

M1 Biotechnologie microbienne

**VALORISATION DES  
SUBSTANCES À  
INTÉRÊT  
BIOTECHNOLOGIQUE**

**Chargé de cours : Dr. CASASNI**

Année universitaire : 2024/2025

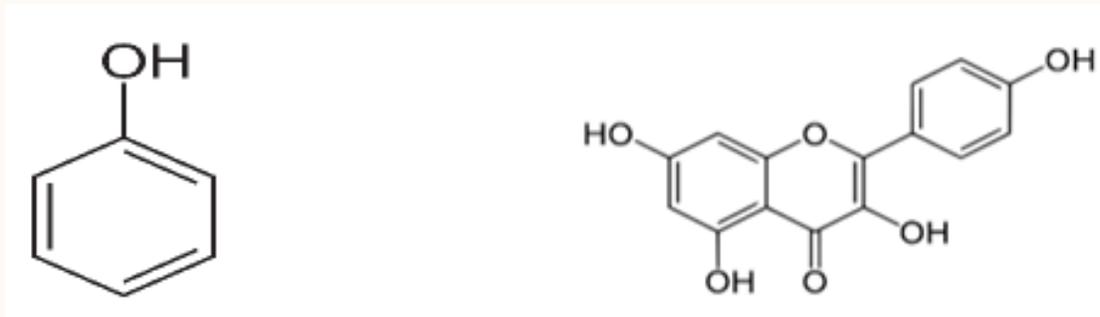


**LES PRODUITS NATURELS  
D'ORIGINE VÉGÉTALE :  
LES COMPOSÉS  
PHÉNOLIQUES**

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

3

Les **composés phénoliques** forment un très vaste ensemble de substances chimiques. Structurellement, ces composés se caractérisent par un **noyau benzénique** (B, ou noyau aromatique) portant un **groupement hydroxyle** (B-OH) pouvant être libre ou engagé dans une liaison ester (B-C(=O)O-R) ou éther (B-O-R). Ce noyau présente une **grande rigidité** et une **forte réactivité chimique** du fait de la délocalisation d'électrons en résonance dans le plan du cycle formé par les six atomes de carbone.



Structure de la molécule phénol (à gauche) et celle du polyphénol (à droite)

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

Les **phénols simples** sont relativement **rare**s dans la nature. On va principalement retrouver l'**hydroquinone** chez des familles comme les **Ericaceae**, les **Lamiaceae**, les **Rosaceae**.

D'autres molécules ayant une **seule fonction phénol** sont des constituants des huiles essentielles comme le **thymol**, le **carvacrol**, l'**eugénol**. Pour autant, ces molécules sont rattachées à la famille des terpènes car elles sont issues des mêmes voies métaboliques.

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

5

Dans la classe des **phénols simples**, l'**hydroquinone**, la principale molécule active de la **busserole** (*Arctostaphylos uva-ursi* (L.) Spreng.), est utilisée contre les **infections urinaires bénignes**. Dans la plante, cette molécule se retrouve plutôt attachée à un sucre, formant ainsi un **hétéroside** appelé **arbutoside**.



Cycle à 6 atomes de carbone (←→)

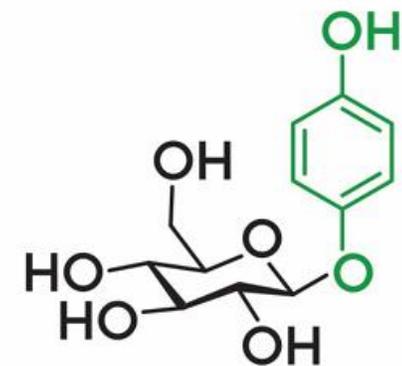
3 doubles liaisons

1 fonction alcool (= hydroxyle)

La fonction phénol



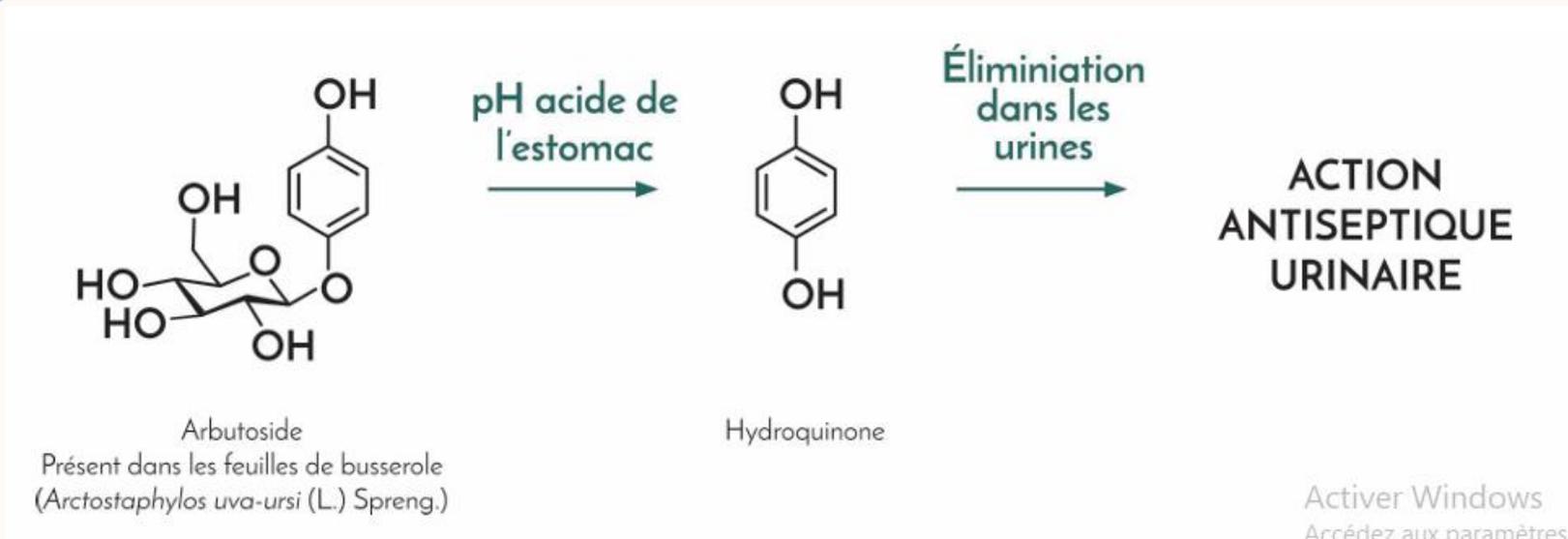
Hydroquinone



Arbutoside

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## Propriétés antiseptiques des phénols simples

