

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE Batna 2  
FACULTE DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE  
DEPARTEMENT D'Ecologie et environnement

# POLYCOPIE DE COURS

## MODULE

# Métabolisme secondaire chez les végétaux

L3 (BIOTECHNOLOGIE ET GÉNOMIQUE VÉGÉTALE)

*Réalisé par*

*Mr. Ghedadba Nabil*

*Année universitaire*  
**2020/2021**

---

**Semestre 05 :**

**Unité d'enseignement transversale 1 (UET1) : Biochimie végétale**

**Matière 1 : Métabolisme secondaire chez les végétaux.**

**Crédits : 1**

**Coefficient : 1**

**Objectifs de l'enseignement :**

Cette matière abordera la biochimie de la plante aux niveaux des métabolismes primaire et secondaire. Si le métabolisme secondaire est spécifique aux végétaux, le métabolisme primaire des plantes se caractérise principalement aux niveaux glucidique et lipidique.

**Connaissances préalables recommandées :**

*Biologie cellulaire, Biochimie (2<sup>ème</sup> année)*

### **Contenu de la matière :**

1-Définition.

2- Intérêt économique.

**3- Métabolisme primaire**

**4- Métabolisme secondaire**

**5- Pigments photosynthétiques :** chlorophylles et caroténoïdes

**6- Les Hormones végétales :** caractéristiques et fonctions.

**7-Méthodes d'analyse des métabolites secondaires des végétaux**

(chimie analytique : techniques utilisées en Phytochimie : extractions, chromatographie, méthodes d'analyse structurale « spectroscopiques »).

**Mode d'évaluation : Continu 40% / Examen 60%.**

## Introduction

La biochimie végétale, est la science qui étudie la structure, le métabolisme, la fonction ainsi que les méthodes d'extraction, d'analyses et de purification des substances naturelles issues des plantes appelées aussi substances bioactives végétales.

Les végétaux sont des organismes autotrophes<sup>1</sup> qui peuvent synthétiser un grand nombre de molécules organiques complexes qui n'interviennent pas dans les grandes voies du métabolisme de base, c'est à dire le métabolisme énergétique et le métabolisme du carbone appelé également métabolisme primaire. Ces substances organiques sont issues du métabolisme secondaire propre aux végétaux et à certains microorganismes et sont appelés métabolites<sup>2</sup> secondaires.

## 1. Définition

**\*Métabolisme :** Le métabolisme cellulaire est l'ensemble des réactions biochimiques qui se produisent dans le cytoplasme ou dans les organites cellulaires (mitochondrie, chloroplaste,...) (Figure 1). Ces réactions permettent :

- Le maintien de l'intégrité cellulaire (maintenance)
- La multiplication cellulaire (croissance)

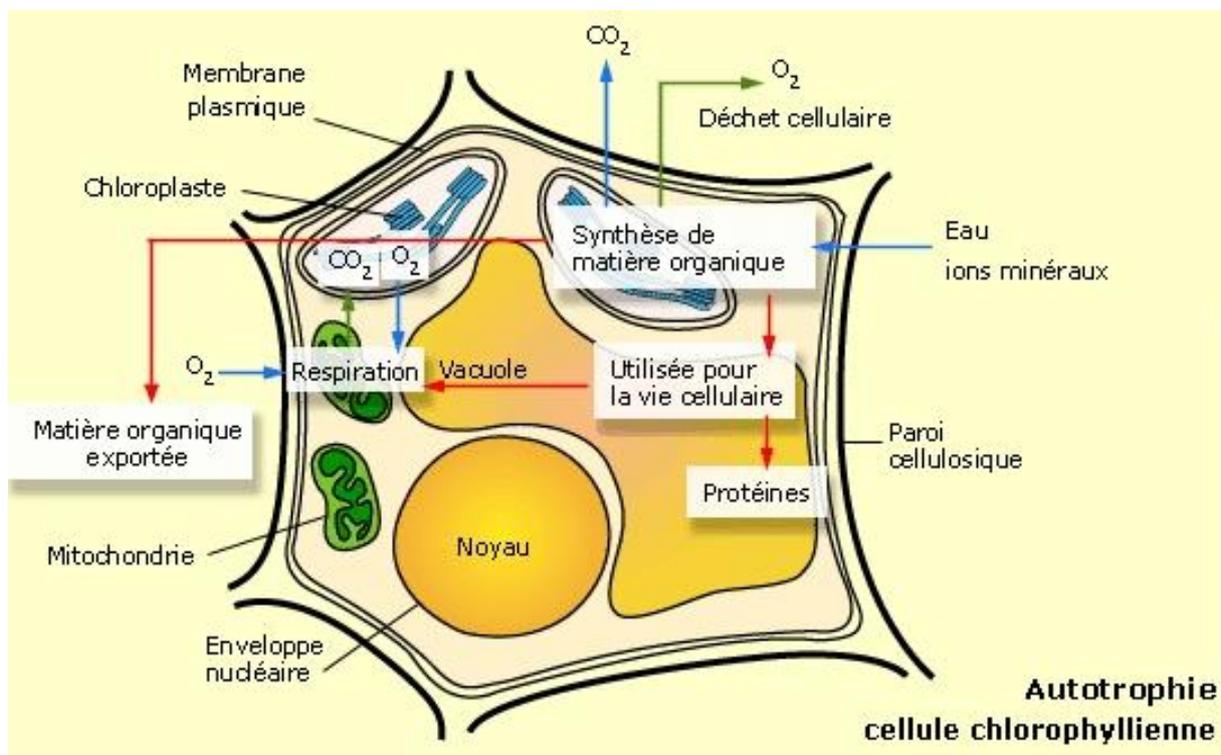
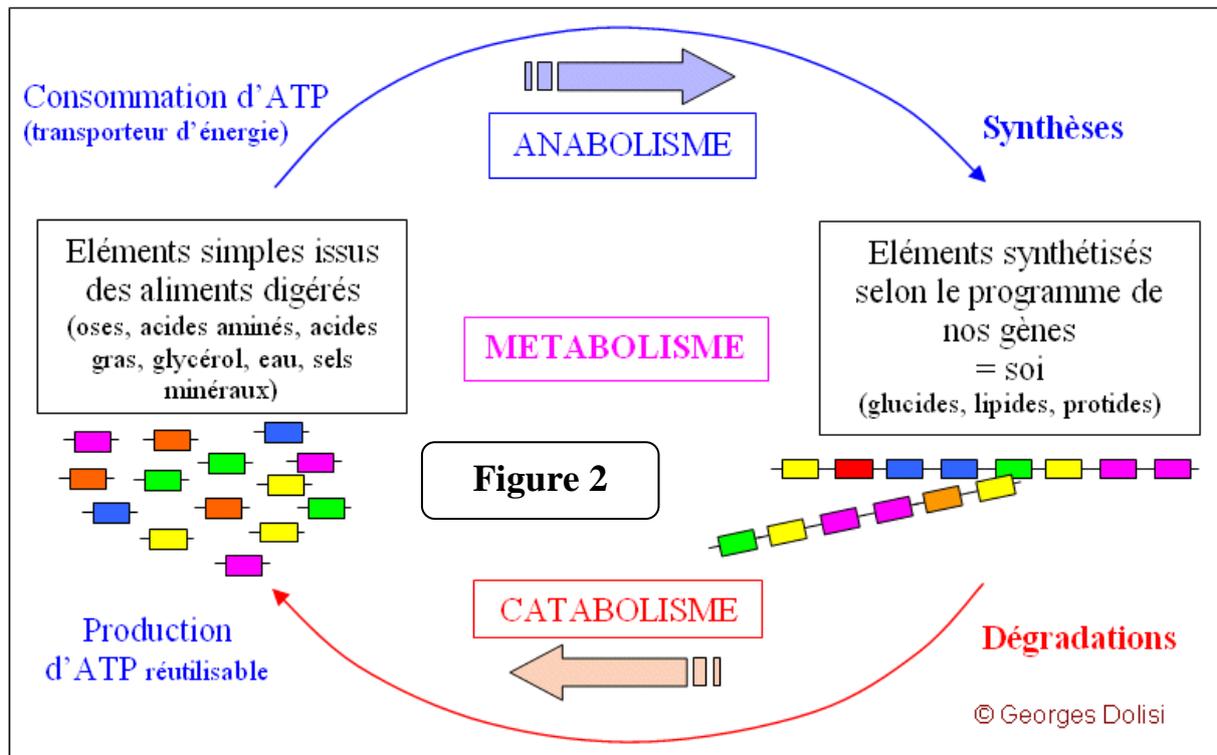


Figure 1

<sup>1</sup> Un organisme autotrophe est un organisme capable de générer sa propre matière organique à partir d'éléments minéraux. Il utilise pour cela l'énergie lumineuse soit par photosynthèse, soit par chimiosynthèse chez quelques espèces. Ce mode de nutrition caractérise les végétaux chlorophylliens, les cyanobactéries et les bactéries sulfureuses.

<sup>2</sup> Un métabolite est un composé organique intermédiaire ou issu du métabolisme.

- Ces réactions peuvent être des réactions de synthèse (anabolisme<sup>3</sup>) ou de dégradation (catabolisme<sup>4</sup>) (Figure 2)



Les réactions chimiques continues qui ont lieu le protoplasme vivant des cellules végétales donnent lieu, à deux sortes de produits



### ➤ Métabolisme primaire

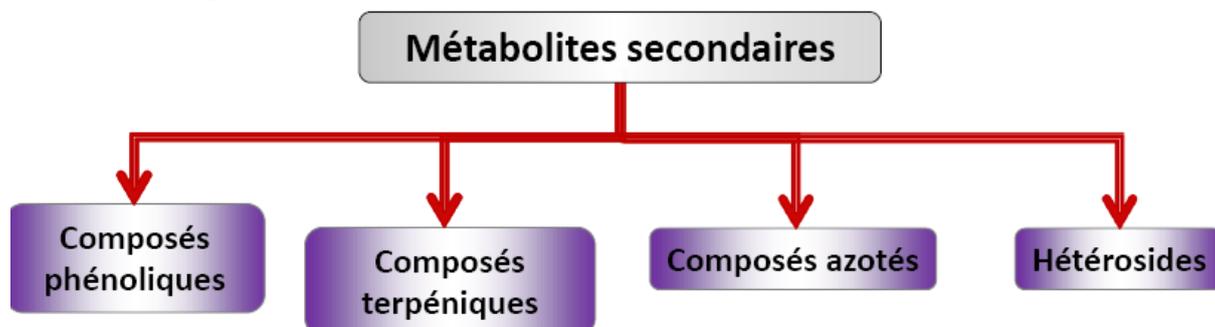
Les molécules du **métabolisme primaire** sont des molécules indispensables à la vie : **glucides** (glucose, saccharose, amidon...), **lipides** (triglycérides et lécithines), **protéines**, **acides nucléiques**. Ces molécules sont présentes au niveau de toutes les cellules de la plante, mais attention elles ne rentrent pas forcément dans la constitution de toutes les plantes. Les membranes végétales sont des structures formées par la synthèse de molécules du métabolisme primaire.

<sup>3</sup> L'**anabolisme** est l'ensemble des réactions chimiques de synthèse moléculaire de l'organisme considéré.

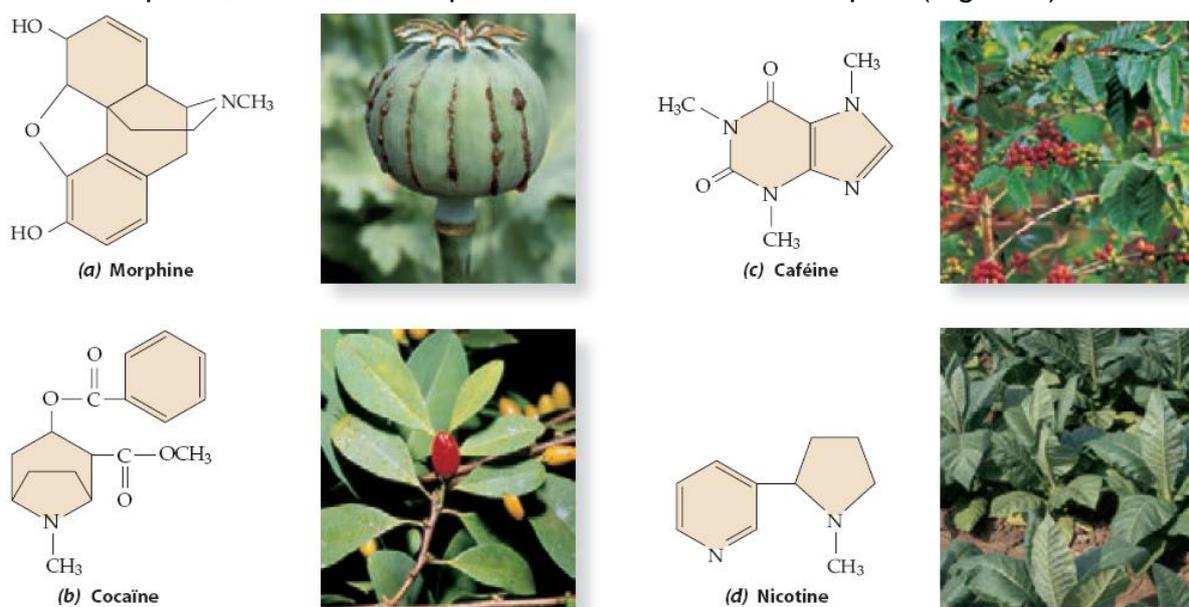
<sup>4</sup> Le **catabolisme** est l'ensemble des réactions de dégradations moléculaires de l'organisme considéré. Il est le contraire de l'anabolisme, ensemble des réactions de synthèse. Le catabolisme et l'anabolisme sont les deux composantes du métabolisme.

## ➤ Métabolisme secondaire

Les molécules du métabolisme secondaire sont des molécules non constantes dans tout le règne végétal. Elles sont fabriquées uniquement si tous les mécanismes vitaux de la plante sont réalisés et permettent de caractériser des familles de végétaux.



✚ Les **alcaloïdes** : souvent toxiques, correspondent à la présence d'azote dans un hétérocycle. On peut donner comme exemple la caféine, la cocaïne, la morphine, la nicotine, la quinine, la colchicine et l'atropine (Figure 3).



**Figure 3. Quelques alcaloïdes physiologiquement actifs**

(a) La morphine se trouve dans le latex libéré par des incisions dans les capsules de pavot (*Papaver somniferum*) ; (b) la cocaïne se trouve dans les feuilles de coca. (*Erythroxylum coca*) ; (c) les fèves de café (*Coffea*) et les feuilles de thé (*Camellia*) contiennent de la caféine ; (d) les plantes du tabac cultivé (*Nicotiana tabacum*) contiennent de la nicotine.

✚ Les **terpènes** : polymère de l'isoprène (monomère de base). On peut donner comme exemple le caoutchouc, le taxol, des glycosides cardiotoniques et des huiles essentielles.

✚ Les **polyphénols** : On peut donner comme exemple les rutosides, les citroflavonoïdes, les oligomères flavonoïdes, les anthocyanes et les coumarines.

---

✚ Les **hétérosides** : association d'une molécule active et d'un sucre jouant le rôle de transporteur. On peut donner comme exemple la digitaline.

Ces molécules sont essentiellement utilisées comme substances de défense et ne sont pas présentes au niveau de toutes les cellules de la plante. Ce sont les molécules du métabolisme secondaire qui sont actuellement recherchées pour leurs vertus thérapeutiques.

## **2. Intérêt**

Les métabolites secondaires ont une importance pour la plante dans la protection contre les herbivores et les agents microbiens, l'attraction des pollinisateurs et la répulsion des prédateurs, ces fonctions écologiques affectent énormément la survie de la plante.

## I. Métabolisme primaire

### 1.1. Glucides

#### 1. 1. 1. Définition

Les glucides ou saccharides sont des composés naturels qui se forment les premiers dans les végétaux au cours de la photosynthèse. Ils sont présents partout de la biosphère et représentent en poids la classe importante parmi les molécules organiques.

