

## CHAPITRE. 3. LES COMPOSES PHENOLIQUES

Pour votre santé,  
manger 5 fruits  
et légumes par  
jour

### 1. Introduction

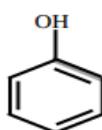
Au début du XXème siècle, des synthèses de composés analogues (métabolites secondaires) ont commencés à naître; et afin d'augmenter leurs efficacités pharmacologiques, des études des structures et des activités biologiques issues des dérivés prénylés de ces métabolites ont été réalisés.

Les métabolites secondaires constituent un groupe de produits naturels qu'il convient d'explorer pour leurs propriétés anti oxydantes, anti microbiennes, anti-inflammatoires et anti carcinogènes ou mutagènes. On trouve des métabolites secondaires dans toutes les parties de plantes, mais ils sont distribués différemment selon leurs rôles. Cette distribution varie d'une plante à l'autre. Parmi les principales familles de métabolites secondaires trouvées chez les plantes on distingue les composés phénoliques qui interviennent dans les interactions plante-plante (allélopathie, inhibition de la germination et de la croissance). Ces composés sont constitués de polyphénols, lignines, stilbènes, flavonoïdes, phénylpropanoïdes, anthocyanes et tannins.

Dans la nature, la synthèse du noyau aromatique est le fait des seuls végétaux et micro-organismes. Les organismes animaux sont en effet presque toujours tributaires, soit de leur alimentation, soit d'une symbiose, pour élaborer les métabolites qui leur sont indispensables et qui comportent cet élément structural (aminoacides, vitamines, pigments, toxines...etc.). Plusieurs milliers de composés phénoliques ont été caractérisés jusqu'aujourd'hui chez les végétaux. Ce sont des métabolites secondaires qui résultent de deux grandes voies d'aromagenèse : **la voie shikimate** et **acétate**. Il y a des substances d'origine mixte entre la voie de l'acide shikimique et la voie de l'acétate.

### 2. Présentation des composés phénoliques

Les composés phénoliques sont une catégorie de molécules organiques spécifiques du règne végétal. Le terme « polyphénols » est fréquemment utilisé pour désigner l'ensemble des composés phénoliques des végétaux. En fait, il devrait être réservé aux seules molécules présentant plusieurs fonctions phénols. Ce qui exclurait alors les monophénols, pourtant abondants et importants chez les végétaux. Donc 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. Le terme « phénol » englobe approximativement 10000 molécules bioactives identifiées. L'élément structural fondamental qui les caractérise est la présence d'au moins un noyau phénolique à 6 carbones (cycle benzénique) (Fig.1), auquel est directement lié au moins un groupe hydroxyle (OH) libre ou engagé dans une autre fonction : éther, ester ou hétérosides. Les composés phénoliques sont responsables à la fois de l'arôme, de la couleur et des propriétés antioxydantes des végétaux.



**Figure.1.** Structure du noyau phénol

### 3. Répartition botanique, localisation et rôle des composés phénoliques

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 sucres 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. 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.

Ces composés constituent les principes actifs de nombreuses plantes médicinales. On les trouve, d'une manière générale, dans toutes les plantes vasculaires, où ils peuvent être localisés dans divers organes: racines, tiges, bois, feuilles, fleurs et fruit. Les principales sources alimentaires de composés phénoliques sont les fruits et légumes, les boissons (thé, café, jus de fruits), les céréales, les graines oléagineuses et les légumes secs. Les fruits et légumes contribuent environ pour moitié à notre apport en polyphénols. Au sein même des feuilles la répartition des composés est variable, par exemple les anthocyanes et les flavonoïdes sont majoritairement présents dans l'épiderme. 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.

Parmi les principales familles de métabolites secondaires trouvées chez les plantes on distingue les composés phénoliques qui interviennent dans les interactions plante-plante (allélopathie, inhibition de la germination et de la croissance). Ils peuvent aussi 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. Ils participent aux phénomènes de pollinisation puisqu'ils sont responsables de la coloration des fleurs. 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.

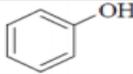
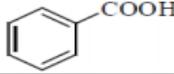
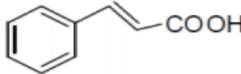
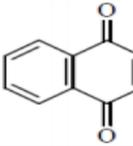
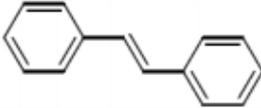
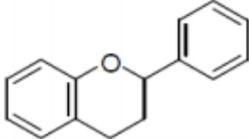
Les composés phénoliques ont un rôle dans les critères de qualité (couleur, astringence, amertume et qualité nutritionnelles...) qui orientent les choix de l'homme dans sa consommation des organes végétaux (fruits, légumes, tubercules) et des produits qui en dérivent par transformation.

### 4. Classification des composés phénoliques

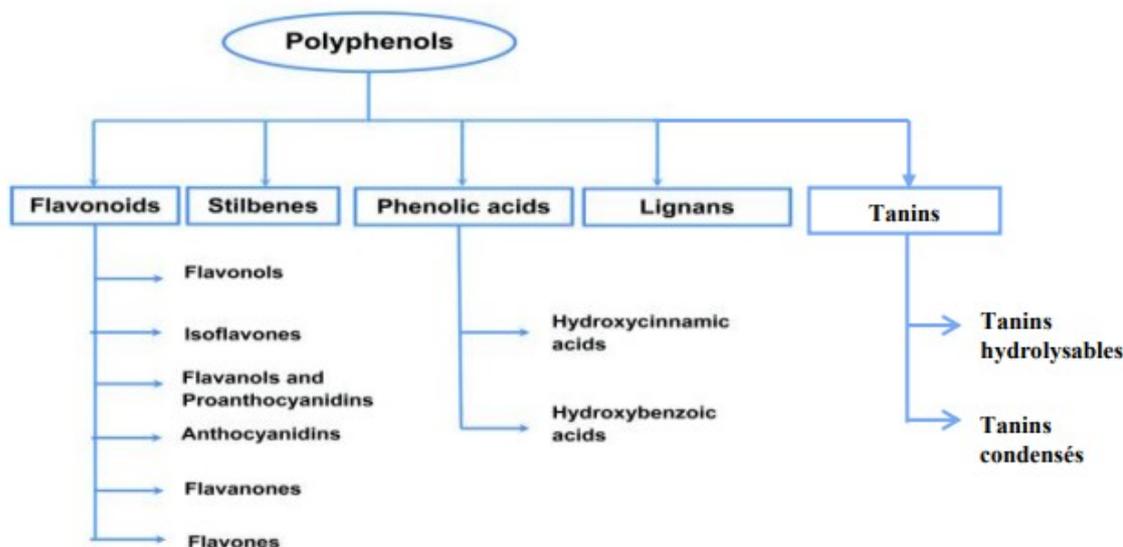
La classification des composés phénoliques est basée essentiellement sur la structure, le nombre de noyaux aromatiques et les éléments structuraux qui lient ces noyaux. Les plantes consommées par l'homme fournissent plus de 10 000 composés phénoliques allant des molécules les plus simples comme les acides phénoliques aux substances hautement polymérisées comme les tanins. Selon le tableau 1, on distingue :

- les acides phénoliques (C6-C1 et C6-C3)
- les flavonoïdes (C6-C3-C6)
- les lignanes (C6-C3-C3-C6)
- les stilbènes (C6-C2-C6) n.

**Tableau.1.** Principales classes des composés phénoliques (Rezaire, 2012)

Squelette carboné	Classe	Structures de base
C <sub>6</sub>	Phénols simples	
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	Acides hydroxybenzoïques	
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>	Acides hydroxycinnamique coumarines	
C <sub>6</sub> -C <sub>4</sub>	Naphtoquinones	
C <sub>6</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Stilbènes	
C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>	Flavonoïdes	
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Lignanes	
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Lignines	
(C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	Tanins condensés	

Les structures des composés phénoliques s'étendent sur des molécules simples telles que les acides phénoliques aux composés fortement polymérisés comme les proanthocyanidines (Fig 2).



