

Chapitre II : Nature et diversité des composés phénoliques

2.1. Généralité

Une des originalités majeures des végétaux réside dans leur capacité à produire des substances naturelles très diversifiées. En effet, à coté des métabolites primaires classiques (glucides, protides et lipides), les végétaux accumulent fréquemment des métabolites dits «secondaires» dont la fonction physiologique n'est pas toujours évidente mais qui représente une source importante de molécules utilisables par l'homme dans des domaines aussi différents que la pharmacologie ou l'agroalimentaire. Les métabolites secondaires appartiennent à des groupes chimiques variés tels les alcaloïdes, les terpènes, les composés phénoliques, etc. (Macheix *et al.*, 2005).

2.2. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques représentent un large groupe de métabolites secondaires constituants des plantes, ils sont des alcools aromatiques où une ou plusieurs groupements hydroxyle est toujours attaché à un ou plusieurs cycles benzéniques (Andrew, 2004 ; Macheix *et al.*, 2005). Ce sont des substances naturellement présentes dans les fruits, les légumes, les graines, les fleurs et aussi les herbes où ils contribuent à la couleur et aux propriétés sensorielles telles que l'amertume et l'astringence (Macheix *et al.*, 2005; Pincemaila *et al.*, 2007). Les composés phénoliques peuvent être regroupés en de nombreuses classes (tableau 01) qui se différencient d'abord par la complexité du squelette de base (allant d'un simple C₆ à des formes très polymérisées). Ensuite par le degré de modification de ce squelette (degré d'oxydation, d'hydroxylation et de méthylation, etc.), et enfin par les liaisons possibles de ces molécules de base avec d'autres molécules (glucides, lipides, protéines, etc.) (Macheix *et al.*, 2005).

Tableau 01 : Les principales classes de composés phénoliques (Macheix *et al.* , 2005)

Squelette carboné	Classe	Exemple	origine
C ₅	Phénols simples	Catéchol	
C ₆ - C ₁	Acides hydroxybenzoïques	<i>p</i> -Hydroxybenzoïque	Epices, fraise
C ₆ - C ₃	Acides hydroxycinnamiques Coumarines	Acides caféique, férulique Scopolétine, esculétine	Citrus Citrus
C ₆ - C ₄	Naphtoquinones	Juglone	Noix
C ₆ - C ₂ - C ₆	Stilbènes	Resvératrol	Vigne
C ₆ - C ₃ - C ₆	Flavonoïdes <ul style="list-style-type: none"> • Flavonols • Anthocyanes • Flavanols • Flavanones Isoflavonoïdes	Kaempférol, quercétine Cyanidine, pélargonidine Catéchine, épicatechine Naringénine Déidzéine	Fruits, légumes, fleurs Fleurs, fruits rouges Pomme, raisin Citrus Soja, pois
(C ₆ - C ₃) ₂	Lingnanes	Pinorésinol	Pin
(C ₆ - C ₃) _n	Lignines		Bois, noyau des fruits
(C ₁₅) _n	Tannins		Raisin rouge, Kaki

2.2.1. Les acides phénoliques

➤ Acides phénols dérivés de l'acide benzoïque (les hydroxybenzoïques)

Les acides hydroxybenzoïques (*p*-hydroxybenzoïques, protocatéchique, vanillique, gallique...) sont dérivés de l'acide benzoïque et ont une formule de base de type C₆-C₁ (Macheix *et al.* , 2005). Ils sont très communs aussi bien sous forme libre que combinés à l'état d'ester ou d'hétéroside. l'acide gallique et son dimère (l'acide hexahydroxydiphénique) sont les éléments constitutifs des tanins hydrolysables (Brunton ,1999).

➤ Acides phénols dérivés de l'acide cinnamique(les hydroxycinnamiques)

Les acides hydroxycinnamiques (l'acide *p*-coumarique, l'acide caféique, l'acide férulique ...) représentent une classe très importante dont la structure de base (C₆-C₃) dérivée de celle de l'acide cinnamique (Brunton ,1999 ; Macheix *et al.*, 2005). les autres (ex :acide2-coumarique) sont peu fréquents (Brunton, 1999).

