

II- Les Métabolites Secondaires:

Historiquement, les composés produits par les plantes ont été séparés en métabolites primaires et secondaires. Par définition, les métabolites primaires sont des molécules présentes dans toutes les cellules végétales et nécessaires à la vie de la plante. Les sucres simples, les acides aminés, les protéines et les acides nucléiques sont des exemples de métabolites primaires. D'autre part, les métabolites secondaires ont une répartition limitée, dans la plante elle même comme parmi les différentes espèces de végétaux. (Bouharmont, 2007).

Ils ont d'abord été considérés comme des produits de rebut, mais on sait maintenant que les métabolites secondaires sont importants pour la survie et la propagation des plantes qui les produisent. Beaucoup fonctionnent comme signaux chimiques permettant à la plante de répondre aux contraintes de l'environnement. D'autres interviennent pour défendre leur producteur contre les herbivores, les pathogènes (organisme responsable de maladies) ou les compétiteurs. Certains assurent une protection contre les radiations solaires et d'autres encore facilitent la dispersion du pollen et des graines. (Bouharmont 2007).

Comme on l'a signalé, les métabolites secondaires ne sont pas également répartis au sein de la plante. Ils sont typiquement produits dans un organe, tissu ou type cellulaire spécifique à des stades particuliers du développement (par exemple durant le développement de la fleur, du fruit, de la graine ou de la plantule). Les métabolites secondaires sont produits à différents endroits de la cellule et emmagasinés surtout dans les vacuoles. Ils sont souvent synthétisés dans une partie de la plante et stockés dans une autre. En outre, leur concentration dans la plante varie souvent dans des grandes proportions au cours d'une période de 24 heures. Les trois classes principales de métabolites secondaires chez les plantes sont les alcaloïdes, les terpénoïdes et les substances phénoliques (les flavonoïdes). (Bouharmont 2007).

II-1- Les flavonoïdes:**II-1-1- Définition:**

Les flavonoïdes sont des composés phénoliques d'origine essentiellement végétale (Cermak et al , 1998). Généralement colorées très répandues chez les végétaux. (Guinard,2000). Ils sont le plus souvent sous forme d'hétérosides ou flavonoïdes responsables de la coloration des fleurs, des fruits et parfois des feuilles. (Bruneton, 1993).

Ils peuvent exister sous forme de génines libres (aglycones) ou de génines liées aux sucres (Hétérosides). (Bruneton, 1999)

II-1-2- Structure chimique:

Tous les flavonoïdes possèdent un noyau flavone en C₁₅. Cette structure renferme un (C₆ - C₃ - C₆) qui est formé de deux noyaux phényles A et B liés par un cycle pyrane ou pyrone C. (Wollgast, 2004).

Les flavonoïdes diffèrent les uns des autres par leur degré d'insaturation, leur mode d'hydroxylation ou d'oscydation du cycle C ainsi que par les substitutions du noyau B. (figure12) (Middleton, 2000).

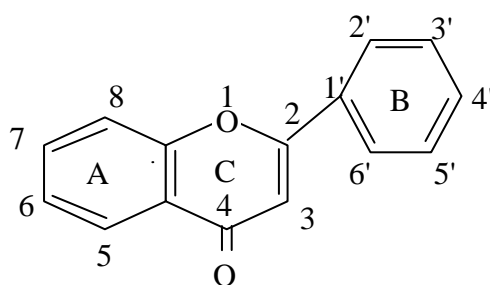


Figure (12): Squelette de base des flavonoïdes (Alais et al, 2003)

II-1-3- Les principes types des flavonoïdes:

II-1-3-1- Les flavones et flavonols:

Ces composés se caractérisent par la présence d'une double liaison C₂-C₃. Les flavonols possèdent en plus un groupement hydroxyle en C₃ (Formica et Regelson, 1995). Les flavonoïdes représentatifs de cette classe sont l'Apigénine et la quercétine (Cawon, 1999).

II-1-3-2- Les Flavanones et flavanonols:

Contrairement aux flavones, la double liaison C₂-C₃ est absente dans les composés. (Lee et al, 1994).