**Figure.2.** Principales classes de polyphénols (OLIVER *et al.*, 2016).

## 4.1. Composés phénoliques simples

### 4.1.1. Acide phénol

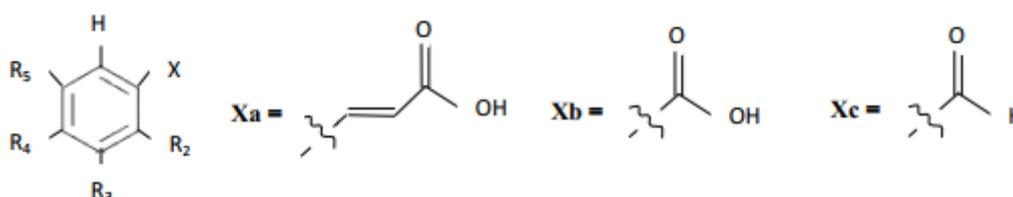
Le nom « acide phénol » (ou acide phénolique), en général, décrit les phénols possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. Ils sont représentés par deux sous-classes : les dérivés de

l'acide hydroxycinnamique (Xa) et de l'acide hydroxybenzoïque (Xb) (Tab.2). Bien que le squelette de base reste le même, le nombre et la position des groupes hydroxyles sur le noyau aromatique créent la différence. Dans de nombreux cas, les analogues de l'aldéhyde (Xc) sont également regroupés avec, et dénommés, les acides phénoliques (par exemple, la vanilline)

**Tableau 2.** Structures de l'éminent naturel des acides phénoliques (Robbins, 2003)

R2	R3	R4	R5	X	Code	Nom commun
H	H	H	H	a	1	l'acide cinnamique
-OH	H	H	H	a	2	l'acide o-coumarique
H	H	-OH	H	a	3	l'acide p-coumarique
H	-OH	H	H	a	4	acide m-coumarique
H	-OCH3	-OH	H	a	5	acide férulique
H	-OCH3	-OH	-OCH3	a	6	acide sinapique
H	-OH	-OH	H	a	7	l'acide caféique
H	H	H	H	b	8	l'acide benzoïque
-OH	H	H	H	b	9	l'acide salicylique
H	H	-OH	H	b	10	l'acide p-hydroxybenzoïque
H	-OCH3	-OH	H	b	11	acide vanillique
H	-OCH3	-OH	-OCH3	b	12	acide syringique
H	-OH	-OH	H	b	13	acide protocatéch
-OH	H	H	-OH	b	14	acide gentisique
-OH	-OH	-OH	-OH	b	15	acide gallique
H	-OCH3	-OCH3	H	b	16	acide vératrique
H	-OCH3	-OH	-OCH3	c	17	syringaldehyde
H	-OCH3	-OH	H	c	18	vanilline

Sachant que :



Cependant, les acides phénols sont classés en :

- Phénols simples : (catéchol) sont rares dans la nature
- Acides phénols dérivés de l'acide benzoïque
- Acides phénols dérivés de l'acide cinnamique
- **Dérivés de l'acide hydroxybenzoïque (C6-C1)** : ces acides sont très communs aussi bien sous forme libre que sous forme combinée à l'état d'esters ou hétérosides. Citons : p-hydroxybenzoïque acide ou P-hydroxy-acide benzoïque, l'acide protocatéchique, l'acide vanillique, l'acide gallique, l'acide sirengique. Cette catégorie est abondante dans les végétaux et les aliments, notamment les épices, les fraises, certains fruits rouges et l'oignon dans lesquels les concentrations peuvent atteindre plusieurs dizaines de milligrammes par kilogramme de fruits frais.
- **Dérivés de l'acide hydroxycinnamique (C6-C3)** : ces composés ont une distribution très large. Rarement libres, ils sont souvent estérifiés et peuvent également être amidifiés ou combinés avec des sucres ou des polyols tels que l'acide quinique. Les acides hydroxycinnamiques les plus fréquents dans les plantes sont l'acide p-coumarique, l'acide caféique, l'acide férulique et l'acide sinapique. L'acide

caféique est le principal représentant de cette catégorie. Il est présent dans de nombreux végétaux (graine de café, tomate, olive, pomme), en particulier dans les fruits. Il représente 75 à 100% de la teneur totale en acides hydroxycinnamiques de la majorité des fruits, principalement sous forme d'ester de l'acide quinique (acide chlorogénique). L'acide chlorogénique est présent en très forte concentration dans la pomme (430 mg/kg) et dans le café, une seule tasse peut en contenir de 70 à 350 mg.

Cependant l'acide caféique se retrouve également sous forme d'acide caféoyltartrique (acide caftarique) dans le raisin, d'acide caféoylshikimique dans la datte, d'acide caféoylmalique dans le radis, de caféoylglucose, de caféoylputrescine (Bendini *et al*, 2007)

#### 4.1.1.1. Propriétés physicochimique

- ✓ Les phénols sont solubles dans les solvants organiques polaires, dans les solutions des bases fortes (NaOH) et de carbonate de Na sous forme de phénates. Les formes hétérosidiques sont solubles dans l'eau.
- ✓ Tous les phénols sont instables et sont facilement oxydables surtout en milieu alcalin. Ils présentent des propriétés réductrices surtout marqués chez les polyphénols,
- ✓ Méthodes analytiques : CCM, HPLC.

#### 4.1.1.2. Intérêt pharmacologique

- ✓ Antiseptique
- ✓ Anti-inflammatoire
- ✓ Antiallergique
- ✓ Employer sous forme poudre, extraits, teinture.

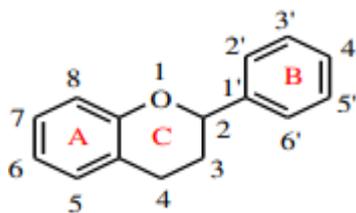
### 4.1.2. Flavonoïdes

Les flavonoïdes furent découverts en 1936 par le Hongrois Szent-Gyögyi dans le zeste de citron. Ils constituent le groupe le plus représentatif des composés phénoliques des plantes. Les flavonoïdes (du latin flavus, jaune) sont des substances généralement colorées ré pondues chez les végétaux ; on les trouve dissoutes dans la vacuole à l'état d'hétérosides ou comme constituants de plastes particuliers, les chromoplastes. Cependant, les anthocyanes, sont des pigments rouges ou bleus, les flavones et les flavonols, de couleur crème ou jaune clair, les flavanes dont les produits de condensations sont à l'origine d'un groupe important de tannins et les isoflavones qui jouent un rôle dans la santé humaine. Il existe probablement des flavonoïdes chez toutes les angiospermes et leur présence est sporadique dans d'autres groupes de plantes. Les flavonoïdes sont des pigments hydrosolubles jouant de nombreux rôles dans les processus vitaux des plantes: défense contre les prédateurs, attraction des pollinisateurs, pigmentation des organes (feuilles, fleurs, fruits), croissance, protection contre les ultra-violets, ... . On les trouve, d'une manière très générale, dans toutes les plantes vasculaires, où ils peuvent être localisés dans divers organes : racines, tiges, bois, feuilles, fleurs et fruits et aussi dans le miel.

Les flavonoïdes présentent un squelette de base à quinze atomes de carbone (C6-C3-C6), ou la structure de base commune à ce groupe de polyphénols, est **le diphénylpropane** : c'est la présence de deux cycles aromatiques (A et B) liés par une chaîne de 3 carbones formant un hétérocycle oxygéné (C) (Fig 3). Les substitutions des cycles A et B donnent lieu à des différents composés au sein de chaque classe des flavonoïdes. Ces substitutions peuvent inclure l'oxygénation, l'alkylation, la glycosylation, l'acylation, et de la sulfatation.

A l'état naturel on trouve très souvent les flavonoïdes sous forme d'hétérosides, une ou plusieurs de leurs fonctions phénols sont alors **glycosylées** (les oses étant le glucose, le galactose, le rhamnose ou l'arabinose).

La partie autre que l'ose est appelée **aglycone**. Le nom de flavonoïdes vient du fait que ces molécules ont toutes une structure semblable à celle de la molécule de flavone (ou 2-phénylchromone) :



**Figure.3.** Le 2-phénylchromane, squelette de base des flavonoïdes stricto sensu. (Crozier, 2003)

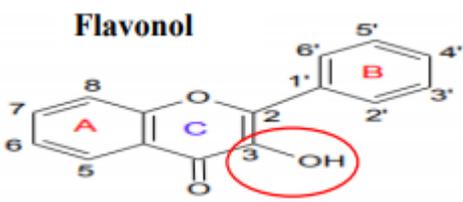
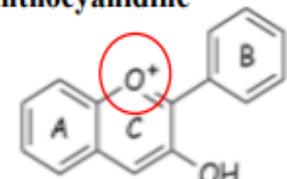
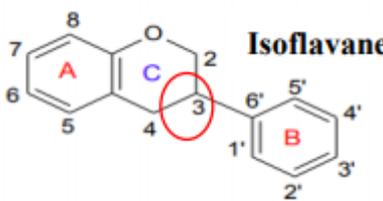
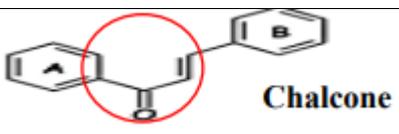
#### 4.1.2.1. Les principes types des flavonoïdes

Les flavonoïdes sont divisés en six classes : flavones, flavanols, flavonols, isoflavones, flavanones et anthocyanes, auxquels il faut rajouter les néoflavonoïdes, les aurones et les catéchines). Les propriétés chimiques de ces composés varient suivant leur classe, mais également en fonction de leur degré d'hydroxylation, de leur degré de méthylation, de leur degré de glycosylation et du degré de polymérisation autour de la structure commune C6-C3-C6 (Geleijne and Hollman, 2008). Résultat du métabolisme secondaire des plantes, ces composés sont fréquemment attachés à des sucres (glycosides), ce qui leur confère un caractère plus hydrosoluble. Occasionnellement, on peut les retrouver sous forme d'aglycones.

Les flavonoïdes sont divisés en plusieurs sous-classes réparties en fonction du nombre, de la nature des substituants (groupements hydroxyles, méthoxyles...), mais aussi de la position de la liaison entre le noyau B et l'hétérocycle C (position 2 ou 3). La plupart des flavonoïdes sont glycosylés, ce qui augmente leur solubilité dans l'eau (CROZIER *et al.*, 2009), (Tab 3). Les classes phénoliques sont : flavanols, flavanones, flavones, flavonols, anthocyanes et isoflavonoides (De Rijke *et al.*, 2006).

