

ADS DE CHIMIE

THÈME : POLYPHÉNOLS

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Les (poly)phénols : de la vigne au vin », p 18 à 25, l'Actualité Chimique n°479, septembre 2022.

Article n°2 : « Réactivité de Polyphénols du Vin sous Conditions Oxydantes – Hémisynthèse des Mongolicaïnes, et d'Adduits entre Polyphénols et Thiols Odorants », p 31 à 40, extrait de thèse, novembre 2013.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les polyphénols dans le vin » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

de la vigne aux vins

Les (poly)phénols : de la vigne au vin

Résumé Cet article est un voyage au cœur de l'univers très coloré des (poly)phénols, les molécules les plus intéressantes du vin, avec comme guide les voies métaboliques sophistiquées empruntées par la vigne pour les créer (biogenèse) dans les conditions « normales » (saines) ou « dégradées » (moisissures...). Le voyage se poursuit par l'analyse et quelques interprétations de leur impact sur la qualité des vendanges (du raisin aux moûts) et s'achève avec celui sur le contenu des vins.

Mots-clés Aromagenèse, (poly)phénols, flavonoïdes, stilbénoides, tanins, vigne, raisin, cep, vin rouge, vin blanc.

Abstract Polyphenols: from vine to wine

This article is a journey to the heart of this very colorful universe of (poly)phenols, with as a guide the sophisticated metabolic pathways taken by the vine to create them (biogenesis), under "normal" (healthy) or "degraded" (mold, etc.) conditions. The journey continues with the analysis and some interpretations of their impact on the quality of the harvest (from grapes to must) and finally on the content of wines in (poly)phenols.

Keywords Aromagenesis, (poly)phenols, flavonoids, stilbenoids, tannins, vine, grape, stock, red wine, white wine.

Spécifiques du monde végétal, les (poly)phénols occupent une place importante dans la « chimie du vin », et bien que présents en quantité limitée (3 à 4,7 g/L dans les vins rouges, ~ dix fois moins dans les blancs), ces molécules complexes assurent la plupart des propriétés majeures, physico-chimiques (couleur, astringence...) et nutritionnelles (propriétés « santé ») du vin. Elles découlent de leurs structures phénoliques, c'est-à-dire aromatiques. La biogenèse sera utile pour une approche des structures des trois familles de (poly)phénols présents dans la vigne (bois et raisin), et donc dans le vin.

Les (poly)phénols : origine biogénétique, familles et structures

Le terme (poly)phénols désigne les « polyphénols vrais », qui doivent renfermer « plusieurs » (poly) noyaux aromatiques hydroxylés (« phénols ») [1], majoritaires dans le vin, aussi bien que les « phénols » (acides hydroxy-benzoïques ou -cinnamiques...) qui ne méritent pas ce titre puisqu'ils ne possèdent qu'un seul noyau phénolique et sont donc des phénols (figure 1).

Biogenèse des (poly)phénols végétaux

Les (poly)phénols sont ubiquitaires dans le monde végétal et les milliers de structures possibles, complexes, peuvent être regroupées en « familles » sur la base d'analogies structurales imposées par leur biogenèse, ce qui facilite grandement leur reconnaissance. On distingue en effet les polyacétates

des shikimates, et les flavonoïdes des stilbénoides (pour des métabolites ayant une origine mixte « polyacétates-shikimates »), en fonction du ou des précurseur(s) biogénétique(s) utilisé(s) par les plantes pour la biosynthèse *de novo* de leur noyau aromatique (aromagenèse). Les caractéristiques structurales de chacune sont des critères fiables pour leur classement.

Aromagenèse par la voie de l'acétate

Les six carbones du noyau phénolique de cette voie proviennent de trois molécules d'acide acétique. Le triacétyle **1** est cyclisé en une tricétone **2**, qui s'énolise spontanément en 1,3,5-tri-OH-benzène (AROM₁) ou phloroglucinol **3** (figure 2). Les métabolites issus de cette voie sont des polyacétates.

Très fréquents chez les plantes, les noyaux aromatiques portent tous la signature caractéristique de leur précurseur biogénétique, le tri-acétyle (3 x 2C) : leurs hydroxyles sont en position *méta*. Le phloroglucinol se retrouve tel quel, par exemple dans le cycle A de la plupart des flavonoïdes de la vigne.

Aromagenèse par la voie du shikimate

C'est la voie de biosynthèse de nombreux métabolites aromatiques primaires majeurs (aminoacides...), mais aussi de métabolites spécifiques comme les (poly)phénols. L'érythro-sephosphate **4** et le phosphoénolpyruvate **5** (PEP) sont les précurseurs de l'acide shikimique (shikimates) **6** (noyau à 6C, futur noyau aromatique), qui peut s'aromatiser directement (AROM₂₋₁) en acides hydroxybenzoïques **7** (C6 + C1), ou en

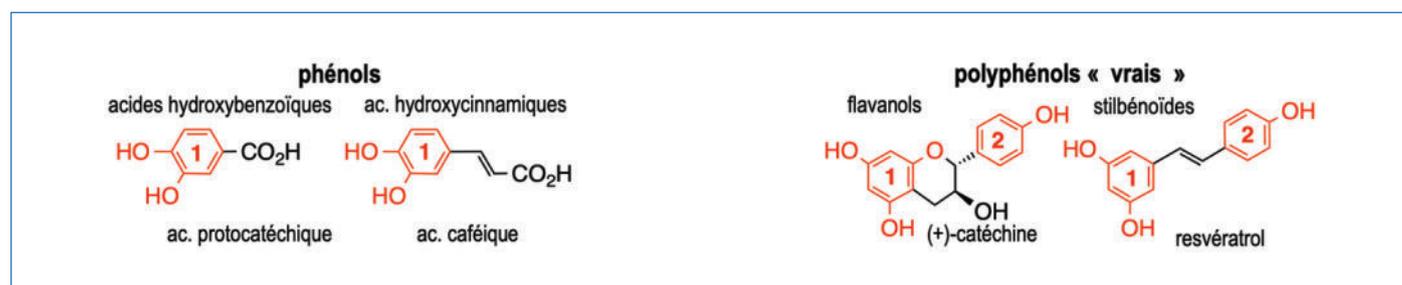


Figure 1 - Phénols à un seul noyau phénolique **1** (à 1, 2 ou plus OH), et « vrais » polyphénols, à deux noyaux **1** et **2**, au moins.

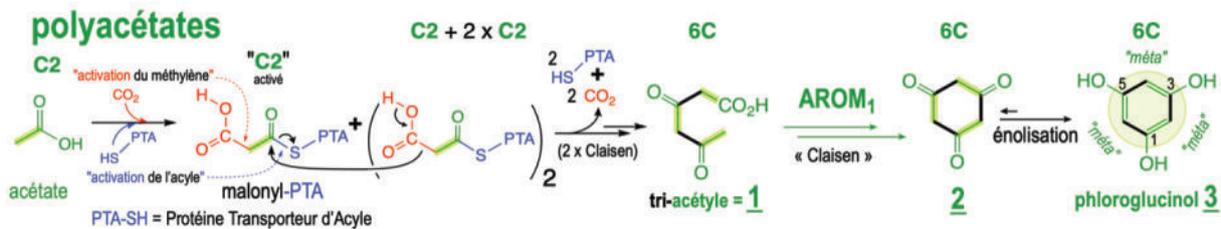


Figure 2 - Voie des acétates : les six carbones du noyau aromatique de cette voie proviennent de trois acides acétiques.

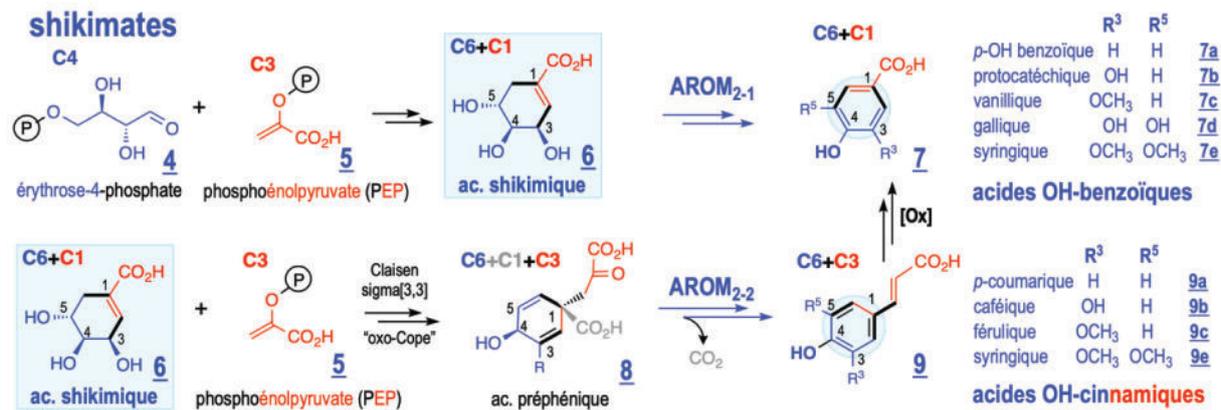


Figure 3 - Voie des shikimates.

