

## Chapitre 2 : Les produits de structure (Composés des parois) et leur métabolisme

L'existence d'une paroi rigide est l'une des différences essentielles qui distinguent les végétaux des animaux.

La rigidité ainsi acquise permet, par empilement, la réalisation de structures dressées occupant l'espace et assurant une utilisation maximale de la lumière ; elle permet également le maintien d'une forte pression osmotique nécessaire au port des herbacées et à l'absorption de l'eau du sol.

Ces structures doivent être réalisées par le produit de la photosynthèse, qui fournit des glucides en grandes quantité : c'est eux qui vont être utilisés.

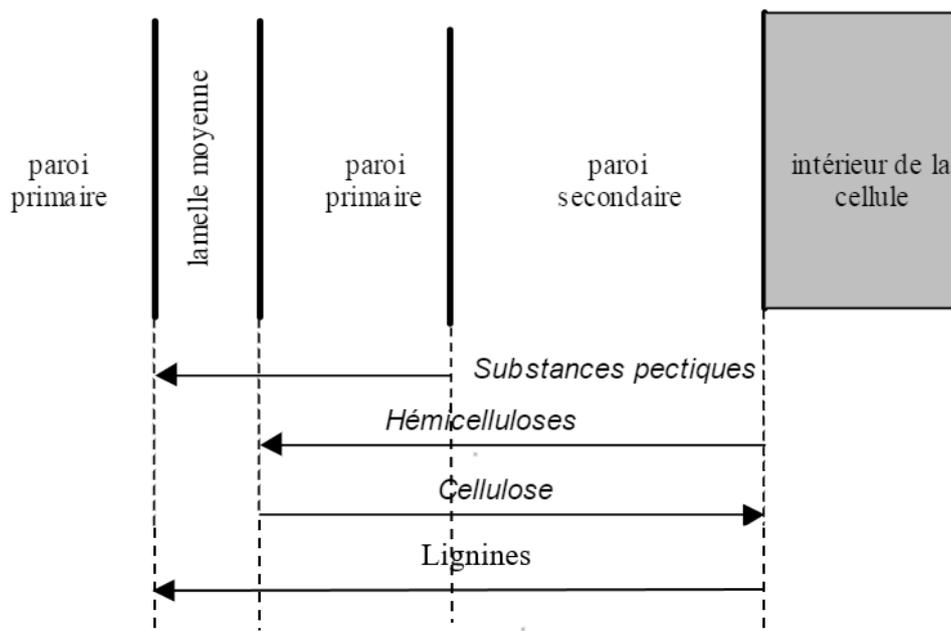
Pour assurer une résistance à la traction comme à la compression, l'évolution a très tôt sélectionné une structure composite (fig 1.) à l'élément microfibrillaires (résistant à la traction) noyés dans un ciment amorphe ou matrice (supportant la compression).

Si l'on rencontre encore chez les algues les plus primitives des polymères de mannos ou xylose, c'est très vite la cellulose qui devient la base de l'armature fibrillaire des végétaux.

La matrice est constituée de dérivés osidiques et d'une petite quantité de glycoprotéines à chaîne courte et ramifiée.

Le dépôt ultérieur de lignine assure, à partir des fougères, un port arborescent : les calamites fossiles atteignaient cent mètres de haut ; c'est le cas aujourd'hui des sequoias et eucalyptus.

Au niveau des cellules les plus externes (épiderme, subers) s'ajoutent, également à partir des fougères, des dépôts supplémentaires rendant la paroi imperméable (cires, cutines, subérines, spororollénines).

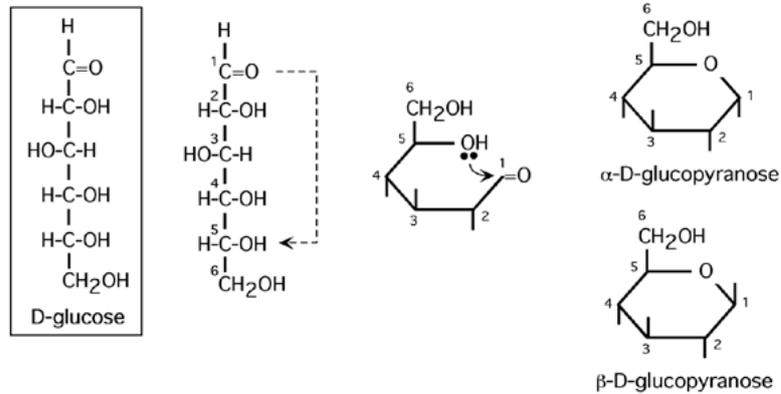


**Fig. 1.** Distribution des constituants de la paroi végétale.

# 1. Glycanee

## 1.1. Glucanes homogènes : cellulose et callose

Cellulose et callose sont des polymères homogènes (monotones), constitués d'un seul monomère, le glucose (Fig 2) : ce sont des glucanes.