**Tableau 3.** Différentes sous-classes des flavonoïdes (LEOPOLDINI *et al.*, 2011)(modifié)

<p><b>Flavane</b></p>	<p>Liaison en position 2' : <b>les flavanes</b>            les flavan-3-ols constituent la principale sous-classe des flavanes. Ces structures varient des monomères simples catéchines à des structures polymériques comme les anthocyanidines</p>
<p><b>Flavanone</b></p>	<p>Si la position 4 du flavane porte un groupement carbonyle, la molécule est appelée <b>flavanone</b>. La structure est très réactive et subit des réactions d'hydroxylation, de glycosylation et d'O-méthylation.            Les agrumes en constituent la principale source alimentaire de flavanones. Les principaux aglycones sont l'ériodictyol dans le citron, la naringénine dans le pamplemousse et l'hésperétine dans l'orange</p>
<p><b>Flavone</b></p>	<p>Si la liaison de type C2-C3 dans le squelette d'un flavanone est insaturée, le composé est nommé <b>flavone</b>. Les flavones ont une relation structurelle très étroite avec les flavonols, mais contrairement à ces derniers, ils sont peu distribués. Ce sont des substances de couleur jaunâtre, d'habitude elles n'existent pas sous</p>

	<p>forme de glucoside</p> <p>Les principales molécules sont l'apigénine, la lutéoline et la chrysin. Leurs sources alimentaires sont : pomme, céleri, grains de céréale (teneur = 5-100 mg/kg) herbes aromatiques (persil, romarin, thym).</p>
<p><b>Flavonol</b></p> 	<p>La substitution du squelette en position 3 par un groupement hydroxyle et d'une double-liaison en C2-C3 nous donne le flavonol. Ces composés représentent la classe la plus répandue des flavonoïdes.</p> <p>Ce sont des pigments jaunes présents notamment dans la pellicule des raisins et dans les feuilles de vigne.</p> <p>Parmi les flavonols les plus répandus, on trouve le kaempférol (OH en 4', 5, 7), le quercétol (OH en 3', 4', 5, 7) ces deux flavonols sont incolores, ainsi que la myricétine.</p> <p>Les sources les plus riches sont les oignons (350-1200mg/kg de matière fraîche), le poireau, le chou et les baies telles que le cassis (115 mg/kg de matière fraîche). Le thé contient aussi des flavonols à hauteur de 45 mg/L. Les flavonols (kaempférol et quercétine) dont les mûres, les fraises, les pommes, les oignons, les brocolis, les câpres sont très riches.</p>
<p><b>Anthocyanidine</b></p> 	<p><b>Les anthocyanidines</b> se caractérisent par la présence d'un atome d'oxygène chargé au niveau du cycle central C. Ils sont impliqués dans la protection des plantes contre la lumière excessive et jouent un rôle important dans l'attraction des insectes pollinisateurs.</p> <p>Les composés les plus courants sont la pélagonidine, la cyanidine et la malvidine</p>
<p><b>Isoflavane</b></p> 	<p><b>Liaison en position 3 : les isoflavanes</b> sont caractérisés par la liaison du cycle B au C3. Par sa structure, ce composé imite l'hormone stéroïdale « oestradiol » qui bloque l'ovulation.</p>
<p><b>Chalcone</b></p> 	<p>Comparativement aux autres flavonoïdes, <b>les chalcones</b> se caractérisent par la présence d'un noyau pyranique central ouvert.</p> <p>Davidigénine, Asebogénine constituent des exemples de cette sous classe</p>

Les activités des flavonoïdes et de leurs métabolites dépendent essentiellement du nombre et de la position de leurs groupements fonctionnels (relation structure-activité). Les éléments structuraux nécessaires à l'obtention d'une activité antioxydante optimale ont pu être établis par plusieurs auteurs (Fig.4).

#### 4.1.2.2. Répartition botanique et localisation

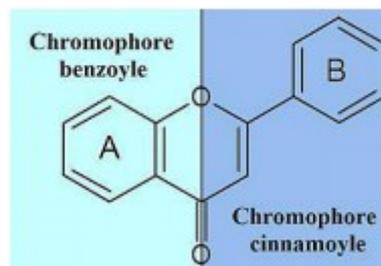
Les flavonoïdes sont impliqués dans de nombreuses interactions des plantes avec les conditions biotiques et abiotiques de leur environnement, ces substances sont accumulées dans différentes parties cellulaires et tissulaires de la plante durant l'organogénèse et sous l'influence de plusieurs facteurs stimulants

Sur le plan cellulaire, les flavonoïdes sont synthétisés dans les chloroplastes puis migrent et se dissolvent dans les vacuoles, la répartition de ces composés montre des accumulations très localisées, généralement en relation avec une fonction physiologique ou avec l'interaction de la plante avec son environnement (Hutzler *et al.*, 1998). Ils sont présentés dans toutes les parties des végétaux supérieurs : racines, tiges, feuilles, fruits, graines, bois, pollens.

Certaines classe de flavonoïdes sont présentés exclusivement chez certains végétaux, on trouvera par exemple, les flavonones dans les agrumes, le isoflavones dans le soja, les anthocyanes et les flavonols ont eux une large distribution dans les fruits et les légumes, tandis que les chalcones se retrouvent plus fréquemment dans les pétales des fleurs, sont considérés comme des pigments naturels au même titre que les chlorophylles et les caroténoïdes.

#### 4.1.2.3. Propriétés physico chimiques

- Les flavonoïdes se caractérisent par une faible acidité, Ils se cristallisent en donnant des cristaux de couleur variant du blanc au jaune brillant. Ils sont légèrement photosensibles, mais hautement thermostables. Ils résistent à des températures de l'ordre de 102°C (Boudjellal et Benkechida, 2008).
- Les flavonoïdes non glycosylés sont en général solubles dans des solvants apolaires ou de faibles polarité tels que l'éther éthylique, les solvants halogénés, l'hexane. En revanche, les hétérosides sont plutôt solubles dans des solvants polaires (acétone, alcools) et dans l'eau.
- L'action des flavonoïdes dans les plantes résulte en partie de leur effet filtre et de leur forte absorption dans le domaine UV du spectre. Les spectres UV des flavonoïdes exhibent deux bandes d'absorption principales dans la région 240-400 nm. La bande I (300- 395 nm) est considérée comme étant associée à l'absorption de la partie cinnamoyle (noyau B) du flavonoïde et la bande II (240-280 nm) à celle de la partie benzoyle comme l'indique le schéma suivant en figure 4 :



**Figure.4.** Les bandes caractéristiques d'un squelette flavonique

- L'importante réactivité des flavonoïdes leur confère une instabilité à plusieurs conditions environnantes. Les paramètres qui peuvent agir sur la stabilité des flavonoïdes sont la lumière, le pH, la température, la nature du solvant, la présence d'enzyme, d'ion métallique ou non et d'oxydant. Ainsi, une élévation de la température et du pH, la présence d'ions métalliques favorisent la dégradation des flavonoïdes. En effet, la stabilité est plus faible à des pH basiques en raison d'une augmentation de l'oxydation de ces molécules due soit à une déprotonation de ces composés (diminution du potentiel d'oxydation), soit à une stabilisation de l'oxydant (anion superoxyde).
- La couleur de la fluorescence sous lumière ultra- violette peut orienter quant à la structure de la famille flavonique (tab.4).

**Tableau 04.** Fluorescence des structures flavoniques sous lumière UV (Markham, 1982)

Couleur des spots	Structures flavoniques
Noir violette	Flavones -5, 6, 7 Flavonol substitué en 3
Bleu	Flavone ou Flavonol sans OH en 5

	Flavanone avec OH en 3 ou Flavonol Flavonol avec 3-OH substitué ou sans 5-OH
Jaune ou jaune terne	Flavonol avec 3-OH substitué et avec ou sans 5-OH
Orange	Isoflavones
Jaune verte	Aurones
Verte	Chalcones
Bleue verte	Flavanone sans 5-OH

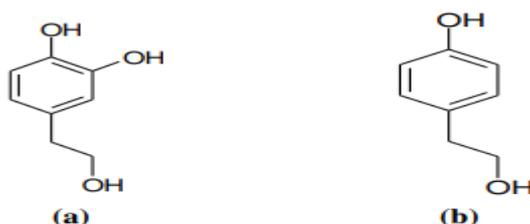
#### 4.1.2.4. Intérêt pharmacologique

De nos jours, les propriétés des flavonoïdes sont largement étudiées dans le domaine médical où on leur reconnaît plusieurs activités.

- Les drogues à flavonoïdes sont diététiques et antispasmodiques
- La consommation des aliments riches en flavonoïdes protège de la mort par maladies coronariennes chez les hommes âgés.
- Ils luttent contre la formation des radicaux libres qui provoquent le vieillissement cellulaire
- Les isoflavones ont l'avantage concerné par leur effet de type oestrogénique.
- Les flavonols ont des propriétés bénéfiques dans le traitement des maladies du cœur et des cancers ou encore des activités antitumorales et chimiopréventives.
- Certains flavonoïdes possèdent des activités diurétiques (fleurs de genêt), antiazotémique, antispasmodique et antiulcéreuse.
- Les flavonoïdes ont d'autres propriétés : anti-tumorales, anti-cancéreuses (Middleton et Kardasami, 1993), antiallergiques, anti-inflammatoires, antiviraux, une activité anti carcinogénique, antibactérienne, antithrombotique et vasodilatatrice (Afnor, 2000).