Les glucides ou encore appelés hydrates de carbone à cause de leur formule générique de base  $C_n(H_2O)_n$ . Ce sont des molécules organiques dont les carbones sont porteurs :

- de fonctions alcools (alcool secondaire, alcool primaire) ;
- d'une fonction aldéhyde ou cétonique (fonction carbonyle) ;
- parfois d'une fonction acide ou aminée.

Les glucides sont des composés très hydrophiles. L'affinité pour l'eau est la conséquence de la présence de nombreux groupements -OH dans la molécule :

- les oses ou les disaccharides sont très soluble dans l'eau ;
- les polysides sont en général insolubles mais ils forment une suspension qui retient l'eau par l'intermédiaire des liaisons hydrogène avec les groupements -OH.

#### 1. 1. 2. Rôles des glucides

Les glucides jouent plusieurs rôles capitaux dans les cellules :

- Ils jouent un rôle énergétique essentiel, certaines cellules ne pouvant tirer leur énergie que des glucides, et notamment du glucose. Ils peuvent également être mis en réserve sous forme polymérisée : amidon chez les végétaux et glycogène chez les animaux. L'amidon est la principale forme d'accumulation de l'énergie photosynthétique dans la biosphère.
- Ils jouent un rôle d'élément de structure de la cellule : les muco-polysaccharides chez les animaux supérieurs, la cellulose chez les végétaux, la chitine chez les insectes ou le peptidoglycane chez les bactéries.
- Ils interviennent comme éléments de reconnaissance et de communication entre cellules: les polysides des groupes sanguins, les polysides antigéniques des bactéries.
- Enfin, ils font partie intégrante de la structure de nombreuses macromolécules biologiques fondamentales telles que les glycoprotéines, les acides nucléiques (ribose et désoxyribose), les coenzymes et les antibiotiques.

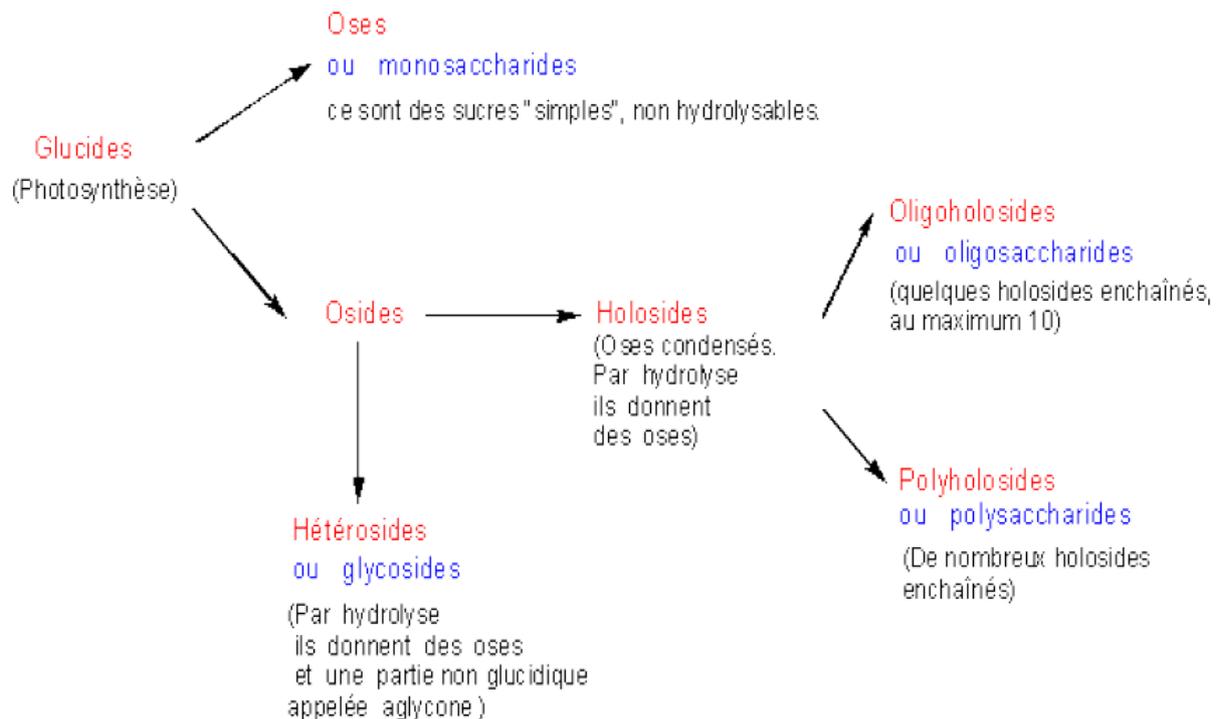
#### 1. 1. 3. Classification

Les glucides sont classés selon des critères structuraux, on distingue les oses et les osides.

- Les oses : sucres simples ou monosaccharides non hydrolysables.
- Les osides : hydrolysables, formés par la condensation de deux ou plusieurs molécules d'oses ou dérivés d'oses et pouvant à leur tour être divisés en deux grandes classes :

\* Holosides : constitués uniquement d'oses ou dérivés d'ose et groupés.

\* Hétérosides : constitués d'oses et d'une copule non glucidique appelée aglycone (Figure 1).



**Figure 1** : Classification des glucides

#### 1. 1. 4. Les polysaccharides végétaux

##### 1. 1. 4. 1. Polyosides de réserve

###### 1. 1. 4. 1. 1. Amidon

L'Amidon est synthétisé et utilisé comme réserve de glucose par les plantes. Sa composition et ses propriétés dépendent de deux types moléculaires distincts : l'Amylose et l'Amylopectine. L'Hydrolyse enzymatique de l'amidon par des hydrolases spécialisées libère le glucose nécessaire au métabolisme.

Dans les cellules végétales, l'amidon est stocké dans des particules insolubles partiellement cristallines appelées *grains d'amidon*, dont les diamètres varient de 1 à 100 micromètres. Il se présente sous la forme de grains formés de zones concentriques alternativement claires et sombres, entourant un centre plus foncé appelé « hile » (figure 2). La grosseur, la forme et la structure de ces grains sont variables avec la plante dont provient l'amidon. Il n'existe donc pas un seul mais plusieurs amidons ayant des propriétés voisines, mais légèrement différentes selon leur origine. On trouve ces granules dans les chloroplastes, où l'amidon est synthétisé, et dans les amyloplastes<sup>1</sup> (Figure 3) qui en constituent le réservoir à long terme.

<sup>1</sup> L'amyloplaste désigne un organite spécifique des cellules végétales. C'est un plaste qui s'est spécialisé dans le stockage de l'amidon. Il est présent en particulier dans les cellules des organes de réserves, comme les tiges souterraines hypertrophiées de pomme de terre. [Wikipédia](https://fr.wikipedia.org/wiki/Amyloplaste)

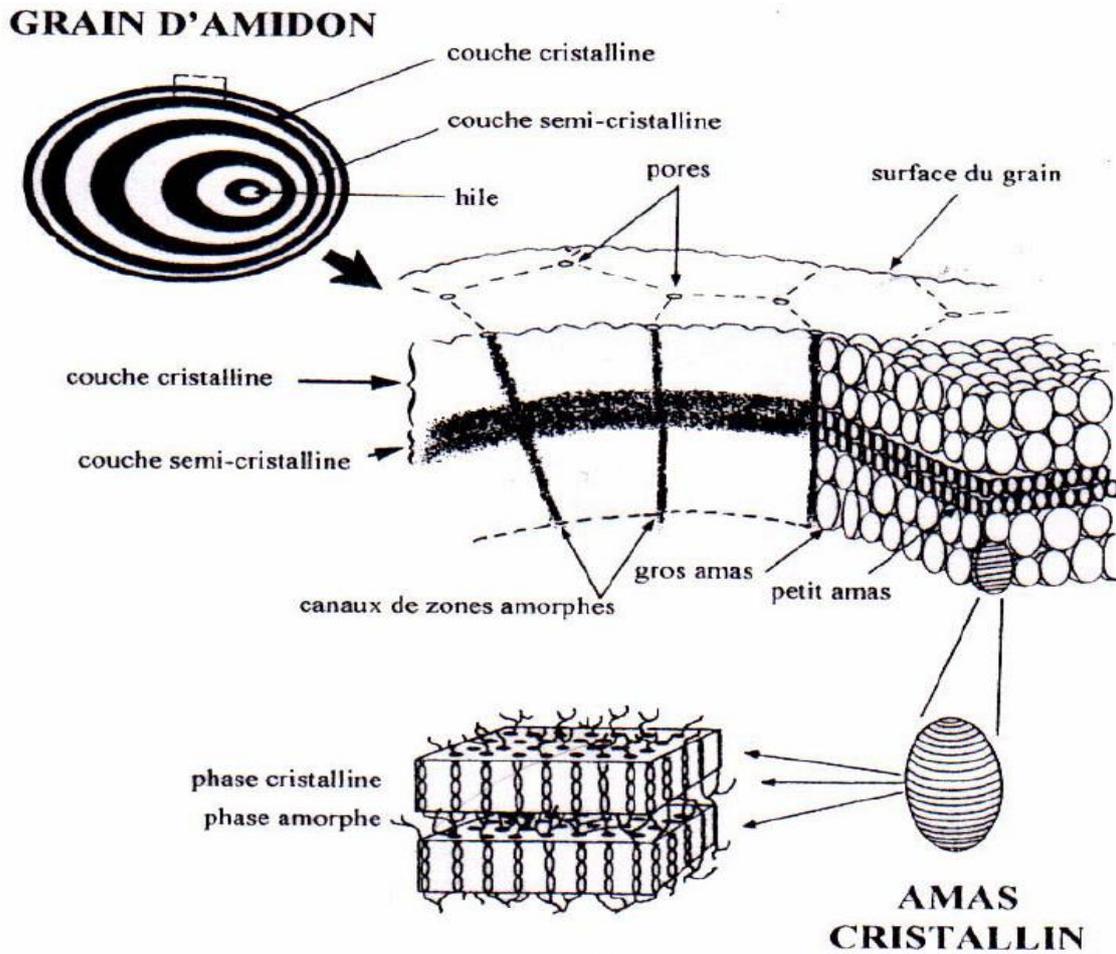
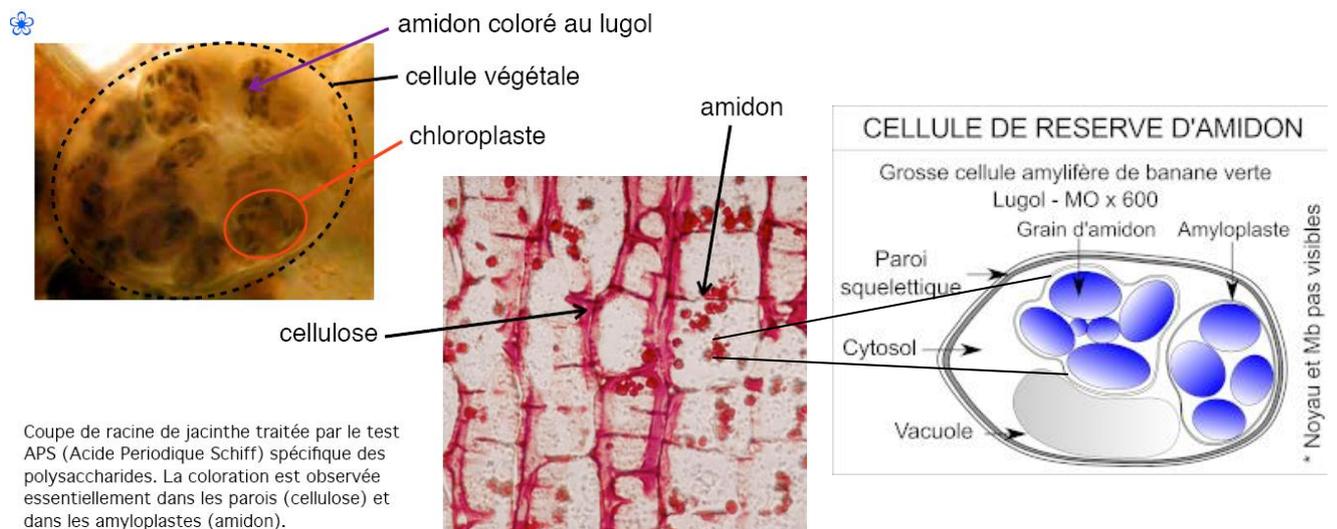


Figure 2: Structure et ultra-structure d'un grain d'amidon

Source : [4] l'amidon et ces dérivés



Coupe de racine de jacinthe traitée par le test APS (Acide Periodique Schiff) spécifique des polysaccharides. La coloration est observée essentiellement dans les parois (cellulose) et dans les amyloplastes (amidon).

Figure 3. Amyloplases

L'amidon est un polymère de glucose où les liaisons se font entre les fonctions alcools portées par les carbones 1, 4 et 6. En réalité les amidons sont constitués d'un mélange d'amylose (liaison 1-4) et d'amylopectine (liaison 1-6) qui permettent de réaliser des ramifications de

l'arbre de l'amidon. Les structures de l'amylose<sup>2</sup> (figure 4) et amylopectine<sup>3</sup> (figure 5) sont représentées dans les schémas ci dessous :

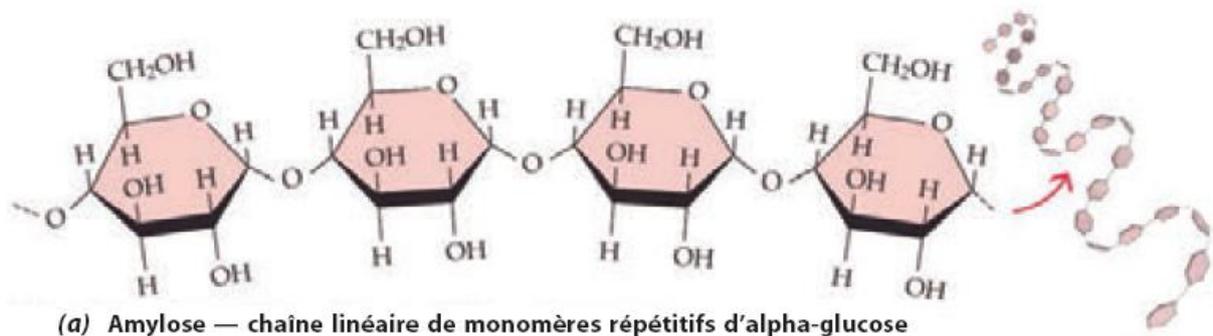


Figure 4: amylose

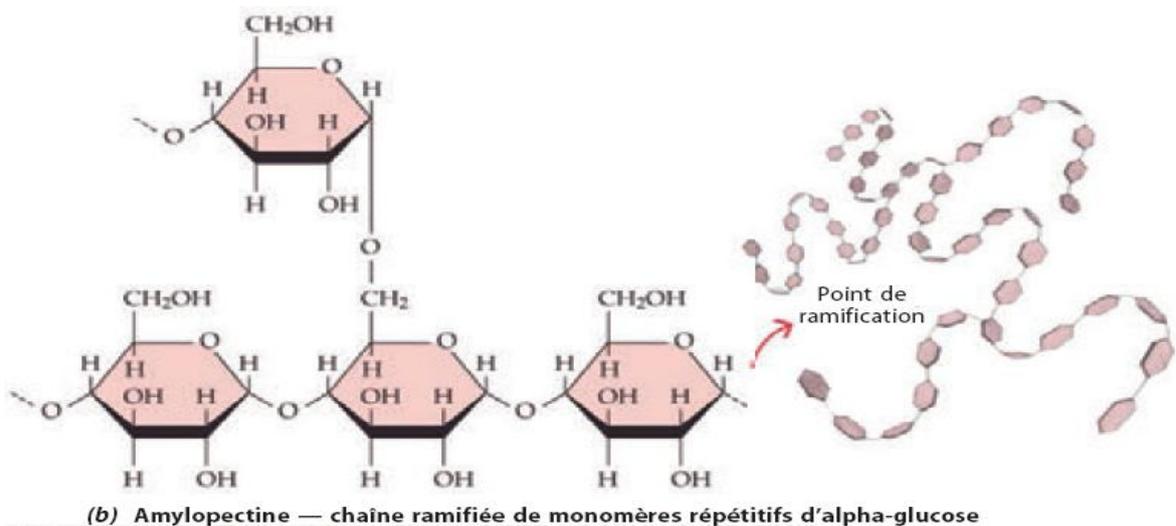


Figure 5: amylopectine

#### 1. 1. 4. 1. 2. Inuline

C'est une substance naturelle qui appartient à la famille des fibres alimentaires appelées fructanes, elle appartient à la famille des fructosanes. Elle fournit de l'énergie pour les plantes. Généralement, l'inuline est stockée dans les racines des plantes. Elle peut être consommée par l'homme et ne représente aucun danger pour l'organisme. Les inulines sont des polymères composés principalement d'une chaîne de fructoses se terminant par une liaison (2→1) reliant un  $\alpha$ -D-glucose à cette chaîne. Les unités de fructose des inulines sont reliées par des liaisons de type  $\beta$  (2 → 1) (**figure 6**). Ils sont synthétisés soit par les plantes, ou par les micro-organismes à partir du saccharose.