Les flavanonols (ou dihydroflavonols) diffèrent des flavanones par l'existence de deux groupements hydroxyles en C₃ et C₃' (Pierpoint, 1986).

II-1-3-3- Chalcones et aurones :

Les aurones sont caractérisés par la présence de deux atomes de carbone dans l'hétérocycle. Les chalcones présentent un chaînon tricarboné α,β insaturé à la place de l'hétérocycle (Markham, 1982).

II-1-3-4- Isoflavonoïdes:

Dérivent aussi des flavanones, mais outre une oscydation centrale, il y a transposition du cycle latéral du C-2 au C-4 de l'hétérocycle (Heller et al, 1998).

II-1-3-5- Biflavonoïdes:

Ils résultent de la condensation de deux flavonoïdes par des liaisons de type carbone – carbone ou de type éther. Les deux unités constitutives de cette classe peuvent être de même type ou de type différent (biflavone, Biflavanone). (Markham, 1982).

II-1-3-6- Les Anthocyanidines:

Les anthocyanidines possèdent un hétérocycle de type benzopyronxinium à oxygène tétravalent. (Jorgensen, 1998).

II-1-3-7- Les flavonoïdes sulfatés:

Ils sont caractérisés par la présence d'un ou de plusieurs résidus sulfatés. Ces résidus sont liés aux groupements hydroscyles du phénol ou du sucre. (Varin et al, 1987).

II-1-3-8- Les Hétérosides flavonoïdiques:

Ces flavonoïdes existent sous forme de glycosides dont la partie osidique peut être mono, di ou trisaccharidique. Ils sont divisés en flavonoïdes O- glycosides et flavonoïdes C - glycosides.

Les flavonoïdes O – glycosides sont des composés dans lesquels un ou plusieurs hydroscyles sont liés à un ou plusieurs sucres, par une liaison hémiacétale acide labile. Cette liaison est établie, le plus souvent, avec l'hydroscyle du C₇ des flavones (cas de la diosmine) et du C₃ des flavonols (cas de la rutine) (Markham, 1982). Le sucre constituant la partie glycosylée est habituellement un glucose, un galactose ou un rhamnose.

Les flavonoïdes C- glycosides sont des composés dans lesquels la liaison s'établit entre le C₁ du sucre et le C₆ ou le C₈ de la génine (Hahlbrock, 1981).

II-1-4- Localisation des flavonoïdes dans les plantes:

Les flavonoïdes sont surtout abondants chez les plantes supérieures particulièrement dans certaines familles: Polygonacées, Rustacées et légumineuses. Les formes hétérosides des flavonoïdes sont hydrosolubles s'accumulent dans les vacuoles (Bruneton, 1993). Ils sont largement distribués dans les feuilles, les graines, l'écorce et les fleurs des plantes, abondants dans les légumes présents dans les aliments de nature végétale (légumes, céréales, légumineuses, fruits etc) et boissons (vin cidre, bière, thé, cacao ...etc). Cette présence est grande partie influencée par des facteurs génétiques et des conditions environnementales.

D'autres facteurs tels que la germination, le degré de maturité, la variété, le traitement et le stockage ont également une influence sur la teneur des composés phénoliques des plantes (Mohammadi, 2006). Ils se localisent dans tous les organes aériens avec une teneur maximale dans les feuilles et les boutons floraux (Finar, 1975).

II-1-5- Biosynthèse des flavonoïdes:

Les flavonoïdes sont synthétisés dans les plantes au niveau des chloroplastes, ces métabolites secondaires dérivent de la phénylalanine et du malonyl - coenzyme (noyan A) (Paris et Hurabielle, 1981). Leur synthèse se fait à partir d'un précurseur commun, la 4, 2', 4', 6' – tétrahydrochalcone. Cette chalcone métabolisée sous l'action d'enzyme, la chalcone isomérase, en naringénine sur cette dernière agit le flavone synthase pour donner: Opigénine ou le dihydroflavonol. Le dihydroflavonol en présence de la flavonol synthase, se métabolise en Kaempférol ou en leucoanthocyanidol.