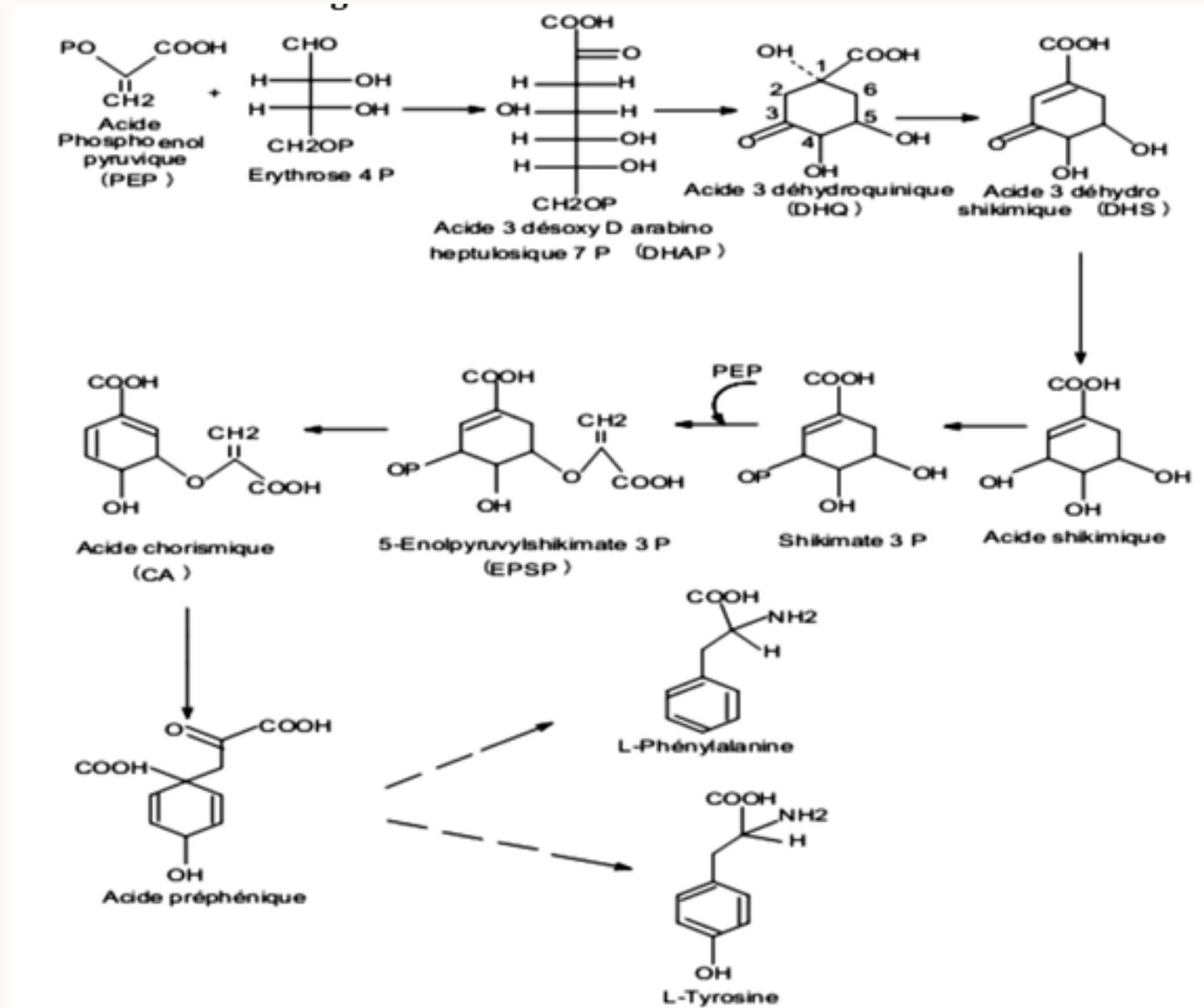


**Busserole** (*Arctostaphylos uva-ursi* (L.) Spreng.)

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

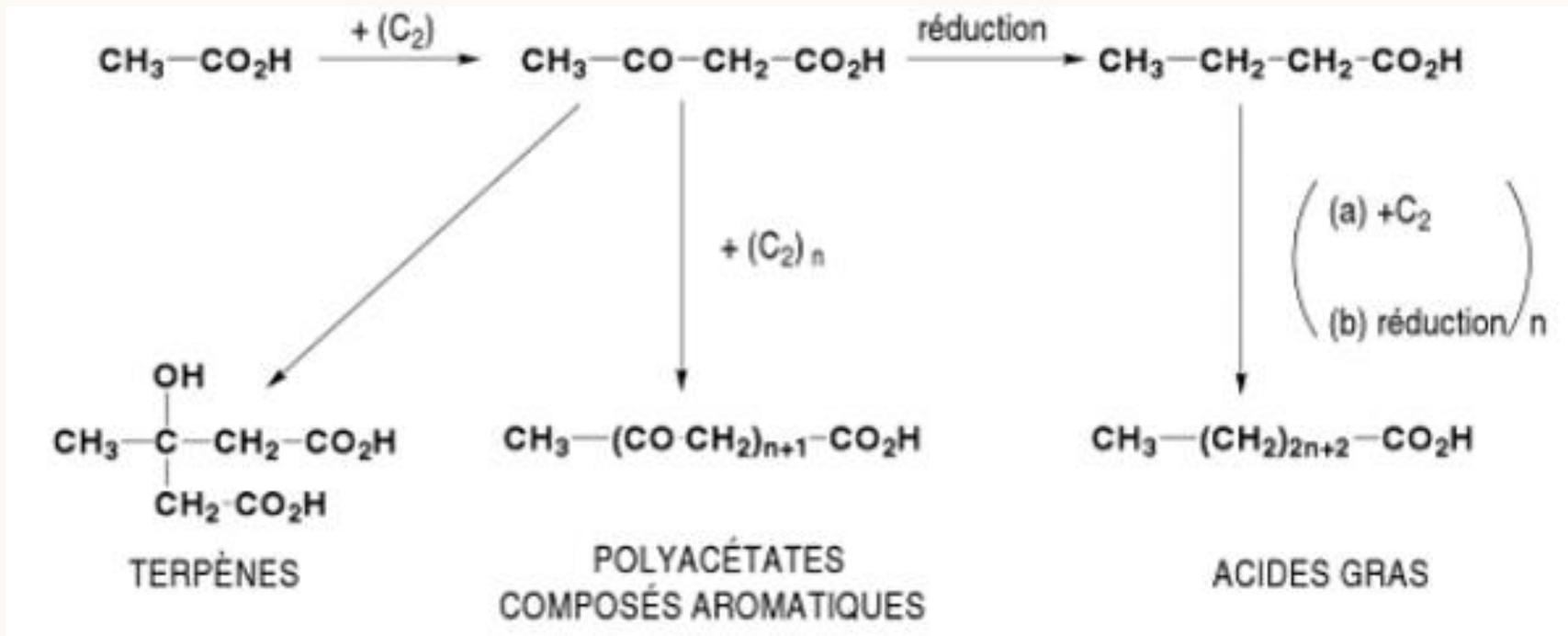
Les composés phénoliques sont issus de deux grandes voies de biosynthèse : la voie de shikimate et la voie de l'acétate.

**Voie de shikimate** : cette voie conduit à la formation des oses aux acides aminés aromatiques (phénylalanine et tyrosine), puis par **désamination** de ces derniers, aux **acides cinnamiques** et à leurs très nombreux dérivés : acide benzoïques, acétophénones, lignanes et lignines, coumarines.



# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

**Voie d'acétate :** Elle conduit à des poly-β-cétoesters de longueur variable : les polyacétates, qui engendrent, par cyclisation, des composés souvent polycycliques : chromons, isocoumarines, orcinols, depsides, depsidones, xanthones, quinones, etc.



# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

La **pluralité structurale** des composés phénoliques due à cette **double origine biosynthétique** est encore accrue par la possibilité, très fréquente, d'une **participation simultanée** du shikimate et d'acétate à l'élaboration des composés d'origine mixte (flavonoïdes, stilbènes, pyrones, xantons, etc.).