<sup>2</sup> L'amylose : C'est un polymère linéaire de résidus de glucose (500 à 20000 résidus) liés par une liaison  $\alpha$ (1,4) D-glucosidique.

<sup>3</sup> Amylopectine : Elle diffère de l'amylose du fait qu'il s'agit d'un polymère ramifié. Les molécules de D-glucose (jusqu'à 2 millions de résidus) sont reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$ (1,4) glycosidique (comme dans l'amylose) mais aussi par des liaisons  $\alpha$ (1,6) glycosidiques donnant à l'amylopectine une structure arborescente et formant une structure hélicoïdale.

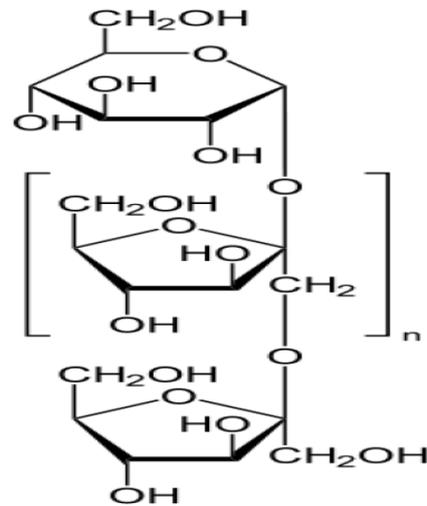


Figure 6 : Structure de l'inuline

#### 1. 1. 4. 2. Polyosides de structure

Les constituants généraux de toutes les parois de spermatophytes sont des polysaccharides, de la cellulose, des pectines et des hémicelluloses ; il s'y ajoute d'autres constituants (des protéines de structure, des protéines enzymatiques, des ions et bien sûr de l'eau).

##### 1. 1. 4. 2. 1. Cellulose

La cellulose représente la moitié du carbone disponible sur terre. La cellulose est d'origine végétale seulement. C'est une substance de soutien, puisqu'elle est le constituant principal de la paroi des cellules des végétaux et donc du bois. Elle est constituée de longues chaînes linéaires (300 à 1500 résidus) de molécules de glucose liées en  $\beta$  (1,4) D-glucosidique (Figure 7).

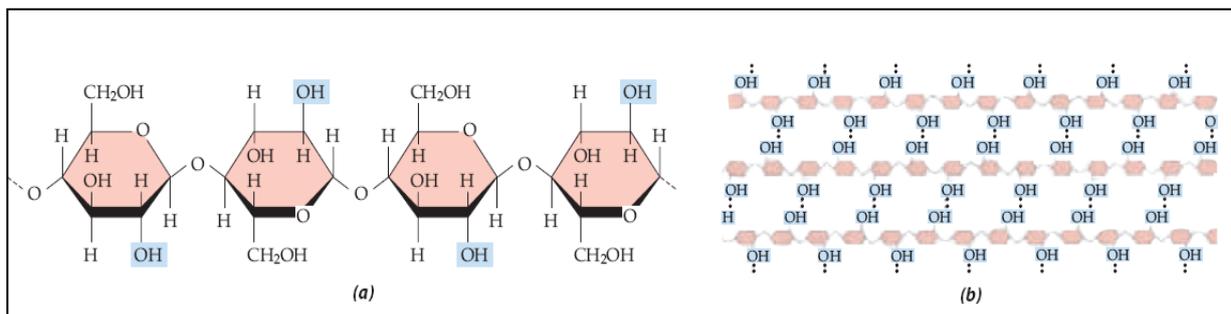
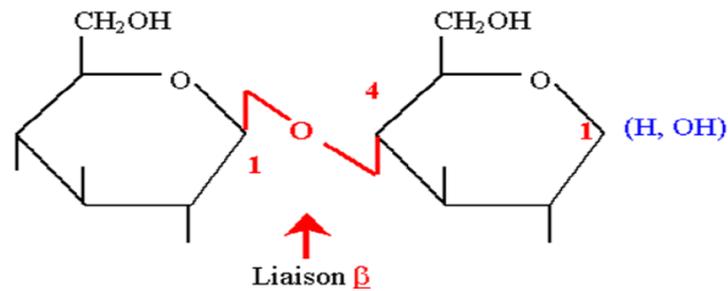


Figure 7 : Structure de la cellulose

(a) La cellulose ressemble à l'amidon, puisqu'elle est formée de monomères de glucose avec des liaisons 1,4. Cependant, ses monomères sont du bêta-glucose, alors que l'amidon est composé d'alpha-glucose. (b) Les molécules de cellulose, groupées en microfibrilles, sont des composants structuraux importants des parois des cellules végétales. Les groupements  $-OH$  (en bleu), qui sortent des deux côtés de la chaîne de cellulose, forment des liaisons hydrogène (pointillés) avec les groupements  $-OH$  des chaînes voisines, donnant ainsi des microfibrilles de molécules parallèles de cellulose unies par des liaisons croisées.

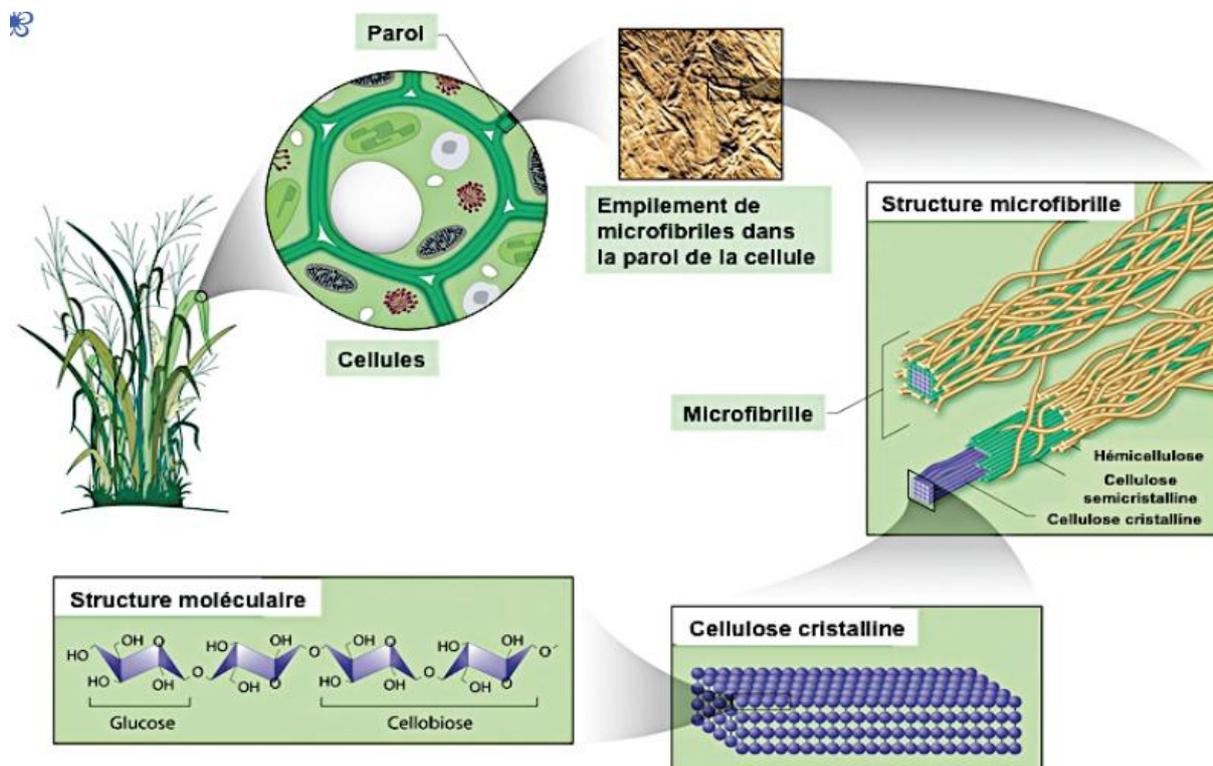
L'unité de répétition est le cellobiose qui est un disaccharide formé de deux molécules de glucose liées entre-elles par une liaison de type  $\beta$  (1,4) (Figure 8).



**Figure 8 :** Structure du cellobiose

La cellulose est hydrolysée par une  $\beta$  glucosidase (cellulase) non présente dans le tube digestif chez l'homme. La cellulose n'est donc pas hydrolysée lors de la digestion chez l'homme. Quelques micro-organismes seulement certains procaryotes, protozoaires et champignons et de très rares animaux comme le lépisme (petit poisson d'argent) peuvent hydrolyser la cellulose. Si les bovins, les termites et les blattes peuvent utiliser la cellulose comme source d'énergie, c'est parce qu'elle est dégradée par des micro-organismes vivant dans leur système digestif.

Elle est le constituant majeur des fibres des parois végétales. Dans les plantes, les molécules de cellulose s'assemblent les unes aux autres pour former des fibres. Ces dernières forment les parties dures des tissus végétaux. Ces fibres se superposent pour former les parois cellulaires des cellules végétales. Toutes les cellules végétales sont recouvertes d'une paroi rigide, la paroi cellulaire. C'est cette paroi qui donne aux végétaux leur rigidité. Un tissu végétal est d'autant plus dur qu'il est formé de cellules aux parois cellulaires épaisses (**figure 9**).



**Figure 9.** Schéma d'une fibre de cellulose

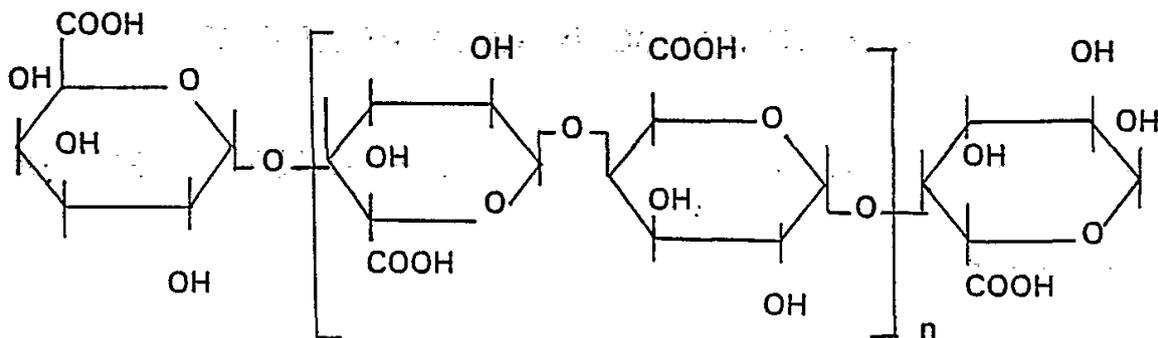
### 1. 1. 4. 2. 2. Les substances pectiques

Les substances pectiques sont présentes dans tous les végétaux, localisées dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules où elles jouent le rôle de ciment intercellulaire, responsables de la rigidité et de la cohésion. En 1825, c'est le Français J. Braconnot qui l'isola pour la première fois et la baptisa Pectine du mot grec Pektos (ferme/rigide). Elles sont associées à d'autres composants chimiques membranaires tels que cellulose, hémicellulose, lignine, par des liaisons physiques et/ou chimiques.

Selon l'âge des tissus, on rencontre la pectine sous deux formes :

- la protopectine : insoluble car liée aux autres composants.
- L'acide pectique : soluble dans l'eau à froid.

La transformation progressive de la protopectine en pectine soluble se fait au cours de la croissance cellulaire, selon des mécanismes enzymatiques complexes qui aboutissent au ramollissement des tissus végétaux. La molécule de pectine<sup>4</sup> se présente sous la forme d'un polymère linéaire d'acides D-galacturoniques joints en a (1-4) par une liaison glycosidique (Figure 10).



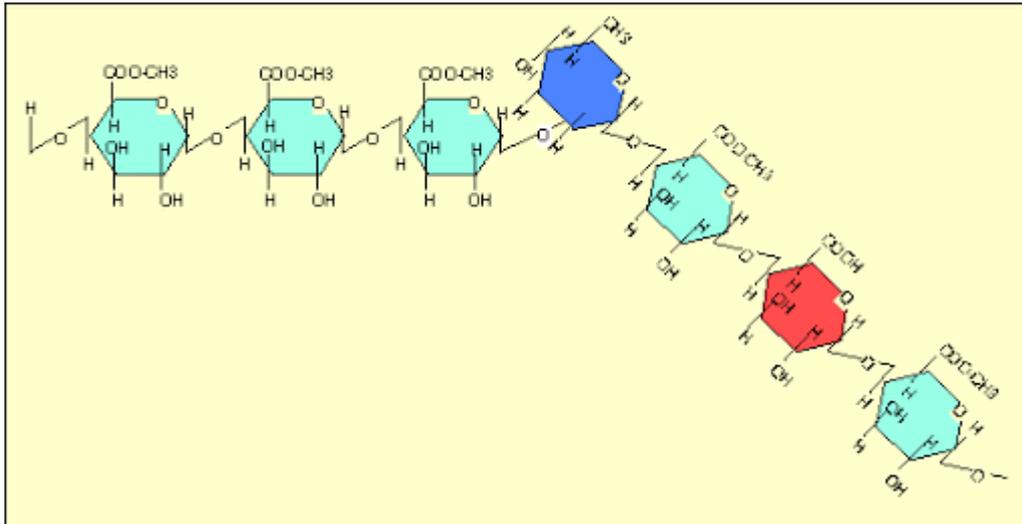
**Figure 10.** La chaîne principale des pectines

La chaîne principale des pectines est constituée d'un polymère : l'acide polygalacturonique.

L'acide galacturonique, qui est le monomère, est un dérivé du galactose (substitution d'une fonction alcool (-OH) par une fonction acide (-COOH) sur le carbone 6. La chaîne est rarement monotone. Certains acides galacturoniques sont méthylés (substitution d'un -H de la fonction acide par une fonction méthyle (-CH<sub>3</sub>)). Selon le degré de méthylation, l'acide polygalacturonique a des propriétés plus ou moins acides.

La chaîne d'acide polygalacturonique n'est pas monotone ; elle peut être brisée par la présence d'un pentose : le rhamnose.

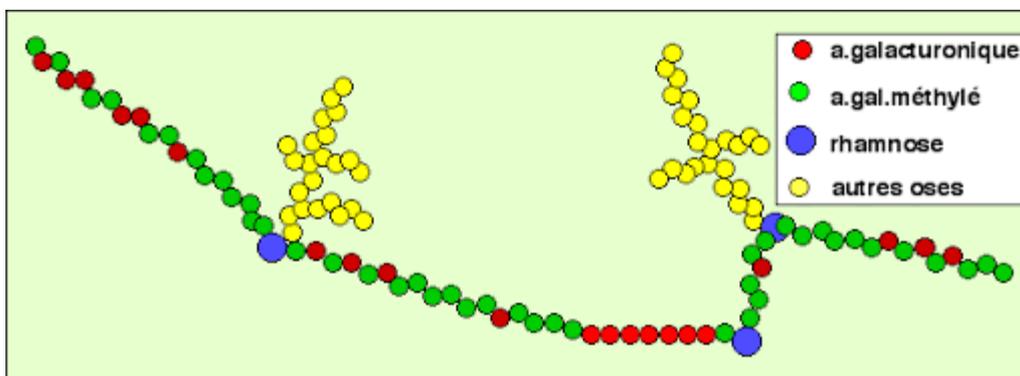
<sup>4</sup> Les pectines, ou plus largement les substances pectiques, sont des polysides, rattachées aux glucides. Ce sont des substances exclusivement d'origine végétale.



