	R=OCH <sub>3</sub> , R'=H : acide férulique

Image 3 Figure 4 : Exemples d'acides phénoliques

a. Les acides hydroxybenzoïques, dont les plus répandus sont l'acide salicylique et l'acide gallique

b. Les acides hydroxycinnamiques, dont les plus abondants sont l'acide caféïque et l'acide férulique

Les acides hydroxycinnamiques sont naturellement présents associés avec diverses molécules provenant de voies métaboliques différentes. On les trouve sous forme

- d'esters avec des acides-alcools, dont le plus commun est l'acide quinique. L'acide 5-caféoylquinique est l'acide chlorogénique, composé très répandu dans le règne végétal et l'alimentation ;
- d'esters glycosidiques (sucres liés à la fonction acide);
- d'hétérosides (sucres liés à la fonction phénolique).

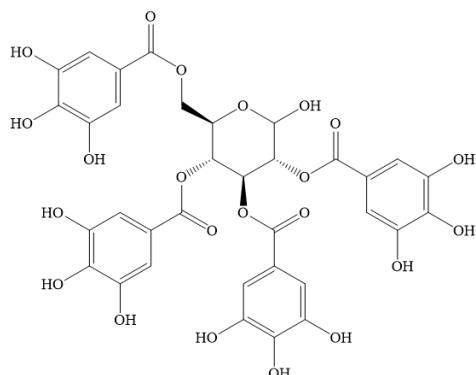


Image 4 Tétragalloylglicoside

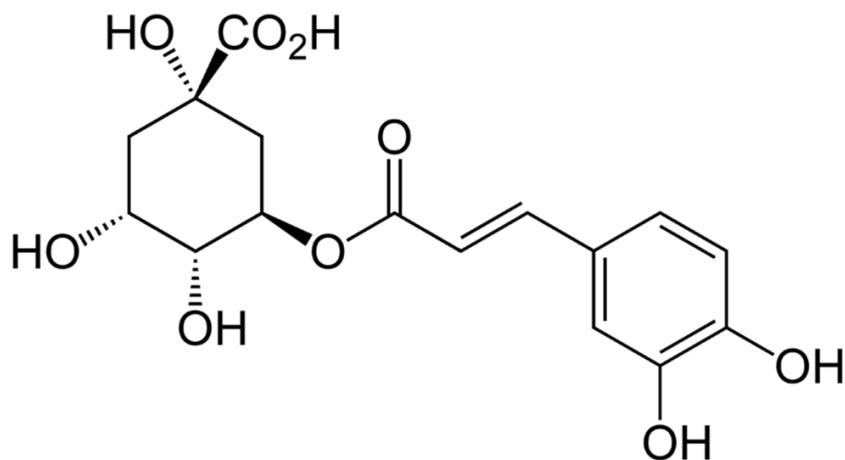


Image 3 Acide chlorogénique (ester de l'acide caféïque et de l'acide quinique)

## 2. 2. Flavonoïdes

### Flavonoïdes



Les flavonoïdes sont des molécules à faible poids moléculaire, caractérisées par le noyau flavane. Largement distribués dans les feuilles, les graines, l'écorce et les fleurs, plus de 4000 flavonoïdes ont été identifiés.

Les flavonoïdes constituent une part importante dans le régime alimentaire.

Ce sont des dérivés du noyau flavone ou 2-phenyl chromane, portant des fonctions phénols libres, éther ou glycosides. Le noyau flavone est lui-même un dérivé du noyau flavane de base (Figure 5).

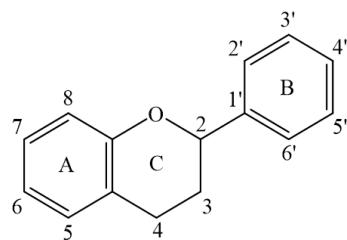


Image 5 Figure 5 : Structure de base des flavonoïdes

Ils comportent les classes suivantes : les flavanones, les isoflavones, les flavones, les flavanols, les flavonols et les anthocyanines.