2.2.2. Les flavonoïdes

Le mot «flavonoïde» a été introduit en 1952 par Hinreier (Macheix et *al.*, 2005) pour désigner tous les pigments ayant un squelette C₆-C₃-C₆, lui-même dérivant du Latin *flavus* qui signifie jaune (Andrew,2004 ; Macheix *et al.* , 2005).

Ils sont des pigments quasiment universels des végétaux presque toujours hydrosolubles, ils constituent les pigment les plus communs des plantes après la chlorophylle et les caroténoïdes (Andrew,2004), ils sont responsables de la coloration des fleurs ,des fruits et par fois des feuilles, tel est le cas des flavonoïdes jaunes (chalcones ,aurons ,flavonols jaunes), des anthocyanosides rouges , bleus ou violet . Quant ils ne sont pas directement visibles, ils contribuent à coloration par leur rôle de co-pigments: tel est le cas des flavones et des flavonols incolores co-pigments et protégeant les anthocyanosides . Dans certains cas la zone d'absorption de la molécules est située dans la proche ultraviolet: la «coloration» n'est alors perçue que par les insectes qui sont ainsi efficacement attirés et guidés vers le nectar et donc contraints à assurer le transports du pollen, condition de la survie de l'espèce végétale. Les flavonoïdes sont également présents dans la cuticule foliaire et dans les cellules épidermiques des feuilles, assurant ainsi la protection des tissus contre les effets nocifs du rayonnement ultraviolet (Bruneton, 1999).

A .Classification des flavonoïdes selon la composition chimique

De nos jours, 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 carbone (figure 02) (Bruneton, 1999).

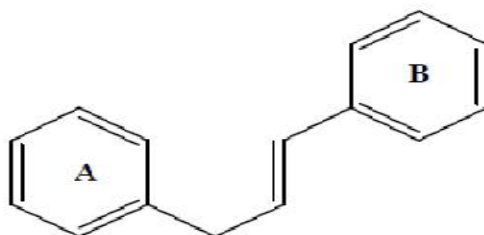


Figure 02 : Squelette de base des flavonoïdes

Ils ont tous en commun la structure de la flavane, 3 cycles dont un hétérocycle dont la configuration variée permet la classification en sous groupes (figure 03) : flavones, flavanones, flavonols, flavanols, flavanediols, et chalcone. L'hétérocycle est l'intermédiaire caractéristique de la synthèse des diverses flavonoïdes. Le noyau flavonoïde est souvent lié à un sucre pour former un glycoside hydrosoluble (Harborne et Baxter, 1999).