#### 4.1.3. Alcools phénoliques

Un alcool phénolique est un composé organique possédant au moins un alcool aliphatique et un hydroxyle phénolique. Le tyrosol (4-hydroxyphenylethanol) et l'hydroxytyrosol (3,4 dihydroxyphenylethanol) (Fig.5) sont les principales molécules de cette classe.



**Figure.5.** Structures de l'hydroxytyrosol (a) et du tyrosol (Long *et al.*, 2010)

Les alcools phénoliques sont des composés phytochimiques phénoliques reconnus comme de puissants antioxydants polyphénoliques. Ces composés sont très abondants dans les olives, leur pulpe et les feuilles d'olivier qui contiennent davantage d'hydroxytyrosol que l'huile d'olive elle-même. Ils peuvent être libres ou associés à l'acide élénolique. Il est à noter que le principal alcool phénolique de l'olive (responsable de l'amertume du fruit) est l'oleuropéine (60 à 90 mg/g matière sèche).

De nombreuses recherches ont démontré que l'action antioxydante de l'hydroxytyrosol est l'une des plus élevées chez les polyphénols, elle est même supérieure à celle de la vitamine E. Il est également connu pour ses propriétés antibactériennes, antivirales et antifongiques. Les alcools phénoliques sont considérés comme de très bons compléments et additifs alimentaires de la famille des conservateurs.

## 4.2. Polyphénols complexes ou tanins

### 4.2.1. Définition

C'est un vaste ensemble hétérogène de substances naturelles polyphénoliques d'origine végétale historiquement exploitées pour le tannage des peaux d'animaux (transformation de la peau en cuir imperméable et imputrescible). Cette transformation résulte de l'établissement de liaisons entre le collagène, la principale protéine constitutive de la peau, et les tanins présents dans les végétaux. Les tanins sont des substances de saveur astringente, de masse moléculaire comprise entre 500 et 3000 Dalton (acide gallique esters) et jusqu'à 20.000 D (proanthocyanidines), solubles dans l'eau et capables à se combiner aux protéines et à d'autres polymères organiques tels que des glucides, des acides nucléiques, la gélatine, des polysaccharides et des alcaloïdes, pour former avec eux des complexes stables.

Le terme « tan » vient du radical gaulois « tann » qui signifie « chêne ». Le tan est constitué d'écorce de chêne moulu, utilisée dans les méthodes anciennes de tannage des peaux.

### 4.2.2. Répartition botanique et localisation

Après la cellulose, la lignine et les hémicelluloses, les tanins forment avec leurs dérivés la quatrième famille de composés par ordre d'abondance dans les plantes - et, de là, dans les écosystèmes terrestres où domine la biomasse végétale morte ou vive. Disposés dans les vacuoles et les parois, ils représentent de 15 à 25% du poids sec de la plante (jusqu'à 40% dans l'écorce et 50% dans certaines galles). Souvent difficiles à dégrader, ils constituent 1 à 4% de l'humus et sont surtout recyclés par des champignons.

Les tanins sont largement répandus dans le règne végétal, où on les retrouve aussi bien chez les Angiospermes que chez les Gymnospermes. Dans les Angiospermes, les tanins sont plus abondants dans les Dicotylédones que dans les Monocotylédones. Les plantes riches en tanins se répartissent au sein de nombreuses familles botaniques de Dicotylédones, parmi lesquelles, on peut citer : les Leguminosae (*Acacia sp.* (robinier), *Sesbania sp.*, *Lotus sp.* (trèfle)), les Myrtaceae (*Eucalyptus sp.*, *Mirtus sp.* (myrte)), les Polygonaceae, les Rosaceae, Rubiaceae, Hamamilidaceae... (Tab.5.).

**Tableau.5.** Répartition des végétaux en fonction du type de tannin

Végétaux contenant des tanins condensés		Végétaux contenant des tanins hydrolysables	
Ecorce	de chêne	Bois	de chataigner
	de sapin	Feuilles	de sumac
	d'hemlock		de lentisque
	de pin		de tamarix
	de mimosa	Fruits	valonées
	de palétuviers		myrobolam
	de malette		algarobilles
Bois	de quebracho		divi-divi
	d'urunday		gonakié
	de tizerah	Galles	knoppem (gallon)
Racines	de canaigre	Galles	de chine

Les tanins peuvent se produire dans la quasi totalité des parties de la plante, on les trouve depuis les racines ou rhizomes (ratanhia, rhubarbe), jusqu'aux fruits (péricarpe du noyer), en passant par les poils, les tiges, le tronc, les cosses, le bois, les écorces et les feuilles. On observe surtout une accumulation dans les écorces âgées et les tissus d'origine pathologiques (galles).

Ils peuvent se produire dans des cellules individuelles isolées, en groupes ou en chaînes de cellules ce qui est le cas le plus commun. Ces cellules spéciales sont appelées **iodoblastes tannifères** et sont disséminées dans

le **parenchyme**. Les tanins se localisent également dans des **cavités spéciales** et parfois dans des **vacuoles**. Dans les tissus vivants de la plante, ils se trouvent principalement en solution colloïdale dans le suc vacuolaire. Lorsque les cellules vieillissent et perdent leurs contenus protoplasmiques, les tanins sont, par conséquent, absorbés par la paroi cellulaire.

Les tanins se trouvent souvent dans les cellules des glandes et dans les tissus **atteints d'une pathologie parasitaire**, comme les galles du chêne qui contiennent 30 à 70% de tanins. De ce fait, certaines galles de plantes constituent la meilleure source de tanins.

### 4.2.3. Structure chimique et classification

On distingue habituellement chez les végétaux supérieurs deux groupes de tannins différents par leur structure et par leur origine biogénétique (Fig.6) :

- ✓ Les tanins condensés au catéchiques. Ils sont très résistants à l'hydrolyse.
- ✓ Les tanins hydrolysables : sont des esters du glucose (ou des composés apparentés) et d'acides phénoliques qui peuvent être : l'acide gallique : on parle ainsi des tanins galliques (gallotannins) ou de l'acide ellagique on parle alors des tanins ellagiques ou ellagitannins.

Très récemment, un troisième groupe de tanins (phlorotannins, pseudo-tannins ou tannoïdes) a été isolé de diverses algues brunes (*Eisenia*, *Fucus*, Diatomées ...) dont la **marennine** qui est un pigment bleu-vert contenu dans des vacuoles de la diatomée *Haslea ostrearia* (ou *Navicula ostrearia*).

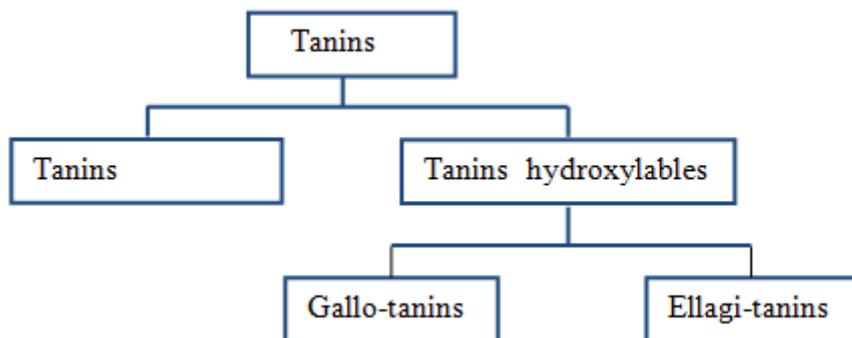
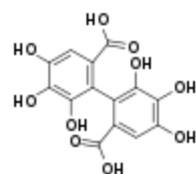
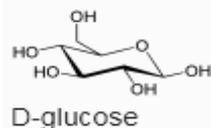


Figure.6. Classification des tanins

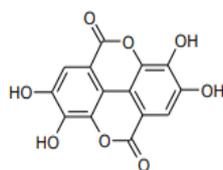
### © Tanins hydrolysables

Les tannins hydrolysables sont des oligo ou des polyesters d'un sucre et d'un nombre variable d'acide phénol. Le sucre est très généralement le D-glucose et l'acide phénol est soit l'acide gallique dans le cas des gallotannins soit l'acide hexahydroxydiphénique (HHDP) (Fig.7) dans le cas des tannins classiquement dénommés ellagitannins (Fig.8).