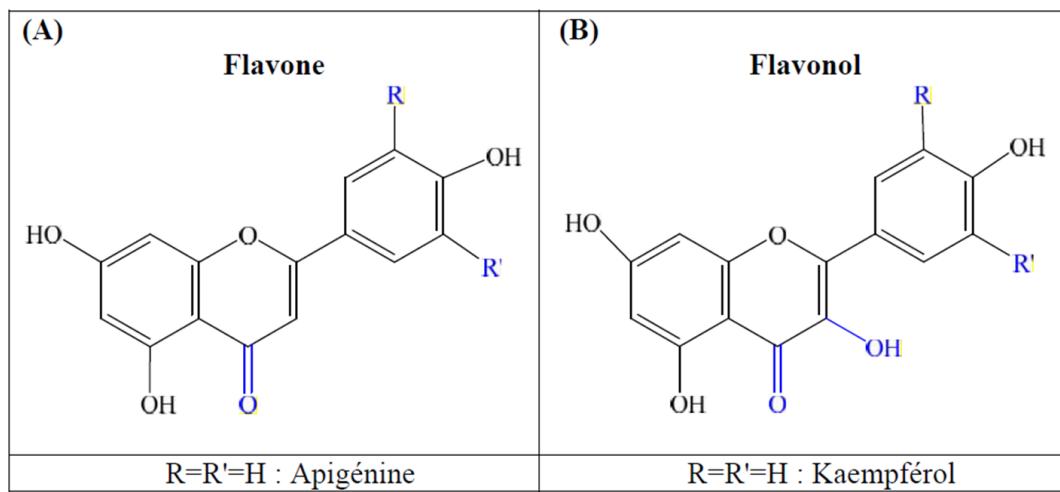


Image 6

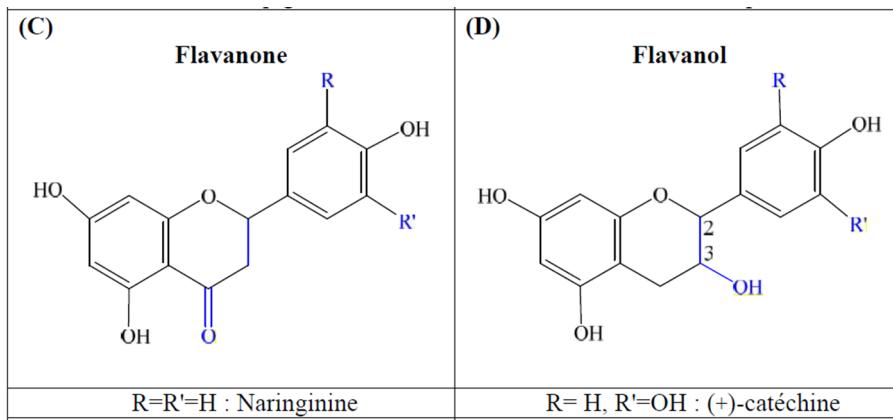


Image 3

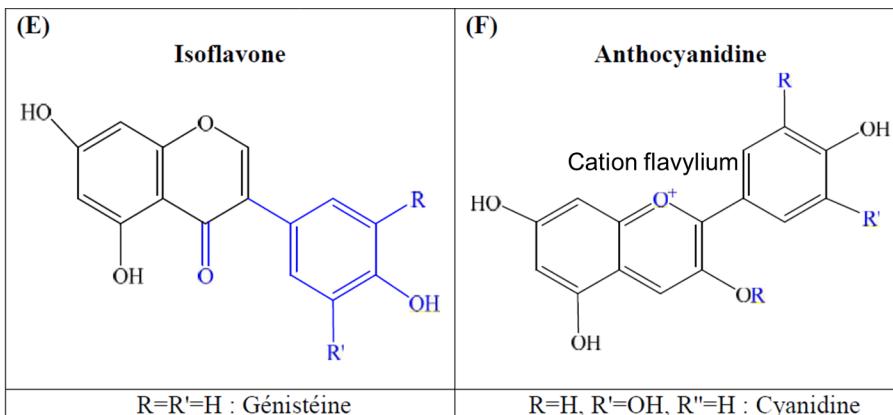
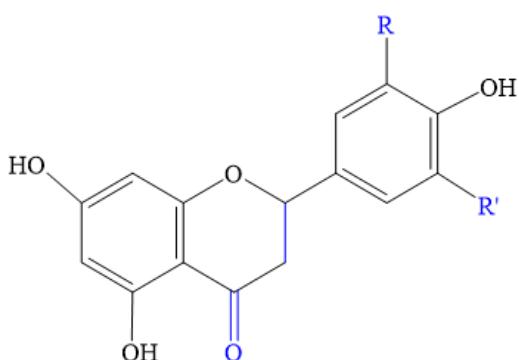