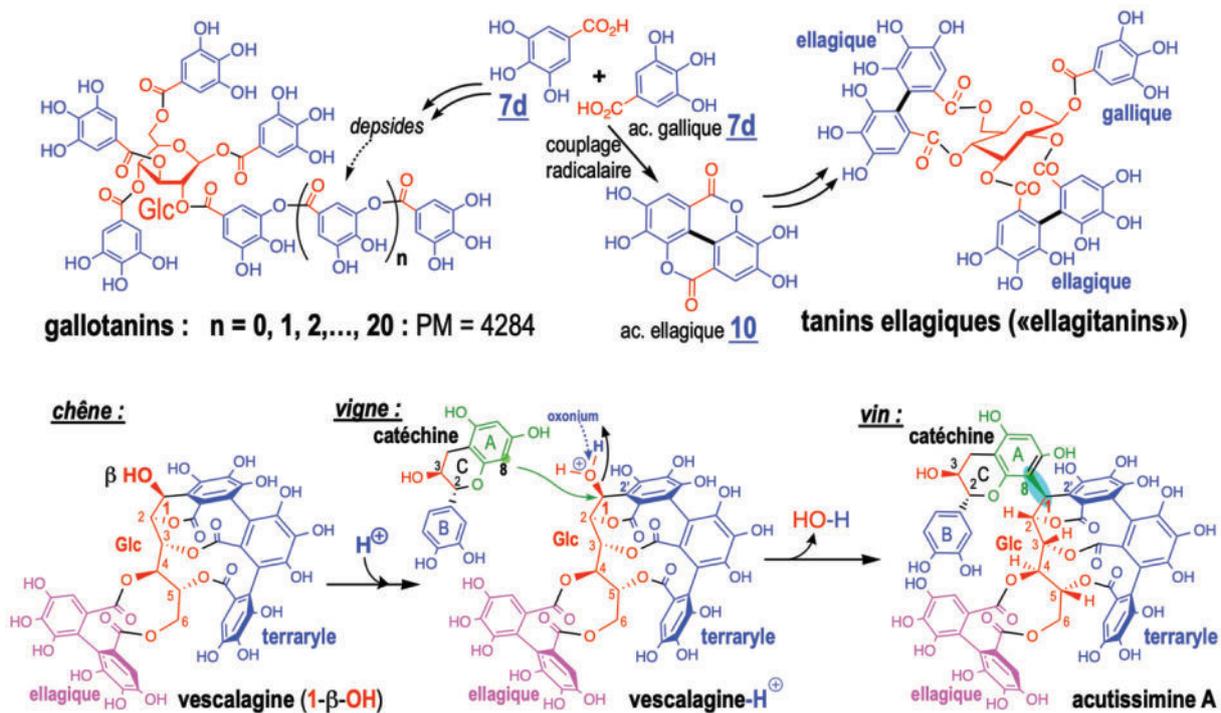


Figure 4 - Tanins gallique et ellagique : glucosylesters des acides gallique et ellagique et acutissimine A (du vin).

acides hydroxycinnamiques (AROM_{2,2}) **9** (C6 + C3), après addition d'un second PEP, et formation d'acide préphénique **8** (figure 3).

La caractéristique de cette voie est due là aussi aux précurseurs et, notamment, l'érythrose **4** : ses hydroxyles, « vicinaux » (sucre oblige), seront adjacents dans les shikimates, et donc en positions *ortho* (3,4,5-) dans les acides OH-benzoïques

ou -cinnamiques correspondants, et, par exemple, le cycle B des flavonoïdes de la vigne.

• Les tanins « galliques » et « ellagiques », des tanins œnologiques L'acide gallique **7d** et son dimère, l'acide ellagique **10**, sont caractéristiques des tanins du chêne (figure 4) : un sucre central (glucose) est estérifié par des acides galliques (gallotanins)

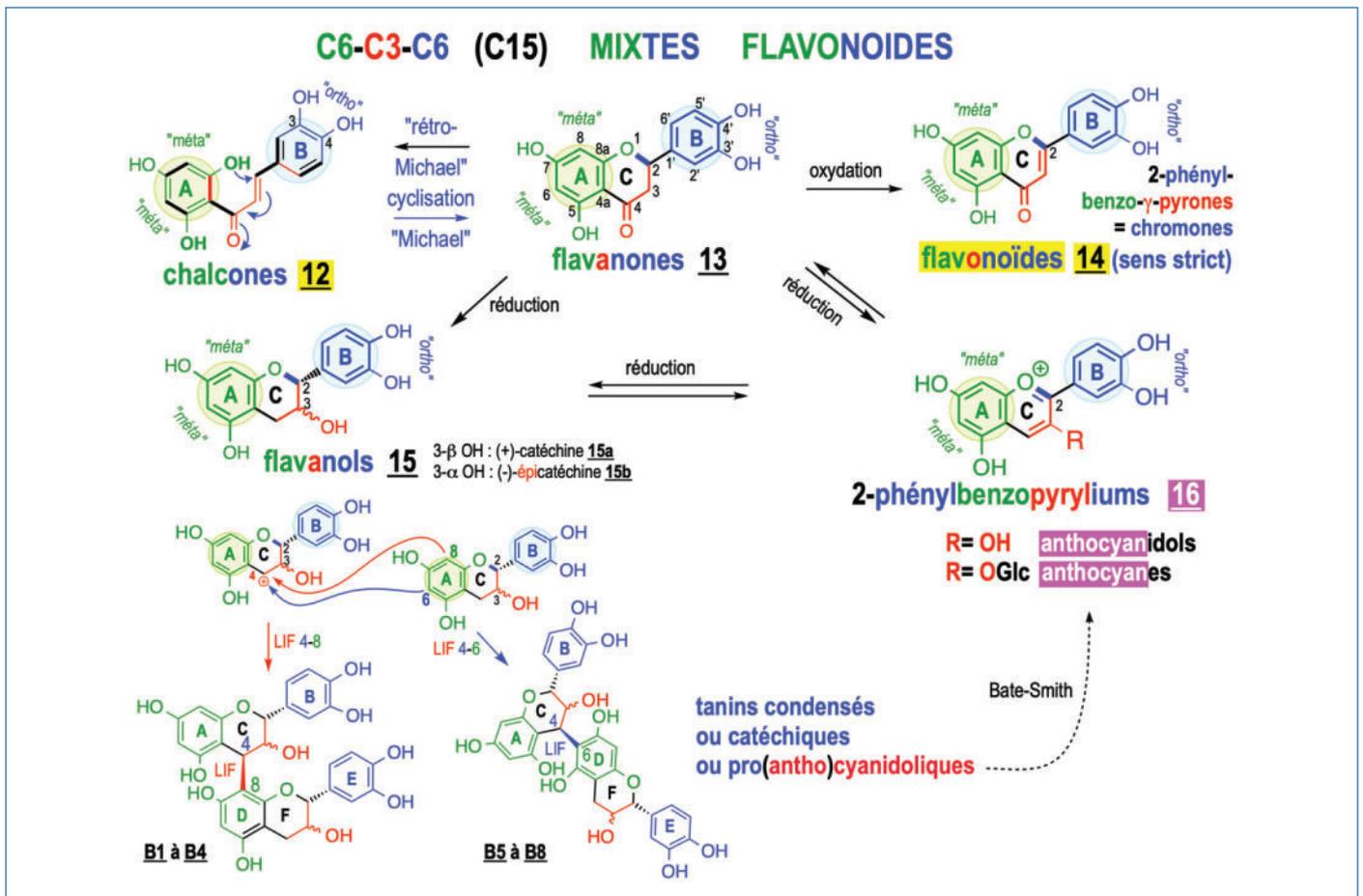


Figure 7 - Origine biogénétique des (poly)phénols de type flavonoïde (au sens large), en C6-C3-C6.

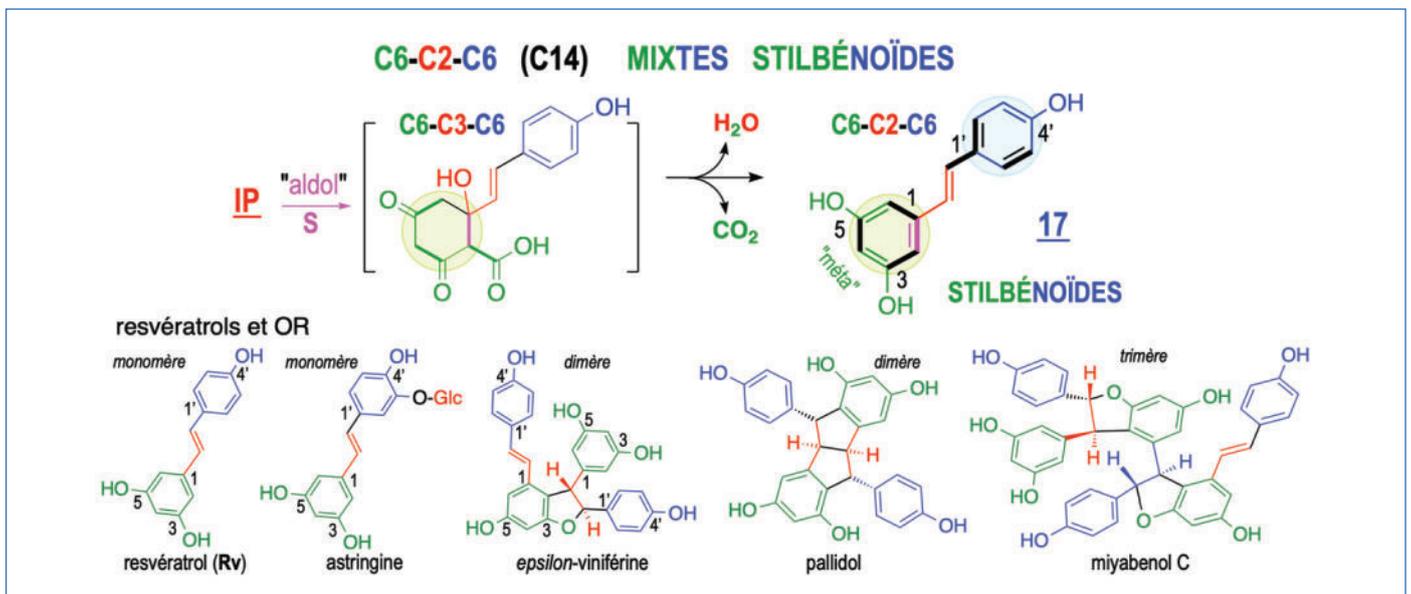


Figure 8 - Biogenèse des (poly)phénols de type « stilbène » en C6-C2-C6.

sont aussi les colorants des vins (figure 7). Situés essentiellement dans la pellicule des raisins noirs, tout l'art du maître de chai consistera à favoriser leur extraction par une macération prolongée du jus de raisin en fermentation avec les marcs pour les vins rouges, de la maîtriser à la minute près parfois pour les rosés, et d'éviter à tout prix ce contact pour les blancs (même à partir de Pinot noir, pour du Champagne blanc 1^{ère} cuvée, par exemple). Il y en a aussi dans les feuilles mais ils sont masqués par les chlorophylles (jusqu'à l'automne).

- Les stilbénoides : les stilbénoides **17** constituent, à côté des flavonoides, la deuxième grande famille de (poly)phénols issus de l'IP (voie mixte) par une réaction d'aldolisation (figure 8). Cette étape, réalisée par la stilbène-synthase, s'accompagne d'une décarboxylation et donne donc des (poly)phénols à 14 carbones, en C6-C2-C6. Ces (poly)phénols sont beaucoup moins abondants que les flavanols dans le vin, mais c'est la famille légendaire des resvératrols (*trans*-resvératrol) et des oligomères de Rv (l'OR de la vigne !).