Des ramifications, principalement constituées par de courtes chaînes latérales de sucres neutres (galactanes, arabanes, xylanes,...) sont rattachées aux fonctions hydroxyles secondaires (C2 ou C3) de la chaîne principale. Ces ramifications sont souvent localisées en zones dites « chevelues », provoquant une interruption de la régularité des chaînes homogalacturoniques. Dans certaines matières premières, leur quantité peut atteindre 10 %.

De la même manière, sont liées aux fonctions hydroxyles C2 ou C3, des groupes acétyles. Ces derniers sont surtout présents dans certaines matières premières telles que le tournesol ou la betterave.

Enfin la chaîne d'acide galacturonique est interrompue par des unités de b-L-rhamnose, lié par ses carbones 1 et 2, qui provoquent une déviation de l'axe de la chaîne. Cette zone de flexibilité, appelée « coude pectique », facilitera la formation d'un réseau tridimensionnel, lors du processus de gélification. Les pectines sont donc principalement caractérisées par leur teneur en acide galacturonique (AG), la longueur des chaînes d'acides galacturoniques (masse moléculaire) et le nombre de substituants autre qu'osidiques.



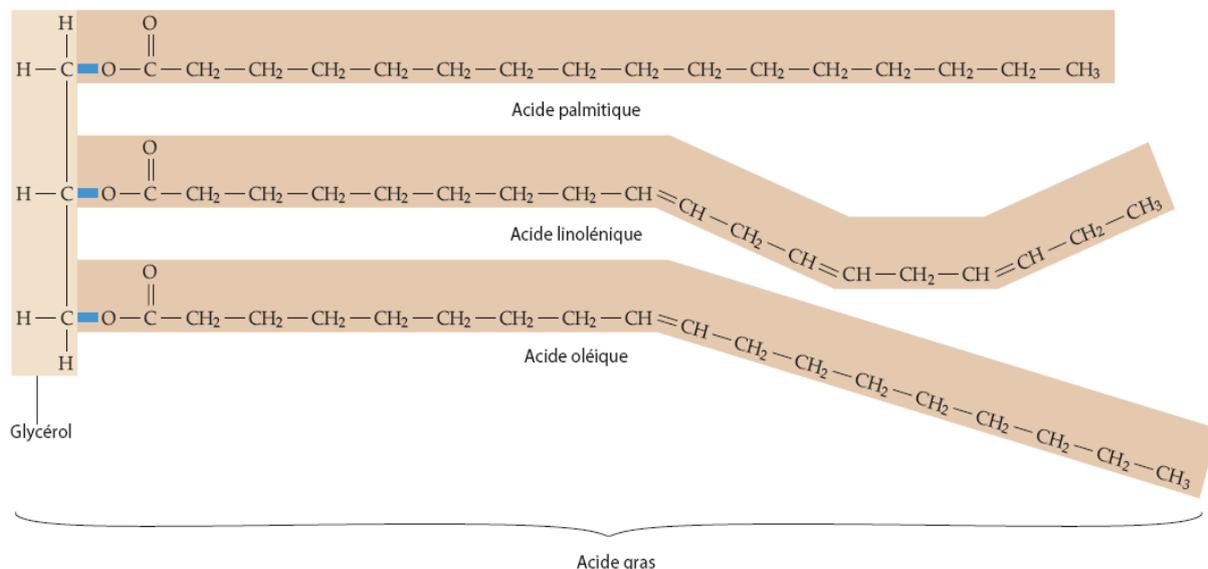
## 1.2. Lipides

Les lipides sont les graisses et les substances apparentées. Ils sont généralement **hydrophobes** (« craignant l'eau ») et sont donc insolubles dans l'eau. Les molécules de lipide sont utilisées pour le stockage de l'énergie – d'habitude sous forme de graisses et d'huiles – et pour la structure : c'est le cas des phospholipides et des cires. Les phospholipides sont des composants importants de toutes les membranes biologiques. Bien que certaines molécules lipidiques soient très volumineuses, ce ne sont pas, au sens strict, des macromolécules, parce qu'elles ne proviennent pas d'une polymérisation de monomères.

### 1. 2. 1. Les graisses et les huiles sont des triglycérides qui stockent l'énergie

Les plantes, par exemple la pomme de terre, emmagasinent généralement des glucides sous forme d'amidon. Cependant, certaines plantes stockent également l'énergie alimentaire sous forme d'huile.

Les **graisses** et les **huiles** ont la même structure chimique (figure 11). Toutes sont formées de trois molécules d'acides gras unies à une molécule de glycérol.



**Figure 11. Un triglycéride** Les molécules de graisse et d'huile possèdent trois molécules d'acides gras liés (en bleu) à une molécule de glycérol (d'où le terme « triglycéride »). On voit ici trois acides gras différents. L'acide palmitique est saturé, les acides linoléique et oléique sont insaturés, ainsi que vous pouvez le voir aux doubles liaisons des chaînes hydrocarbonées.

Comme pour la formation des disaccharides et polysaccharides à partir de leurs sous-unités, chacune de ces liaisons provient d'une **estérification** impliquant la libération d'une molécule d'eau. Les molécules de graisse et d'huile, appelées aussi **triglycérides** (ou triglycérols), ne renferment pas de groupements polaires (hydrophiles). Ces molécules non polaires ont tendance à s'agglutiner dans l'eau, de la même façon que les gouttelettes de graisse ont

tendance à se rassembler, par exemple à la surface d'un bouillon. Les molécules non polaires sont donc hydrophobes, insolubles dans l'eau.

Vous avez sans doute entendu parler souvent de graisses « saturées » et « insaturées ». D'un acide gras dépourvu de doubles liaisons entre les atomes de carbone, on dit qu'il est **saturé**. Chaque atome de carbone de la chaîne a formé des liaisons covalentes avec quatre autres atomes et toutes ses possibilités de liaison sont donc comblées. Par contre, un acide gras est **insaturé** quand certains de ses atomes de carbone sont unis par des doubles liaisons. Les atomes de carbone unis par des doubles liaisons sont capables de former des liaisons supplémentaires avec d'autres atomes.

La nature physique d'une graisse est déterminée par la longueur des chaînes de carbone des acides gras et par le degré de saturation ou d'insaturation de ces acides. La présence de doubles liaisons dans les graisses insaturées provoque, dans les chaînes d'acides gras, la formation de replis qui empêchent un empilage dense des molécules. Il en résulte une tendance à l'abaissement du point de fusion de la graisse et les graisses insaturées sont donc plutôt liquides (huileuses) à température ordinaire. Chez les plantes, on en trouve des exemples dans les huiles de carthame, d'arachide et de maïs, qui proviennent toutes de graines riches en huile. Des exceptions importantes sont l'huile de coco, l'huile de palme et l'huile de palmiste qui sont des huiles d'origine végétale presque entièrement saturées. Les graisses animales et leurs dérivés, comme le beurre et le lard, contiennent des acides gras fortement saturés et sont habituellement solides à la température ordinaire. Les termes *graisse* et *huile* font donc généralement référence à l'état physique du triglycéride. Les graisses sont des triglycérides habituellement solides à température ordinaire, alors que les huiles sont normalement liquides.

### 1. 2. 2. Les phospholipides sont des triglycérides modifiés qui font partie des membranes cellulaires

Les lipides, particulièrement les phospholipides, ont des rôles structuraux très importants, spécialement dans les membranes cellulaires. Comme les triglycérides, les **phospholipides** sont composés de molécules d'acides gras fixées à un glycérol. Dans les phospholipides, cependant, le troisième carbone de la molécule de glycérol est occupé non par un acide gras, mais par un groupement phosphate auquel est généralement attaché un autre groupement polaire (figure 12).

Par conséquent, la molécule de phospholipide possède une extrémité polaire hydrophile, et donc soluble dans l'eau, alors que l'extrémité acide gras est hydrophobe et insoluble. En

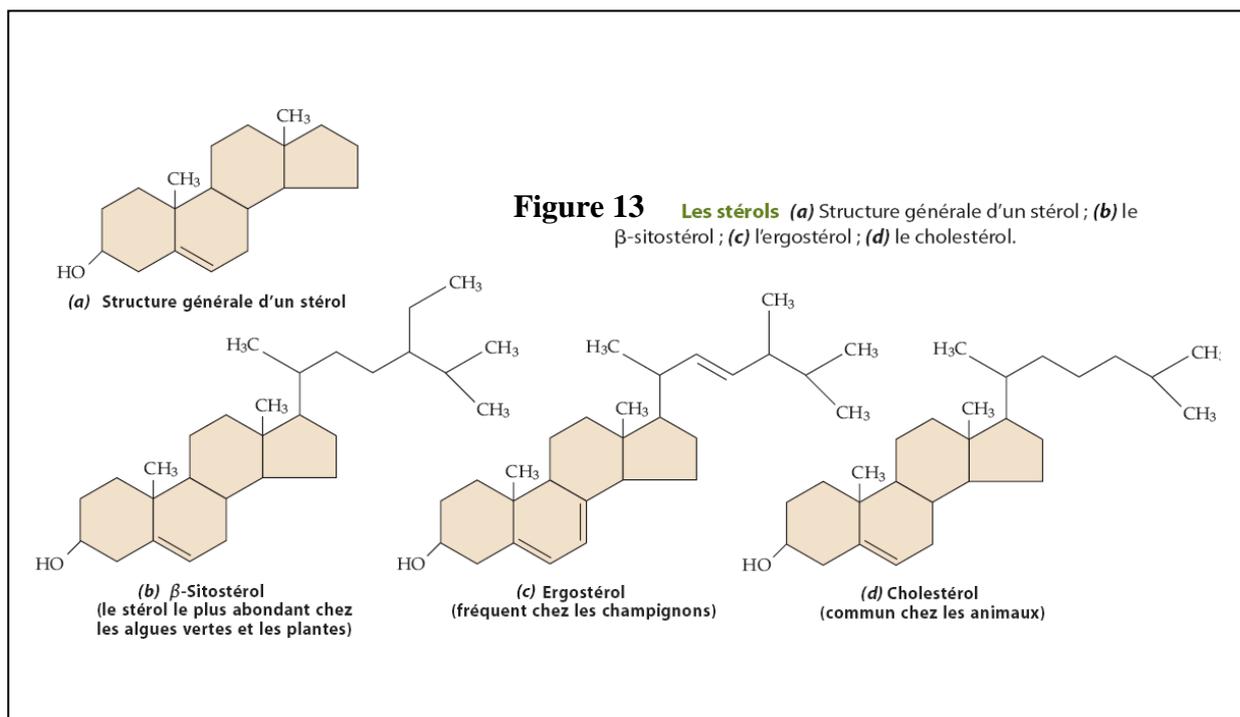


cuticule est composée de cire enrobée dans la cutine (**cire cuticulaire**) ; elle est souvent recouverte d'une couche de **cire épicuticulaire**

### 1. 2. 4. Les stéroïdes stabilisent les membranes cellulaires et fonctionnent aussi comme hormones

On peut facilement distinguer les stéroïdes des autres catégories de lipides par la présence de quatre cycles hydrocarbonés interconnectés. Dans les êtres vivants, des chaînes hydrocarbonées de longueurs diverses, ainsi que des groupements hydroxyle et/ ou carbonyle peuvent être attachés à ce squelette : des molécules très diverses peuvent en dériver. Si un groupement hydroxyle est attaché au carbone 3, le stéroïde est un **stérol** (figure 13). Le sitostérol est le stérol le plus abondant dans les algues vertes et les plantes et l'ergostérol est fréquent dans les champignons. Le cholestérol, si commun dans les cellules animales, n'existe qu'à l'état de traces chez les plantes. Chez tous les organismes, à l'exception de la plupart des procaryotes, les stérols sont des composants importants des membranes, où ils stabilisent les extrémités des phospholipides.

Les stéroïdes peuvent aussi fonctionner comme hormones. Par exemple, l'anthéridiol est un stérol fonctionnant comme attractif sexuel chez le champignon aquatique *Achlya bisexualis*, et un groupe de dérivés des stéroïdes appelé brassines favorise la croissance de certaines tiges. Il semble également que certaines plantes produisent de l'œstrogène, une des hormones sexuelles de mammifères, mais son rôle dans la plante est inconnu.



## Conclusion

### Les glucides sont les sucres et leurs polymères

Les glucides représentent la principale source d'énergie chimique pour les systèmes vivants et sont des éléments importants de la structure des cellules. Les glucides les plus simples sont les monosaccharides, comme le glucose et le fructose. Les monosaccharides peuvent se combiner pour produire des disaccharides, comme le saccharose, et des polysaccharides, comme l'amidon et la cellulose. Les molécules d'amidon sont des polysaccharides de réserve formés de polymères d'alpha-glucose enroulés en spirale, tandis que la cellulose est un polymère de structure formant des micro-fibrilles linéaires inaccessibles aux enzymes qui dégradent l'amidon. Les glucides peuvent généralement être décomposés par addition d'une molécule d'eau à chaque liaison, autrement dit, par hydrolyse.

### Les lipides sont des molécules hydrophobes remplissant des rôles divers dans la cellule

Les lipides constituent une autre source d'énergie et de matériaux de structure pour les cellules. Les composés de ce groupe graisses, huiles, phospholipides, cutine, subérine, cires et stéroïdes sont généralement insolubles dans l'eau. Les graisses et les huiles, ou triglycérides, sont des réserves énergétiques. Les phospholipides sont des triglycérides modifiés ; ce sont des composants importants des membranes cellulaires.

La cutine, la subérine et les cires sont des lipides constituant une barrière qui permet d'éviter les pertes d'eau. Les cellules superficielles des tiges et des feuilles sont recouvertes par une cuticule imperméable à l'eau, composée de cire et de cutine. Les stéroïdes sont des molécules formées de quatre cycles hydrocarbonés interconnectés. On les trouve dans les membranes cellulaires, et ils remplissent également d'autres rôles dans la cellule.

## II. Les métabolites secondaires

### 1. Définition

Le terme «métabolite secondaire<sup>1</sup>», qui a probablement été introduit par *Albrecht Kossel* en 1891, est utilisé pour décrire une vaste gamme de composés chimiques dans les plantes, qui sont responsables des fonctions périphériques indirectement essentielles à la vie des plantes.

Telles que la communication intercellulaire, la défense, la régulation des cycles catalytiques.

Les métabolites secondaires (aussi appelés produits naturels) sont des molécules organiques qui ne sont pas directement impliquées dans le développement ou la reproduction d'un organisme. Leur absence n'entraîne pas une mort immédiate mais peut limiter la survie, la fécondité ou l'apparence d'un organisme. Cette absence peut aussi n'avoir aucun effet.

Les métabolites secondaires ont essentiellement pour rôle d'accroître la compétitivité (Figure 1) de l'organisme qui les biosynthétise : les métabolites secondaires lui procure un avantage sur d'autres organismes.

Malgré tout, les métabolites secondaires ont des fonctions biologiques qui peuvent s'avérer essentiels. Exemples :

- les pigments isoprénoïdes et les parfums (isoprénoïdes volatils) des plantes attirent les insectes pollinisateurs (essentiels pour la reproduction) (Figure 1)
- moyens de défense contre des agressions d'origines biotiques et abiotiques (Figure 1)
- communication entre plantes, micro-organismes ou animaux (hormones, phéromones, ...)

### 2. Classifications des métabolites secondaires

On estime à plusieurs centaines de milliers les métabolites secondaires (200.000), de structure et de fonction très diverses. Il existe donc un grand nombre de classification selon les sources.

Il ressort que la classification la plus élémentaire des métabolites secondaires inclue trois groupes (Figure 2):

- les terpènes (par exemple : les substances volatiles des plantes, les glycosides, les caroténoïdes, les stérols, ...)
- les composés phénoliques (par exemple : les acides phénoliques, les coumarines, les lignanes, les stilbènes, les flavonoïdes, les tanins, la lignine, ...)
- les composés contenant de l'azote (par exemple : les alcaloïdes, les glucosinolates, ...)