Image 4

Les flavonoïdes sont des molécules capables de piéger de nombreuses espèces oxydatives comme l'anion superoxyde ( $O_2^{\cdot-}$ ), le radical hydroxyle ( $\cdot OH$ ), le radical peroxy ( $R-O-O^{\cdot}$ ) ou encore l'oxygène singulet.

Plusieurs flavonoïdes chélent les ions métalliques de transition comme le fer et le cuivre, diminuant leur capacité à promouvoir la formation des espèces réactives.

Parmi leur propriétés thérapeutiques connues: le piégeage des radicaux libres, prévention de l'oxydation des LDL, inhibition des enzymes hydrolytiques et oxydatives et des propriétés anti-inflammatoires. Ils jouent un rôle dans la protection contre les rayonnements ultraviolets, dans la défense des plantes contre les microorganismes pathogènes, dans la fertilité des plantes et dans les interactions plantes-microorganismes.



Les composés de chaque sous-classe se distinguent par le nombre, la position et la nature des substituants (groupements hydroxyles libres, méthylés ou glycosylés) sur les deux cycles aromatiques A et B et le cycle central C.

Example de la molécule de Naringinine est illustré dans la figure 6.

Figure 6 : Structure de Naringinine (flavanone)

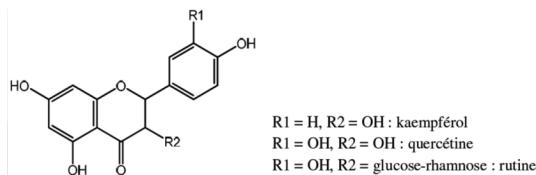


Figure 7 : Structure chimique des flavonols

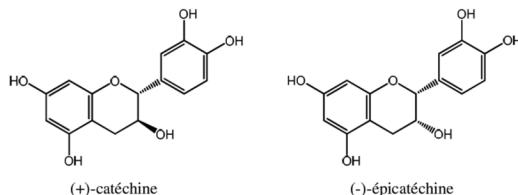
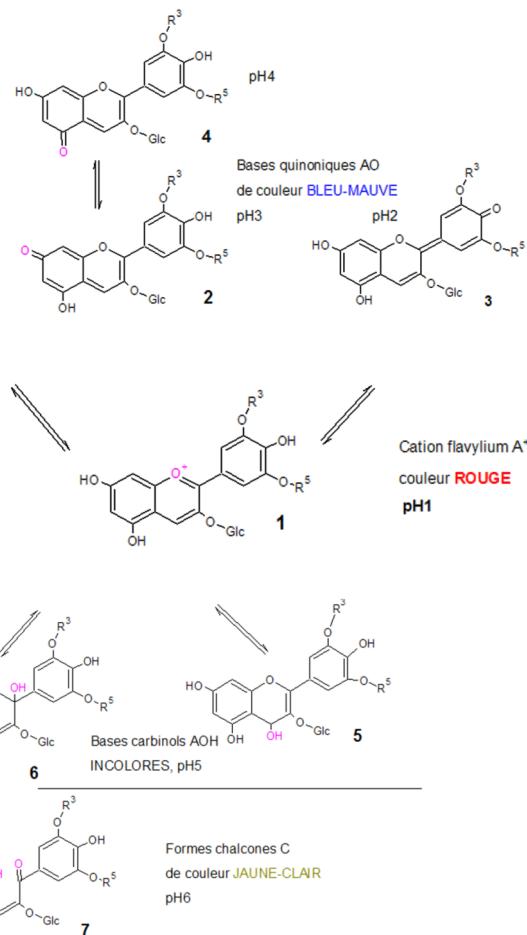


Figure 8 : Isomères des flavan-3-ols

Selon les deux figures suivante, on remarque les différentes sous-classes des flavonoïdes, des flavonols (Figure 7) et des flavan-3-ols (Figure 8).