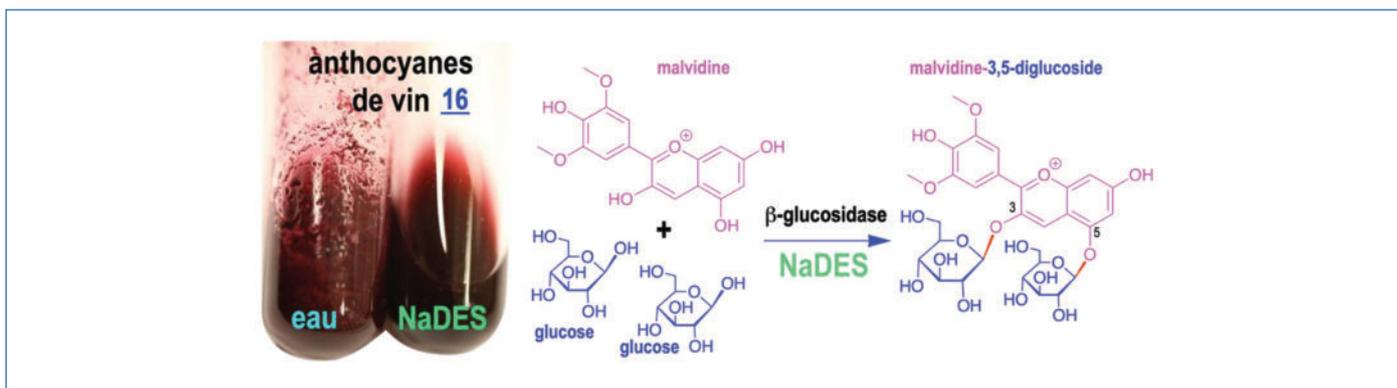


Figure 9 - Les anthocyanes du vin et l'enzyme du couplage ne sont solubles que dans des NaDES.

En résumé, nous venons de balayer les principales familles de (poly)phénols, en essayant de donner quelques-unes des clés efficaces de leur reconnaissance... Pour aller plus loin dans ce domaine très vaste, on peut partir d'une mise à jour récente [5] et consulter les articles cités.

La vigne et les (poly)phénols

La vigne est sans équivalent pour fabriquer les centaines (peut-être les milliers !) de molécules (poly)phénoliques dont elle a besoin pour assurer son métabolisme « de base ».

Comment la vigne fabrique-t-elle les trois principales familles de polyphénols ?

La vigne est une des rares plantes capables de produire une grande diversité, et en quantité aussi importante, de chacune des trois principales familles de (poly)phénols : les acides HO-cinnamiques, les flavonoïdes et les stilbénoides. Pour les deux premières, la question ne se pose pas, sauf peut-être à éclaircir celle de l'insolubilité des anthocyanes dans l'eau, mais l'idée selon laquelle les stilbénoides seraient des phytoalexines mérite d'être précisée.

Comment la vigne peut-elle synthétiser des flavonoïdes insolubles dans l'eau ?

Cette question est omniprésente en biologie, pour toutes les catégories de métabolites, car sans solubilité, pas de réaction chimique ! Verpoorte a apporté une réponse, éclatante de génie, à cette question, quand il a découvert les NaDES (« natural deep eutectic solvents ») en 2011 [6]. Non seulement des composés naturels, abondants, non toxiques (les sucres, les acides-alcools ou -aminés...), forment des eutectiques profonds quand ils sont en mélanges stœchiométriques idoines et restent donc liquides à des températures extrêmes (-80 °C, soit plus de 280 °C de diminution du point de fusion du saccharose s'il est en présence de fructose et de glucose équimolaires), mais encore, ces eutectiques ont des propriétés solvantes exceptionnelles qui ont permis à l'équipe de Leyden de les proposer comme le « lien manquant entre l'eau et les membranes pour expliquer le métabolisme et la physiologie cellulaire ». La vigne profite, à plusieurs niveaux, de l'intérêt de cette découverte. Elle doit, par exemple, son « débouillage », chaque printemps, à la formation de NaDES, et réalise ce tour de force de boucher (chaque hiver, pour se protéger du gel, en excluant l'eau, mélange solide) et redéboucher ses vaisseaux, pour les réutiliser chaque année (mélange liquide) ! Ce sont aussi les NaDES qui permettent de comprendre aussi comment la vigne peut réaliser la synthèse des anthocyanes **16** (glucosylation

des anthocyanidols), notamment, alors qu'ils ne sont pas « très » solubles dans l'eau (figure 9), ni même d'ailleurs la bêta-glucosidase qui doit réaliser le couplage. C'est quand même plus facile de « glucosyler » les OH de la malvidine quand le solvant comporte un tiers de glucose ! Enfin, nous avons de sérieuses raisons de penser que l'existence de NaDES, ayant comme composants des acides alcools (acides tartrique, malique, lactique...) et des minéraux (le vin peut renfermer jusqu'à 1g/L de K⁺ !), fasse toute la différence entre les variétés teinturières (au jus d'emblée coloré = anthocyanes solubles), et toutes les autres, au jus incolore !

Les stilbénoides de la vigne : des phytoalexines ?

L'idée très répandue selon laquelle les stilbénoides seraient des « phytoalexines » (produits synthétisés par la plante en réponse à une agression) mérite d'être précisée. Comme les cinnamates et les flavonoïdes, les resvératrols et leurs oligomères OR sont d'abord des constituants normaux (physiologiques), mais du bois de la vigne, et ne sont des « phytoalexines » que dans les feuilles et les fruits. Dans nos mains, l'extraction des OR de sarments de vigne, choisis les plus sains possible (donc, il ne peut s'agir de phytoalexines !) se fait avec des rendements de 1,5 % environ, soit 15 g/kg de matière sèche [7]. Le procédé a été industrialisé depuis et les rendements sur plusieurs milliers de tonnes ne laissent aucun doute : les OR, incluant ~20 % de Rv lui-même, sont bien présents en quantité dans les sarments. D'autres équipes ont montré clairement que ce sont des métabolites constitutifs du bois de la vigne (cep, sarments et rafles) [8-9], et à des teneurs au-delà du symbolique (700 µg/g de bois frais).

Un même « précurseur » IP, pour couvrir des besoins spécifiques aux tissus

Dans quel but la vigne fabrique-t-elle les trois catégories de (poly)phénols (acides HO-cinnamiques, flavonoïdes et stilbénoides) ? Une évidence pour les acides HO-cinnamiques ou -benzoïques : aucune plante ne saurait exister sur Terre si elle ne fabriquait ces métabolites ; ils sont vitaux ! Les flavonoïdes et les stilbénoides sont en fait au moins aussi essentiels que les métabolites primaires. La vigne consacre une part importante de son métabolisme à accumuler dans son bois (rafles, sarments) 1,5 % (du poids sec) de dérivés stilbéniques. C'est donc dans ce bois, qui reste vivant jusqu'au cœur (ici, pas de bois mort ni d'aubier) et pendant des décennies (plus d'un siècle, facilement), que la vigne accumule ses stilbènes, afin d'assurer la longévité de son cep ! N'oublions pas que le resvératrol a été décrit comme la petite molécule la plus puissante (parmi 17 000 testées !) à activer les sirtuines [10], les fameuses

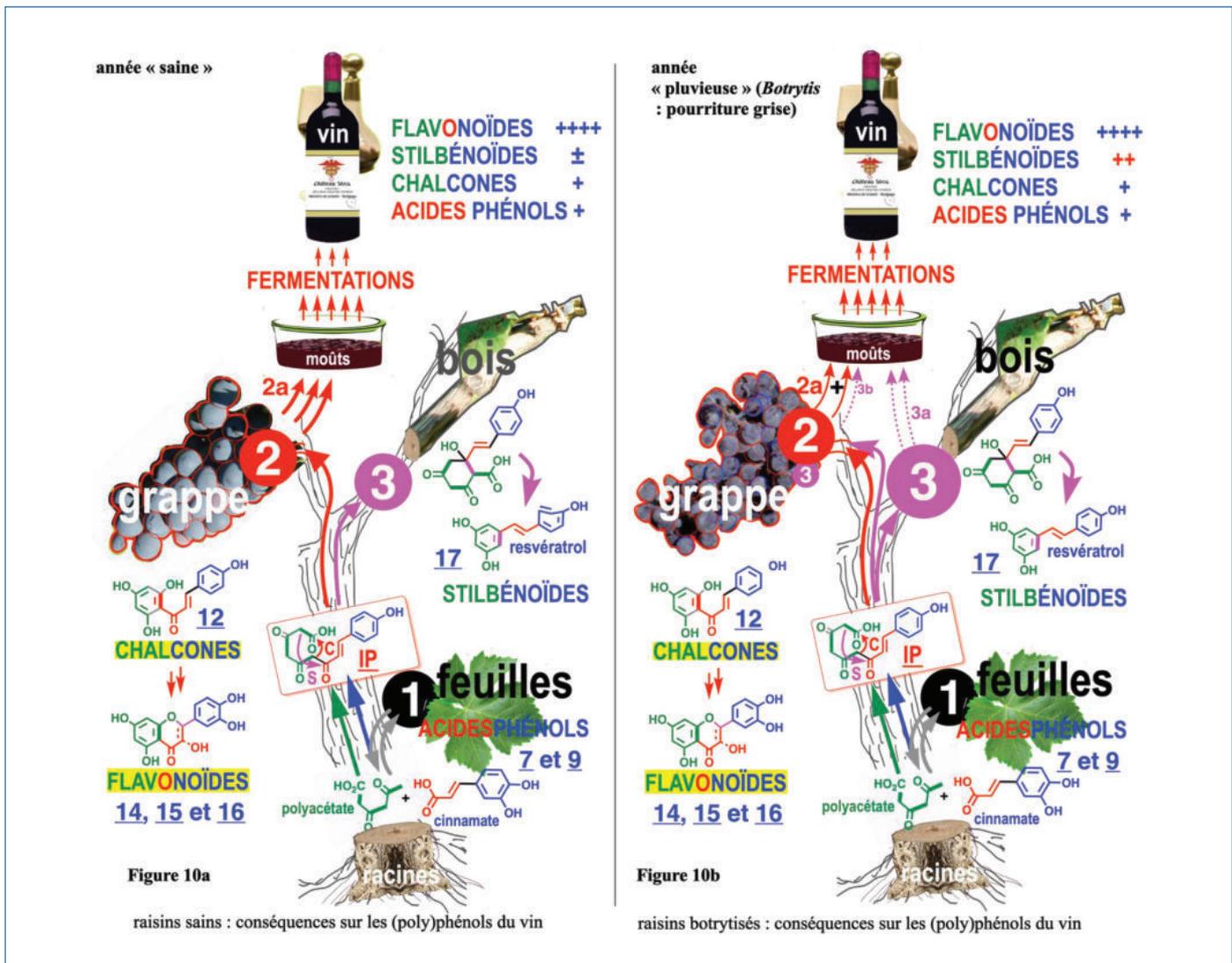


Figure 10 - Biogenèse des trois familles de polyphénols de la vigne à partir d'un précurseur unique (IP), via l'une des « voies » (1 à 3), selon l'organe et les conditions climatiques.

protéines de longévité découvertes en 2003 par Sinclair pour prolonger l'espérance de vie des levures. Il s'avère qu'elles sont universellement présentes, dans tous les êtres vivants, y compris bien sûr chez les plantes. Donc, comment le « bois de la vigne » (cep-sarments-rafles) ne serait-il pas le mieux protégé sur le long terme, quand il renferme jusqu'à 15 g de stilbénoides OR/kg de sarments ?