---

<sup>1</sup> Les métabolites secondaires des plantes sont des composés chimiques synthétisés par les plantes qui assurent des fonctions non essentielles, de sorte que leur absence n'est pas létale pour l'organisme, contrairement aux métabolites primaires.

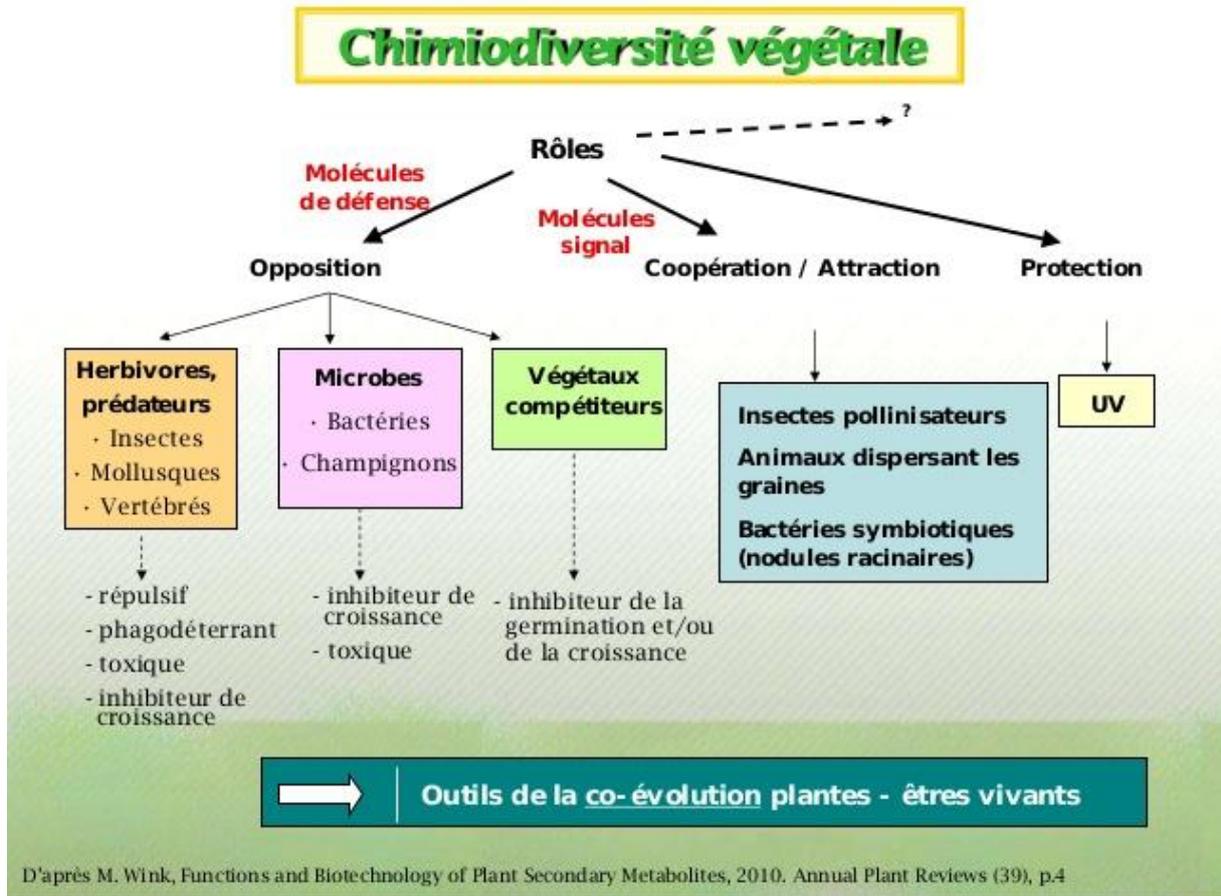


Figure 1. Rôle des métabolites secondaires

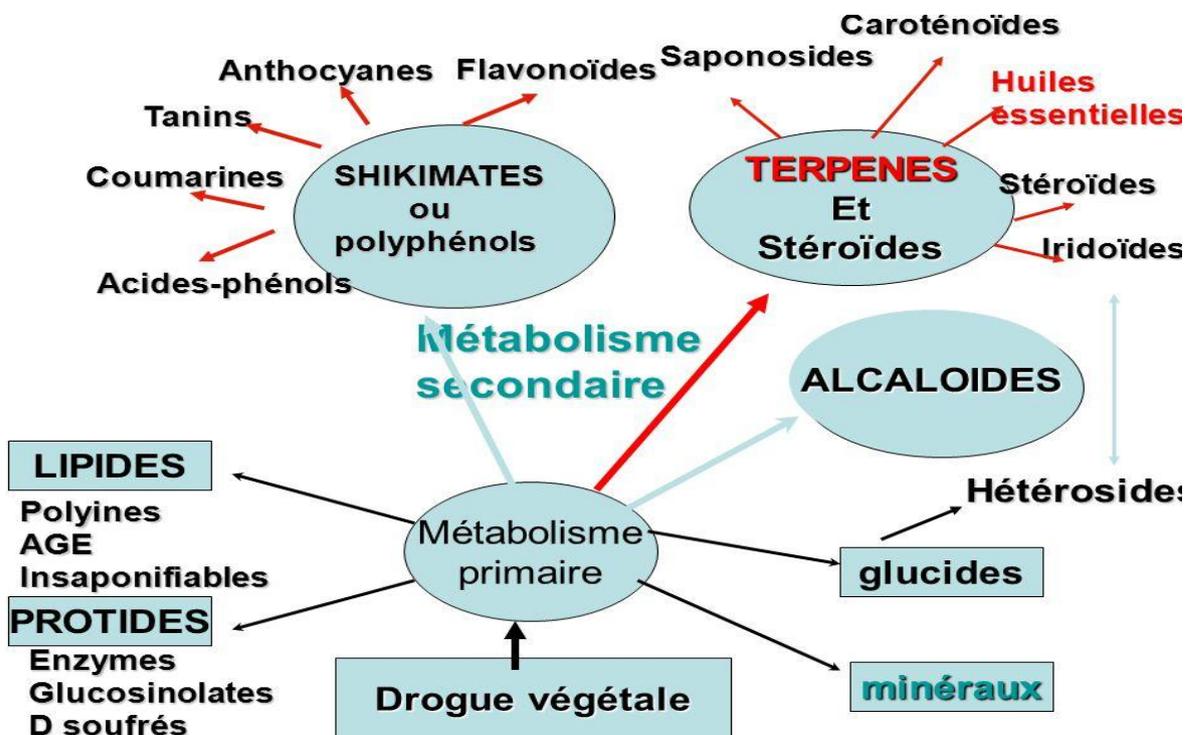


Figure 2. Classification des métabolites secondaires

## 2.1. Alcaloïdes

Le premier alcaloïde identifié – en 1806 – fut la morphine, qui provient du pavot (*Papaver somniferum*). Il est actuellement utilisé en médecine comme analgésique (pour calmer la douleur) et pour contrôler la toux ; cependant, l'utilisation abusive de ce médicament peut conduire à une forte dépendance. On a maintenant isolé et identifié la structure de près de 10000 alcaloïdes, comme la cocaïne<sup>2</sup>, la caféine<sup>3</sup> et l'atropine<sup>4</sup>. La figure 3 montre la structure de certains alcaloïdes physiologiquement actifs.

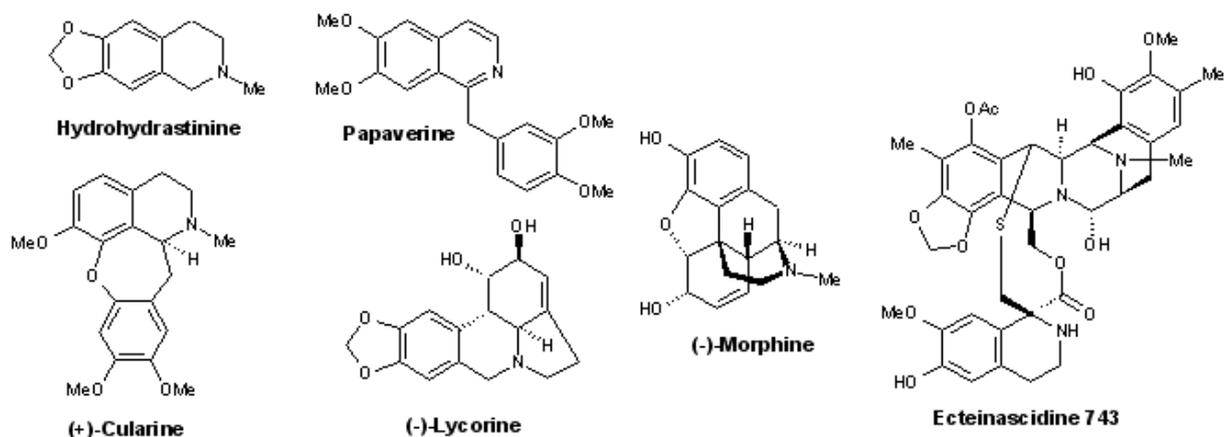


Figure 3. Quelques alcaloïdes physiologiquement actifs

La définition originale de « alcaloïde » est la suivante: produits d'origine végétale, basiques, contenant azote et pharmacologiquement actifs.

Les alcaloïdes sont utilisés comme antalgiques majeurs (morphine), antipaludéen (quinine), pour combattre l'excès d'acide urique (colchicine), comme substance paralysante/stimulante (curare, caféine), comme poisons (strychnine, nicotine), comme stupéfiants (cocaïne, mescaline), comme cholinergique (pilocarpine) ou comme anticancéreux (vinblastine, vincristine)....

<sup>2</sup> La **cocaïne** provient du coca (*Erythroxylum coca*), arbuste ou petit arbre indigène des versants orientaux des Andes de Bolivie et du Pérou. Beaucoup de personnes vivant à haute altitude dans ces montagnes mâchent des feuilles de coca pour réduire les douleurs provoquées par la faim et la fatigue lorsqu'ils travaillent dans cet environnement rigoureux. Mâcher les feuilles, qui contiennent de faibles concentrations de cocaïne, est relativement inoffensif en comparaison du fait de fumer, de renifler ou d'injecter la cocaïne dans les veines. L'utilisation continue de la cocaïne et du « crack » qui en dérive peut avoir des effets physiques et psychologiques dévastateurs et peut conduire à la mort. La cocaïne a été utilisée comme anesthésique dans la chirurgie de l'œil et pour les anesthésies locales par les dentistes.

<sup>3</sup> La **caféine**, que l'on trouve dans certaines plantes telles que le café (*Coffea arabica*), le thé (*Camellia sinensis*) et le cacao (*Theobroma cacao*) entre dans la préparation de boissons populaires. Elle a un effet stimulant. On a montré que les fortes concentrations de caféine présentes dans les plantules de caféier en développement sont très toxiques et létales à la fois pour les insectes et pour les champignons parasites. En outre, la caféine libérée par la plantule semble inhiber la germination d'autres graines à son voisinage et empêcher ainsi la croissance de compétiteurs. Ce mécanisme est l'**allélopathie**.

<sup>4</sup> L'**atropine** est aujourd'hui utilisée comme stimulant cardiaque, comme dilatateur de la pupille pour l'examen de l'œil et comme antidote efficace en cas d'empoisonnement par certains gaz neurotoxiques.

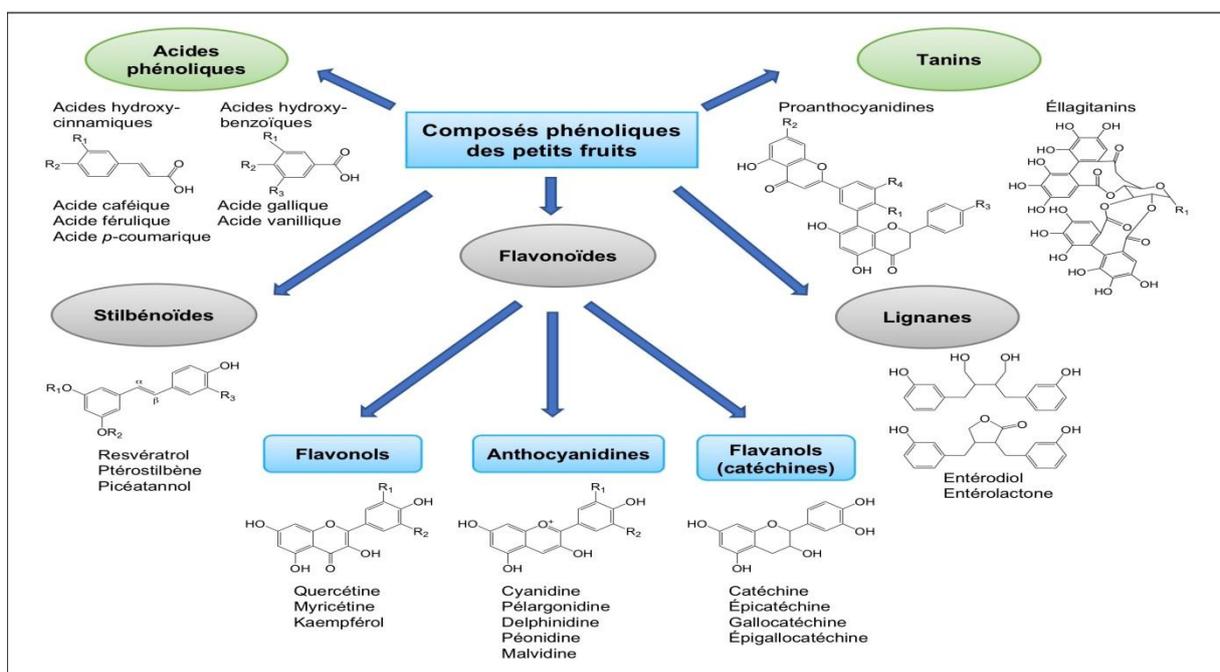
### 2.1.1. Classification des alcaloïdes selon l'origine biosynthétique

- **Les alcaloïdes vrais:** représentent le plus grand nombre d'alcaloïdes se trouvent soit sous forme libre soit sous forme de sel, N- oxyde présentent au moins un hétérocycle: exemple la strychnine dérivée du tryptophane
- **Les pseudo-alcaloïdes:** représentent le plus souvent toutes les caractéristiques des alcaloïdes vrais, mais ne sont pas des dérivés des acides aminés. Dans la majorité des cas connus, ce sont des dérivés d'isoprénoïdes (alcaloïdes terpéniques) et du métabolisme de l'acétate
- **Proto-alcaloïdes:** les proto-alcaloïdes sont des amines simples dont l'azote n'est pas inclus dans un hétérocycle, ils ont un caractère basique et sont élaborés *in vivo* à partir d'acide aminé. Ils sont souvent appelés « amines biologiques » et sont soluble dans l'eau.

### 2.2. Composés phénoliques (polyphénols)

Le terme « polyphénols » est fréquemment utilisé pour désigner l'ensemble des composés phénoliques des végétaux. En fait, il devrait être réservé aux seules molécules présentant plusieurs fonctions phénols. Ce qui exclurait alors les *monophénols*, pourtant abondants et importants chez les végétaux. Donc, la désignation générale « composés phénoliques » concerne à la fois les mono, les di et les polyphénols dont les molécules contiennent respectivement une, deux ou plusieurs fonctions phénoliques.

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, flavonoïdes..) et les composés phénoliques complexes (tannins, lignines...) (Figure 4).



### 2.2.1. Acides phénoliques

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

### 2.2.2. Flavonoïdes

Les flavonoïdes<sup>5</sup> sont le plus grand groupe de composés phénoliques, ils constituent des pigments responsables des colorations jaune, orange et rouge de différents organes végétaux.

Ils sont constitués de quinze atomes de carbone (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), essentiellement, la structure se compose de deux cycles aromatiques A et B, reliés par un pont de trois carbones, le plus souvent sous forme d'un hétérocycle C. Ils peuvent être regroupés en une douzaine de classes selon le degré d'oxydation du noyau pyranique central : flavone, flavonol, flavanol, anthocyane, aurone...