La participation d'un troisième élément : le **mévalonate**, est également possible. Il y a des **dérivés mixtes** du **shikimate** et du **mévalonate** comme certaines quinones ou comme les furano- et pyrano-coumarines, **composés mixtes acétate mévalonate** comme les cannabinoïdes. Dans quelques cas les trois précurseurs concourent à l'élaboration de la même structure : c'est entre autres celui des **rétinoïdes**.

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

10

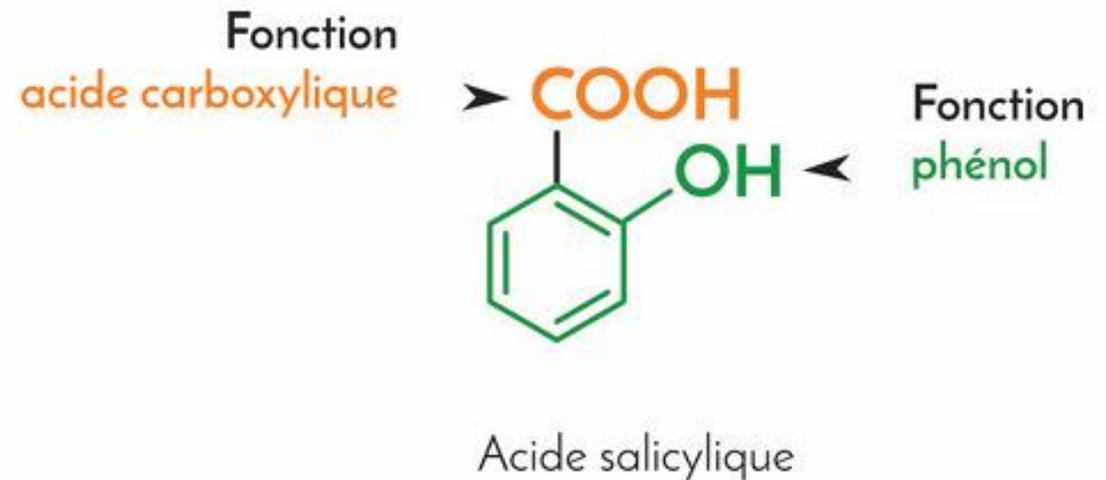
La **classification** des polyphénols est basée essentiellement sur la **structure**, le **nombre de noyaux aromatiques** et les **éléments structuraux** qui lient ces noyaux. On peut distinguer deux catégories : les **composés phénoliques simples** (acides phénoliques et flavonoïdes) et les **composés phénoliques complexes** (tannins).

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

11

Les acides phénoliques sont constitués au minimum d'une fonction phénol et d'une fonction acide carboxylique (COOH). La fonction acide est souvent présente sous la forme d'un ester, c'est-à-dire qu'elle est liée avec une autre molécule qui contient une fonction alcool.



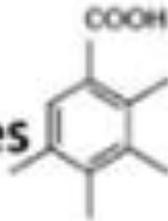
# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

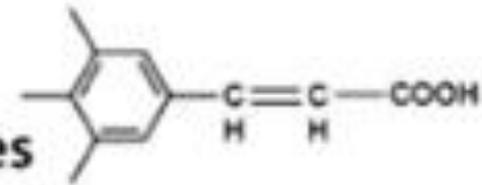
12

Les acides phénoliques sont assez largement distribués dans le règne végétal (Fruits : fraises, orange, raisin, légumes : oignon, breuvage : thé, café...).

Acides  
hydroxybenzoïques



Acides  
hydroxycinnamiques



# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

13

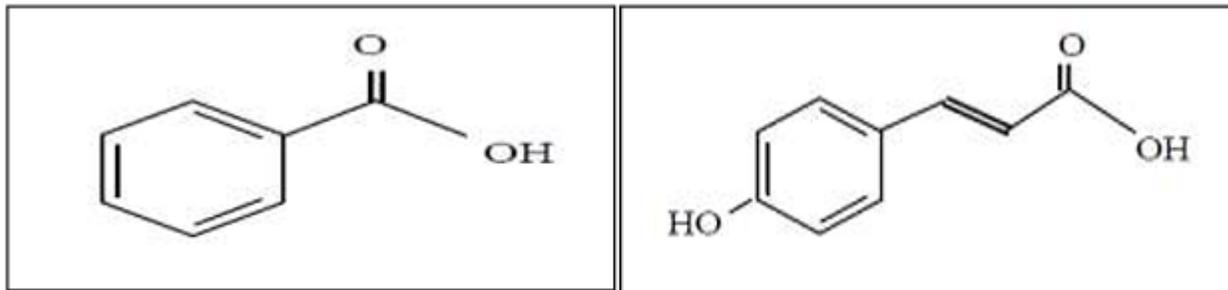
Les acides phénoliques se composent de 2 sous-groupes : les acides hydroxybenzoïques et hydroxycinnamiques.

### 1. Les acides hydroxybenzoïques :

- Dérivé de l'acide benzoïque
- Structure de base (C6-C1)
- Sous forme d'esters ou de glycosides

### 2. Les acides hydroxycinnamiques :

- Dérivé de l'acide cinnamique
- Structure de base (C6-C3)
- sous forme combinée avec des molécules organiques



Acide benzoïque

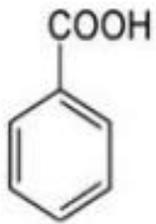
Acide cinnamique

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

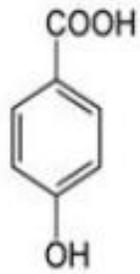
## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

14

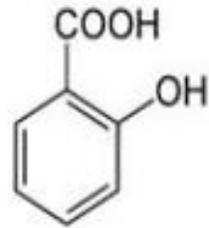
Les acides hydroxybenzoïques :



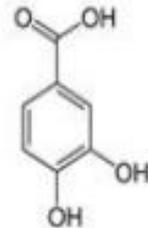
Acide benzoïque



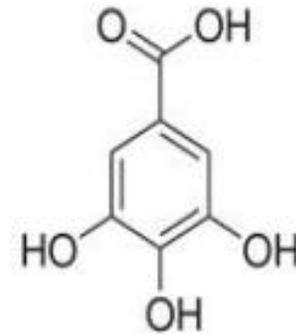
Acide p-hydroxy benzoïque  
(Baume de Tolu)



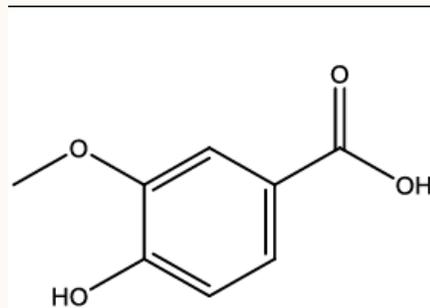
Acide salicylique  
(Saule)



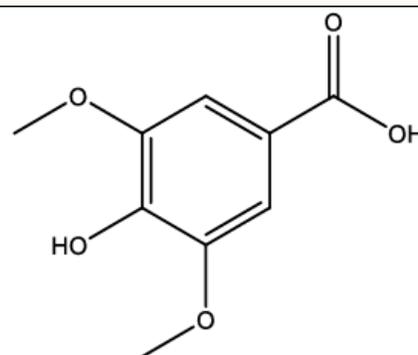
Acide protocatéchique  
(Tilleul)