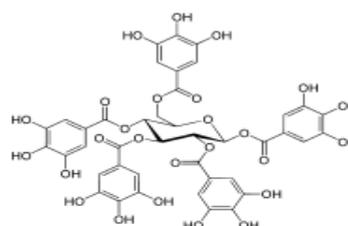
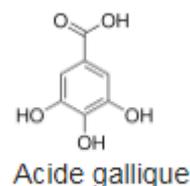
Ils se caractérisent par le fait qu'ils peuvent être dégradés par hydrolyse chimique (alcaline ou acide) ou enzymatique. Ils libèrent **une partie non phénolique** (souvent du glucose ou de l'acide quinique) et **une partie phénolique** (soit l'acide gallique ou l'acide ellagique). Une forme simple de tanins hydrolysables est le penta-galloylglucose, molécule très réactive qui est à l'origine de la plupart des formes complexes, par exemple la castalagine chez le chataignier ou le chêne. En général, les tanins hydrolysables ont un poids moléculaire plus faible et précipitent les protéines beaucoup moins que les tanins condensés. Ils sont présents dans certaines dicotylédones des prairies naturelles, et surtout dans les jeunes feuilles d'arbres ou d'arbustes (chênes, acacias, etc.). Parmi les fruits riches en tanins on cite les grenades, les fraises, les framboises, les murs, et les noix.



HHDP



Acide ellagique



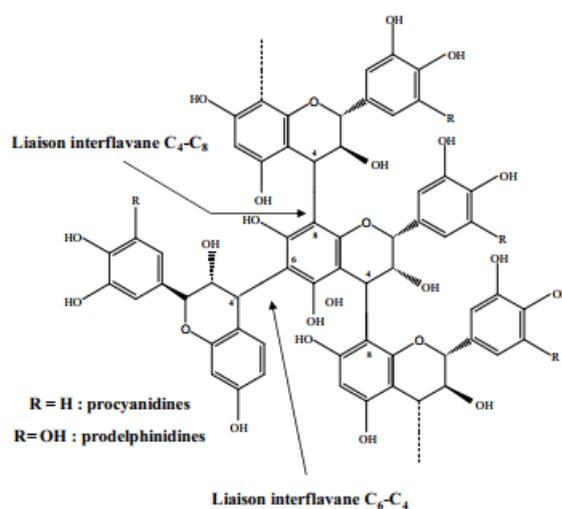
penta-O-galloyl-D-glucose,  
précurseurs de nombreux  
tanins

**Figure.7.** Structure de base de tanin ellagique ou ellagi-tanin

**Figure.8.** Structure de tanin gallique ou gallo-tanin

### © Tanins condensés

Les tannins condensés, également nommés proanthocyanidines ou encore tannins catéchiques, sont issus de la polymérisation d'unités flavanes correspondant à un squelette de quinze carbones organisés en C6-C3-C6. Ce sont des dimères, des oligomères ou des polymères d'unités flavonoïdes. Les monomères précurseurs de ces molécules sont les flavan-3-ols (catéchine) et/ou les flavan-3,4-diols (leucoanthocyanidines), liés entre eux par des liaisons C-C très résistantes à l'hydrolyse, le plus souvent C4-C8 ou rarement C4-C6 (Fig.9). Cependant, la structure complexe des tanins condensés est formée d'unités répétitives monomériques qui varient par leur centre asymétrique et leur degré d'oxydation. On parle d'oligomères lorsque 3 à 10 sous-unités flavanols sont reliées entre elles, au-delà de 10 unités flavanols, ce sont des polymères. Néanmoins, des tanins contenant jusque 83 unités et un poids moléculaire de 23 900 g mol<sup>-1</sup> ont été décrits. Les procyanidines peuvent être **linéaires** (liaisons interflavanes C4-C8) ou **branchées** (liaisons à la fois C4-C8 et C4-C6).



**Figure.9.** Structure chimique des tannins condensés.

#### 4.2.4. Propriétés physicochimiques

✂ **Solubilité** : Les tanins sont difficilement solubles dans l'eau froide mais solubles dans l'eau chaude (solutions colloïdales), ils sont solubles dans l'alcool et l'acétone, insoluble dans les solvants organiques apolaires (éther). Leur solubilité varie selon leur degré de polymérisation (elle diminue lorsque celui-ci augmente).

✂ **Formation de complexes avec les protéines** : Les tanins se fixent à la quasi-totalité des protéines et forment ainsi des complexes insolubles dans des conditions de pH physiologique (pH = 7 à 7,4). L'association **tanin-protéine** est principalement un phénomène de surface. Si la concentration de protéines est faible, les tanins se fixent en formant une monocouche autour de chaque molécule ; si elle est élevée, les tanins peuvent se fixer sur plusieurs protéines à la fois en formant un réseau.

✂ **Précipitation** : Les tanins sont précipités par de nombreux réactifs:

- Avec les métaux lourds: Fe, Pb, Zn, Cu. Cependant, avec les sels ferriques, on obtient des précipités colorés différemment selon la nature des tanins :
  - bleu-noir avec les tanins hydrolysables;
  - brun-vert avec les tanins condensés;
- Avec l'eau de chaux, la baryte, le tungstate de Na
- Avec les protéines (gélatine, albumine)
- Avec les sels d'alcaloïdes (contre poison)
- Avec le réactif de **Stiasny** ou formol chlorhydrique (uniquement les tanins catéchiqes)

#### 4.2.5. Rôle des tanins

- ✓ Les tanins sont des métabolites secondaires des végétaux et jouent un rôle dans la défense des plantes face aux agressions. La synthèse des tanins est l'un des mécanismes de défense des plantes contre les attaques des phytopathogènes mais aussi des agresseurs, tels les insectes et les mammifères herbivores. Il a été montré que l'ingestion de tanins affectait l'intégrité du tube digestif des insectes phytophages. Cela est soutenu par le fait que la plus forte concentration de tannin dans les angiospermes et gymnospermes actuels se trouve dans l'écorce des arbres. Les feuilles de ces derniers contiennent de moindres quantités de tanins, bien que leur concentration augmente avec le temps.
- ✓ La présence excessive de tanins réduit l'appétence de plantes en raison de la sensation d'astringence liée à leur consommation, ce qui conduit ainsi à un arrêt de la consommation et protège les végétaux d'un excès de prédation.

#### 4.2.6. Propriétés pharmacologiques et emplois des tanins

Les tanins sont des molécules douées d'activités pharmacologiques remarquables avec des effets significatifs sur la santé humaine (Fig.10). En effet, ils sont également utilisés comme additifs pour l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique.

- Grâce à leurs capacités anti-oxydantes, ils ont la particularité d'inhiber la peroxydation des lipides, en agissant comme donneurs de protons et accepteurs de radicaux libres, stoppant ainsi le mécanisme d'autres oxydations. Les tanins ont de grandes capacités anti-oxydantes dues à leurs noyaux phénol (Thé vert). Du fait que l'efficacité anti-oxydative des polyphénols dépend de leur structure chimique : les tanins hydrolysables et condensés sont 15 à 30 fois plus efficaces que les phénols simples.
- Ainsi le comportement alimentaire à travers la consommation de plantes à tanins peut influencer le parasitisme intestinal (action antiparasitaire), tel le grenadier,
- De nombreuses études ont montré l'effet antiseptique, antimicrobien des tanins sur différents bactéries, virus et champignons (protecteurs des membranes cellulaires vis-à-vis de la fixation des virus et inhibiteurs de leur réplication) ;

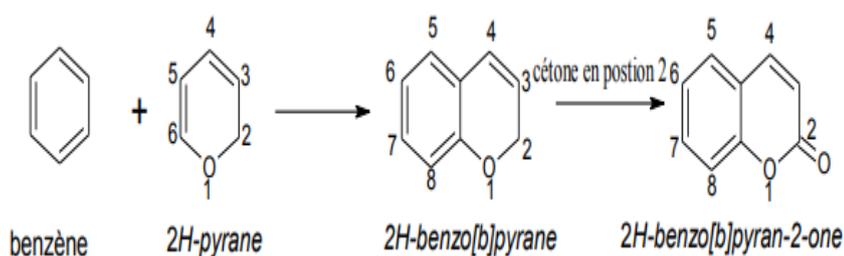
- Les tanins condensés ont la propriété de coaguler les protéines du derme, d'où leur utilisation dans le tannage des peaux. Ils peuvent se fixer sur les protéines des membranes biologiques (formation de complexes macromoléculaires, à l'origine du tannage des peaux, destiné à les rendre imputrescibles), précipitent les alcaloïdes et certains polysaccharides. Ce sont des protecteurs et asséchants cutanés, grâce à leur pouvoir astringent cicatrisant.
- Le pouvoir de complexation des protéines par les tanins est à l'origine de leur astringence et de leurs principales propriétés pharmacologiques (antidiarrhéique, vasoconstrictrice : le traitement des varices) ainsi que de leur action inhibitrice de multiples systèmes enzymatiques.
- Ce sont des inhibiteurs de la mutagénicité des carcinogènes et de la promotion tumorale, Immunostimulants vraisemblables
- Anti-inflammatoires

### 4.3. Les coumarines

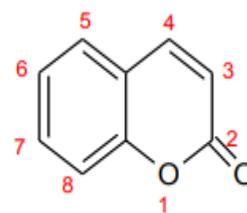
Historiquement, la coumarine tire son nom de « kumaru » d'une langue amérindienne, qui représente le nom d'un arbre poussant en Amérique du sud donnant la fève tonka, d'où cette molécule concentrée de 1-3 %, fut isolée pour la première fois en 1820 par le chimiste Heinrich August von Vogel

En effet, aujourd'hui, environ 1300 coumarines ont été identifiées, principalement comme métabolites secondaires dans des plantes vertes, mais aussi dans les champignons et les bactéries. Son odeur de foin fraîchement coupé a attiré l'attention des parfumeurs dès le 19<sup>ème</sup> siècle.