## Anthocyanes

Les anthocyanines appartiennent à la famille des flavonoïdes et sont responsables des colorations orange, rouge, rose et bleue dans la plupart des fleurs, fruits et légumes. La stabilité des pigments anthocyanines est influencée par des facteurs divers tels que le pH, la température, présence de l'oxygène, des enzymes ...



Le degré d'hydroxylation des différents cycles a un impact sur les spectres d'absorption des molécules. Ainsi, certains composés comme les anthocyanes, jouent un rôle de pigment au sein des organismes végétaux.

Cas où la solution est incolore à pH 5.

Les flavonoïdes sont généralement liés à des sucres par des liaisons glycosidiques. Cette glycosylation peut avoir de multiples conséquences : modification de la couleur des pigments, augmentation de l'hydrosolubilité et modification des propriétés biologiques des molécules.

Les anthocyanes sont des dérivés du cation 2-phényl-1-benzopyrylium (flavylium) porteur de 3 cycles aromatiques conjugués d'où l'absorption de lumière visible.

Dans la nature, ces pigments n'existent pas sous forme aglycone, mais sous forme d'hétérosides. Les sucres sont liés au chromophore en position 3, mais aussi en position 5 et plus rarement en position 7 (Figure 9).

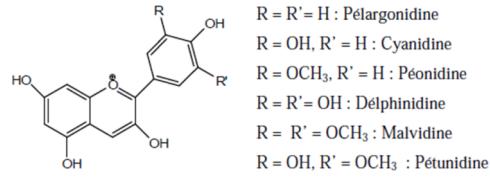


Figure 9 : Structure des anthocyanes

L'activité antioxydante des flavonoïdes dépend de :

- La présence de la structure ortho-dihydroxy sur le cycle B ;
- La présence de double liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> en conjugaison avec la fonction 4-oxo ;
- La présence du groupe 3-OH en combinaison avec la double liaison C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>.

# Composés phénoliques polymériques



## 1. Tannins

### 1.1. 3. Tannins

#### Tannins

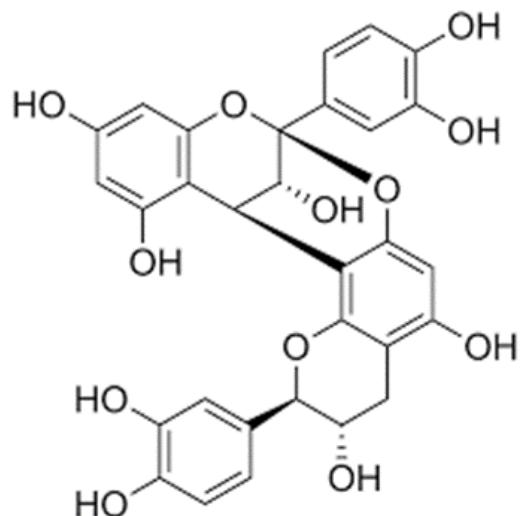


Les tannins sont des composés, résultant de la condensation de certaines formes simples évoquées précédemment, capables de se lier à des protéines en solution et de les précipiter.

Il existe deux grands groupes de tannins :

1. Les **tannins hydrolysables** caractérisés par le fait qu'ils se dégradent par hydrolyse chimique ou enzymatique. Une partie non phénolique est alors libérée ainsi qu'une partie phénolique constituée d'acide gallique ou d'acide ellagique (dimère de l'acide gallique) ;
2. Les **tannins condensés** (ou proanthocyanidines) qui résultent de la condensation d'oligomères ou de polymères de flavan-3-ols dérivés de la (+)-catéchine ou de ses nombreux isomères. Ils sont résistants à l'hydrolyse ; seules les attaques chimiques fortes sont capables de les dégrader.