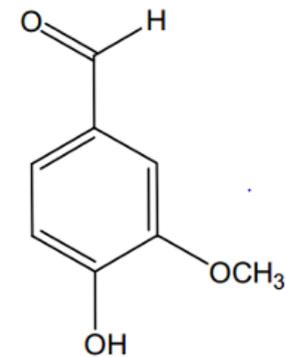
Acide gallique



vanillic acid



syringic acid



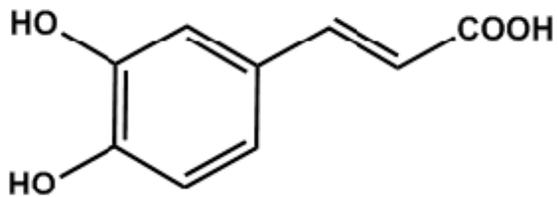
Vanilline

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

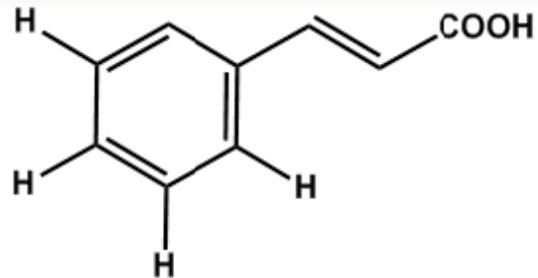
## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

15

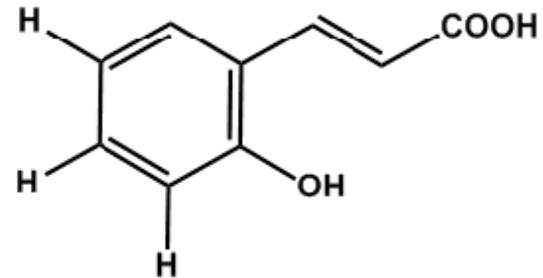
Les acides hydroxycinnamiques :



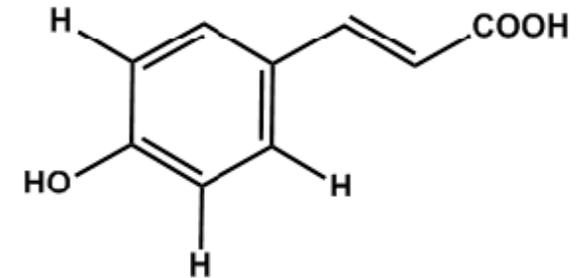
caffeic acid



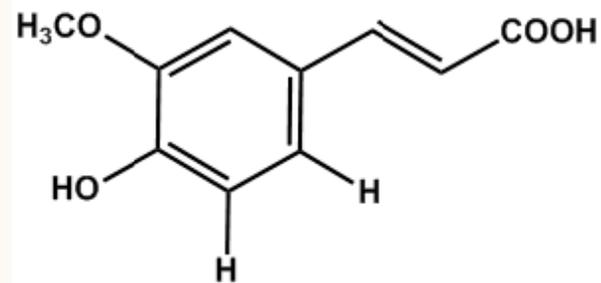
cinnamic acid



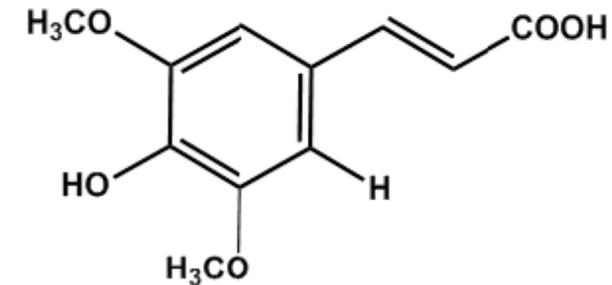
*o*-coumaric acid



*p*-coumaric acid



ferulic acid



sinapic acid

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

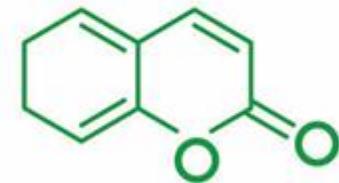
## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

16

3. Les **coumarines** dérivent des **acides hydroxycinnamiques** par cyclisation interne de la chaîne latérale.

- Les coumarines sont relativement largement distribuées dans le **règne végétal** mais on va particulièrement les retrouver dans les familles des **Fabaceae**, des **Asteraceae**, des **Rutaceae** et des **Apiaceae**.

Structure commune



Coumarine



# **LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES**

## **COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES**

17

### **Rôles des acides phénoliques :**

- Les acides phénoliques ont des actions sur le **drainage hépatique et rénal** ainsi que les **effets antioxydants puissants, antidiabétiques, antimicrobiens, anti-mutagènes et anticancer.**
- Les coumarines sont utilisées en parfumerie, et ont également plusieurs propriétés biologiques : **propriétés veinotoniques et vasculoprotectrices, propriétés sédatives, propriétés digestives, traitement du psoriasis.**

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

18

### Rôles des acides phénoliques :

- **Propriété anti inflammatoire** : la molécule d'**acide salicylique** et ses dérivés ont donné naissance à la célèbre **aspirine**, obtenue par une modification de la molécule naturelle. À l'heure actuelle, l'acide salicylique servant à la synthèse de l'aspirine n'est plus extrait des plantes mais obtenu entièrement par **synthèse chimique**.



**Reine-des-prés** (*Filipendula ulmaria* (L.) Maxim.)



**Saule** (*Salix spp.*)

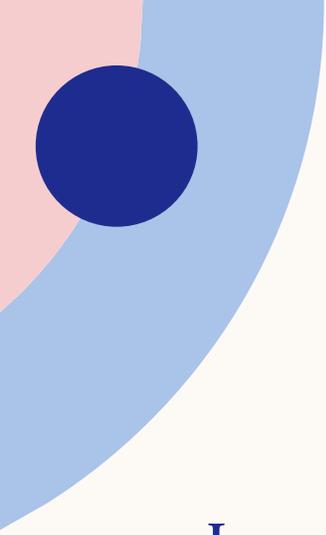
# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

19

### Rôles des acides phénoliques :

- Le **Romarin** (*Rosmarinus officinalis* L.) contient notamment l'**acide rosmarinique**, l'**acide caféique** ...
  - Les feuilles sont particulièrement indiqués en cas de **troubles de la digestion**, notamment en cas de ballonnements et flatulences.
  - Ils sont également connus pour leur rôle **hépatoprotecteur** par la présence de dérivés d'**acides phénoliques**.
  - C'est aussi une **plante tonique** qui est intéressante en cas de fatigue chronique.
  - Les essences qu'il contient ont des propriétés **antiseptiques** intéressantes dans un certain nombre d'infections (urinaires, ORL, respiratoires, dermatologiques...).



# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

20

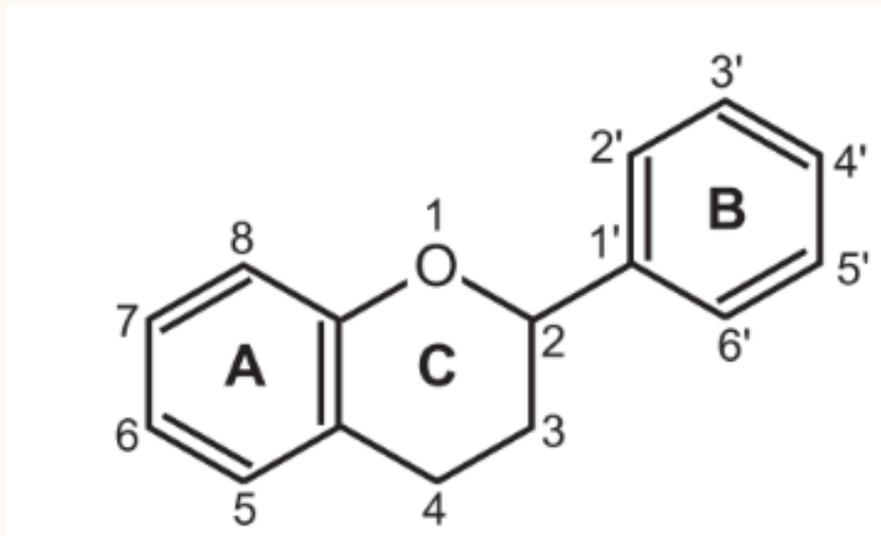
Les **flavonoïdes** constituent une très grande famille de molécules. Ce sont des **pigments** quasiment universels des végétaux qui tirent leur nom du latin *flavus* : **jaune**. Généralement dans les tons **jaunes** (chalcones, aurone, flavonols notamment), certains peuvent être **rouges** ou **mauves** comme les anthocyanes.

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

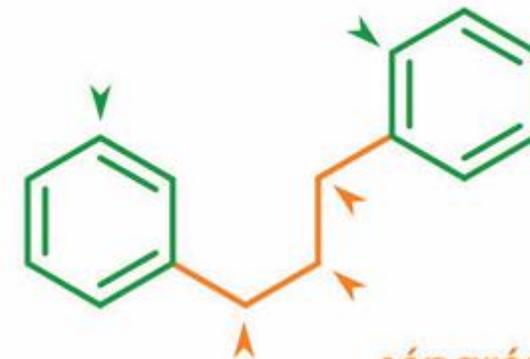
## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

21

le déterminant commun de cette famille correspond à 2 cycles « aromatiques » (comprenant chacun 6 atomes de carbone et 3 doubles liaisons) mais reliés entre eux cette fois-ci par 3 atomes de carbone. On parle aussi de structure en C6-C3-C6.



2 cycles à  
6 atomes de carbone  
et 3 doubles liaisons



séparés par  
3 atomes de carbone

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

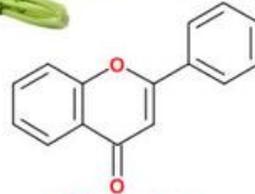


### Flavonols

Quercetin, myricetin, fisetin, morin etc.

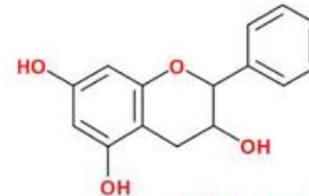
Genistein, glycitein, daidzein, genistin etc.

### Isoflavones



### Flavones

Baicalein, luteolin, hispidulin, wogonin etc.

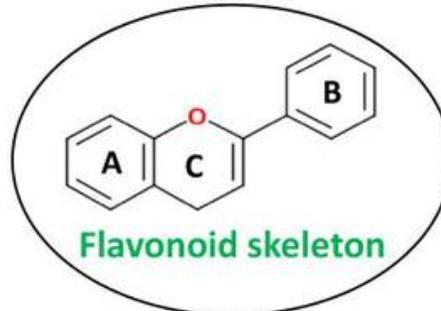
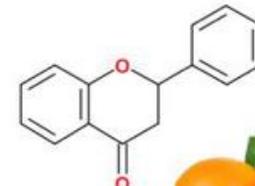


### Flavanols

Catechins

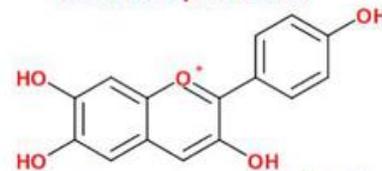
Hesperidin, naringenin, naringin, hesperetin etc.

### Flavanones



Malvidin, pelargonidin, peonidin, delphinidin etc.

### Anthocyanidins





# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

23

### Rôle des flavonoïdes :

- Dans la plante, de par leur **propriétés optiques** (pigments), ils occupent une fonction de **protection contre les rayonnements UV** (absorption dans l'ultra-violet crée notamment des motifs visibles par les insectes qui les guident vers le nectar) et mais ont également bien d'autres **fonctions de protection** (froid, stress, famine, prédateurs...).



# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

24

### Rôle des flavonoïdes :

- En **phytothérapie**, ce sont également des **molécules très actives** et font l'objet de nombreuses études. Parmi les effets principaux cités dans la bibliographie, on notera les effets **anti-oxydants, anti-inflammatoires, anti-bactériens, anti-viraux, antiagrégants plaquettaires, anti-allergiques, protecteurs cardio-vasculaires** (notamment effet vitamine P), et **anti-tumoraux**.

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

25

### Rôle des flavonoïdes :

- On attribue également aux flavonoïdes des propriétés **neurosédatives** (passiflore, *Passiflora incarnata* L.), **antispasmodiques** (thym, *Thymus vulgaris* L., *Thymus zygis* L.) et **diurétiques** (bouleau, *Betula* spp. ; genêt à balais, *Cytisus scoparius* (L.)



Passiflore



Bouleau



Genêt à balais

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

### Rôle des flavonoïdes :

- Les anthocyanes sont également utilisés dans les troubles de la fragilité capillaire (vigne rouge, *Vitis vinifera* L.).
- Leur plus grande spécificité reste dans leur propriété à améliorer la vision nocturne en facilitant la régénération du pourpre rétinien (myrtille, *Vaccinium myrtillus* L. ; cassis, *Ribes nigrum* L.).

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

27

Rôle des flavonoïdes :

### *Ginkgo biloba*: The Living Fossil

#### Pharmacological Effects

##### Nervous system

- Memory Enhancing
- Alzheimer's Disease
- Parkinson's Disease
- Neuropathic Pain
- Epilepsy
- Depression