Pourquoi la vigne stockerait-elle, mais dans ses fruits cette fois (les grains de raisin : pellicule, pulpe et pépins), et en quantité comparable (15 g/kg), des flavonoïdes (au sens large), la catégorie de (poly)phénols la plus « antioxydante » qui soit, sinon pour les protéger intensément, mais sur une courte période (une année au maximum), puisque la semence (les pépins), promesse de pérennité de la vigne, est renouvelée chaque année ?

Les feuilles, enfin, partie de la vigne la plus exposée au soleil, sont aussi les plus riches en acides OH-phénols et leurs esters. Des (poly)phénols justement très efficaces pour assurer la protection des feuilles contre les rayons UV, qui sont abondamment utilisés comme conservateurs et filtres solaires (dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique, par exemple).

De manière étonnante, la vigne est donc une plante la mieux protégée par la catégorie de (poly)phénols la plus performante à assurer la meilleure protection dans chacune de ses parties !

Comment la vigne s'y prend-elle pour fabriquer les bons (poly)phénols pour chaque tissu ?

Comment la vigne peut-elle fabriquer sélectivement les trois catégories de (poly)phénols (acides HO-cinnamiques, flavonoïdes et stilbénoides) ? Elle utilise l'intermédiaire unique **IP** assez universel, mais la vigne se singularise par la versatilité du système exceptionnel mis en place dans les conditions optimales (vendange saine ou année pluvieuse (pourriture grise...), *figure 10*).

La vigne doit donc produire les stilbénoides dans son bois, et dans ses fruits (grains de raisin, qui vont donner le vin) les flavonoïdes. Tout se passe comme si elle disposait de deux « vannes 3-voies » en série, alimentées par une « ligne principale » (racines) riche en précurseur (sève élaborée), dont elle utiliserait la sortie idoine, selon l'organe. Comme symbolisé sur la *figure 10*, le fonctionnement se fait à « trois voies » : le plus probable étant que la sélectivité nécessaire est assurée par l'expression des enzymes : resvératrol-synthase **3** pour le bois et CHS **2** pour le fruit, en année saine (*figure 10a*). Dans les cas d'une attaque par des pathogènes (*Botrytis*, *Plasmodium*...) en année pluvieuse, une induction des phytoalexines renforcera l'expression de la resvératrol-synthase, et donc une production de stilbénoides accrue dans les sarments **3** et nouvelle **3** dans les fruits (*figure 10b*) : voilà comment le resvératrol devient une « phytoalexine » du raisin, qu'on retrouvera

dans le vin. Le fonctionnement unique de ces voies métaboliques d'aromagenèse chez la vigne aura un impact sur le contenu (poly)phénolique du raisin, et donc sur les propriétés physico-chimiques, physiologiques et biologiques du vin. Il apparaît ainsi clairement qu'un vin, élaboré à partir du jus des baies alimentées par la voie 2 (conditions sanitaires idéales, *figure 10a*), renfermera très majoritairement des flavonoïdes. Il sera donc difficile d'y trouver, naturellement, du resvératrol.

L'avantage que cette « régulation » très fine de production des (poly)phénols donne à la vigne est que, selon le besoin et en fonction des conditions climatiques (réchauffement, pluviosité...), elle peut dévier l'une de ces voies (induction enzymatique dépendante des tissus) au profit de l'autre, sans compromettre ses chances de survie. Quelle plante fabuleuse !

Les (poly)phénols : des moûts au vin

Impossible de parler des (poly)phénols du vin sans parler d'abord des deux substances majoritaires qui jouent le rôle de solvants : l'eau et l'alcool.

L'eau

Bien sûr, l'élément essentiel quantitativement de cette boisson est l'eau (ca 85%), autant que qualitativement : le vin est une boisson alcoolisée dont l'eau est celle du fruit duquel il provient, et elle est filtrée par les racines ; on peut dire ainsi que c'est une eau « pure » !

L'alcool

L'alcool, deuxième en importance, donne au vin toutes ses autres qualités « santé », après celles de l'eau pure. Sans lui, impossible de parler de (poly)phénols dans le vin : ils ne sont pas solubles dans le seul jus (sucré) de raisin, qui est d'ailleurs incolore, même celui de raisins noirs, et ne le deviennent qu'après formation d'alcool par fermentation alcoolique (18 g de sucre du jus de raisin donnent 1° alcoolique, soit 10 g/L). Mais le vin n'est pas de l'alcool : il en contient, et cette part le valorise.

Curieusement, on peut se demander si la Nature ne serait pas complice des vigneron, car l'expérience nous a montré que le mélange hydroalcoolique idéal pour extraire les (poly)phénols des marcs de raisin était celui du vin (12-15° : 120-150 g/L). Le jus des variétés « teinturières » (c'est-à-dire utilisées pour le jus de raisin) est coloré directement, dès le pressurage, sans alcool. Cela veut dire, soit que leurs anthocyanes pour être solubles dans le jus sucré ont une structure différente des variétés non teinturières (ce qui n'est pas documenté), soit (l'explication la plus probable) c'est la formation dans ce jus de composants naturels organiques (acide tartrique, acide malique, tanins, sucres, anthocyanes, etc., et/ou de minéraux (la concentration en K⁺ dans le vin rouge peut atteindre 1 g/L), en quantités stœchiométriques idéales pour former des solvants eutectiques.

Les (poly)phénols

La composition en (poly)phénols du vin dépend de toutes les potentialités emmagasinées dans la grappe jusqu'à la vendange et de son état sanitaire à la vendange. Produit issu de la fermentation des moûts/jus sucrés de raisin, sa composition dépend directement de la qualité du jus de raisin, mais également de la capacité des (poly)phénols à être extraits pendant l'étape de fermentation/macération. Plusieurs points

sont à considérer concernant la composition du vin en (poly)phénols :

- Les (poly)phénols ne sont pas solubles dans l'eau seule : on peut très bien « vinifier en blanc » avec des raisins noirs (cas du Pinot Noir en Champagne). Dans ce cas, les seuls (poly)phénols du vin blanc sont ceux qui sont solubles dans le jus au moment du pressurage (il est coloré en jaune par la présence des quinones, des flavonoïdes (*sensu lato*), des chalcones). Sa richesse en resvératrol est très faible.

- Les (poly)phénols ne sont solubles que dans un mélange d'eau + alcool (issu de la fermentation, la part qui valorise le vin). La solubilité est optimale pour une teneur d'environ 12-15 % (une question : les levures seraient-elles complices ?).

- Quid de l'impact du changement climatique sur le devenir du vin ? En fait, si la vigne survit au réchauffement, les teneurs en sucres vont augmenter, mais la teneur en alcool ne dépassera guère les 14,5-15° car les levures meurent au-delà et la fermentation s'arrête. L'excès de sucre va alors apparaître : c'est en concentrant les moûts (> 265 g de saccharose/L = vins jaunes, vins de paille, vins de Sauternes par la pourriture noble due au Ciron...) qu'on obtient naturellement les « liquoreux ». Leurs belles couleurs jaunes traduisent une teneur en polyphénols accrue (quinones des acides OH-cinnamiques et leurs dérivés...).

- Quand la vinification a lieu en présence des marcs (macération), alors le mélange eau + alcool qui apparaît solubilise les procyanidines (tanins catéchiques et du chêne, selon le cas). Elles sont majoritairement concentrées à la surface des pépins (protection maximale), et dans le cas de raisins noirs, l'extraction des anthocyanes des pellicules conduit à un vin coloré (c'est la vinification en rouge). C'est dans ce cas que les teneurs maximales en tanins sont obtenues (certains grands vins méritent plus de 40 jours de macération). Le record a été pour un vin de Graves Pessac-Léognan, avec 4,7 g/bouteille. Autant dire que la langue était scotchée à la moindre goutte... mais un grand vin de garde !

Le resvératrol

Le resvératrol (Rv) dans un vin (toujours limité à 5-7 mg/L pour le vin rouge) provient de son extraction à partir des rafles, dans lesquelles il est le principal composant polyphénolique « naturel ». Elles sont placées à fermenter avec les autres marcs (pulpe, pépins, pellicules), car les vins rouges, qui ont un temps de macération long, sont systématiquement plus riches en Rv que les vins blancs qui n'en contiennent pratiquement pas (et ce pour des qualités de vendanges identiques), mais aussi parce que les vins rouges des régions qui n'exigent pas l'éraflage renferment à peu près tous les ans les mêmes quantités de Rv, quelle que soit la qualité des vendanges (saines ou pas).

Ainsi, il ne suffit pas d'affirmer que « le Rv est une phytoalexine polyphénolique présente dans les baies de raisin... », pour que, *de facto*, celui présent dans les vins rouges en tire son origine, et en tout cas surtout pas qu'il est le « principal polyphénol ».