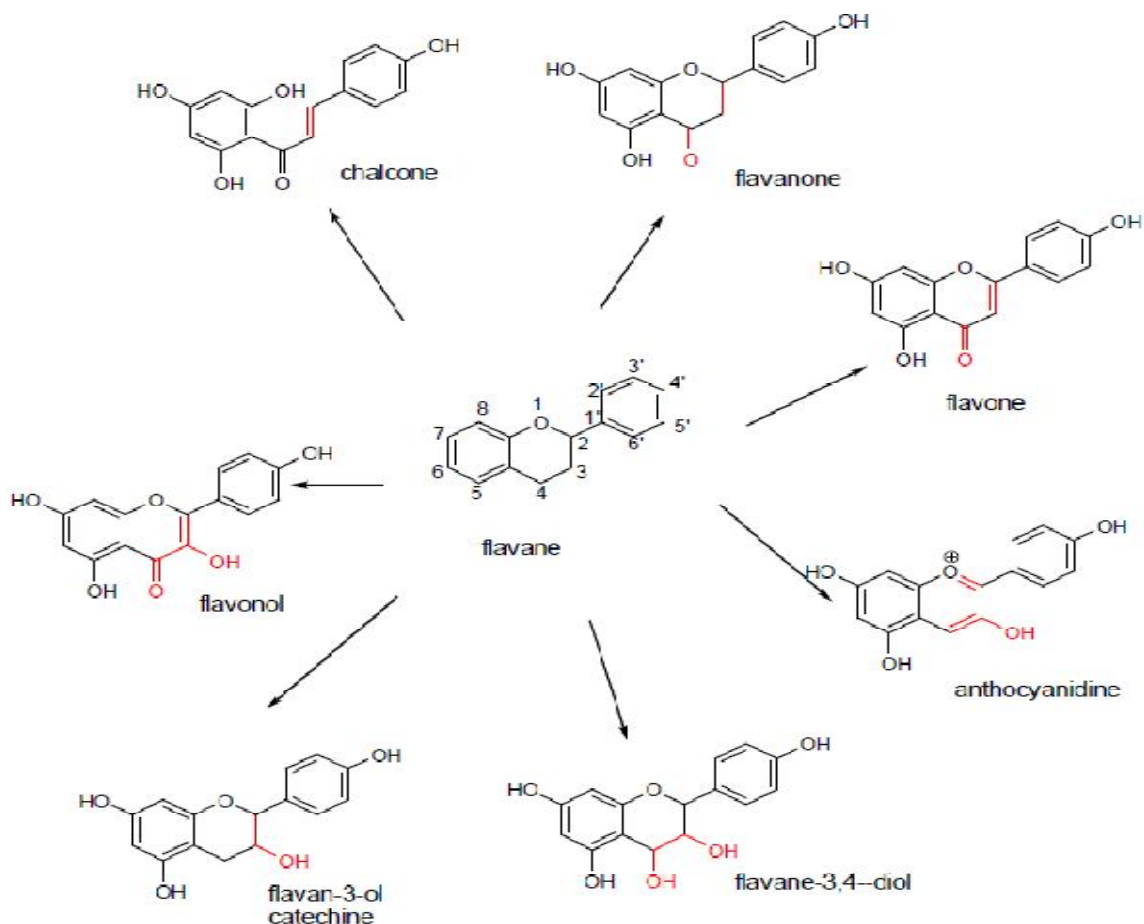


Figure 03 : Les différents types des flavonoïdes (Boutiti, 2010).

B. Caractérisation et extraction de flavonoïdes

❖ Les flavonoïdes lipophiles des tissus superficiels des feuilles (et des frondes) sont directement extraits par des solvants moyennes polaires (dichlorométhane); il faut ensuite les séparer des cires et des graisses extraits simultanément (en peut certes laver d'abord l'hexane, mais la sélectivité de ce solvant n'est pas absolue) (Bruneton, 1999).

❖ Les hétérosides peuvent être extraits, le plus souvent à chaud, par de l'acétone ou par des alcools (éthanol, méthanol) additionnés de l'eau (20% à 50 % selon que la drogue est fraîche ou sèche) (Bruneton, 1999).

❖ La séparation et la purification des différents flavonoïdes sont fondées sur les techniques habituelles (sur polyamide, sur cellulose...) comme la plupart des autres métabolites secondaires, l'HPLC a pris une place de choix dans l'arsenal des techniques d'isolement des hétérosides flavonoïdiques. Dans l'extrait brut, l'étude préliminaire de ces extraits est, classiquement, dominée par une analyse en CCM (Bruneton, 1999).

❖ Les méthodes de dosage classiques sont, le plus souvent, colorimétriques ou spectrophotométriques, l'HPLC offre maintenant la possibilité d'une estimation rapide et précise de tous les flavonoïdes présents dans un drogue, elle est donc largement utilisée (Bruneton, 1999).

C. Intérêt thérapeutique des flavonoïdes

❖ l'activité antioxydante des aliments d'origine végétale est attribuée à la présence des nutriments antioxydants, spécialement les vitamines antioxydantes telles que les vitamines A, C et E, le β -carotène et liée aussi à la présence des composés phénoliques tels que les flavonoïdes (Fokou *et al.*, 2008).

❖ Plusieurs études publiées récemment afferment que les hydroxyflavones ont des propriétés antioxydantes similaires à la vitamine C. En effet, les flavonoïdes sont des métabolites secondaires connues par leurs excellentes propriétés antioxydantes, de plus des autres propriétés biologiques (Kokoska et Janovska, 2009).