##### Cardiovascular system

- Ischemic arrhythmia
- Hypertension
- Hypertrophy
- Atherosclerosis

##### Endocrine system

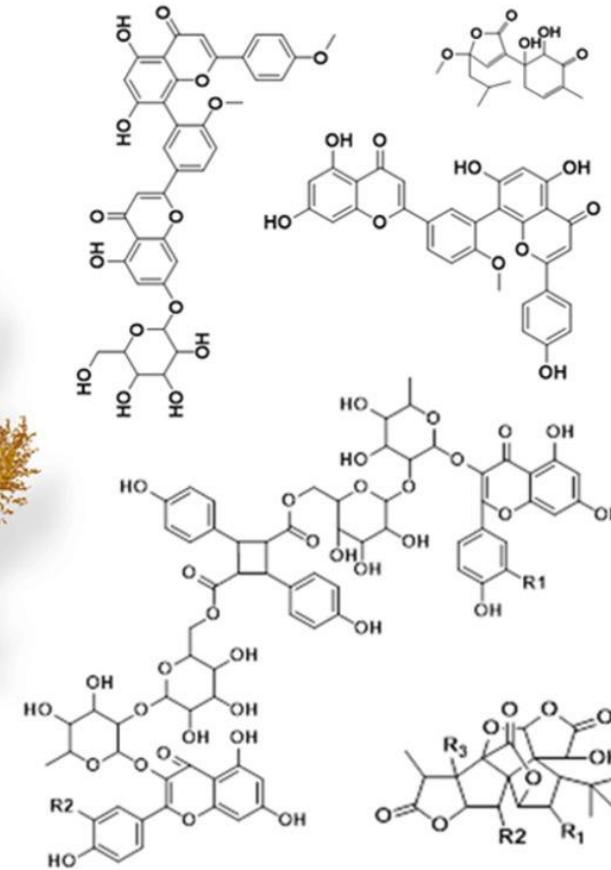
##### Muscular and skeletal system

##### Renal system

##### Respiratory system

##### Gastrointestinal system

##### Immunity system and cancer

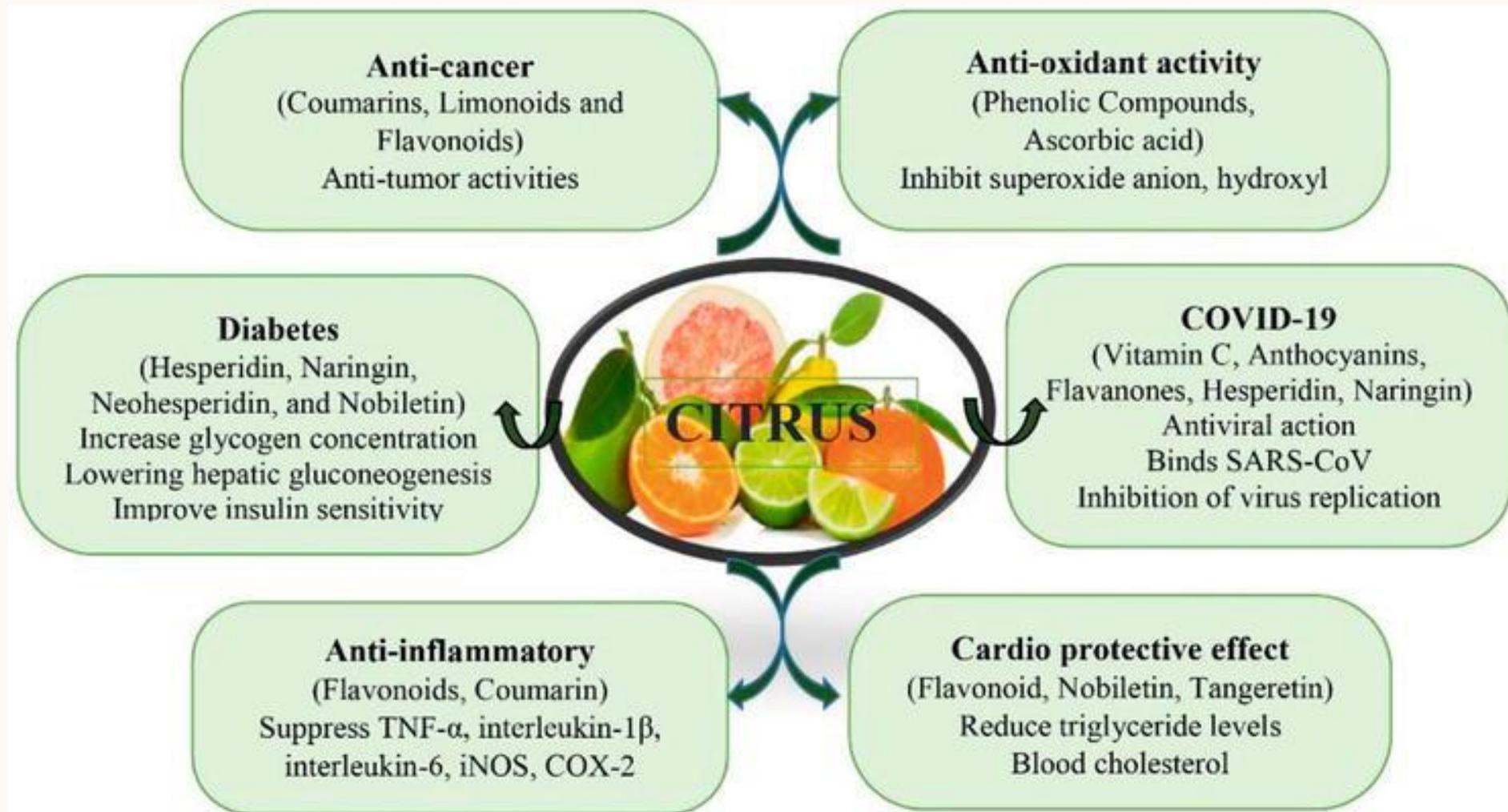


# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

28

Rôle des flavonoïdes :