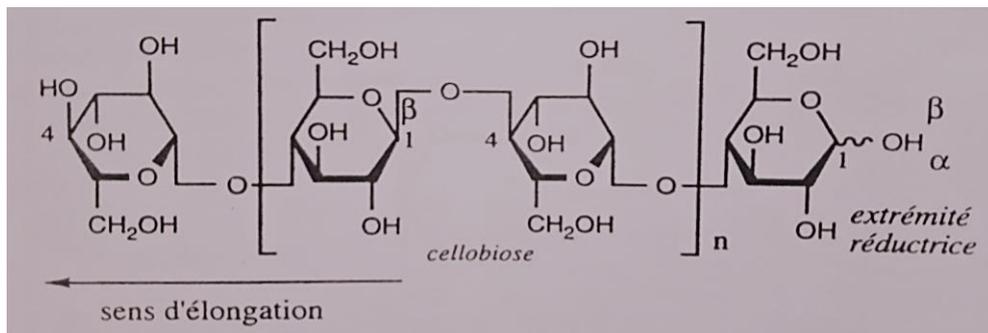


**Fig 2.** Formule linéaire et cyclique du glucose.

### a. Cellulose

La cellulose est le composé organique le plus synthétisé sur la terre. On évalue à 60 à 90 milliards de tonnes par an la quantité produite par les végétaux terrestres. C'est également le polymère le plus employé : bois de construction, fibre textiles, pâte à papier et indirectement, après traitement chimique nitro- et acétocellulose utilisées comme plastiques, peintures, explosifs...

La macromolécule de cellulose est constituée de monomère de glucose reliés en  $\beta$  1  $\rightarrow$  4 elle forme une longue chaîne tendue. Le motif répétitif est constitué par deux monomères de glucose, l'un droit est l'autre renversé (Fig 3).



**Fig 3.** Macromolécule de cellulose.

En raison de la structure orientée du polymère, les deux extrémités de la chaîne sont différentes et seule l'une d'elle présente un OH hémiacétalique a propriété réductrice.

La longueur des chaînes, c'est à dire leur degré de polymérisation (DP), est difficile à évaluer : chez le coton dont les poils sont constitués a 98% de cellulose, elle peut atteindre 8 à 10 mm ; certaines fibres de ramie atteignent plusieurs centimètres. Le DP des chaînes est d'ailleurs variable. Chez les celluloses des

parois secondaires les microfibrilles ont un degré de polymérisation élevé (>15000) ; dans les parois jeunes il va de 2000 à 6000.

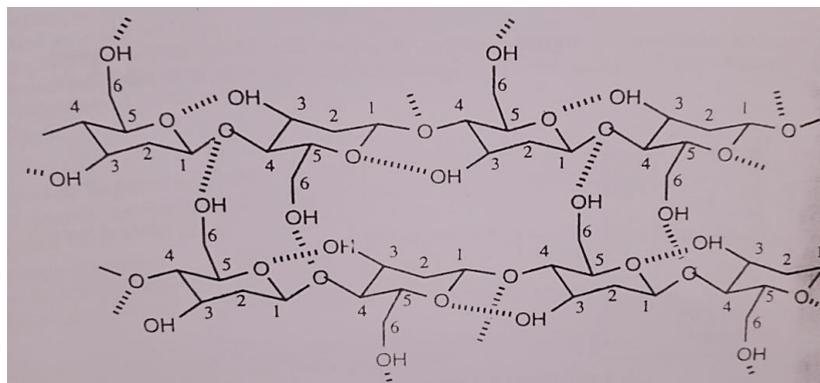
Les chaînes sont elles-mêmes associées en paquets de microfibrilles formant un réseau visible au microscope électronique. Dans ces microfibrilles, les molécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène. **Fig. 4.**

Ces liaisons faibles, mais répétées un grand nombre de fois, assurent une grande cohésion, conduisant dans certaines régions à un arrangement cristallin. Ce dernier est responsable de la biréfringence de la cellulose en lumière polarisée et de sa propriété de diffracter les rayons X et les électrons.

La taille et la forme des microfibrilles, lesquelles regroupent un nombre variable de chaînes (500 à 2000), dépend des cellules, de l'âge, des espèces. Leurs sections peuvent être cylindriques, prismatiques, en ruban ; leur diamètre, fréquemment de 3.5nm, peut être plus faible, de 0.1nm chez des microfibrilles très fines jusqu'à exceptionnellement 30nm chez l'algue *Valonia* où on trouve une cellulose à grande cohésion constituant une référence pour les études cristallographiques. La cellulose apparaît ainsi largement polymorphe.