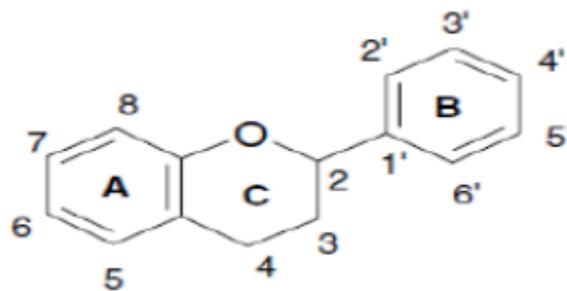


Figure 5. Structure générale d'un flavonoïde

### 2.2.3. Tannins

Les tannins sont des composés polyphénoliques, solubles dans l'eau, dont les masses molaires se situent entre 500 et 3000 M. On distingue deux grandes groupes :

#### A. Tannins hydrolysables

Ce sont des oligo ou des polyesters d'un sucre et d'un nombre variable d'acide phénol. Le sucre est très généralement le D-glucose et l'acide phénol est soit l'acide gallique dans le cas des gallotannins soit l'acide ellagique dans le cas des tannins classiquement dénommés *ellagitannins*.

#### B. Tannins condensés ou tannins catechiques ou proanthocyanidols

Ils se différencient fondamentalement des tannins hydrolysables car ils ne possèdent pas de sucre dans leur molécule et leur structure est voisine de celle des flavonoïdes. Il s'agit des

<sup>5</sup> Les **flavonoïdes** sont des pigments solubles dans l'eau, présents dans les vacuoles ; ils constituent le plus grand groupe de composés phénoliques chez les plantes. Les flavonoïdes des vins rouges et du jus de raisin ont été bien étudiés parce qu'on a signalé qu'ils réduisent le taux de cholestérol dans le sang. On a décrit plus de 3 000 flavonoïdes différents et ce sont probablement les métabolites secondaires végétaux les mieux étudiés. Les flavonoïdes sont très répandus et répartis en plusieurs classes, comme les anthocyanes, les flavones et les flavonols.

La gamme de couleur des **anthocyanes** va du rouge au pourpre et au bleu. La plupart des **flavones** et **flavonols** sont des pigments jaunâtres ou ivoire, certains sont incolores. Les flavones et les flavonols incolores peuvent modifier la couleur d'une plante en formant des complexes avec des anthocyanes et des ions métalliques. Ce phénomène, appelé **copigmentation**, est responsable de la couleur bleue intense des fleurs.

polymères flavaniques constitués d'unités de flavan-3-ols liées entre elles par des liaisons carbone-carbone.

### 2.3. Les terpénoïdes

Les **terpénoïdes**, appelés aussi terpènes, existent chez toutes les plantes et représentent de loin la plus vaste catégorie de métabolites secondaires, avec plus de 22 000 composés décrits. Le terpénoïde le plus simple est un hydrocarbure, l'**isoprène**<sup>6</sup> (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>). On peut classer tous les terpénoïdes en fonction du nombre de leurs unités isoprène. Les monoterpénoïdes, avec deux unités isoprène, les sesquiterpénoïdes (trois unités) et les diterpénoïdes (quatre unités terpène) sont des catégories usuelles. Une même plante peut synthétiser beaucoup de terpénoïdes différents à différents endroits de l'organisme, dans des buts différents et à des stades différents de son développement.

De façon analogue à la famille des composés phénoliques, les isoprénoïdes regroupent à la fois des molécules de faibles poids moléculaires, volatiles et composants principaux d'huiles essentielles, et des molécules hautement polymérisées comme par exemple le caoutchouc. Cette voie de biosynthèse donne naissance à de très nombreux métabolites secondaires, mais participe également à la synthèse de composés comme le β-carotène, les chlorophylles, l'ubiquinone ou la plastoquinone, qu'on ne positionne généralement pas dans le métabolisme secondaire.

#### 2.3.1. Classification des composés terpéniques

La classification des terpénoïdes repose sur le nombre d'unités terpéniques

**C5** : hémiterpènes (une unité isoprène)

**C10** : monoterpènes (deux unités isoprène)

**C15** : sesquiterpènes (trois unités isoprène)

**C20** : diterpènes (quatre unités isoprène)

**C30** : triterpènes

**C40** : tetraterpènes (caroténoïdes)

**C45 et C50** : queues terpéniques des molécules d'ubiquinone et de plastoquinones

Au-delà : polyterpènes (caoutchouc...)

---

<sup>6</sup> L'**isoprène** lui-même est émis en quantités importantes par les feuilles de beaucoup d'espèces végétales ; on lui doit, pour une bonne part, la brume légère qui plane en été sur les collines et montagnes boisées. C'est aussi un composant du brouillard. L'isoprène, qui n'est émis qu'à la lumière, est synthétisé dans les chloroplastes à partir du dioxyde de carbone peu après la conversion de celui-ci en composés organiques par la photosynthèse.

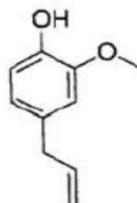
On peut se demander pourquoi les plantes produisent et émettent de telles quantités d'isoprène. Les recherches ont montré que les émissions d'isoprène sont plus fortes par jours chauds, et que la « couverture » d'isoprène peut aider la plante à supporter la chaleur en stabilisant les membranes photosynthétiques dans les cellules végétales.

### A. Monoterpènes

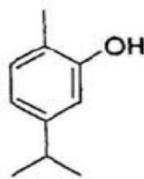
Composés à 10 carbones, souvent volatils, aromatiques et biologiquement actifs (bactériostatiques, signalisation plantes-insectes). Ils sont largement présents dans les résines et les huiles essentielles (exemples du pinène constituant majeur de l'essence de térébenthine et du menthol).

Beaucoup de monoterpénoïdes et de sesquiterpénoïdes sont appelés **huiles essentielles** parce qu'en raison de leur volatilité, ils interviennent dans le parfum, ou essence, des plantes qui les produisent.

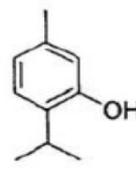
Chez la menthe (*Mentha*), de grandes quantités de monoterpénoïdes volatils (menthol et menthone) sont synthétisées et stockées dans des poils glandulaires (trichomes), qui sont des excroissances épidermiques. Les huiles essentielles produites par les feuilles de certaines plantes éloignent les herbivores ; certaines les protègent des attaques par les champignons parasites et les bactéries; on sait que d'autres sont allélopathiques. Les terpénoïdes des parfums floraux attirent les insectes pollinisateurs vers les fleurs.



Eugénol



Carvacrol



Thymol

On distingue les monoterpènes linéaires, des monoterpènes monocycliques et bicycliques.

### B. Sesquiterpènes

Les sesquiterpènes sont une classe de terpènes formés de trois unités isopréniques et de formule moléculaire C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>. Composés à 15 carbones assez universellement représentés les végétaux.

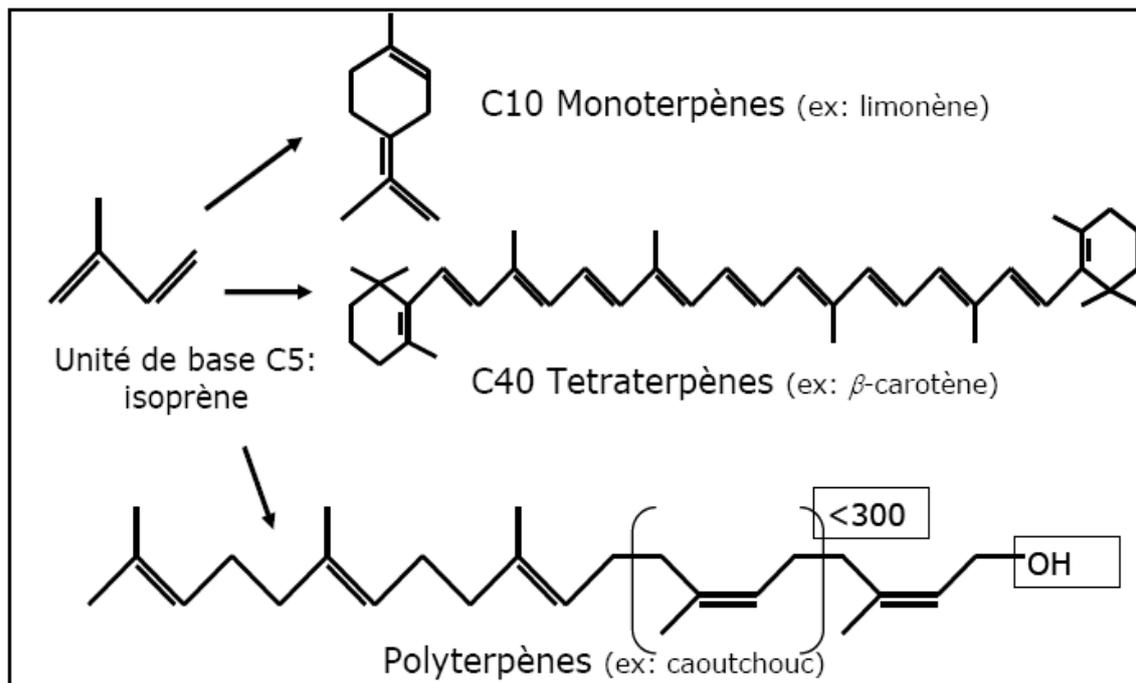
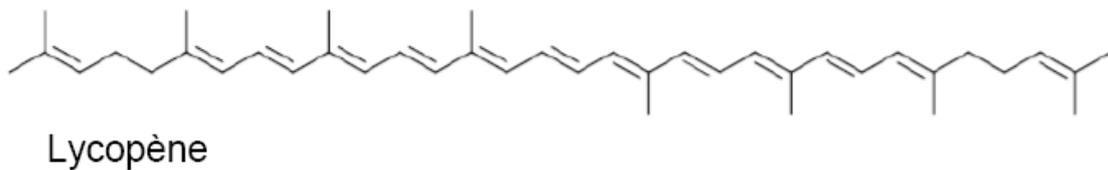
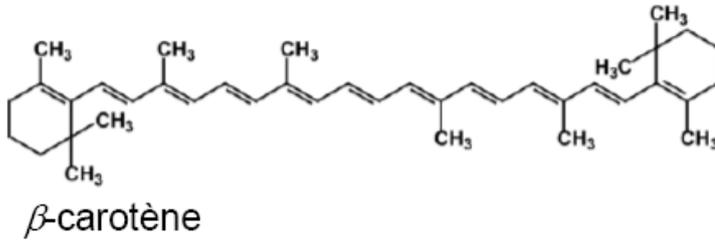
Exemple : le farnésol un sesquiterpène linéaire de nombreuses huiles essentielles, abondamment utilisé en parfumerie. On distingue également les sesquiterpènes monocycliques et polycycliques (exemple : le caryophyllène, un sesquiterpène bicyclique en partie responsable du piquant du poivre).

### C. Diterpènes

Composés terpenique à 20 carbones. On retrouve parmi les dérivés de diterpènes la queue phytol des chlorophylles a et b et les résidus terpéniques du tocophérol (vitamine E) et de la phylloquinone (vitamine K1). Le **taxol** est un diterpénoïde très intéressant en raison de ses propriétés anticancéreuses. On a montré qu'il réduit les cancers de l'ovaire et du sein.

### D. Tetraterpènes

Cette famille de terpènes à 40 carbones, compte en particulier les caroténoïdes dont un pigment photosynthétique majeur (le beta-carotène) mais également des pigments aux propriétés antioxydantes comme le lycopène de la tomate.



Le plus gros terpénoïde connu est le **caoutchouc**, dont les molécules contiennent entre 400 et plus de 100 000 unités isoprène. On l'obtient commercialement à partir du *latex*, liquide laiteux produit par une plante tropicale, *Hevea brasiliensis*, appartenant à la famille des euphorbiacées. Le latex est synthétisé dans des cellules ou dans une suite de cellules reliées entre elles et formant des tubes appelés laticifères. On a trouvé du caoutchouc chez quelque 1800 espèces de plantes, mais quelques unes seulement en produisent suffisamment pour leur donner une valeur commerciale.

Les terpénoïdes jouent de multiples rôles chez les plantes. Certains sont des pigments photosynthétiques (les caroténoïdes) ou des hormones (les gibbérellines, l'acide abscissique), tandis que d'autres sont utilisés en tant que composants de la structure des membranes (les stérols) ou transporteurs d'électrons (l'ubiquinone, la plastoquinone).

### Conclusion

Les **alcaloïdes**, les **terpénoïdes** et les **substances phénoliques** sont les trois classes principales de **métabolites secondaires** rencontrés dans les plantes. Bien que l'utilité de ces substances pour les plantes ne soit pas clairement connue, on pense que certaines d'entre elles repoussent les prédateurs et/ou les compétiteurs.

Des exemples de ces composés sont la caféine et la nicotine (alcaloïdes), de même que les glycosides cardiotoniques<sup>7</sup> (terpénoïdes) et les tannins (substances phénoliques). D'autres, comme les anthocyanes (produits phénoliques) et les huiles essentielles (terpénoïdes) attirent les pollinisateurs. D'autres encore, comme les lignines<sup>8</sup> (phénoliques), sont responsables de la résistance à la compression, de la rigidité et de l'imperméabilisation de la plante. Certains métabolites secondaires, comme le caoutchouc<sup>9</sup> (terpénoïde), la morphine et le taxol (alcaloïdes) ont des utilisations commerciales et médicales importantes. Contrairement aux métabolites secondaires, les métabolites primaires se retrouvent dans toutes les cellules végétales et sont nécessaires à la vie de la plante.

<sup>7</sup> Beaucoup de terpénoïdes sont des poisons, comme les **glycosides cardiotoniques**, dérivés de stérol capables de provoquer des crises cardiaques. Utilisés en médecine, les glycosides cardiotoniques peuvent ralentir ou stimuler les battements du cœur. Les digitales (*Digitalis*) sont la principale source des glycosides cardiotoniques les plus actifs, la digitoxine et la digoxine. Les glycosides cardiotoniques synthétisés par certaines espèces d'apocynacées leur procurent une défense efficace contre les herbivores.

<sup>8</sup> **La lignine** augmente aussi l'imperméabilité de la paroi cellulaire à l'eau. Elle facilite donc le transport de l'eau vers le haut par les cellules conductrices du xylème en réduisant les fuites d'eau de ces cellules vers l'extérieur. En outre, la lignine contribue à l'ascension de l'eau dans les vaisseaux conducteurs en réduisant la tension générée par le courant ascendant (flux transpiratoire) de l'eau vers le sommet des plantes de grande taille. Un autre rôle de la lignine se manifeste par son dépôt sur les parois cellulaires à la suite de blessures et d'attaques par les champignons. La lignine de blessure, comme on l'appelle, protège la plante contre les attaques des champignons en augmentant la résistance des parois à la pénétration mécanique, en les protégeant contre l'activité enzymatique du champignon et en réduisant la diffusion des enzymes et des toxines du champignon dans la plante. On a supposé qu'à l'origine, la lignine agissait comme agent antifongique et antibactérien et ce serait plus tard seulement, au cours de l'évolution des plantes terrestres, qu'elle serait intervenue dans le transport de l'eau et comme support mécanique.

<sup>9</sup> Le plus gros terpénoïde connu est le **caoutchouc**, dont les molécules contiennent entre 400 et plus de 100 000 unités isoprène.

On l'obtient commercialement à partir du *latex*, liquide laiteux produit par une plante tropicale, *Hevea brasiliensis*, appartenant à la famille des euphorbiacées. Le latex est synthétisé dans des cellules ou dans une suite de cellules reliées entre elles et formant des tubes appelés laticifères.