Ce dernier semble le précurseur des flavan-3,4-ols et anthocyanidols, ce dernier sous l'action de la 3 – O – glycosyltransférase, se transforme en anthocyanoside (figure13).

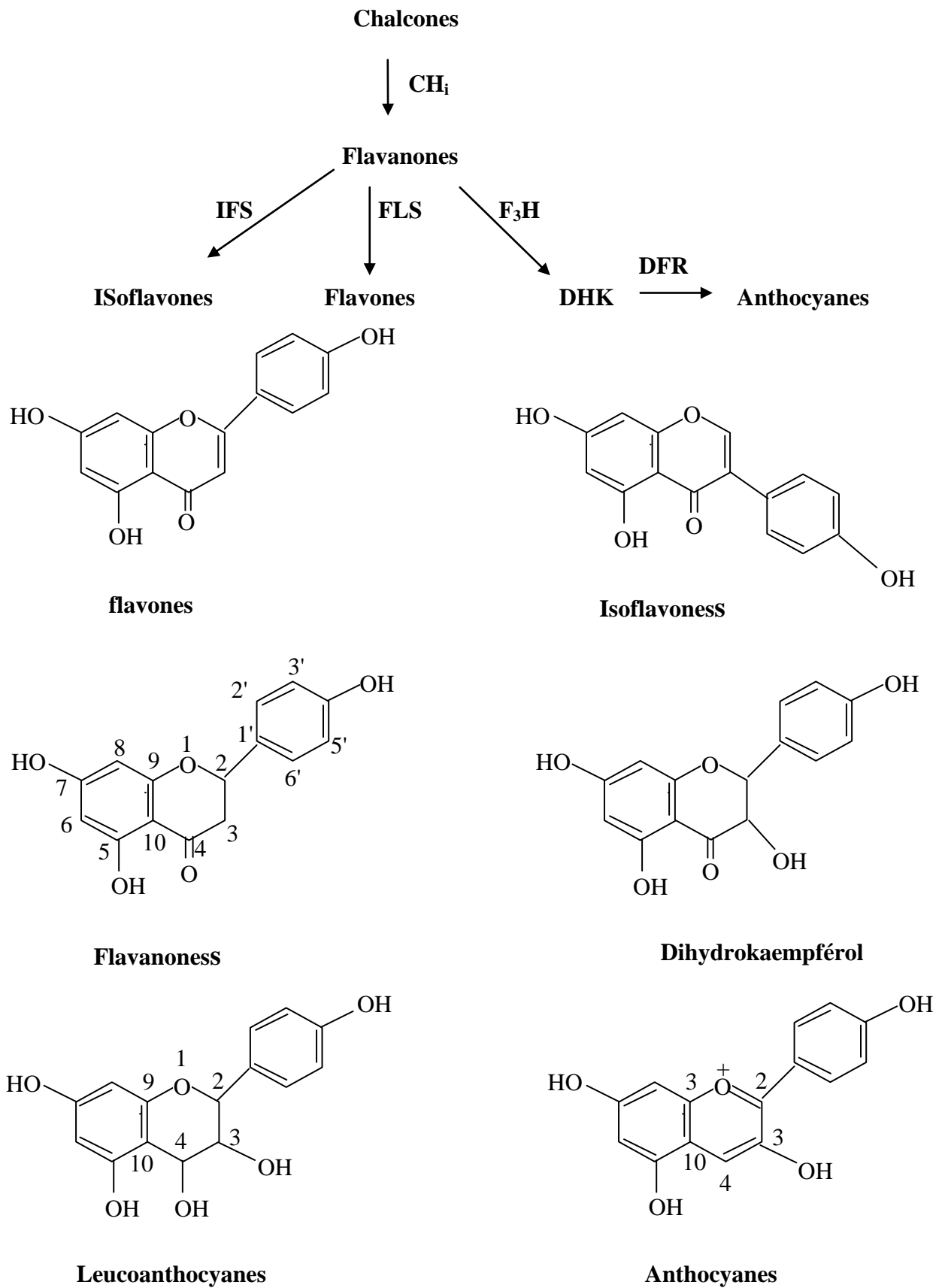


Figure (13): voies de synthèse et noyaux des principales familles de flavonoïdes (Heller et al, 1998).