Ces polymères à unités flavan-3-ols multiples sont plus difficiles à caractériser que les autres composés phénoliques à cause de leur nature complexe. Ils sont composés d'unités monomériques de catéchine ou épicatechine, liées par des liaisons de type A ou B. Les unités flavan-3-ols liées par des liaisons entre C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> ou C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> sont de type B. Celles qui sont liées entre C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub> sont de type A (Figure 10). Le type de liaisons et le degré de polymérisation peuvent déterminer le type et le degré de bioactivité.



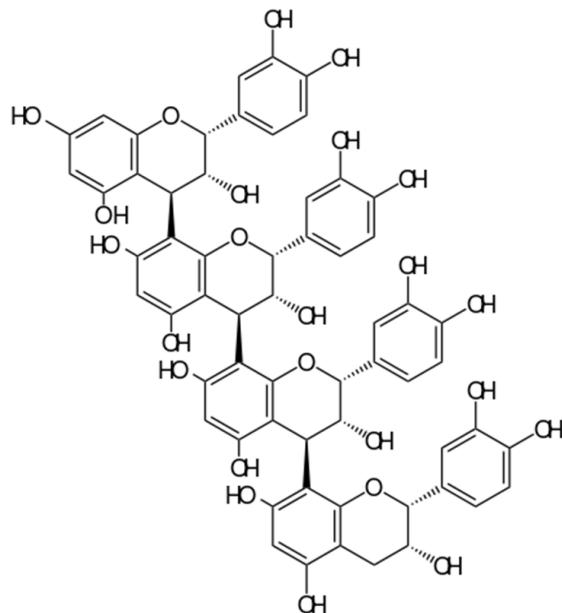


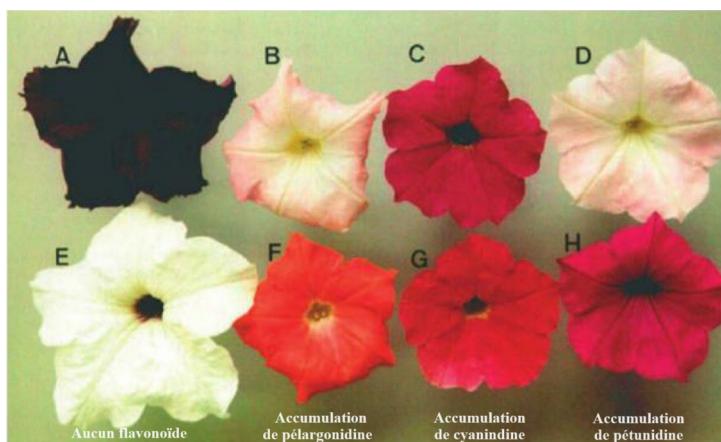
Image 7

### Relation structre-fonction

?

Exemple

Exemple de modification de la couleur des fleurs



**Planche II** Quelques exemples de modifications de la couleur des fleurs de pétunia chez des plantes non transformées (A à D) ou transformées par manipulations génétiques (E à H) (d'après [2.40], reproduit avec l'autorisation de l'American Society of Plant Biologists).

A: Lignée sauvage du cultivar Old Glory Blue. B à D: Mutants naturels de A. E: Lignée A transformée par un gène antisens *CHS* (chalcone synthase) (blockage de la synthèse des flavonoïdes dont les flavonols et les anthocyanes). F: Lignée B transformée par le gène *DFR* (dihydroflavonol réductase) de la rose (permettant l'accumulation de pélargonidine et conduisant à une fleur orange). G: Lignée C transformée avec un gène régulateur supprimant à la fois les activités flavonoïde 3'5-hydroxylase et flavonol synthase (la synthèse de la pétunidine et de la myricétine est bloquée alors que la cyanidine et ses dérivés s'accumulent). H: Lignée D transformée par un gène de la flavonoïde 3'5-hydroxylase (accumulation de pétunidine).

Image 8



## Mentions légales

---

Pas d'utilisation commerciale ; Pas de modifications