L'état cristallin thermodynamiquement le plus stable correspond à une disposition antiparallèle des chaînes (l'extrémité réductrice des chaînes placées côte à côte étant alternativement à droite et à gauche). C'est ce qui se passe, après traitement chimique, dans les celluloses industrielles.

Toutefois, l'étude de l'état cristallin des celluloses des parois végétales, notamment par diffractométrie électronique, indique que les chaînes de cellulose sont en disposition parallèle (**Fig.4**), ce qui résulte de leur mode de biogenèse.



**Fig.4.** Disposition parallèle des chaînes de cellulose.

La structure fibrillaire très condensée explique la résistance aux attaques chimiques (la cellulose est insoluble dans tous les solvants excepte la liqueur ammoniacale de Schweitzer) et enzymatiques (réalisées seulement par quelques cellulases fongiques et bactériennes).

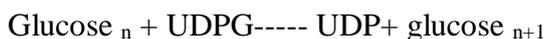
Elle explique également la résistance mécanique à la traction, d'où l'emploi des fibres végétales comme textile, cordage : la résistance d'un fil de cellulose est identique à celle d'un fil de cuivre de même diamètre.

Les espaces entre les microfibrilles sont de l'ordre de 1 à 30 nm. Il en résulte une structure capillaire permettant la circulation de l'eau et des sels minéraux ; les hémicelluloses, les lignines se logeront dans ces espaces microfibrillaires lors de la constitution de la paroi définitive.

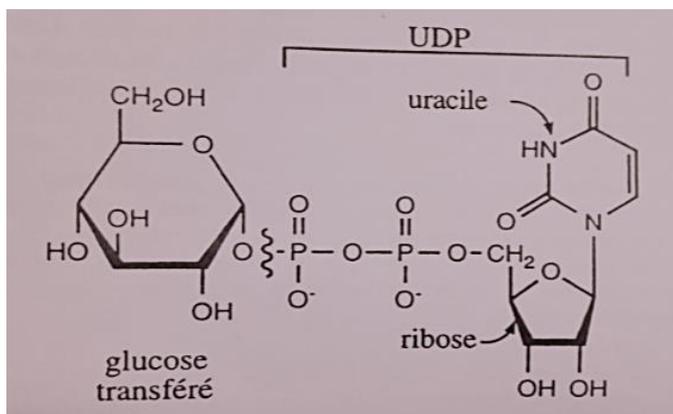
La richesse en groupement hydroxyle explique par ailleurs que, malgré son insolubilité dans l'eau, la cellulose reste très hydrophile (propriété absorbante des vêtements en coton).

## Biogenèse

La polymérisation est réalisée par l'uridine diphospho-glucose (UDPG) (**Fig5**). Chaque nouvelle molécule d'UDPG se fixe sur l'hydroxyle non réducteur situé en 4 à l'extrémité du polymère en voie d'élongation (**Fig. 3**)



L'accrochage est catalysé par une glucosyltransferase spécifique, *cellulose synthase*



**Fig 5.** Uridine diphosphoglucose (UDPG)

Le glucose est synthétisé, dans les parties vertes, au niveau du cytosol à partir des trioses exportés par les chloroplastes et dans les zones profondes, provient du saccharose : sous l'action du saccharose synthase (SuSy) il se forme directement de l'UDPG .

L'agrégation des chaînes en microfibrilles ou fibrillogenèse est spontanée par auto-assemblage (in vivo, en l'absence de toute enzyme, des chaînes de celluloses dispersées en solution se rassemblent d'elles-mêmes, mais en disposition antiparallèles.

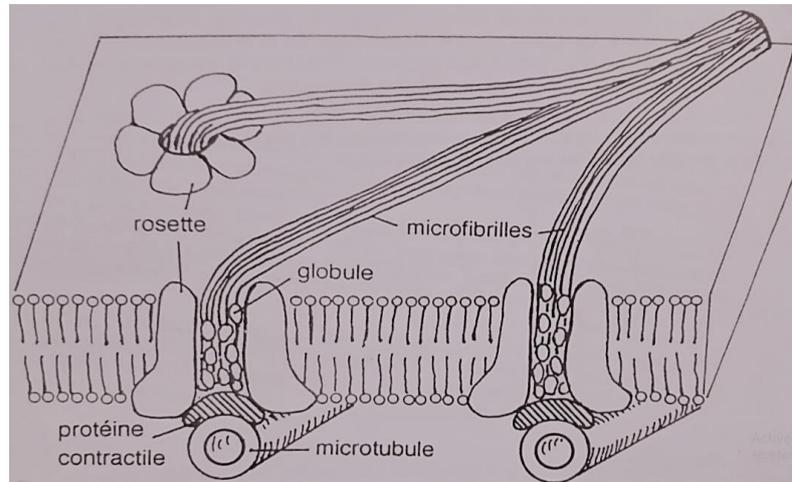
Ces deux étapes, élongation par polymérisation enzymatique et agrégation par auto-assemblage sont réalisées conjointement au niveau d'un complexe enzymatique en forme de rosette, situé à la face externe de la membrane plasmique (**Fig. 6**)