❖ Les flavonoïdes peuvent être intéressants puisque quelques uns d'entre eux sont utilisés en pharmacie pour leurs effets anti-inflammatoires et antispasmodiques ou en cosmétologie (Harborne et Baxter, 1999)

❖ De nombreuses études épidémiologiques et expérimentales récentes sur l'homme et l'animal suggèrent que les composés flavoniques très abondants dans les plantes médicinales et alimentaires pourraient jouer un rôle dans la prévention des maladies cardiovasculaires et des cancers, vu leurs pouvoir antioxydants puissants et leurs capacité d'activer les mécanismes naturels de défense anti-cancéreuse (Johnson, 1999; Nicoli, 1999).

❖ Les flavonoïdes sont essentiellement des médicaments de l'insuffisance veineuse, leurs actions se situent au niveau de petites veines ou de capillaires (on a une diminution de la perméabilité et augmentation de la résistance des capillaires). Ce sont des toniques veineux et des protecteurs capillaires (Johnson, 1999).

2.2.3. Les tanins

Wole et Waterman (1987) ont défini les tanins comme des produits naturels phénoliques qui peuvent précipiter les protéines à partir de leurs solutions aqueuses (Bruneton, 1999).

On distingue des tanins galliques ou éllagiques qui sont des esters de l'acide gallique et du glucose. Ce sont des composés hydrolysables et des tanins catéchiques ou tanins condensés non hydrolysables. Chez les végétaux supérieurs, deux groupes de tanins différent par leur structure aussi bien par leur origine biogénétique :

▪ **Les tanins hydrolysables** : ce sont des oligo- ou des polyesters d'un sucre (ou d'un polyol apparenté) et d'un nombre variable de molécules d'acide-phénol.

▪ **Les tanins condensés** : ce sont des polymères flavaniques. ils sont constitués d'unités de flavan-3-ols liées entre elles par des liaisons carbonées carbonées. les tanins condensés ont été isolés ou identifiés dans tous les groupes végétaux (Bruneton, 1999).

➤ Propriétés des tanins

Les tannins utilisés depuis l'antiquité par l'homme pour le traitement des peaux d'animaux (Macheix *et al.*, 2005). L'importance des drogues à tanins est liée à leur propriété tannante c'est-à-dire à la propriété qu'ils ont de transformer la peau fraîche en un matériau imputrescible (Bruneton, 1999).

Les propriétés biologiques des tanins sont principalement liées à leur capacité à former des complexes avec les macromolécules, en particulier les protéines. C'est pourquoi ils sont utilisés dans le traitement des aliments et la clarification des vins, des bières et des jus de fruits. Ils font également partie des formulations des agents de conservation du bois (Rira, 2006).

Les tanins forment avec les métaux lourds, et notamment les sels de fer, des précipités de couleur très foncée : noirs, bruns, bleus sombres, utilisés pour cette raison dans la fabrication de certaines encres. Ils sont également utilisés comme coagulants dans le caoutchouc (Rira, 2006).

En solutions alcooliques, ils donnent avec le chlorure ferrique, très dilué, une coloration bleue (tanins galliques) ou verte (tanins catéchiques) (Rira, 2006).

Les tanins sont caractérisées les sels ferriques où les tanins galliques et ellagiques donnent des colorations et des précipitations bleu-noir et les tanins condensés des précipité brun verdâtre. Les tanins galliques donnent une coloration rose avec l'iodate de potassium. Les tanins ellagiques sont colorés par l'acide nitreux en milieu acétique et les tanins condensés sont colorés en rouge par la vinilline chlorhydrique (Bruneton, 1999).

➤ Extraction des tanins

Les tanins se dissolvent dans l'eau sous forme de solution colloïdales, mais leur solubilité varie selon le degré de polymérisation (elle diminue lorsque celui-ci augmente), ils sont solubles dans les alcools et l'acétone. Les meilleures méthodes pour détecter et doser les tanins celles qui visent à évaluer leurs capacités spécifiques à précipiter les protéines. L'extraction des tanins est réalisée par un mélange d'eau et d'acétone (Bruneton, 1999).