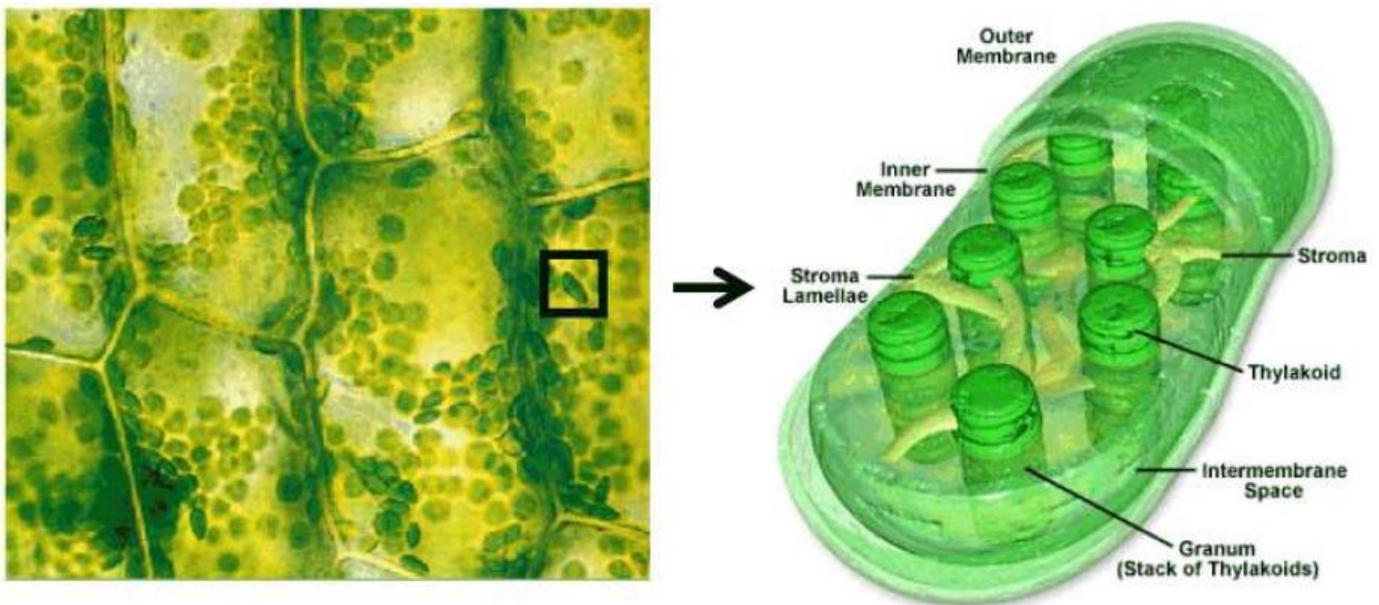
## Les pigments photosynthétiques

### 1- Rôle et propriétés des pigments foliaires

L'importance des pigments foliaires s'explique en premier lieu par leur rôle central dans la photosynthèse, qui permet la synthèse de matière organique constituant les parois cellulaires des cellules végétales. L'équation globale de la photosynthèse s'écrit :



Cette réaction photochimique qui puise son énergie dans les photons émis par le soleil a lieu chez de très nombreux organismes allant des bactéries aux angiospermes (groupe de végétaux le plus récemment apparu sur Terre et le plus évolué), en passant par tous les végétaux « intermédiaires » comme les mousses, les algues... La transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique s'effectue dans la cellule, au sein d'organites spécialisés appelés chloroplastes, en utilisant les propriétés oxydo-réductrices des pigments photosynthétiques (figure 1.1). Ces pigments sont associés à différents complexes protéiques qui sont intégrés dans la membrane des thylakoïdes. La répartition des chloroplastes dans la feuille résulte elle aussi d'une adaptation des végétaux aux conditions lumineuses.



**Figure 1.1** : à gauche, chloroplastes dans des cellules vertes (d'après Galston, 1994). À droite, vue d'artiste d'un chloroplaste (<http://www.daviddarling.info/>).

Il existe aussi des pigments non photosynthétiques qui n'ont pas de rôle actif dans la photosynthèse mais un rôle photoprotecteur. L'efficacité de la photosynthèse résulte donc d'une adaptation de la plante à l'interception optimale de l'énergie lumineuse à l'échelle moléculaire grâce aux pigments, à l'échelle cellulaire grâce aux chloroplastes, et à l'échelle de l'organe végétal grâce aux feuilles. Cette adaptation qui a pour objectif d'optimiser l'utilisation de l'énergie lumineuse est responsable de la majeure partie de la biomasse et de la biodiversité terrestre.

## 1- 1- La chlorophylle

La chlorophylle est le principal pigment photosynthétique. Elle est présente chez presque tous les organismes photosynthétiques et est à l'origine de leur couleur verte car elle absorbe fortement la lumière visible dans les longueurs d'onde correspondant au bleu et au rouge mais laisse filtrer une grande partie de la lumière verte. On dénombre jusqu'à plusieurs centaines de millions de molécules de chlorophylle dans un seul chloroplaste. Deux structures remarquables caractérisent cette molécule :

- ✓ un noyau tétrapyrrolique ou chlorine, contenant un atome de magnésium en son centre ;
- ✓ une chaîne terpénique ou phytol, constituée de vingt atomes de carbone.

Il existe différentes formes de chlorophylles, dont les seules présentes chez les végétaux supérieurs sont la chlorophylle *a* et la chlorophylle *b*. Les autres formes (chlorophylles *c* et *d*) présentes chez certaines algues ou bactéries et sortent du cadre de notre étude. Comme le montrent la figure 1.2 et le tableau 1.1, la structure des formes *a* et *b* de la chlorophylle est quasi identique, à l'exception d'une fonction aldéhyde située sur la chlorine.

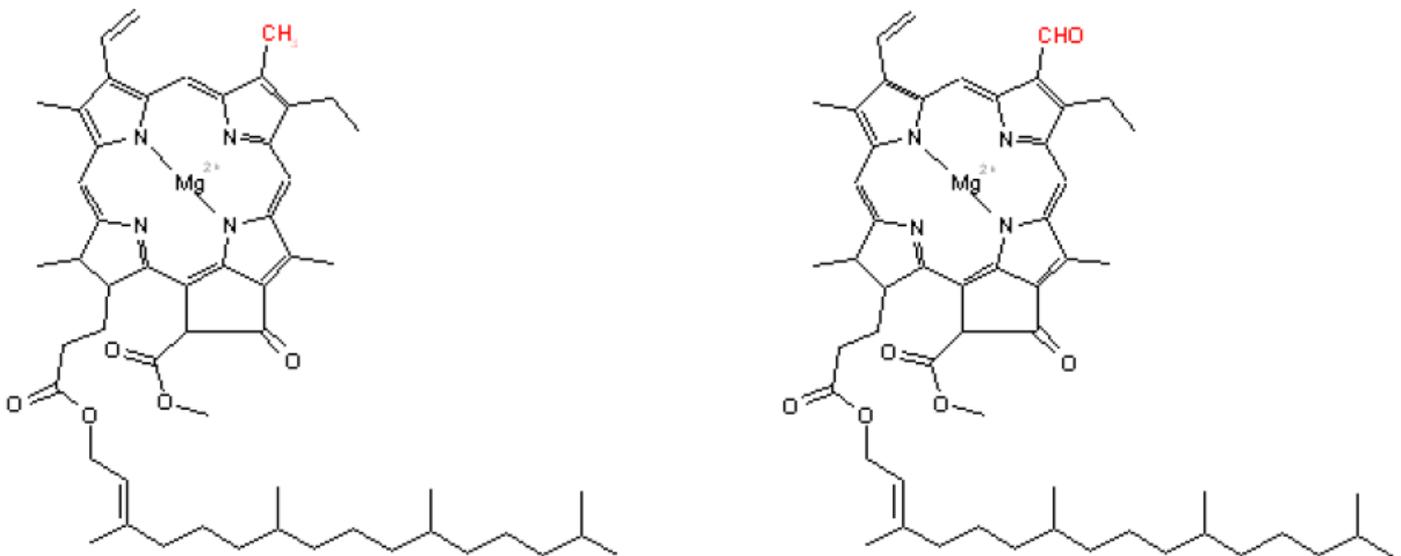
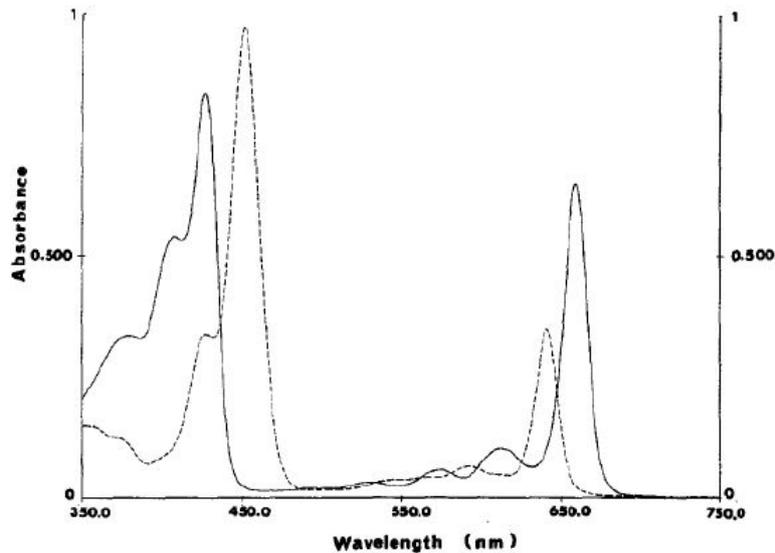


Figure 1.2 : structure des chlorophylles *a* (à gauche) et *b* (à droite).

Tableau 1.1 : caractéristiques physico-chimiques des chlorophylles *a* et *b*.

	Chlorophylle <i>a</i>	Chlorophylle <i>b</i>
Formule chimique	C <sub>55</sub> H <sub>72</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> Mg	C <sub>55</sub> H <sub>70</sub> O <sub>6</sub> N <sub>4</sub> Mg
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	893.5	907.5

Cette différence de structure a une forte incidence sur leurs propriétés optiques respectives, comme le montre la figure 1.3 qui présente les spectres d'absorption des deux formes pures mises en solution dans un solvant apolaire.



**Figure 1.3 :** spectre d'absorption des chlorophylles *a* (traits pleins) et *b* (pointillés) en solution dans le diéthyl éther pur (Lichtenthaler, 1987).

L'atome de magnésium participe aux propriétés optiques de la molécule alors que le groupement phytol n'interagit pas avec la lumière. En revanche, en raison de ses propriétés liposolubles, il joue un rôle essentiel dans l'intégration de la chlorophylle dans les protéines de la membrane des thylakoïdes.

La synthèse et la dégradation de la chlorophylle mettent en jeu des précurseurs comme la chlorophyllide et des produits de dégradation (phéophytine, phéophorbide...) dont les propriétés optiques sont proches de celles de la chlorophylle. Ces molécules responsables de la formation de radicaux libres sous l'action de la lumière sont dites phototoxiques. Pour limiter cet effet, une chaîne de mécanismes empêche l'accumulation de ces précurseurs et de produits de dégradation. Leur influence sur les propriétés optiques de la feuille est donc négligeable.

## 1- 2- Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont présents chez de nombreux êtres vivants, végétaux, animaux et microorganismes. Les animaux sont incapables de les synthétiser aussi se les procurent-ils par leur alimentation. Ce sont des pigments photosynthétiques d'apparence orangée ou jaune, liposolubles, appartenant à la famille des terpénoïdes en C<sub>40</sub>. Plus de six cent formes de caroténoïdes ont été répertoriées à ce jour. Ils sont divisés en deux grandes familles : les carotènes, uniquement composés de carbone et d'hydrogène, et les xanthophylles qui sont synthétisés à partir des carotènes et possèdent en plus des atomes d'oxygène. Dans le chloroplaste, on distingue deux formes principales de carotènes ( $\alpha$ -carotène et  $\beta$ -carotène) et cinq de xanthophylles (lutéine, zéaxanthine, violaxanthine, anthéroxanthine et néoxanthine) (figures 1.4 et 1.5) (Lichtenthaler, 1987). L'introduction d'une fonction hydroxyle dans le  $\alpha$ - carotène permet la formation de lutéine, alors que le  $\beta$ -carotène est le précurseur de la zéaxanthine, la violaxanthine, et l'anthéroxanthine. Ce mécanisme est à l'origine de leurs propriétés anti-oxydantes. La néoxanthine est formée à partir de la violaxanthine.



Figure 1.4 : structure chimique du  $\alpha$ -carotène (à gauche) et du  $\beta$ -carotène (à droite).

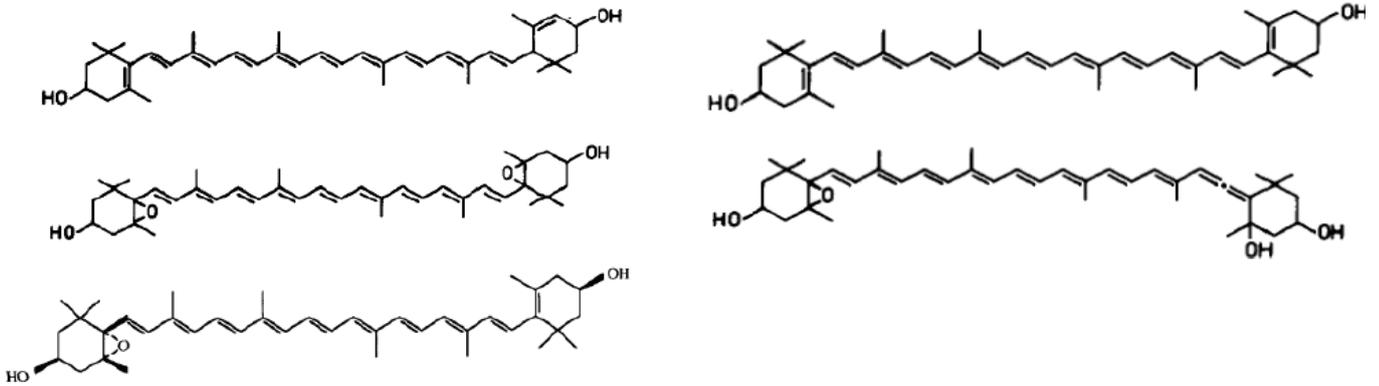


Figure 1.5 : structure moléculaire de la lutéine (en haut à gauche), la zéaxanthine (en haut à droite), la violaxanthine (au milieu à gauche), la néoxanthine (au milieu à droite) et l'antheraxanthine (en bas à gauche).

Comme pour la chlorophylle, certaines étapes de la synthèse des caroténoïdes sont induites par la lumière (Grumbach et Lichtenthaler, 1982 ; Sandmann et al., 2006). Le précurseur des caroténoïdes est le géranylgeranyl pyrophosphate (GGPP), qui participe aussi à la synthèse de nombreux autres composés synthétisés dans la plante, comme le groupement phytol de la chlorophylle. Il est donc possible que la synthèse des chlorophylles et des caroténoïdes soit contrôlée par la disponibilité en GGPP (Hartel et Grimm, 1998).

Le cycle des xanthophylles (Demmig et al., 1987 ; Demmig-Adams et al., 1996) présenté dans la figure 1.6 décrit l'interconversion des antheraxanthine, violaxanthine, et zéaxanthine. Il fait partie d'un mécanisme de protection qui permet de dissiper la chaleur en excès dans les tissus.

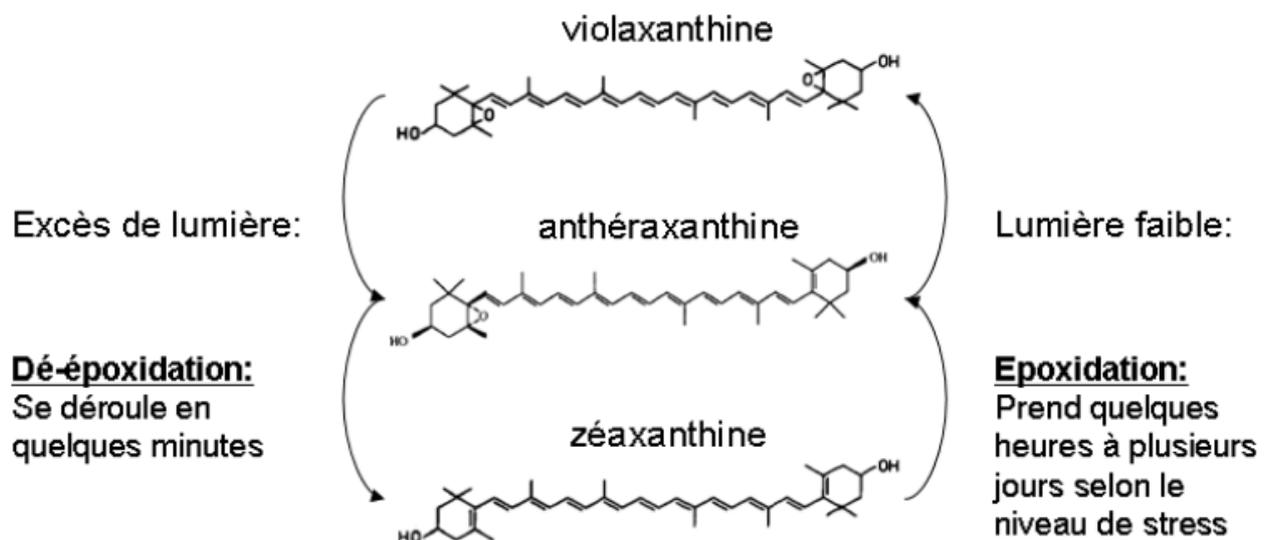


Figure 1.6 : cycle des xanthophylles (d'après Demmig-Adams et al., 1996).