La présence de stilbénoides dans le jus et, par conséquent dans le vin, a un lien étroit avec l'état sanitaire du raisin au moment du pressurage : plus il est sain, moins il y en a. D'ailleurs, en région bordelaise (où l'AOC exige l'éraflage), on redoute les « goûts herbacés » (sans doute signature d'une mauvaise qualité de vendanges ?), qui sont assez spécifiquement reliés aux stilbénoides.

Pour les vins blancs, le jus sucré est écarté des marcs, juste après pressurage. Il ne peut donc y avoir extraction du « Rv »,

présent dans les rafles ou dans les baies, par le jus en fermentation. Les teneurs des vins blancs en Rv reflètent celles initialement présentes dans le jus, vraiment très faibles, si on considère sa très faible solubilité dans l'eau.

La chimie du vin n'a pas fini de nous étonner

Après avoir présenté la structure, les propriétés physico-chimiques et organoleptiques des (poly)phénols de la vigne, les voies métaboliques exceptionnelles empruntées par la vigne pour créer ces molécules aromatiques, et l'impact de la qualité des vendanges sur le contenu des vins en (poly)phénols, deux découvertes méritent d'être soulignées, car elles devraient avoir des prolongements intéressants :

- Les NaDES : une meilleure connaissance de ces solvants physiologiques exceptionnels, comblant les lacunes de notre connaissance d'un bon nombre de réactions biologiques/enzymatiques, apporterait sans aucun doute au domaine de la viticulture comme de l'œnologie. Probablement faudra-t-il, dans les prochaines années, reconsidérer bon nombre de conclusions sur les teneurs des vins en (poly)phénols en fonction des progrès réalisés sur la connaissance des NaDES dans les moûts, en considérant par exemple l'alcool, les tartrates mixtes des divers minéraux, comme des « composants » de ces eutectiques...

- Les sirtuines (« silencing information regulators ») : ces protéines nucléaires et cytoplasmiques (au nombre de sept chez l'homme) jouent un rôle essentiel dans le contrôle de l'énergie, de la respiration et donc, du stress oxydant, tous ces facteurs étant étroitement liés au débat sur « vin et santé »,

dans lequel le chimiste peut apporter une contribution majeure...

[1] S. Quideau, Why bother with polyphenols?, **2008**, www.groupepolyphenols.com/the-society/why-bother-with-polyphenols

[2] Y. Kashiwada *et al.*, Tannins as potent inhibitors of DNA topoisomerase II in vitro, *J. Pharm Sci.*, **1993**, 82(5), p. 487-492.

[3] S. Quideau *et al.*, DNA topoisomerase inhibitor acutissimin A and other flavanellagitanins in red wine, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42(48), p. 6012-14.

[4] R. Corder *et al.*, Oenology: red wine procyanidins and vascular health, *Nature*, **2006**, 444(7119), 566.

[5] J. Vercauteren, Vin et ses constituants « santé » : où en est-on, en 2019 ?, in *Vin et santé : qu'en pensent les médecins ?*, F. Agricole (ed.), Éditions France agricole, **2019**, p. 71-92.

[6] Y.H. Choi, J. van Spronsen, R. Verpoorte *et al.*, Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology?, *Plant Physiology*, **2011**, 156(4), p. 1701-05.

[7] J.-C. Delaunay, C. Castagnino, C. Chèze, J. Vercauteren, Preparative isolation of polyphenolic compounds from *Vitis vinifera* by centrifugal partition chromatography, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 964(1-2), p. 123-128.

[8] P. Langcake, R.J. Pryce, The production of resveratrol by *Vitis vinifera* and other members of the Vitaceae as a response to infection or injury, *Physiol. Plant Pathol.*, **1976**, 9(1), p. 77-86.

[9] L. Bavaresco, C. Fregoni, E. Cantu, M. Trevisan, Stilbene compounds: from the grapevine to wine, *Drug Exp. Clin. Res.*, **1999**, 25(2-3), p. 57-63.

[10] K.T. Howitz *et al.*, Small molecule activators of sirtuins extend *Saccharomyces cerevisiae* lifespan, *Nature*, **2003**, 425(6954), p. 191-196.

Joseph VERCAUTEREN,
Professeur de pharmacognosie (retraité), Université de Montpellier.

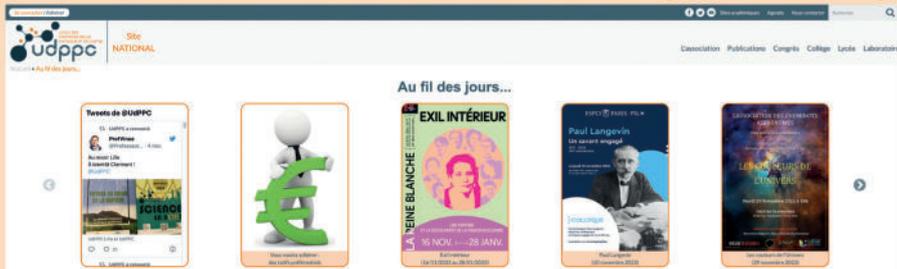
* jvercauteren@wanadoo.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Vous présente

son nouveau site : <http://www.udppc.asso.fr>



L'association	Espaces collège et lycée
L'UdPPC ?, Tarifs, Enquêtes,	Actualités, Les journées..., Ressources
Charte graphique, Olympiades,	Espace labo
Partenaires, Positions, Nous soutenons	Actualités, Ressources
Publications	Divers
Le Bup, Nous avons lu,	Agenda, congrès, réseaux sociaux,
L'arpenteur du web, Appel aux auteurs,	Sites académiques
Parus au BO, Ressources	

mais l'UdPPC, c'est aussi...

...la publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle



...la consultation du Bup en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

Du 1^{er} janvier au 31 décembre 2023 :

- ◆ Pour tous : 1907 → 2018
- ◆ Pour les abonnés : 2019 → 2023



...un congrès organisé chaque année par une académie différente



Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - secretariat.national@udppc.asso.fr



CHAPITRE I : Le vin et l'élevage en fût de chêne

I. PRESENTATION DES TANNINS ET DES AROMES DU VIN

1. PRESENTATION GENERALE DES TANNINS

a. Historique

Les tannins sont connus depuis la plus haute Antiquité. Au Moyen Âge, on extrayait les tannins de l'écorce de chênes ou de châtaigniers pour transformer les peaux animales brutes en cuir. En effet, la peau desséchée sans aucune préparation pourrit aisément, s'imprègne d'eau avec facilité, et se détruit par un frottement répété. Pour y remédier, les peaux étaient immergées dans un bain tannant, appelé fosse à « tan », où elles acquièrent une résistance à l'hydrolyse et à la putréfaction (Figure 1). Ces caractéristiques sont obtenues grâce à la combinaison chimique irréversible entre le collagène, protéine présente dans la peau, et la substance tannante. En effet, grâce aux caractéristiques structurales des molécules tannantes (unités polyol, phénol, catéchol,...), des liaisons hydrogènes, ioniques et/ou covalentes se forment entre cette protéine et les tannins lors du tannage.¹

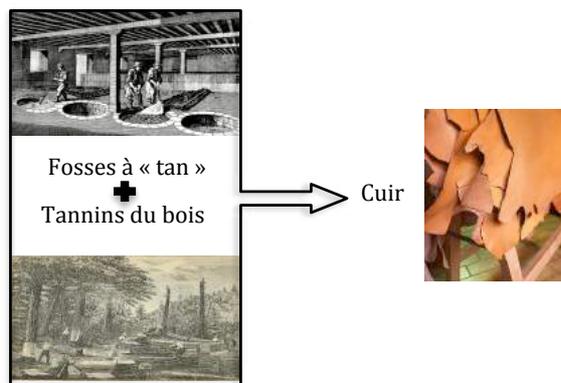


Figure 1. Utilisation des tannins pour la formation du cuir.

D'un point de vue structural, la première description chimique des tannins végétaux est redevable au chimiste allemand Emil Fischer dans les premières décennies du XXème siècle. L'invention de la chromatographie sur papier durant la Seconde Guerre Mondiale permit à Bate-Smith de mener un travail considérable dans l'identification de tannins chez les plantes. Il y aurait actuellement un millier de tannins naturels dont la structure a été déterminée de manière non ambiguë.²

Les tannins ne sont pas utilisés que pour le tannage du cuir, mais aussi pour d'autres propriétés chimiques et biologiques qui seront développées dans la suite de ce chapitre.

b. Classification des tannins

Les tannins végétaux sont des polyphénols, définis par Haslam comme des molécules solubles dans l'eau, possédant une masse molaire comprise entre 500 et 4000 Da, 12 à 16 groupements phénoliques et 5 à 7 cycles aromatiques par 1000 unités de masse molaire.³ La dénomination polyphénols est cependant aujourd'hui utilisée de façon usuelle pour désigner également des molécules phénoliques de faible masse moléculaire ne possédant pas de propriétés tannantes. C'est pourquoi, notre équipe a apporté une nouvelle définition, décrivant le terme polyphénol comme pouvant être utilisé pour définir des métabolites secondaires de plantes dérivés exclusivement de la voie de biosynthèse des phénylpropénoïdes dérivés de l'acide shikimique et/ou de celles des polycétides, et structuralement composés de plus d'un cycle phénolique et dépourvus de groupes fonctionnels azotés dans leur structure primaire.⁴

Les tannins sont classés de différentes façons suivant leurs structures, leurs propriétés chimiques et/ou leur biosynthèse. La classification basée sur les caractéristiques structurales et les propriétés chimiques regroupe trois classes (Figure 2). La première catégorie réunit les tannins hydrolysables qui ont la particularité d'être hydrolysés par un traitement chimique (eau chaude acidifiée) ou enzymatique (les tannases). Cette famille inclut les ellagitannins et les gallotannins produisant respectivement l'acide ellagique et l'acide gallique lors de leur hydrolyse. Les tannins formés par des unités monomériques de flavanols, comme la catéchine, sont appelés tannins condensés ou proanthocyanidines.^{2,5-6} Depuis peu, une nouvelle famille de tannins isolés d'algues marines a été mise en évidence par Sailer et *al.*, les phlorotannins.⁷