Le schéma suivant illustre la biosynthèse des flavonoïdes selon Schwarz (1958), Formica et Regelson (1995), Rice- Evans et al (1996), et Rhodes (1998)(figure14).

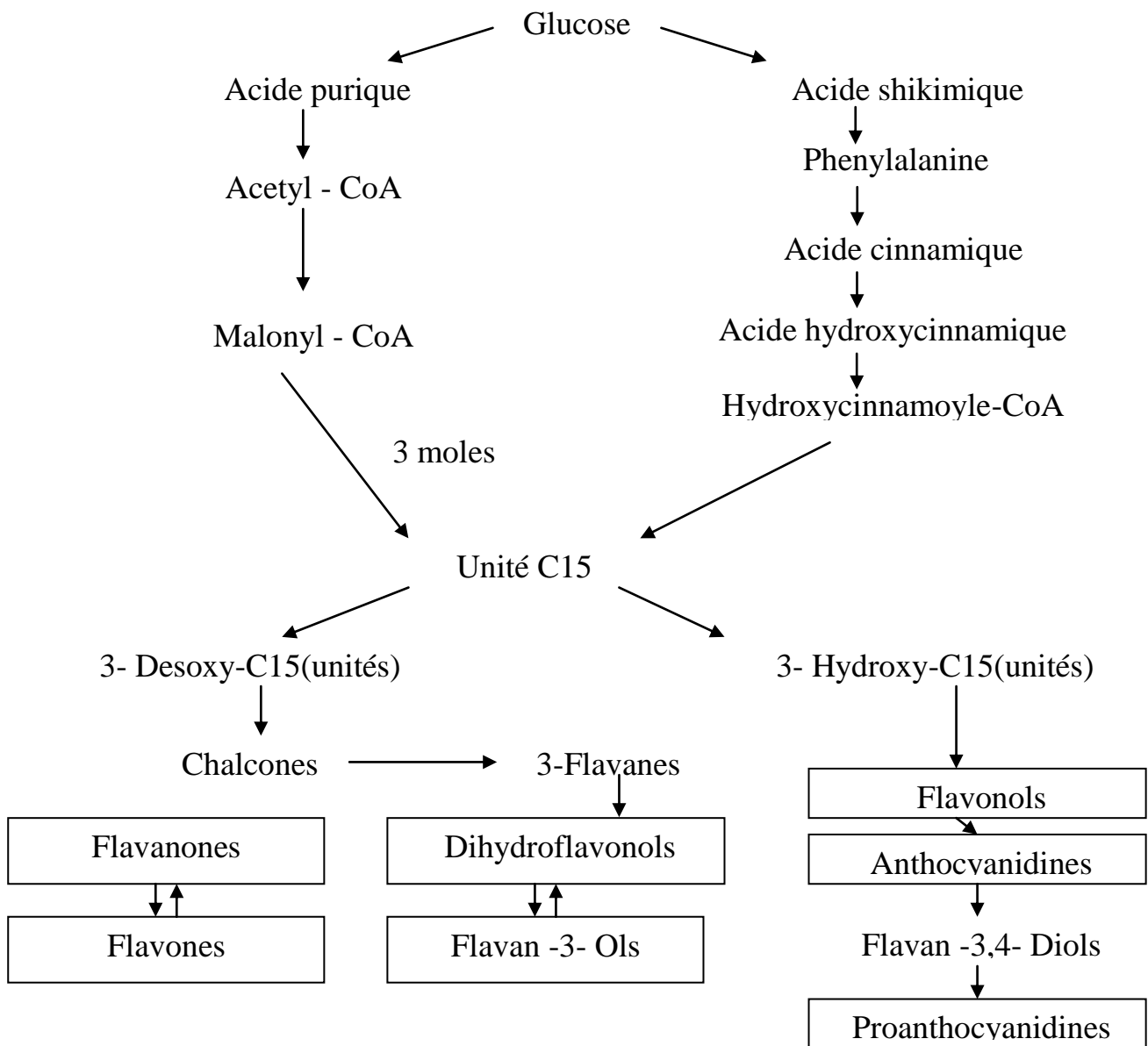