Les caroténoïdes présentent une très forte absorption de la lumière bleue entre 400 nm et 500 nm (figure 1.7). Comme pour la chlorophylle, leur spectre d'absorption est sensible au solvant utilisé et à l'environnement de la molécule.

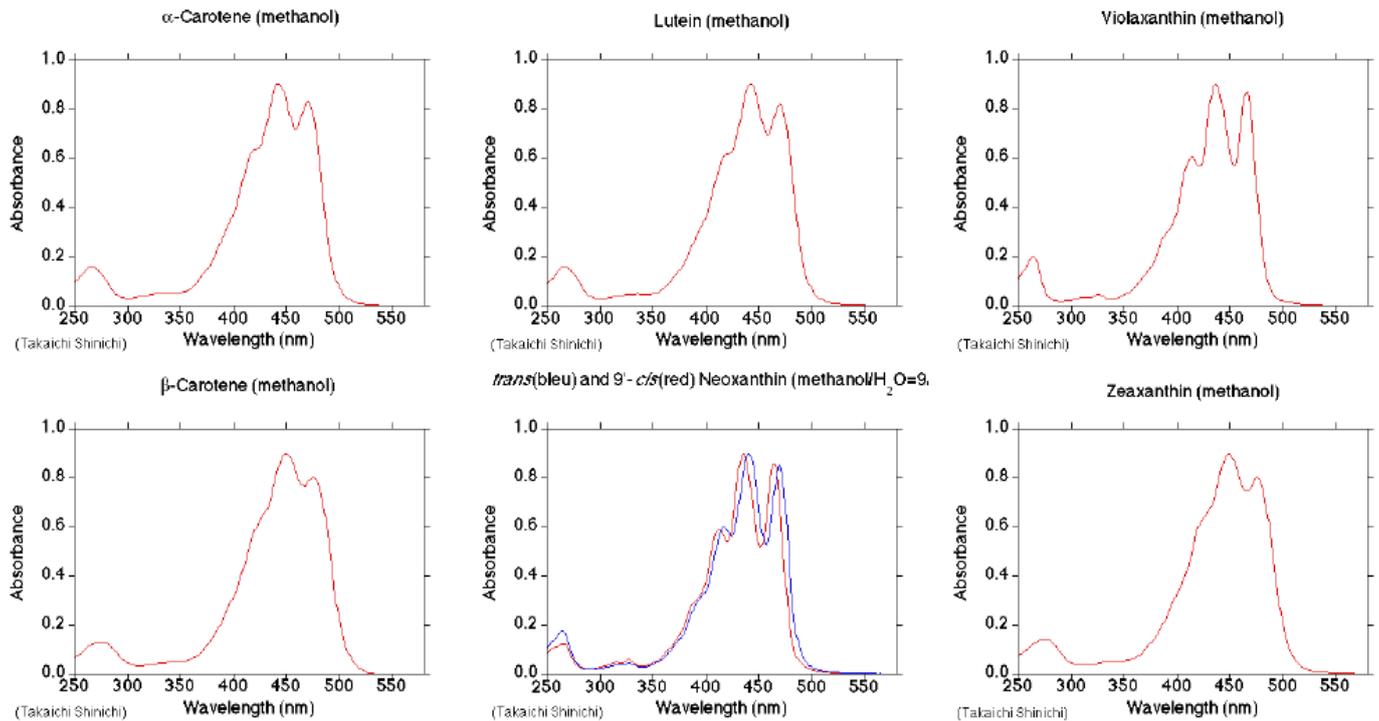


Figure 1.7 : spectre d'absorption des caroténoïdes présents dans la feuille (source <http://lipidbank.jp/>).

## 2- Localisation et rôle dans la feuille

A l'intérieur des chloroplastes, la chlorophylle et les caroténoïdes sont associés à des protéines membranaires et forment des complexes pigments-protéines (CPP) inclus dans la membrane des thylakoïdes. Ces CPP font partie de l'appareil photosynthétique, composé de deux photosystèmes : le photosystème I (PSI) et le photosystème II (PSII). Ceux-ci sont constitués d'un centre réactionnel (RC) où se déroule le transfert des électrons à l'origine de la production d'énergie chimique, et d'antennes collectrices contenant des molécules de chlorophylle a, b et de xanthophylles. Le RC contient, entre autre, deux molécules de chlorophylle a responsables de la réaction photochimique, au cours de laquelle la molécule de chlorophylle passe d'un état stable à un état excité, et entraîne une réaction d'oxydo-réduction. Cette paire de chlorophylles a est appelée P700 dans le PSI (resp. P680 dans le PSII) car elle absorbe principalement la lumière à la longueur d'onde de 700 nm (resp. 680 nm). Ces propriétés spécifiques s'expliquent par les interactions avec les protéines du RC. Chaque photosystème assure une réaction photochimique spécifique, permise grâce au transfert par résonance de l'énergie lumineuse par les pigments de l'antenne jusqu'aux P680 et P700. Les caroténoïdes et la chlorophylle b sont appelés pigments accessoires car ils réalisent un transfert de l'énergie lumineuse par résonance mais n'échangent pas d'électrons.

Le transfert d'énergie au sein des photosystèmes se déroule selon des règles énergétiques représentées sur la figure 1.8 : la chlorophylle b transfère la quasi-totalité de l'énergie absorbée à la chlorophylle a. Les caroténoïdes absorbent dans le domaine bleu-vert et transfèrent jusqu'à 90% de l'énergie absorbée aux chlorophylles a et b (Dutton, 1997). L'énergie non transférée est dissipée sous forme de chaleur. Les spectres d'absorption des chlorophylles et des caroténoïdes se chevauchent entre 400 nm et 500 nm, domaine de plus forte énergie dans le visible. Cela permet de capter l'énergie lumineuse avec une meilleure efficacité. La chlorophylle a transmet l'énergie au centre réactionnel, ou bien l'évacue sous forme de chaleur ou de fluorescence. Ces deux voies sont des pertes nettes d'énergie pour le rendement photosynthétique.

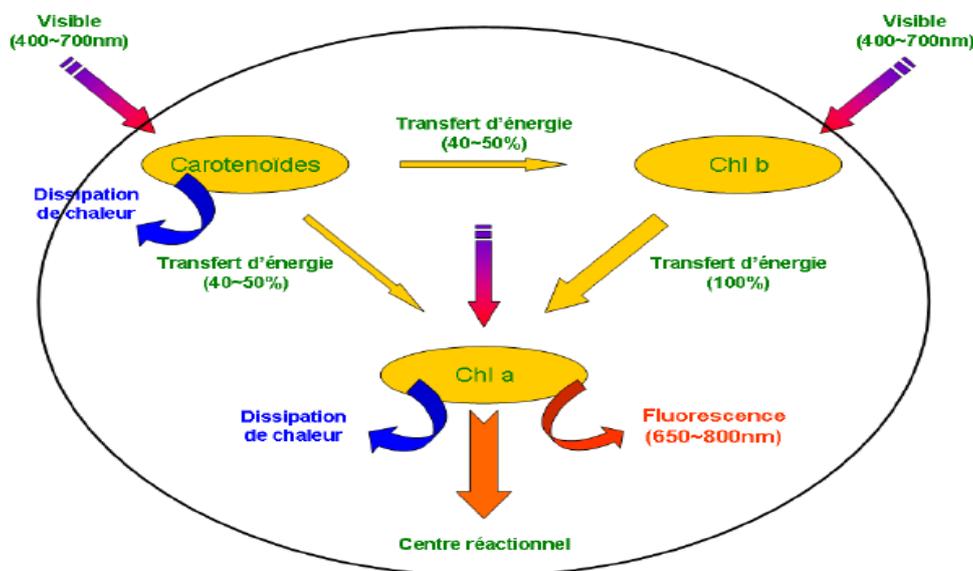


Figure 1.8 : transfert de l'énergie d'excitation des pigments photosynthétiques dans un photosystème.

Chaque élément du photosystème possède un équipement pigmentaire spécifique selon l'origine de l'ADN qui a servi à coder les protéines qui le composent : le RC ainsi que certaines antennes collectrices appelées antennes internes (car plus fortement liées au RC) sont codés par de l'ADN chloroplastique. Seuls la chlorophylle a et le  $\beta$ -carotène (ainsi que quelques molécules de phéophytine) sont présents dans ces CPP, en nombre relativement constant pour assurer leur stabilité. Le tableau 1.2 récapitule les différentes structures pigments-protéines issues de l'ADN chloroplastique (Green et Durnford, 1996).

**Tableau 1.2** : teneur en pigments des structures pigments-protéines issues de l'ADN chloroplastique (Green et Durnford, 1996).

	CPP	Pigments
<b>Photosystème I</b>	Core Complex (CP1)	75-100 Chlorophylle <i>a</i> 12-15 $\beta$ -Carotène
<b>Photosystème II</b>	Centre Réactionnel (RC)	4-6 Chlorophylle <i>a</i> 1-2 $\beta$ -Carotène
	CP47	20-22 Chlorophylle <i>a</i> 2-4 $\beta$ -Carotène
	CP 43	20 Chlorophylle <i>a</i> 5 $\beta$ -carotène

Les antennes collectrices principales appelées Light Harvesting Complex (LHCI et LHCII selon le photosystème) sont issues de l'expression de l'ADN nucléaire. Celles-ci contiennent des molécules de chlorophylle a, chlorophylle b et de xanthophylle. Le tableau 1.3 récapitule les différents CPP issus de l'ADN nucléaire (Green et Durnford, 1996), et le rapport chlorophylle a / chlorophylle b (Chl a/b) associé à ces CPP.

**Tableau 1.3 :** teneur en pigments des CPP issues de l'ADN nucléaire (Green et Durnford, 1996).

	CPP	Rapport <i>Chl a/b</i>
<b>Photosystème I</b>	LHCIa	1.4 (ref. 1), 1.9 (ref. 2), 3.1 (ref. 3)
	LHCIb	2.3 (ref. 1), 1.9 (ref. 2), 3.2 (ref. 3)
<b>Photosystème II</b>	LHCIIa	2.3 (ref. 4), 2.8 (ref. 5), 3.1 (ref. 6)
	LHCII b	1.33 (ref. 4), 1.4 (ref. 5)
	LHCII c	1.8 (ref. 4), 2.2 (ref. 5)
	LHCII d	0.9 (ref. 4), 1.6 (ref. 5)

1: Preiss et al. (1993) ; 2: Green (1988) ; 3: Pålsson et al. (1995) ; 4: Peter et Thornber (1991) ; 5: Dainese et Bassi (1991) ; 6: Arsalane et al. (1992).

Chez les feuilles d'une même espèce soumises à des conditions de développement similaires, les proportions en différents pigments sont particulièrement stables dans chaque CPP. Le rapport Chl a/b des feuilles de lumière est de l'ordre de 3 à 4 (Lichtenthaler, 1987 ; Fritschi et Ray, 2007). Le rapport chlorophylle / caroténoïdes (Chl/Car) se situe entre 4 et 6 (Lichtenthaler, 1987 ; Gitelson et Merzlyak., 2004). La proportion massique des différents caroténoïdes est 25-40% de  $\beta$ -carotène, 40-57% de lutéine, 9-20% de violaxanthine, et 5-13% de néoxanthine. La conservation de ces distributions suggère un rôle spécifique pour chaque pigment. Ces valeurs sont indicatives et susceptibles de varier fortement d'une espèce à l'autre, mais aussi au sein d'une même espèce à la suite de la mise en place de mécanismes d'adaptation des feuilles à leur environnement (lumière, température, nutrition, atmosphère, nature du sol...). Le rôle des caroténoïdes ne se cantonne pas au transport de photons ou d'excitons. On peut aussi citer :

- **Un rôle photoprotecteur :** une énergie lumineuse incidente trop importante risque d'endommager la feuille en raison de la création de radicaux libres par les RC. Pour éviter cela, le cycle des xanthophylles se déclenche et dissipe l'énergie lumineuse en excès sous forme de chaleur.
- **Un rôle stabilisateur :** en se fixant spécifiquement sur certains sites de l'antenne, la lutéine permet de désexciter la molécule de chlorophylle excitée à son état triplet, limitant ainsi la production de radicaux libres (Dall'Osto et al., 2006).
- **Un rôle structural :** l'organisation des membranes photosynthétiques est stabilisée par la présence des caroténoïdes (Britton, 1995).

## I. Hormones végétales ou phytohormones

### 1. Définition

Une phytohormone, ou hormone végétale, est une hormone produite par une plante. C'est une substance chimique organique qui régule la croissance végétale ou qui intervient dans la communication entre individus végétaux différents (un arbre stressé peut émettre une hormone informant d'autres arbres qu'une cause de stress est présente. Ce stimulus peut augmenter la production de tanins ou de molécules défensives de la plante réceptrice). On parle parfois d'hormones de stress pour décrire les molécules émises par des plantes en état de manque d'eau ou blessée, lesquelles peuvent attirer des prédateurs, mais aussi les prédateurs de ces prédateurs.

Pour être une phytohormone, une substance doit être :

- endogène (c'est-à-dire non fournie par l'environnement)
- oligodynamique (c'est-à-dire agir à faible dose, de l'ordre de la micromole)
- vectrice d'une information (apportée à une cellule cible sélectivement sensible à son action et dont elle influence le fonctionnement).

Ce sont ces exigences qui permettent de faire la distinction entre une phytohormone et une substance trophique.

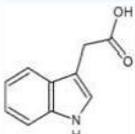
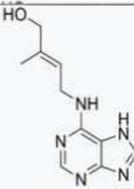
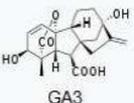
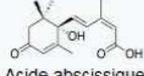
### 2. Différentes phytohormones

On distingue quatre groupes de phytohormones :

- Les auxines,
- Les gibbérellines,
- Les cytokinines,
- Les brassinostéroïdes

et deux molécules considérées comme hormones végétales :

- L'acide abscissique,
- L'éthylène.

Famille	Auxines	Cytokinines	Gibbérellines	Éthylène	Acide abscissique
Exemples	*Acide indole 3-acétique (AIA ou IAA), Acide naphthalèneacétique (ANA), Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D)	Zéatine ou N <sup>6</sup> -isoentényladénine, Isopentényladénine (IPA)	Acide gibbérellique GA3, il existe de nombreuses gibbérellines (de GA1 à GA110)	Éthylène (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ou CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	Acide abscissique (ABA)
Propriétés	stimulation de la croissance, stimulation de l'élongation cellulaire, régulation de la division et de la différenciation cellulaire, messenger des réponses géotropiques et phototropiques, régulation de l'abscission, stimulation de rhizogène adventive	stimulation de la division cellulaire, régulation de la différenciation cellulaire, des bourgeons et des racines, grandissement des cellules foliaires, inhibition de la sénescence des feuilles	élongation des entrenœuds (forte stimulation chez les mutants nains), montaison des plantes en rosette, levée de dormance des graines et des bourgeons, régulation de l'utilisation des réserves lors de la germination	perturbation de l'élongation cellulaire, perturbation des réponses géotropiques, accélération de la sénescence foliaire et de la maturation des fruits, stimulation de l'abscission	effet inhibiteur général de la croissance cellulaire, régulation de la dormance des bourgeons et des graines, régulation de l'abscission des feuilles, des fleurs et des fruits, régulation du fonctionnement des stomates en situation de stress
Représentation	 Acide indole 3-acétique	 Zéatine	 GA3	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ Éthylène	 Acide abscissique