Les coumarines constituent une classe importante des métabolites secondaires naturels. La structure de la coumarine se trouve dans environ 150 espèces, appartenant à 30 familles de plants différents. Elles sont présentes à l'état naturel dans le trèfle, et sont largement utilisée comme parfum et agent de sapidité. Les coumarines sont des composés aromatiques naturels, de formule brute (C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), produits par la combinaison d'un noyau benzène avec un pyrane (fig. 11), présentant une fonction cétone en position α par rapport à l'oxygène (fig. 12). La nomenclature internationale est le 2H-benzopyran-2-one ou 2H-1-benzopyran-2-one, qui peut être considérée en première approximation comme une lactone de l'acide 2-hydroxy-Z-cinnamique.



**Figure.11.** Combinaison d'un benzène et d'un pyrane en une coumarine



**Figure 12.** Structure chimique du noyau coumarine

#### 4.3.1. Répartition botanique et localisation dans la plante

Les coumarines ont des effets différents sur le développement des plantes suivant leur concentration et aussi suivant l'espèce. Cependant, les coumarines pouvant être toxiques pour la cellule (Hofmann, 2003), elles sont stockées ou excrétées de sorte qu'elles ne perturbent pas le fonctionnement cellulaire. Dans la cellule, elles sont principalement présentées sous forme glycosylées. Cette glycosylation serait une forme de

stockage permettant d'éviter les effets toxiques des coumarines. Elles sont considérées comme des phytoalexines qui sont synthétisées au niveau des sites d'infection.

En général, les coumarines sont largement distribuées dans le règne végétal, sous forme libre ou hétérosides dans la plus part des familles de dicotylédones: Rutacées (bergamote), Fabacées (fève Tonka), Apiacées (Khella), Loganiacées, Solanacées, Astéracées, Hippocastanacées (marronnier d'inde). Elles se trouvent dans toutes les parties des plantes, mais certains compartiments en contiennent plus que d'autres.

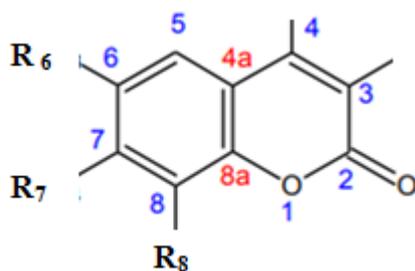
#### 4.3.2. Structure chimique et classification

Les coumarines possèdent une ou plusieurs fonctions phénoliques. Les hydroxyles de ces coumarines peuvent être libres, étherifiés ou engagés dans une liaison hétérosidique. On les divise en deux :

- ✚ Coumarines simples
- ✚ Coumarines complexes

##### 4.3.2.1. Coumarines simples

Ce sont les coumarines les plus répandues dans le règne végétal. La structure de base (Fig.13) peut subir de nombreuses modifications comme des hydroxylations, des o-méthylations, des géranylations ou encore des glycosylations en position 6, 7 et 8 ; ce qui conduit à la synthèse de nombreux dérivés dont plus d'un millier a été caractérisé à ce jour dans les plantes.



**Figure.13.** Structure générale des coumarines

#### Remarque :

- **Hydroxylation** : est l'ajout d'un groupe hydroxyle (-OH) à une molécule
- **Méthylation** : est l'attache ou la substitution d'un groupement méthyle sur un substrat
- **Prénylation** : comprend la **farnésylation** (addition d'une chaîne de 15 atomes de carbone) et la **géranyl-géranylation** (addition d'une chaîne de 20 atomes de carbone).
- **Glycolysation** : addition d'un sucre tel que le glucose

La structure de certaines coumarines simples est illustrée dans le tableau suivant :

**Tableau.6.** Structure chimique des coumarines simples hydroxylés en C6, C7 et C8

Composé	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
Ombéliférone	H	OH	H
Daphnetine	H	H	OH
Esculitétine	OH	H	OH
Esculétol	OH	OH	H

Les divers groupes hydroxylés en C6, C7 et C8 peuvent ensuite être :

➤ **Méthylés**

**Tableau.7.** Structure chimique des coumarines simples avec hydroxyles méthylés en C6, C7 et C8

Composé	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
Scopolétine	O-CH <sub>3</sub>	H	OH
Fraxétine	O-CH <sub>3</sub>	OH	OH

➤ **Glycosylés**

Le tableau suivant expose les principales coumarines engagées dans une liaison hétérosidique.

**Tableau.8.** Coumarines simples à structure hétérosidique.

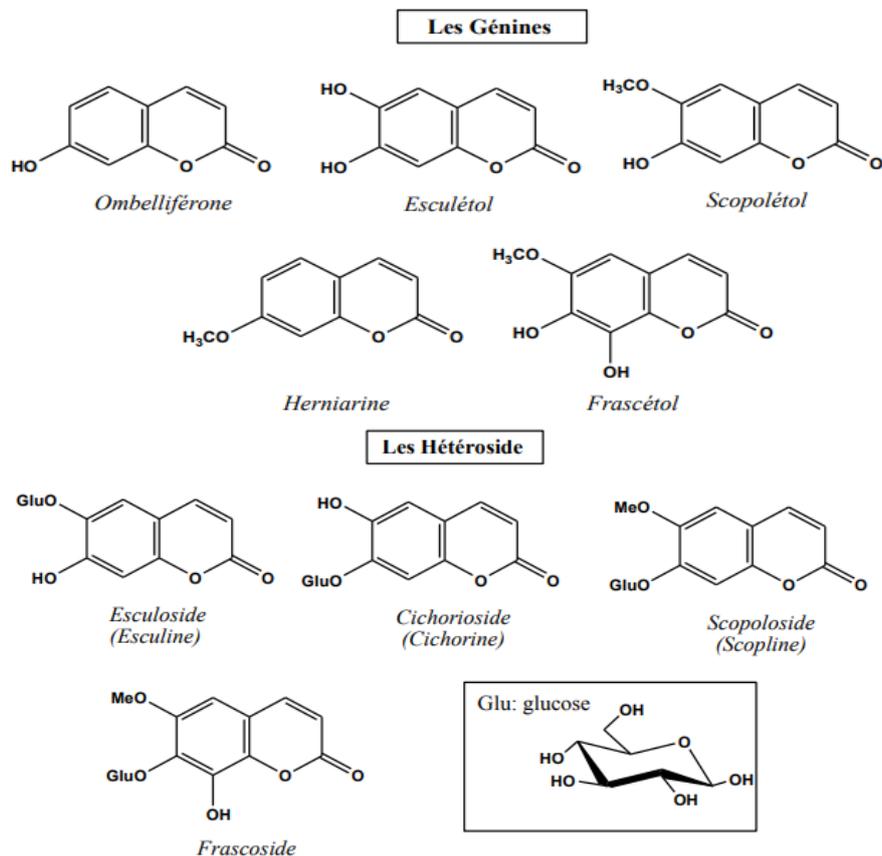
Composé	Synonyme	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
Skimmine	7-O-glucosylombéliciférone	H	Ogluc	H
Esculoside	6-O-glucosylesculétol	Ogluc	OH	H
Cichoriine	7-O-glucosylesculétol	OH	Ogluc	H
Scopoline	7-O-glucosyl-6-éthoxycoumarine	OCH <sub>3</sub>	Ogluc	H
Gluc= β-D-glucopyranosyloxy				

➤ **Prénylées**

Ce sont des coumarines portant une unité isoprène en C5, C10 (mono terpènes) ou plus rarement C15 (sesquiterpènes). Un élément structural commun aux coumarines est la prénylation: O-prénylation, ou prénylation en C6 ou en C8 de l'ombellifère ou de l'herniaire (Tab.9). La prénylation est également à l'origine des coumarines polycycliques, furano-et pyranocoumarines et dans quelques cas il peut y avoir formation d'un cycle.

**Tableau.9.** Structure des coumarines simples prénylées

Composé	Synonyme	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>
Auraptène	7-géranlyoxy coumarine	H	O-géranyl	H
Osthol	7-méthoxy-8-(3-méthyl-2-butényl) coumarine	H	OCH <sub>3</sub>	Amylényl
Subérosine	7-méthoxy-6-(3-méthyl-2-butényl) coumarine	amylényl	OCH <sub>3</sub>	H



**Figure.14.** Exemples de coumarines simples

#### 4.3.2.2. Coumarines complexes

Ils se constituent d'un noyau furane ou pyranne associé au noyau benzo- $\alpha$ -pyrone, la prénylation est à l'origine des coumarines polycycliques.

##### 4.3.2.2.1. Les furocoumarines

Les furocoumarines sont des molécules tricycliques, produites par la combinaison de deux hétérocycles coumarine (ou benzo- $\alpha$ -pyrone) et furane. Ils constituent une classe de molécules très diversifiée grâce à la présence d'une grande variété de groupements greffés sur les carbones 2, 5 et 8 (hydroxyle, alkyle, méthoxyle, prényle, géranyle...). On distingue deux types de furocoumarines en fonction de la position du noyau furane sur l'hétérocycle coumarine : la série linéaire et la série angulaire (Fig.15).