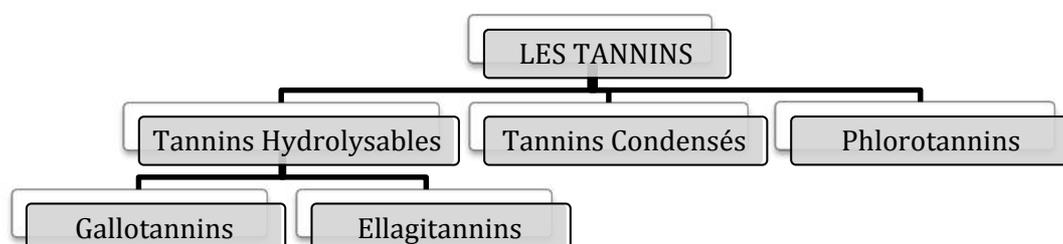


Figure 2. Classification des tannins.

i. Les tannins hydrolysables

Les tannins hydrolysables possèdent tous un noyau polyol, dans la majorité des cas le D-glucose mais aussi, entre autres, le D-hamamelose, l'acide shikimique et l'acide quinique. Le polyol est acylé par des unités galloyls, comme dans le cas du 1-O-galloyl- β -D-glucopyranose (**2**), ou β -Glucogallin, qui est le plus simple des gallates glucosylés connus (Figure 3). Ce dernier est d'ailleurs utilisé comme unité galloyl donneur dans la biosynthèse du 1,2,3,4,6-penta-O-galloyl- β -D-glucose (**3**), ou β -PGG, qui est connu pour être un précurseur direct dans la biosynthèse des deux sous-classes de tannins hydrolysables, les gallotannins et les ellagitannins (Figure 3).^{4, 8-9}

Les gallotannins résultent de la galloylation du β -PGG (**3**) et sont caractérisés par la présence d'une ou plusieurs unités digalloyls liées entre elles par une liaison *mé*ta-depsidiques (Figure 3). Les gallotannins complexes peuvent contenir jusqu'à 10 résidus galloyls, et même parfois plus. La plupart des gallotannins porteurs d'une unité galloyl sur le centre anomérique de leur unité D-glucose ont une configuration β , comme le 4-*O*-digalloyl-1,2,3,6-tetra-*O*-galloyl- β -D-glucopyranose (**4**) (Figure 3).^{5,10-11} Cependant, quelques composés naturels peuvent avoir une configuration α .²

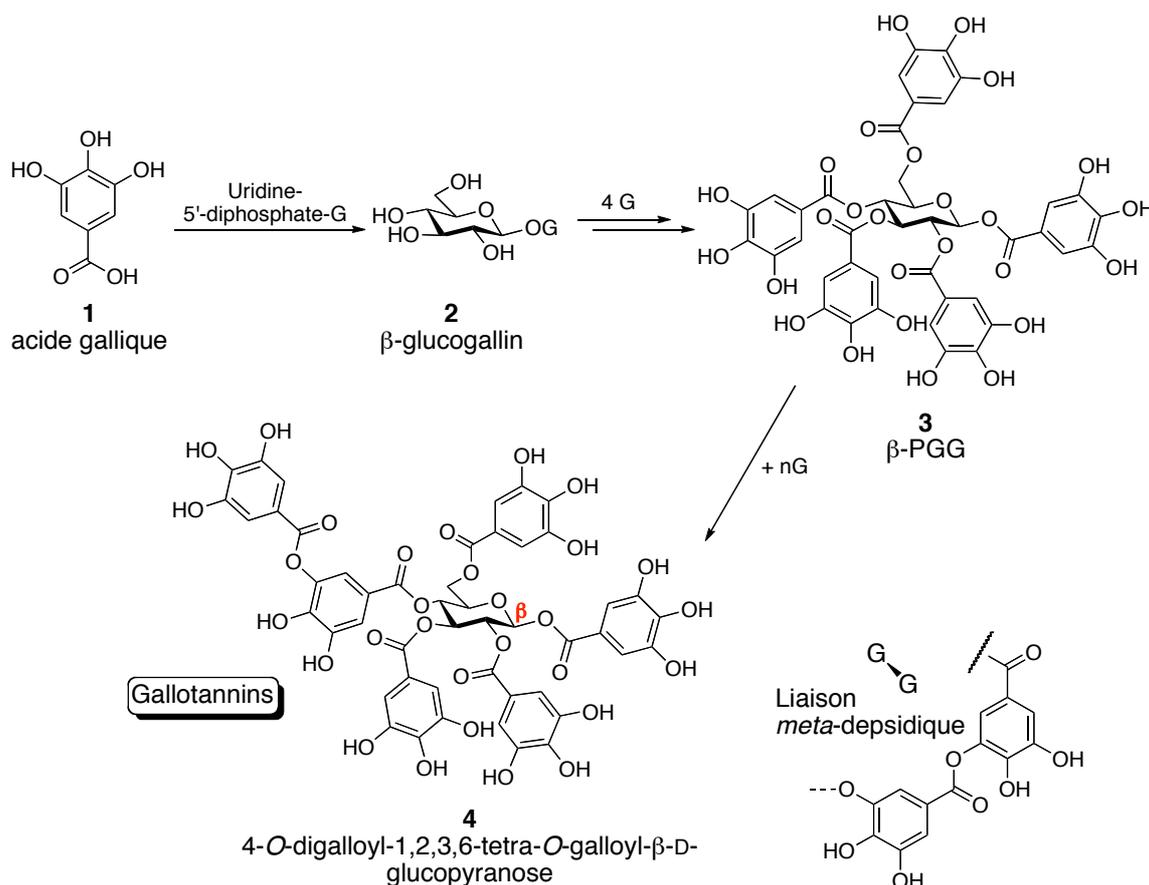


Figure 3. Structure des gallotannins.

La deuxième sous-famille appartenant aux tannins hydrolysables est le groupe des ellagitannins. Il représente un plus grand nombre de composés que les gallotannins. Ils sont aussi formés à partir du β -PGG (**3**), qui va subir un couplage oxydatif intra- ou intermoléculaire permettant la création de liaisons biaryliques C-C et éther diaryliques C-O entre des résidus galloyls voisins. La formation d'une connexion intramoléculaire amène à la formation d'une unité biarylique à chiralité axiale spécifique des ellagitannins, l'hexahydroxydiphényle ou HHDP (Figure 4). La pentasubstitution de l'unité polyol autorise plusieurs couplages entre les résidus galloyls en position relative 1,2 ou 1,3 pour former des esters hexahydroxydiphényles. La molécule peut donc être mono- ou bis-HHDP, les autres hydroxyles étant libres ou estérifiés par l'acide gallique. La stéréochimie de l'unité polyol va déterminer à la fois quels résidus galloyls sont susceptibles de former le motif HHDP, mais aussi, l'atropoisomérisation de ce motif biarylique chiral. En effet, la conformation chaise 4C_1 la plus favorable du polyol autorise quasi-

exclusivement la formation de l'unité (S)-HHDP en positions 2,3 ou 4,6 comme dans le cas de la tellimagrandine I (**5**).¹² Cependant, des unités 1,6-, 2,4-, ou 3,6-HHDP, de configuration R ou S, ont déjà été observées, comme dans le cas de la geraniine (**6**), qui possède une unité 3,6-(R)-HHDP (Figure 4).¹³⁻¹⁴ Ces unités sont obtenues à partir de la conformation chaise ⁴C₁ du glucopyranose la moins stable.⁴ Comme dans le cas des gallotannins, le centre anomérique de l'unité polyol des ellagitannins est majoritairement de configuration β, toutefois, quelques exemples de configuration α ont été isolés dans la nature comme la Heterophylliin A (**7**)¹⁵ (Figure 4). Le cycle pyranique de l'unité polyol peut être aussi retrouvé sous sa forme ouverte dans certaines structures d'ellagitannins, comme la vescalagine (**8**).^{2, 4, 16-19}

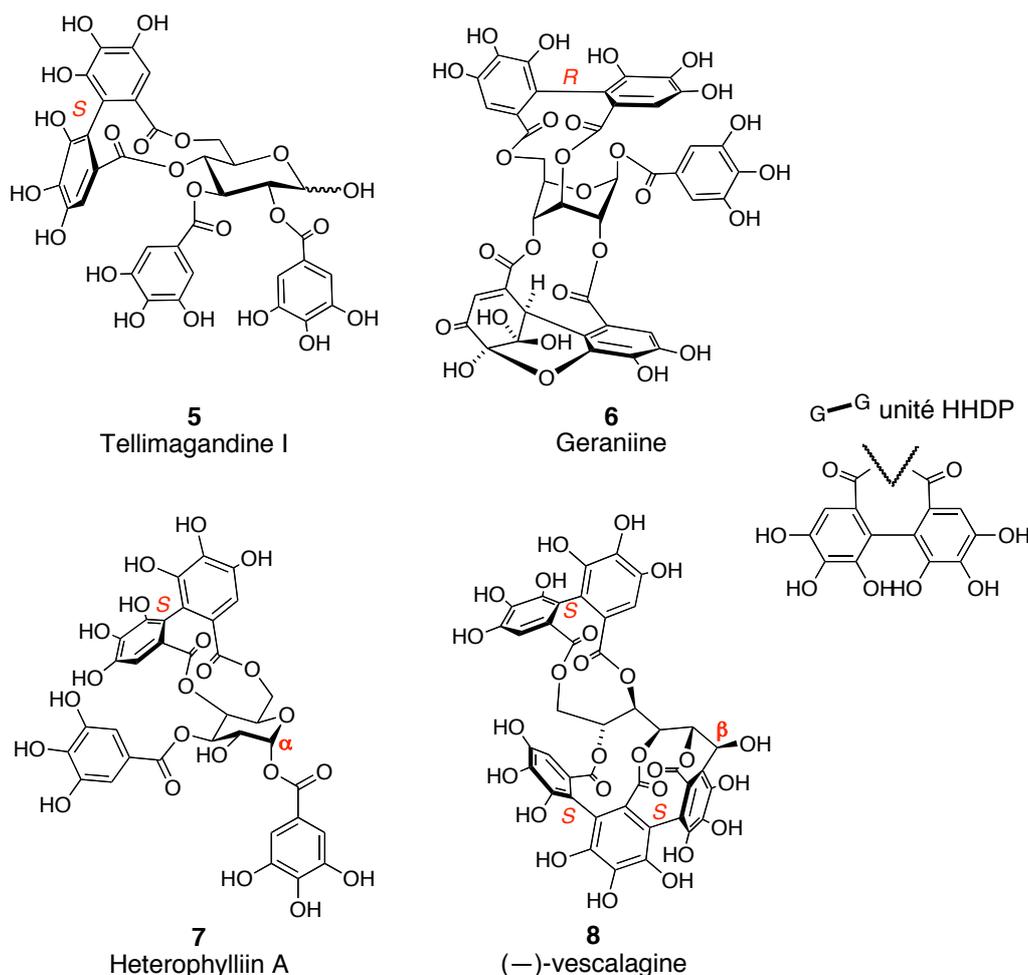


Figure 4. Exemple de structure de 4 ellagitannins.