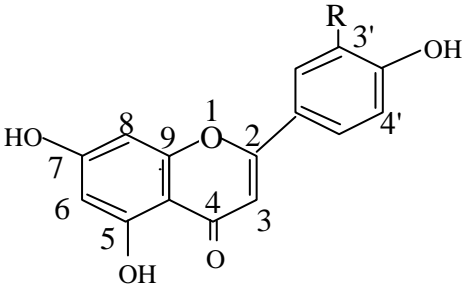
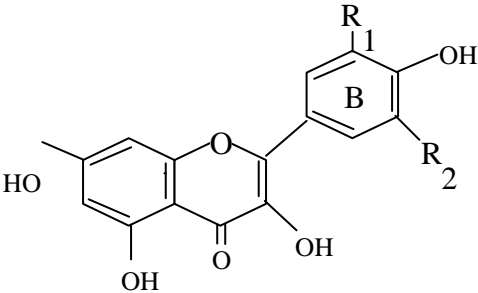
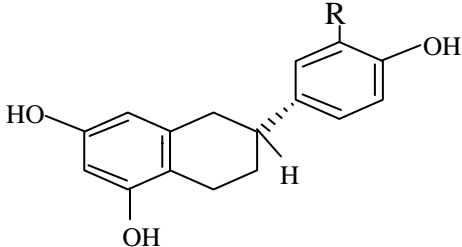
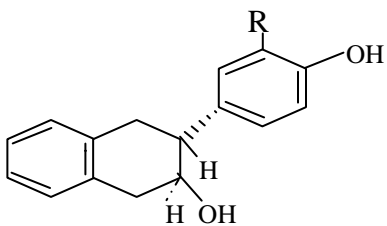
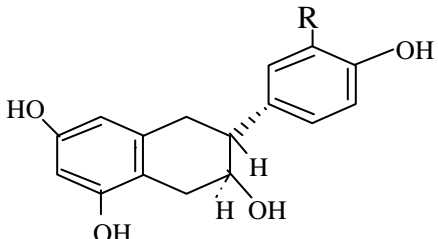