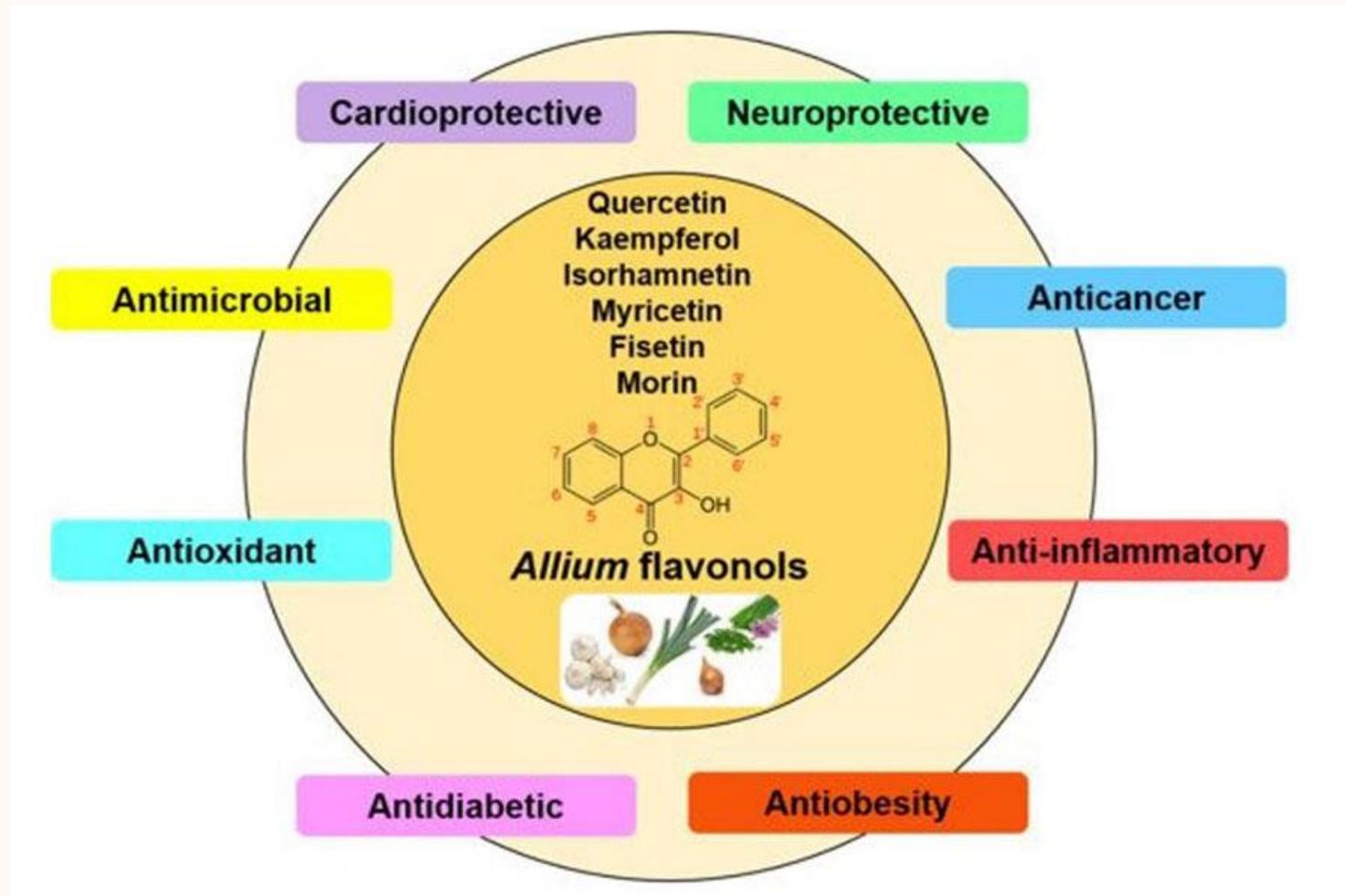


# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES SIMPLES

29

Rôle des flavonoïdes :



# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

30

### Tanins :

- Les tanins sont des composés poly phénoliques d'origine végétale (plantes terrestres vasculaires). Ce sont des composés **non azotée**, de **structures variées** ayant en commun la propriété de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et les protéines.
- Les tanins ont des couleurs qui vont du **blanc jaunâtre au brun et foncent à la lumière**, de masse moléculaire comprise entre 500 et 3000 Dalton (acide gallique esters) et jusqu'à 20.000 D (proanthocyanidines). Ils sont solubles dans l'eau, l'acétone et l'alcool mais insolubles dans les solvants organiques. Ils forment une vaste famille de molécules caractérisées par la présence d'au moins **un noyau aromatique** associé à un ou plusieurs **groupements phénoliques hydroxylés**.

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

31

### Répartition des tanins :

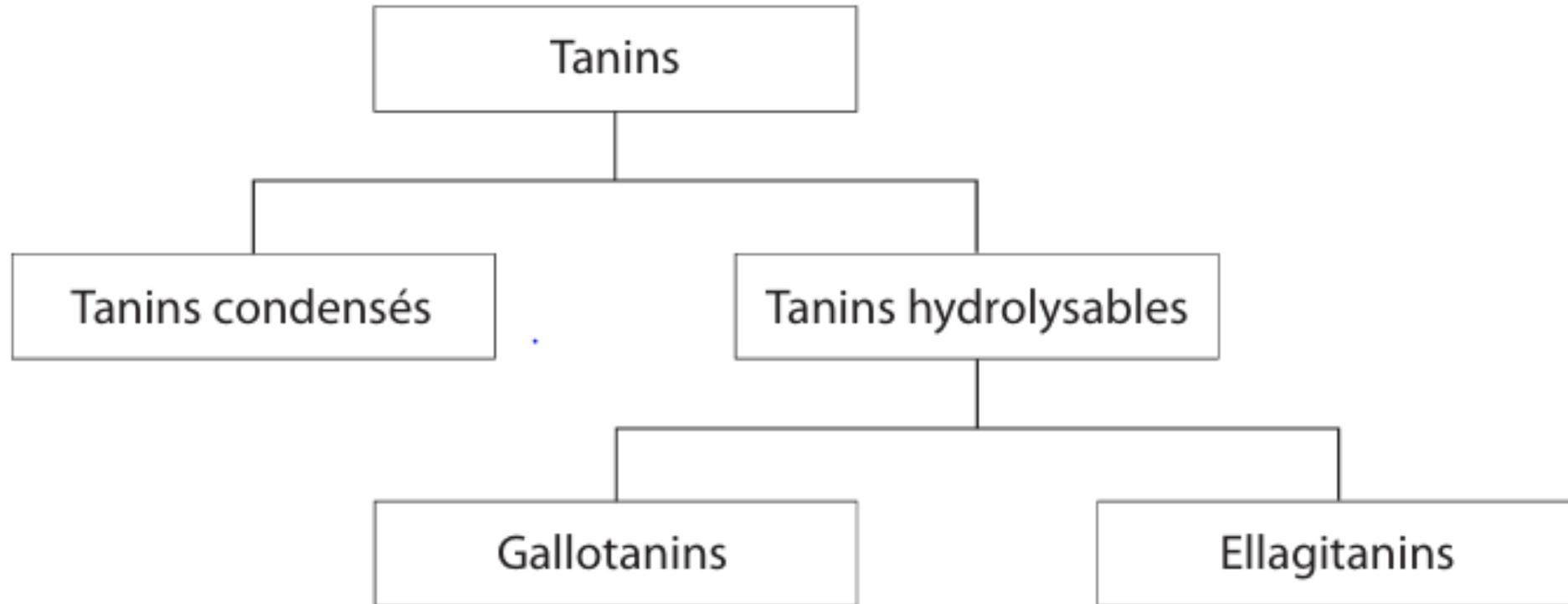
- Les tanins se retrouvent aussi bien chez les **Angiospermes** que chez les **gymnospermes**, mais ils sont particulièrement abondants chez les Fagaceae, les Polygonaceae, les Rosaceae, les Myrtaceae, les Rubiaceae, les Hamamilidaceae...
- On les rencontre dans **toutes les parties du végétal** : racine ou rhizome, écorce, feuilles, enveloppe de graine, liège, fruits non mûrs, fleurs...
- On observe surtout une accumulation dans les écorces âgées et les tissus d'origine pathologiques (galles).

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

32

Classification des tanins :



# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

33

### Classification des tanins :

Sur le **plan structural**, les tanins sont divisés en deux groupes, **tanins hydrolysables** et **tanins condensés** :

- **Tanins 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 l'acide gallique dans le cas des gallotannins ou l'acide ellagique dans le cas des tannins classiquement dénommés ellagitannins. Ces acides sont produits par la voie des shikimates.

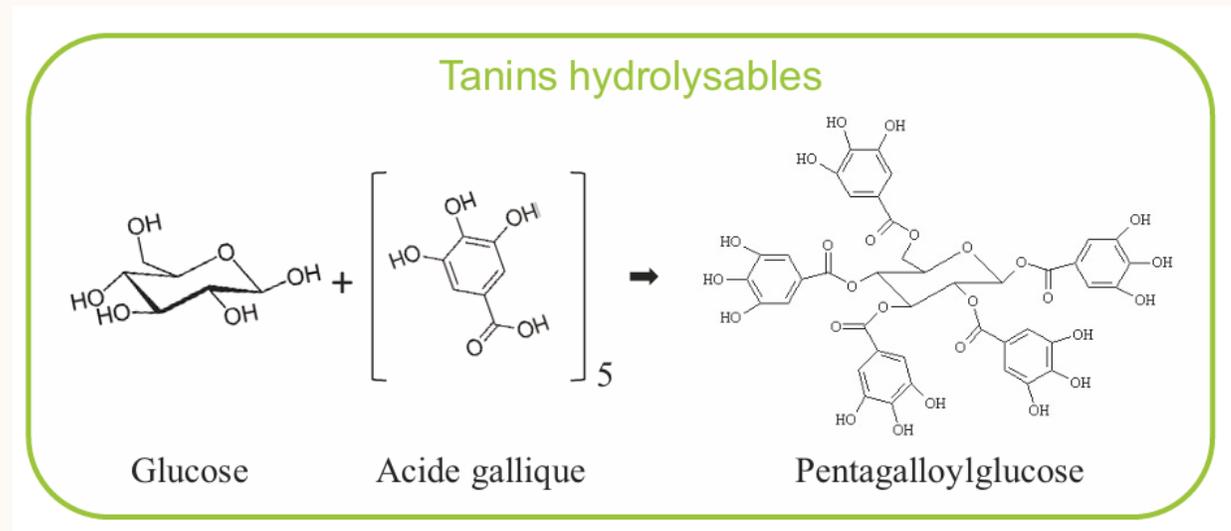
# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

34

### Classification des tanins :

- **Tanins hydrolysables** : Les tanins hydrolysables se concentrent dans les **parois** et les **espaces intracellulaires**. Ils sont caractéristiques des Angiospermes dicotylédones (surtout Rosidae, Dilleniidae, Hamamelidae).



# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

35

### Classification des tanins :

Les tanins hydrolysables sont souvent répertoriés en 3 sous-classes :

- Tanins **galliques** ou gallotanins sont relativement rares dans la nature, cependant ils se trouvent dans plusieurs espèces botaniques comme Acer, Quercus, Rhus, Pelargonium, Acacia.
- Tanins **ellagiques** ou ellagitanins ont été isolés des fruits de *Terminalia chebula* (myrobolan), ainsi que des espèces de Castanea (chêne) et de Quercus (châtaignier) de la famille des Fagaceae.
- Tanins **complexes** : On les retrouve dans certaines plantes comme les écorces de *Quercus petraea*.

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

36

### Classification des tanins :

- **Tanins condensés** : appelés également **proanthocyanidines** ou **tanins catéchiques**, différent fondamentalement des tannins hydrolysables car ils ne possèdent **pas de sucre** dans leur molécule et leur structure est voisine de celle des flavonoïdes.
- Ce sont des polymères constitués d'unités flavane reliées par des liaisons entre les carbones C4 et C8 ou C4 et C6, et ne sont hydrolysables que dans des conditions fortement acides. Il s'agit habituellement de la catéchine (catéchol) et de l'épicatéchine (épicatéchol), mais aussi d'autres composés phénoliques comme les para-coumarates.

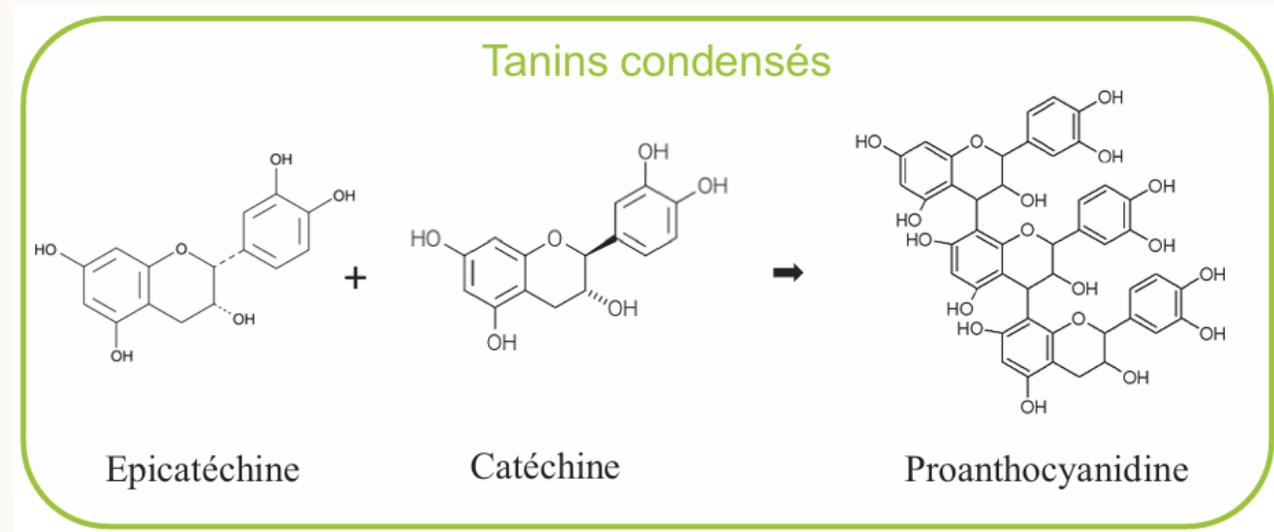
# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

37

### Classification des tanins :

- **Tanins condensés** : Les tanins condensés s'accumulent préférentiellement dans les vacuoles ainsi que les couches épidermiques des feuilles et des fruits (pomme, prune, fraise...). Ils sont également présents dans les boissons fermentées ou non (thé, cidre...).





# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

38

### Rôles des tanins :

Les tanins possèdent plusieurs **activités biologiques** :

- Propriétés antibactériennes, antifongiques et antivirales.
- Activités antioxydantes: particulièrement les tanins hydrolysables.
- Propriétés vitaminiques P: augmentation de la résistance des capillaires et diminution de leur perméabilité.
- Autres propriétés: hypoglycémiant, antitumorale, anti inflammatoire, des contres poisons des alcaloïdes et des métaux lourds.

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

39

### Rôles des tanins :

- **En pharmacie:** les tanins sont employés pour leurs propriétés astringentes comme anti diarrhéiques, vasoconstricteurs, hémostatiques et surtout comme protecteurs veineux dans le traitement des varices et hémorroïdes.
- **En cosmétologie:** employés pour leurs propriétés astringentes sous forme de lotion.
- **En industrie:** employés dans l'industrie du cuir (usage abandonné), employés dans l'industrie des vernis et des peintures.

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

40

### Rôles des tanins :

- Les tanins ont des propriétés pro-oxydantes et toxiques, nuisibles aux herbivores. Pour les herbivores, la présence des tanins provoque un phénomène de répulsion chez de nombreuses espèces de vertébrés et d'invertébrés. La formation de dérivés réactifs de l'oxygène et le stress oxydatif engendré au niveau de l'intestin par les tanins hydrolysables ingérés avec les feuilles des arbres sont responsables de lésions chez les insectes herbivores.

# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

41

### Rôles des tanins :

- Contrairement aux insectes, les vertébrés sont sensibles aux effets toxiques des **tanins condensés**. De manière surprenante, les espèces végétales communément consommées par les ruminants possèdent des concentrations significatives de tanins condensés. Chez les ovins, une alimentation contenant des doses élevées de tanins condensés provoque une réduction de la prise d'aliments à 6 jours et, au-delà, à des lésions sévères de l'intestin qui conduisent à la formation d'ulcères.



# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

42

### Rôles des tanins :

- En raison de leur complexation avec les protéines salivaires, les tanins condensés sont responsables de l'astringence caractéristique des fruits avant maturité (raisin, pêche, pomme, poire, etc...) et de certaines boissons (vin, cidre, thé, etc...) et de l'amertume du chocolat.



# LES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES

## COMPOSÉS PHÉNOLIQUES COMPLEXES

43

### Rôles des tanins :

- En raison de leur complexation avec les protéines salivaires, les tanins condensés sont responsables de l'astringence caractéristique des fruits avant maturité (raisin, pêche, pomme, poire, etc...) et de certaines boissons (vin, cidre, thé, etc...) et de l'amertume du chocolat.