Parmi les tannins hydrolysables, on retrouve une troisième sous-famille appelée tannins complexes. Ils désignent les tannins comportant à la fois les caractéristiques d'un ellagitannin ou d'un gallotannin (sucre + unités galloyls) et celles d'une unité flavonoïde. Par exemple, l'acutissimine A (**9**) est un tannin complexe composé d'une unité nonahydroxytriphényle ou NHTP, la vescalagine (**8**), liée par le carbone C-1 de sa chaîne glucose à une unité flavan-3-ol, la catéchine, en position C-6 du cycle A (Figure 5).^{2, 20}

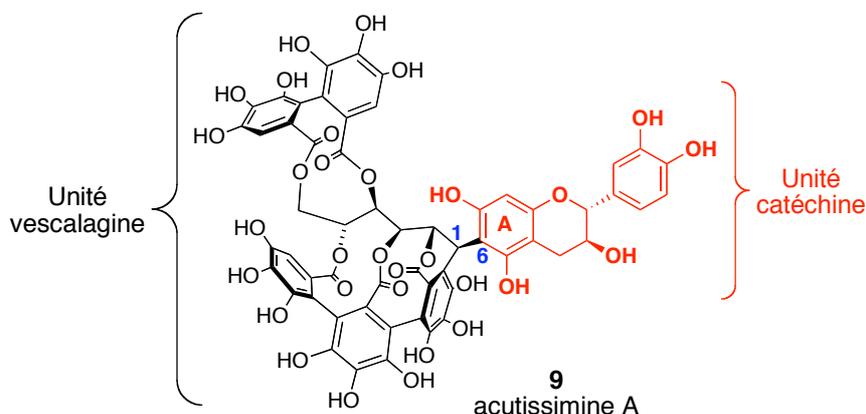


Figure 5. Structure d'un tannin complexe, l'acutissimine A (9).

ii. Les tannins condensés

Les tannins condensés sont très largement répandus dans le règne végétal, comme dans les fruits, les baies et les graines. Ils sont utilisés en tant qu'agents tannants pour la peau des animaux et ont un rôle déterminant dans la saveur et l'astringence des thés, vins et jus de fruits. Les tannins condensés sont des proanthocyanidines oligomériques ou polymériques, constitués par couplage entre des monomères, les flavan-3-ols. Les structures varient selon la nature du flavan-3-ol de départ et des unités d'extension, selon le degré de polymérisation, mais aussi selon la position et la stéréochimie de la liaison entre ces unités. Les principales unités monomériques sont la (+)-catéchine (10), la (–)-épicatéchine (11), la (+)-gallocatéchine (12) et la (–)-épigallocatéchine (13) (Figure 6). Chimiquement, les flavan-3-ols sont très réactifs du fait du caractère électrophile de leur carbone C-4, qui réagit avec les carbones nucléophiles C-6 ou C-8 du cycle A, toujours en position *trans* par rapport au groupe hydroxyle en position 3 (Figure 6). La répétition du même mécanisme conduit à la formation d'oligomères et de polymères.^{5,21}

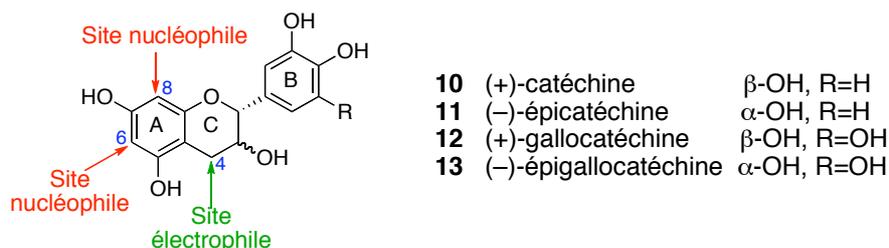


Figure 6. Structure et réactivités des principaux monomères de proanthocyanidines.

Les dimères les plus simples sont les procyanidines B-1 (14), B-2 (15), B-3 (16) et B-4 (17), c'est-à-dire des proanthocyanidines constituées de deux unités catéchine et/ou épicatéchine liées en C-4 → C-8 selon une configuration α (B-3 et B-4) ou β (B-1 et B-2) (Figure 7). Ces procyanidines existent à l'état libre et ont une très large distribution chez les plantes.^{5,21}

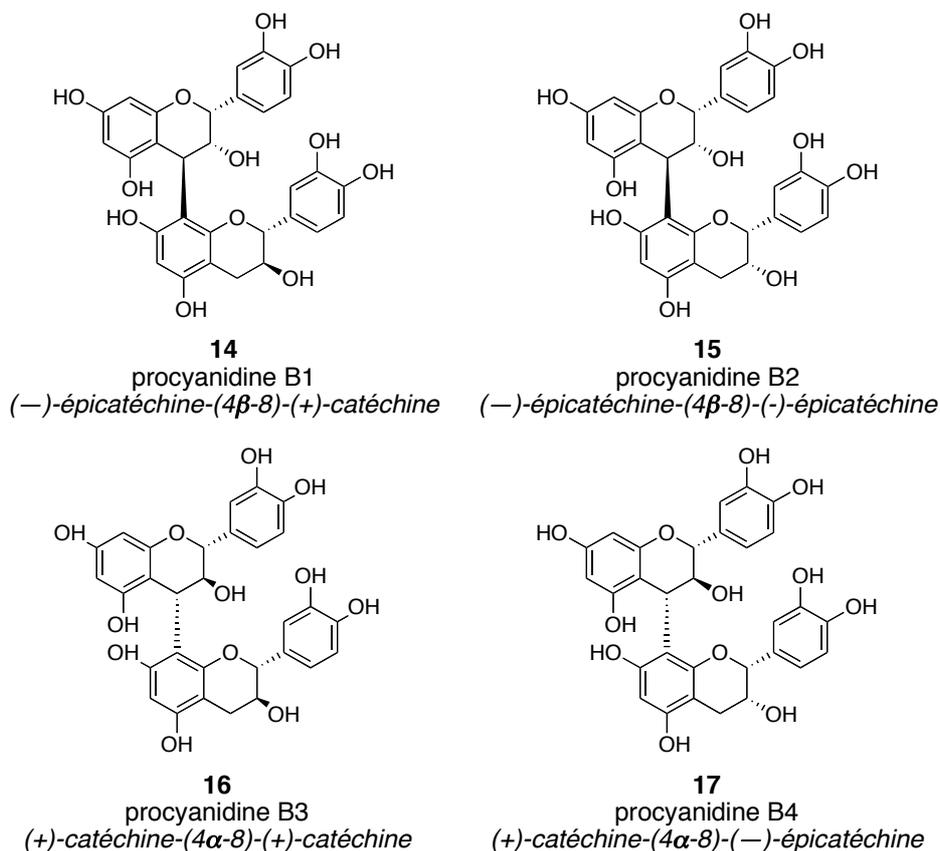


Figure 7. Structure dimérique des procyanidines B1 (**14**), B2 (**15**), B3 (**16**) et B4 (**17**).

Les tannins condensés sont aussi abondants sous la forme d'oligomères, entre 3 et 10 unités flavanols, avec des masses moléculaires allant de 900 à 3000 g/mol et, sous la forme de polymères où le nombre d'unités monomériques peut atteindre 50 avec une masse moléculaire supérieure à 3000 g/mol.^{5, 21}

iii. Les phlorotannins

Les phlorotannins sont des tannins isolés d'algues brunes, les *Phéophytes*. Ils sont constitués d'unités monomériques de type phloroglucinol (**18**) (1,3,5-trihydroxybenzène), liés par des liaisons diaryléthers et/ou biaryliques. Une structure typique est celle du fucofuroeckol (**19**) isolé d'*Eisenia arborea* (Figure 8).⁷ Des études ont montré que ces composés ont des effets antidiabétiques, antioxydants, antibactériens, radioprotectifs et anti-VIH.²²

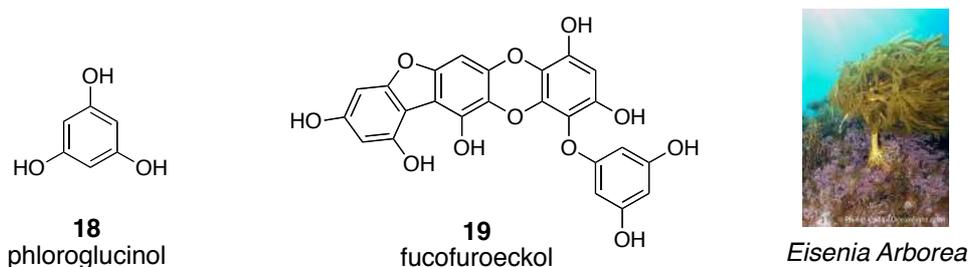


Figure 8. Structure d'un phlorotannin, le fucofuroeckol (**19**).

c. Propriétés des tannins

Les tannins ont plusieurs effets connus dans la protection des plantes, dans les phénomènes d'amertume et d'astringence de certains fruits et, dans les activités biologiques et pharmacologiques. Ces différents rôles sont essentiellement dus à trois propriétés principales des tannins :²³

- leur aptitude à complexer les ions métalliques (fer, manganèse, vanadium, cuivre).
- leur capacité à piéger les radicaux libres.
- leur habilité à complexer des molécules, comme les protéines et les polysaccharides.