Psoralène : R3 - R8 = H

Xanthotoxol : R3 - R7 = H, R8 = OCH<sub>3</sub>

Isopimpinelline : R3, R4, R6 et R7 = H, R5 et R8 = OCH<sub>3</sub>

Cnidiline : R3, R4, R6 - R8 = H, R5 = *O*-isopentényl

8-Géranylpsoralène : R3 - R7 = H, R8 = *O*-géranyl

Angélicine : R3 - R8 = H

Sphondine : R3 - R5 et R7 = H, R6 = OCH<sub>3</sub>, R8 = OH

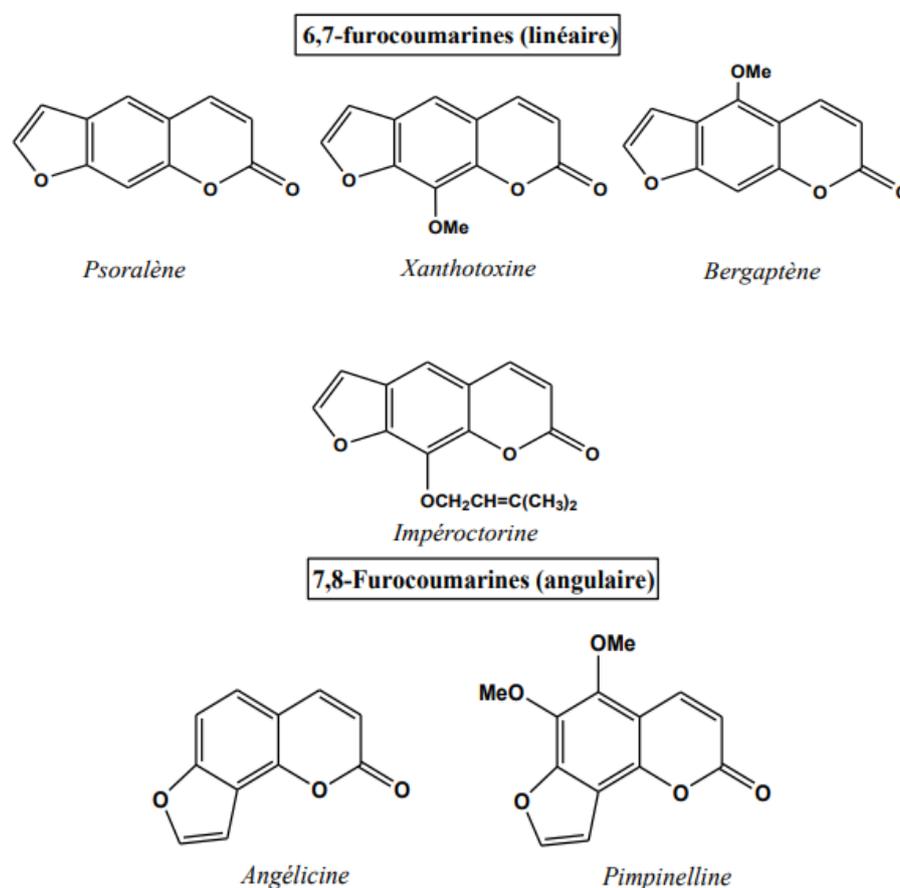
Pimpinelline : R3 - R5 et R7 = H, R6 et R8 = OCH<sub>3</sub>

Hératomine : R3 - R5, R7 et R8 = H, R6 = *O*-isopentényl

**Figure.15.** Exemples de structures chimiques de furanocoumarines linéaires et angulaires.

⊙ **Les coumarines linéaires** dont la forme de base est le psoralène dont le noyau furane est en position 6-7 et les deux substituants R1 et R2 sont en position 5 et 8 (fig.16). Les furocoumarines sont des molécules hautement photo sensibilisantes les plus connues sont des dérivées méthoxylées du psoralène tels que : le 5-méthoxypsoralène (ou bergaptène), le 8-méthoxypsoralène (ou xanthotoxine), etc. La présence des cycles aromatiques confère à ces molécules une forte absorbance pour des longueurs d'ondes comprise entre 270 et 300 nm.

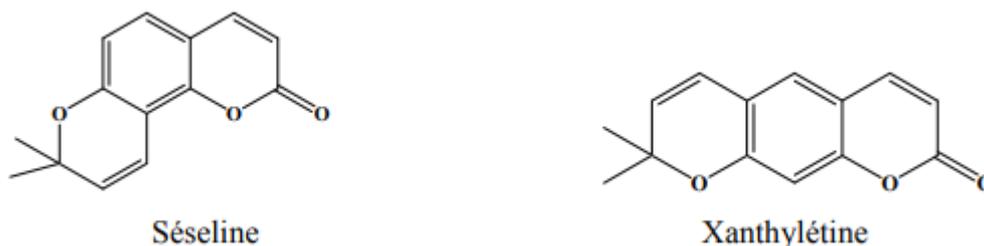
⊙ **Les coumarines angulaires** sont représentées par l'angélicine (Fig.16). Les molécules appartenant à ce groupe sont, en général, très peu photo sensibilisantes. Le noyau furane est en position 7-8 et les deux substituants sont en position R5 et R6.



**Figure.16.** Exemples de structures chimiques de furocoumarines complexes

#### 4.3.2.2.2. Pyranocoumarine (benzodipyran-2-ones)

Ces molécules résultent de la fusion d'un hétérocycle pyrane avec un noyau coumarine simple, formant alors aussi des pyranocoumarines linéaires (xanthylétine) et angulaires (visnadine, séseline).



**Figure.17.** Structures de quelques pyranocoumarines simples.

#### 4.3.2.2.3. Les phénylcoumarines (benzo-benzo-pyrones)

Ils résultent de la fusion d'un cycle phényl sur un noyau coumarine simple et sont issues du métabolisme de l'isoflavone, contrairement aux autres coumarines qui dérivent toutes de la même voie de biosynthèse.

Enfin, **les mycotoxines** sont des toxines élaborées par des champignons inférieurs à la surface de nombreux aliments. Parmi celles-ci, les trois qui posent le plus de problème en santé publique, possèdent **une structure coumarinique** :

- Les aflatoxines produites par *Aspergillus flavus* ou *A. clavatus* Ce sont des hépatotoxines et l'Aflatoxine B1 est responsable d'un cancer du foie chez l'homme.
- L'ochratoxine A produite par *Aspergillus crenophialum* et *Penicillium viridicatum*, est néphrotoxique et pourrait donner des cancers du rein chez l'homme.
- La zéaralénone et ses dérivés macrolides lactoniques, produits par des espèces de *Fusarium*, possèdent des propriétés oestrogéniques.

#### 4.3.3. Rôle physiologique des coumarines et furocoumarines dans la plante

Le principal rôle physiologique des coumarines décrit à l'heure actuelle, réside dans la défense de la plante contre les attaques par des pathogènes ; on les qualifie de phytoalexines

Par ailleurs, certaines furocoumarines sont des composés allélopathiques ayant la capacité d'inhiber la germination des plantes environnantes, comme l'aviprin qui inhibe la germination de la laitue. Pour se défendre contre ces divers pathogènes, les plantes peuvent synthétiser des coumarines aussi bien de manière constitutive que suite à une induction. Par exemple, une infection par *Penicillium digitatum* induit chez l'orange une augmentation de la synthèse de certains phénylpropanoïdes et en particulier de scoparone.

#### 4.3.4. Propriétés physico-chimiques

Les coumarines sont des solides cristallisés blancs ou jaunâtre :

- Φ Saveur généralement amère
- Φ Certaines coumarines sont sublimables et entraînaient à la vapeur d'eau
- Φ Les génines sont solubles dans l'alcool et les solvants organiques (éther, solvants chlorés)
- Φ Les hétérosides coumariniques sont assez solubles dans l'eau et soluble dans l'alcool
- Φ Les coumarines hydroxylés possèdent une intense fluorescence bleue en lumière UV
- Φ Les propriétés chimiques sont dues principalement à l'anneau lactonique
- Φ Avec les sels de plomb, formation de combinaisons insolubles

#### 4.3.5. Intérêt pharmacologique des coumarines

Les coumarines possèdent plusieurs propriétés très intéressantes pour l'homme et sont parfois valorisées par les industries pharmaceutiques.

- Les coumarines ont une action vitaminique P : augmentation de la résistance des capillaires et diminution de leurs perméabilités, on les emploie ainsi pour traiter les troubles veineux.
- La coumarine elle-même, a été utilisée pour ses propriétés anti-œdémateuses, anti-inflammatoires,
- La coumarine est employée dans la fabrication de denrées alimentaires (caramels, confiseries et gommes à mâcher) et également en parfumerie/ *Shalimar* de Guerlain ou *Contradiction* de Calvin Klein. Elle est aussi utilisée dans les produits cosmétiques (déodorants, eaux de toilette, crèmes, shampoings, savons de toilette, dentifrice, etc.).