Figure (13): Schéma représentatif de la biosynthèse des flavonoïdes(selon Schwarz 1958; Formica et Regelson 1995; Rice- Evans et al, 1996 et Rhodes,1998) (Wollgast,2004).

II-1-6- Classification des flavonoïdes:

Le tableau suivant donne les classes des flavonoïdes en regroupant les différentes classifications depuis celle établie par Ribereau – Gaycon (1968) jusqu'à celle de Bruneton (1999) qu'est considérée comme étant la plus récente. Les classes sont présentées dans le tableau III.

classe	Exemple de Famille	Structure	Principaux composés
2- Phényl – Chromane	Flavone		R =OH, Apigénol R=OH, Lutéolol
	Flavonol		R ₁ = H, R ₂ = H Kaempférol R ₁ =OH, R ₂ =H Quercétine R ₁ =OH, R ₂ =H Myricétine R ₁ =OCH ₃ , R ₂ =H Isorhamnétine
	Flavone		R=H, Naringérol R=OH, Eriodictyol
	Dihydroflavonol		R=H, Dihydrokaempférol R=OH, Dihydroquercétine
2- Phénylchromone	Flavan-3-ol		R = H, Alzelechol R=OH, Catéchol

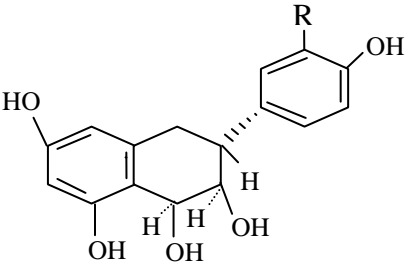
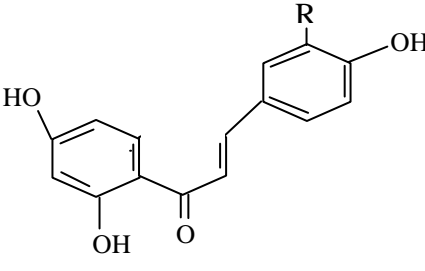
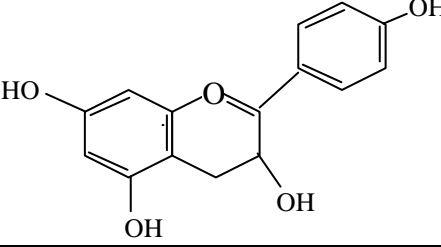
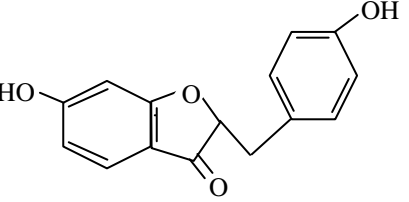
			R=H, Leucopelquirgol R=OH, Leucocyquidol
Chalcone et dihydrochalcone	Chalcone		R=H, Isoliquinitigénine R=OH, Butéine
2-Phényl benzopyrylium	Aurone		R=H, Pelargonidol R=OH, Cyanidol
2-Benzilidene-coumaran	Anthocyanidol		Hispidol

Tableau (III) : Les Classes des flavonoïdes

Les composés de chaque sous classe se distinguent par le nombre, la position et la nature des substituants (groupements hydroxyles et autres) sur les deux cycles aromatiques A et B et la chaîne en C₃ intermédiaire (Bankovski, 1997).

II-1-7- L'importance des flavonoïdes dans la coloration des plantes:

La couleur est un des caractères les plus apparents des fleurs d'angiospermes. Elle permet d'identifier aisément les représentants de cet embranchement. Les couleurs variées des différents types de fleurs ont évolué en fonction de leurs systèmes de pollinisation et ce sont généralement comme nous venons de le voir des signaux des tissus à des animaux particuliers.

Les pigments responsables de la couleur des fleurs d'angiospermes sont généralement communes à toutes les plantes vasculaires. C'est leur concentration dans les fleurs et particulièrement dans leur corolle, qui est caractéristique des angiospermes. Il est étonnant que toutes les couleurs des fleurs proviennent d'un nombre limité de pigment. Beaucoup de fleurs rouges, oranges, jaunes doivent leur coloration à la présence de caroténoïdes semblables à ceux qui

se trouvent dans les feuilles (ainsi que chez toutes les plantes, chez les algues vertes et chez certains autres organismes). Les pigments les plus importants pour la coloration des fleurs sont cependant les flavonoïdes. Il existe probablement des flavonoïdes chez toutes les angiospermes et leur présence est sporadique dans d'autres groupes de plantes (Rambour, 2003).

Les pigments appartenants à des principales classes de flavonoïdes, les anthocyanes, occupent la première place parmi les responsables de la couleur des fleurs.

La plupart des pigments végétaux rouges et bleus sont des anthocyanes. Dans certaines fleurs, la couleur des fleurs change après la pollinisation en général à cause de la production de grandes quantités d'anthocyanes et elles deviennent ainsi moins visibles pour les insectes (Rambour, 2003)

II-1-8- Les propriétés:

II-1-8-1- Les 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).

Ils possèdent un spectre d'absorption dans l'UV avec deux maximums caractéristiques variant avec chaque type flavonique (Bruneton, 1993).

II-1-8-2- Les propriétés pharmacologiques:

- La consommation des aliments riches en flavonoïdes protège de la mort par maladies coronariennes chez les hommes âgés (Croft, 1998).
- 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 antimorales et chimiopréventives.
- Certains flavonoïdes possèdent des activités diurétiques (fleurs de genêt), antiazioténique, antispasmodique et antiulcéreuse.
- Les flavonoïdes ont d'autres propriétés : antiallergiques, anti-inflammatoires, antiviraux, une activité anti carcinogénique, antibactérienne, antithrombotique et vasodilatatrice (Afnor, 2000).