Dans cette partie, trois rôles principaux des tannins seront brièvement décrits : leurs rôles dans la protection des plantes, leurs rôles dans le phénomène d'astringence de certains fruits et jus, et leurs rôles dans certaines activités biologiques comme l'activité antioxydante. D'autres propriétés biologiques connues des tannins, comme l'activité anti-tumorale²⁴⁻²⁵ ou l'activité antivirale,²⁶⁻²⁸ ne seront pas décrites ici.

i. Protection des plantes

Les tannins sont largement distribués dans le règne végétal. Ils sont impliqués dans divers rôles fonctionnels dans les plantes incluant la protection contre les pathogènes microbiens et les animaux herbivores (antibiotique et action répulsive), et la protection contre les radiations solaires (UV-B).²³

L'action répulsive des tannins chez les herbivores vient de leur particularité à pouvoir complexer certaines protéines riches en prolines, comme les protéines salivaires appelées PRP (Proline-Rich Proteins).^{23, 29-31} Ces protéines sont situées sur l'enveloppe cornée et sont les protéines salivaires les plus abondantes. La conformation ouverte des PRP autorise la formation d'interactions hydrophobes, de liaisons hydrogènes, voire de liaisons covalentes avec les tannins. Cette complexation tannin-protéines salivaires est responsable des sensations d'astringence et d'amertume en bouche. Dans le cas des plantes, ces sensations ont un effet répulsif sur les herbivores (sensation de « mauvais goût »), et par conséquent, ce phénomène va avoir un effet protecteur contre certains prédateurs.

Les tannins ont aussi la particularité de protéger les plantes contre certains microorganismes, en augmentant leur résistance aux pathogènes ou en protégeant les tissus essentiels, comme le bois contre le pourrissement. L'action antimicrobienne des tannins peut être due à l'inactivation d'adhésine microbienne, d'enzymes et/ou de protéines de transport.³² En 1991, Scalbert a répertorié 33 variétés de microorganismes sensibles à la présence des tannins parmi les levures, les bactéries et les champignons.³³

Les tannins protègent aussi les plantes contre les dommages de l'ADN causés par les radiations solaires (UV-B). Cette particularité est due à l'activité antioxydante des tannins polyphénoliques. Les polyphénols peuvent agir sur certaines enzymes responsables de la formation de radicaux et/ou capturer directement les radicaux libres formés. Dans ce cas, deux mécanismes sont possibles.³⁴ Le premier est basé sur la capacité des groupements hydroxyles des phénols à donner un atome d'hydrogène à un radical libre (« hydrogen-atom transfer »). Dans ce cas, les tannins bloquent les réactions radicalaires en chaîne. L'efficacité de l'action antioxydante va dépendre essentiellement de la vitesse de transfert de l'atome d'hydrogène du phénol au radical (pKa) et de la stabilité du radical phénoxy généré (délocalisation électronique, liaison hydrogène). Le second mécanisme possible est le transfert d'un électron du phénol au radical, avec formation d'un cation radical $\text{ArOH}^{*\cdot}$. Dans ce processus, l'activité antioxydante va dépendre du potentiel d'ionisation du (poly)phénol : plus le potentiel d'ionisation est bas et plus le transfert électronique sera facile (Figure 9).⁴

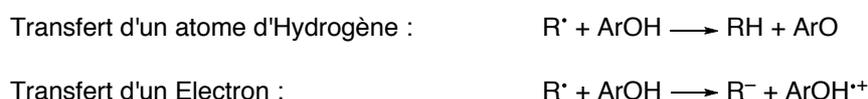


Figure 9. Mécanismes impliqués dans l'activité antioxydante des (poly)phénols des plantes.

ii. Phénomènes d'astringence et d'amertume

Comme nous l'avons vu précédemment, les tannins sont capables de former des complexes avec des macromolécules comme les protéines salivaires riches en proline (PRP).⁴⁰⁻⁴⁰ Les sensations d'astringence et d'amertume, phénomènes d'assèchement en bouche, sont associées à la précipitation de ces protéines complexées aux tannins.^{36-37, 41} Cette particularité est présente lors de la dégustation de fruits ou de jus. Par exemple, lors de la dégustation du thé, la sensation d'astringence peut être diminuée par l'ajout de lait, contenant une protéine riche en proline, la caséine. Celle-ci peut complexer les tannins présents dans le thé et ainsi diminuer leur complexation avec les PRP de la bouche et donc la sensation d'astringence.⁴²

iii. Activités biologiques et pharmacologiques

Activités dans les plantes médicinales

Les tannins sont populaires pour leurs vertus thérapeutiques qui sont reconnues par les médecines traditionnelles orientale, africaine ou sud-américaine, utilisant leurs sources végétales pour traiter des maladies comme les diarrhées, les ulcères gastriques ou encore les brûlures. Dans le Tableau 1 sont représentées des propriétés pharmacologiques de tannins présents dans différentes plantes utilisées en médecine traditionnelle asiatique.⁴³⁻⁴⁴

<i>Plantes</i>	<i>Tannins</i>	<i>Activités pharmacologiques</i>
 <i>Geranium thunbergii</i>	Geraniine	– Antidiarrhéique – Action stomachique
 <i>Agrimonia pilosa</i>	Agrimoniine	– Hémostatique – Antidiarrhéique – Anti-cancéreux
 <i>Punica granatum</i>	Granatine B	– Anthelminthique
 <i>Sanguisorba officinalis</i>	Sanguine	– Hémostatique – Antidiarrhéique
 <i>Castanea crenata</i>	Acutissimines	– Energisant – Antitussif – Traitement des rougeurs
 <i>Geum japonicum</i>	Gemine	– Diurétique

Tableau 1. Activités pharmacologiques de tannins présents chez certaines plantes médicinales.

Activité antioxydante⁴⁵⁻⁴⁶

Les radicaux libres sont connus pour être impliqués dans de nombreuses pathologies comme le vieillissement, le cancer, la maladie de Parkinson, les maladies auto-immunes et bien d'autres. Les tannins, par la présence de nombreux groupements hydroxyles, peuvent céder des hydrogènes. Cela leur confère une activité antioxydante car ils vont pouvoir piéger les radicaux libres et ainsi bloquer les réactions en chaîne causant des dommages irréversibles dans l'organisme.^{4, 23, 45-46} D'ailleurs, la consommation de thé, jus de fruits, vin, chocolat ou soja a été mise en avant au cours des vingt dernières années pour la prévention de nombreuses pathologies, en raison de l'activité antioxydante avérée des tannins présents dans ces breuvages.⁴⁷⁻⁴⁸ L'inhibition de la peroxydation des LDL (low-density lipoproteins) par les tannins est à l'origine du fameux « French paradox », phénomène selon lequel la consommation modérée de vin réduirait les risques de maladies cardio-vasculaires.⁴⁹⁻⁵¹ Parmi les tannins, la famille des ellagitannins a montré une plus grande activité antioxydante que les polyphénols à plus faible masse moléculaire comme les tannins condensés. En effet, ils possèdent un plus grand potentiel à capturer les radicaux. Parmi eux, on retrouve la geraniine (**6**),¹⁴ l'acide mallotusinique (**20**)⁵² et la corilagine (**21**),⁵³ (Figure 10), qui peuvent céder un radical hydrogène aux peroxydes et ainsi, empêcher la peroxydation des lipides en piégeant les radicaux libres.^{4, 54}

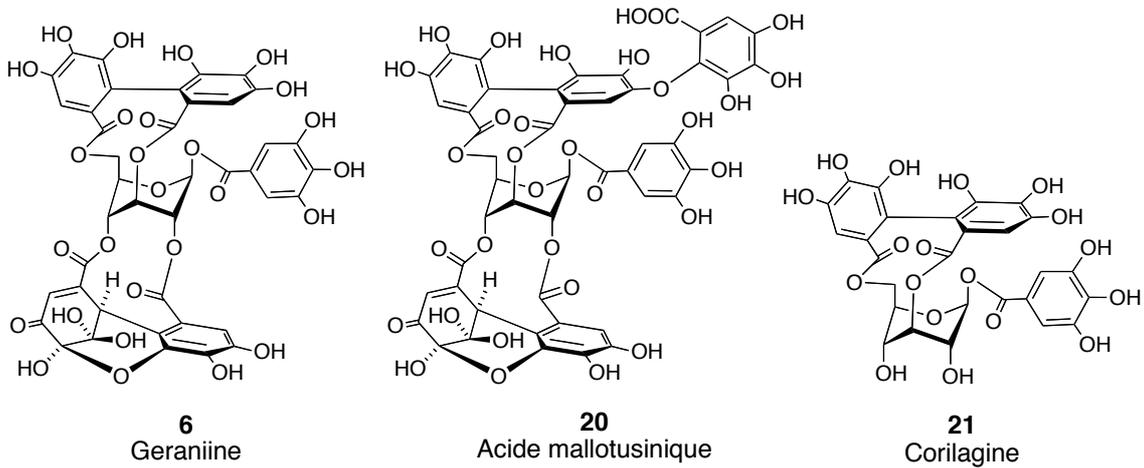


Figure 10. Structure de la geraniine (6), l'acide mallotusinique (20) et la corilagine (21).

~~2. LES TANNINS DU CHÊNE~~

Le chêne est utilisé en tonnellerie pour la fabrication des fûts utilisés lors de la maturation et du vieillissement de certains vins. La qualité œnologique du bois dépend tout d'abord de ses propriétés physiques, notamment l'étanchéité ainsi que la porosité à l'air selon la structure et le grain du bois. Cette qualité est en outre étroitement liée à sa composition chimique, et en particulier sa teneur en composés aromatiques jouant sur la qualité olfactive du vin, la sensation d'astringence et la rudesse.⁵⁵⁻⁵⁶ Seules les espèces appartenant aux genres des chênes blancs sont utilisées en tonnellerie, de par leur étanchéité importante. Il s'agit principalement des espèces européennes *Quercus robur* (chêne pédonculé), *Quercus petraea* (chêne rouge), et de l'espèce d'Amérique du Nord *Quercus alba*, utilisé notamment pour l'élevage des bourbons (Figure 11).



Quercus robur



Quercus petraea



Quercus alba

Figure 11. Espèces des chênes utilisés pour la fabrication des barriques.

Durant la dernière étape de vinification (élevage en fût de chêne), certains composés sont extraits du bois par le vin, solution hydroalcoolique. Parmi ces composés, se trouvent les tannins.

a. Localisation

Le tronc d'un chêne est composé de plusieurs couches. On distingue quatre couches différentes (Figure 12): l'écorce assurant la protection du bois, le cambium marquant une limite entre le bois et l'écorce, l'aubier, la couche primaire du bois formée dans l'année, qui comporte des cellules vivantes transportant la sève brute des racines aux feuilles, et le bois de

Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																													
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium																													
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon																													
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon																													
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton																													
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon																													
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astaté	86 222 Rn Radon																													
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium
58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium																																		
90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium																																		

(H Bépa, chimie PCSI)