- Les furocoumarines sont surtout photosensibilisantes, ils sont indiqués pour le traitement du psoriasis et vitiligo (photochimiothérapie).
- Plusieurs études ont montré le rôle bénéfique des furocoumarines dans la prévention et même la guérison de certains cancers. Par exemple, le 8-géranyloxy-psoralène, la bergamottine et la 5-géranyloxy-7-méthoxycoumarine interviennent dans des phénomènes d'inhibition de la carcinogénèse, via l'inhibition de la synthèse d'oxyde d'azote, toxique pour les cellules
- Les pyranocoumarines sont des antispasmodiques.
- D'autres études ont d'ailleurs confirmé l'activité insecticide et larvicide des furocoumarines

#### 4.3.6. La toxicité des coumarines

- Les coumarines sont également des molécules toxiques principalement les furocoumarines linéaires (psoralène et bergaptène), qui peuvent causer des photodermatites de contact, provoquer des mélanomes cutané ( plus grave des cancers de la peau)
- Un certain nombre d'études mettent en évidence que les furanocoumarines ont un effet inhibiteur sur les enzymes de la famille des P450, engendrant de graves conséquences sur la santé.

### 4.4. Les anthocyanes ou anthocyanosides

Le terme d'anthocyane, initialement forgé pour désigner la substance responsable de la coloration des fleurs du bleuet (du grec *anthos*, fleur et *kuanos*, bleu) s'applique à un groupe de pigments hydrosolubles responsables de la coloration bleu, rouge, mauve, rose ou orange de la plupart des fleurs et fruits. En automne, la couleur rouge des feuilles des arbres est due aux anthocyanes et aux carotènes qui ne sont plus masqués par la chlorophylle.

#### 4.4.1. Répartition botanique et localisation dans la plante

- Les anthocyanes sont des pigments présents uniquement dans **la vacuole des cellules épidermiques** des plantes, et chez les champignons, mais ne sont pas trouvés chez les animaux. En effet, la biosynthèse des anthocyanes passe principalement, comme les autres flavonoïdes, par la voie métabolique des phénylpropanoïdes. En revanche, les anthocyanes sont rares chez les Gymnospermes et très réponsus dans plusieurs familles d'Angiospermes (Tab.10). Chez les Caryophyllales, les Cactus et les Galium, ils sont remplacés par les bêtacyanines.
- Les anthocyanes apparaissent principalement dans les fruits et les fleurs mais aussi dans les feuilles, les tiges, les graines (pépins de raisin) et les racines. On les trouve dans la pulpe, la peau et les pépins des fruits rouges (myrtille, cassis, raisins à pulpe rouge, fraises, framboises, groseilles, mûres, canneberge, argousier, pêches rouges,...), mais aussi les bulbes et racines (oignon rouge, radis rose, betterave), les feuilles (vigne rouge, chou rouge), les fleurs (bleuet, hibiscus, mauve, rose, sureau...).
- Sur les jeunes plants ou les nouveaux rameaux, quand la production de chlorophylle n'a pas encore commencé et que la plante est donc sans protection contre les ultra-violets, la production d'anthocyane augmente. Dès que la production de chlorophylle commence, celle d'anthocyanes est réduite.
- Le taux d'anthocyanes produit dépend du type de la plante, du substrat, de la lumière et de la température. Il a également été constaté que la coloration rouge permet de réaliser un camouflage contre les herbivores qui sont incapables de voir les longueurs d'onde rouge. De plus, la synthèse anthocyanique coïncide souvent avec la synthèse des composés phénoliques désagréables au goût.

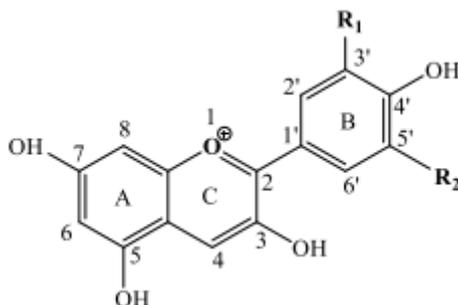
**Tableau 10.** Principales sources alimentaires en anthocyanes

Anthocyane	Source végétale
Pélagonidine	Fraise, banane, radis, pomme de terre
Cyanidine	Pomme, mure, sureau, pêche, poire, figue, cerise, oignon, groseille, chou rouge, rhubarbe
Cyanidine et Delphinidine	Cassis, orange sanguine, chou rouge, groseille, carotte pourpre

Delphinidine	Fruit de la passion, haricot vert, grenade, aubergine
Cyanidine et Peonidine	Canneberge, prune, prunelle
Petunidine et Malvidine	Myrtille, raisin

#### 4.4.2. Structure chimique et classification

C'est un nom générique pour un groupe de pigments polyphénoliques hydrosolubles, de structure dérivée du cation 2-phénylbenzopyrylium, synonyme de flavylium (Fig.18), ils existent sous forme de génines (anthocyanidols) qui est le groupement chromophore du pigment et d'hétérosides (anthocyanosides) substitué en position 3. Ces sucres qui sont de type mono-, di ou tri-saccharides peuvent être acylés par des acides aliphatiques (acide malonique, succinique, etc.) ou aromatiques (acide coumarique, ferulique, sinapique, etc.). Classées parmi les flavonoïdes, les anthocyanes sont caractérisés par le squelette C6-C3-C6.



**Figure.18.** Structure de base des anthocyanes

Harborne et Williams (2001) ont rapporté 18 structures naturelles d'anthocyanidines et dont les plus courantes cyanidol (50%), pélargonidol (12%), péonidol (12%), delphinidol (12%), pétunidol (7%) et malvidol (7%), sont présentées dans le tableau 11. Les glycosides de trois anthocyanidines non méthylés les plus largement répandus dans la nature sont la delphinidine, la cyanidine et la pélargonidine. Ils sont présents dans 80% des feuilles pigmentées, 69% des fruits et 50% des fleurs respectivement.

La structure de ces composés se différencie par le nombre et la position de groupes hydroxyls et méthyls sur le noyau B.

#### 4.4.3. Rôle physiologique des anthocyanes dans la plante

- Les anthocyanes, en plus de leur effet sur la physiologie de la plante, ont de multiples fonctions quant aux relations plantes/animaux. Elles attirent les pollinisateurs des plantes, les frugivores et elles piègent les victimes des plantes carnivores.
- Les anthocyanes auraient un rôle protecteur pour la plante :
  - en absorbant les UV, elles réduisent la photoinhibition et la [photo-oxydation](#), agissant en bouclier pour l'ADN et les protéines cellulaires.
  - Elles repoussent certains herbivores (fonction aposématique des fruits leur signalant qu'ils contiennent des composés toxiques ou sont non comestibles.
  - Grâce à la fonction mimétique du feuillage qui se fait passer pour des feuilles morte ou en sénescence
- Leur couleur leur confère un rôle dans la pollinisation par l'attraction des espèces pollinisatrices.
- Les anthocyanes ont un effet « désherbant » qui limite la concurrence pour le développement des graines des plantes qui en produisent.
- Les anthocyanines ainsi que d'autres métabolites secondaires jouent un rôle important dans la résistance des plantes aux attaques des insectes. Par exemple, le cyanidine 3-glucoside permet de protéger les feuilles de coton contre la torpille de tabac.

- Ce sont des composés osmotiquement actifs, leur présence peut améliorer l'état hydrique des plantes en cas de stress hydrique ou lutter contre le froid en cas de températures basses.

#### **4.4.4. Propriétés physico-chimiques**

- ❖ Le noyau flavylum est un diacide faible et un électrophile. La stabilité et les couleurs des anthocyanosides en solution aqueuse dépendent du pH de milieu:
  - en milieu acide fort ( $\text{pH} < 3$ ): les anthocyanosides sont sous forme cationique stable colorée en rouge
  - en milieu acide faible ( $4 < \text{pH} < 6$ ) ils sont de couleur bleue
  - En milieu neutre et alcalin ( $\text{pH} > 7$ ) : la structure anthocyanique est détruite, ils perdent leur coloration et deviennent incolores.
- ❖ Les anthocyanosides sont solubles dans l'alcool et l'eau mais insolubles dans les solvants organiques apolaires
- ❖ Ils sont sensibles à l'oxydation, à la température et à la lumière

#### **4.4.5. Intérêt pharmacologique**

- Ils sont doués de propriétés Vitaminique P : augmentent la résistance des capillaires et diminuent leur perméabilité. En cosmétologie, ils sont employés comme activateurs de la microcirculation et agents adoucissants (par exemple les anthocyanes du bleuet).
- Propriétés anti-oedémateuses
- Leur activité anti-oxydante laisse supposer que leur apport par l'alimentation pourrait jouer un rôle bénéfique dans la santé humaine, notamment dans le domaine des risques cardiovasculaires.
- augmentent la régénération du pourpre rétinien (favorise la vision nocturne)
- Activité anti-bactérienne et antivirales.
- Leur fort pouvoir colorant, leur solubilité en milieu aqueux et leur absence de toxicité font des anthocyanosides des colorants naturels susceptibles de remplacer les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie agroalimentaire. Il existe une poudre d'anthocyanes colorante E163 qui provient de marc de raisin. Ce colorant en poudre est utilisé notamment dans les confiseries, dans les produits laitiers, dans les boissons, les sirops ou encore les glaces et les sorbets. Les principales sources d'anthocyanes autant que colorant alimentaire sont le mout de raisin, le Jus de fruit du sureau et les feuilles de chou rouge