Au centre de la rosette se trouvent n globules, chacun correspondant à une *cellulose synthase*, à l'origine de chaînes constitutives des microfibrilles. Ces dernières, au fur et à mesure de leur formation, adhèrent à la membrane cytoplasmique, le complexe enzymatique se déplaçant d'autant grâce à la fluidité membranaire.

Le mouvement de déplacement se fait de lui-même sous l'effet des forces de cristallisation de la cellulose entre les chaînes disposées côte à côte ; comme la polymérisation se réalise dans chaque chaîne dans le même sens, il en résulte une disposition de type parallèle.

Des microtubules, attaches sur la membrane plasmique par une protéine contractile servent de glissière et rendent compte de l'orientation des microfibrilles.

Ultérieurement, les chaînes les plus externes des microfibrilles s'associent aux hémicelluloses.



**Fig.6.** Schéma de la biosynthèse de la cellulose.

## Dégradation

Au niveau de la biosphère, les milliards de tonnes de celluloses synthétisées chaque année sont, malgré sa très grande résistance aux enzymes, dégradés. Une partie l'est dans la panse des herbivores par les bactéries et les protistes commensaux. Dans les forêts, les champignons, associés à des bactéries et des protistes, véritables éboueurs, assurent une cellulolyse considérable.

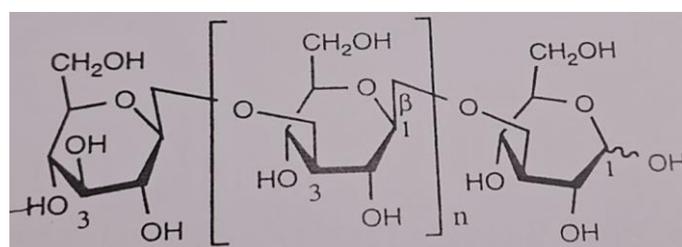
La cellulose est une molécule de grande taille et insoluble, aussi l'enzyme elle-même doit-elle diffuser et agir in situ (dans la plupart des cas le substrat, soluble et petit par rapport à l'enzyme, parvient jusqu'au centre actif enzymatique).

Dans le cas le plus simple, les enzymes attaquent les extrémités non réductrices. La rumination des herbivores par exemple rompt les macromolécules et facilite l'attaque par les bactéries symbiotiques. L'attaque en milieu de chaîne, toujours amorcée au niveau des domaines les moins cristallins, est le fait de quelques enzymes caractéristiques des champignons lignicole.

La cellulose intégrée à la paroi ne rentre plus dans le métabolisme. Seuls quelques ajustements locaux sont possibles comme la perforation des vaisseaux.

## b- Callose

Dans la callose les monomères de glucose sont réunis par des liaisons  $\beta$ 1- $\rightarrow$ 3, ce qui confère à l'ensemble de la molécule une forme en hélice à pas large (**Fig.7**). Cette structure, contraire à des arrangements cristallins, conduit à la formation de dépôts amorphes.



### **Fig.7. Macromolécule de callose**

La callose se dépose au niveau des cribles des cellules du phloème à la mort des celles-ci, en cas de blessure, obture les pores, ce qui évite l'infestation par des bactéries ou des champignons.

Des dépôts de callose se produisent également au niveau du tube pollinique, soit au début de son élongation pour réaliser un bouchon qui empêche sa croissance ultérieure (dans le cas d'incompatibilité pollinique) soit en cours de croissance pour réaliser des points d'appui qui permettent une poursuite de la poussée du cytosol sur l'extrémité du tube.

La callose par sa structure amorphe joue le rôle d'un filtre qui ne laisse passer que les petites molécules ; elle isole le gamétophyte et le jeune sporophyte des tissus avoisinants. C'est ainsi que les microspores et les grains de pollen, le sac embryonnaire puis l'embryon s'entourent de la callose par une  $\beta$ 1,3 glucane.

#### **Biogenèse**

Une même cellulose synthase intervient pour assurer la polymérisation en  $\beta$ 1,4 glucane à l'origine de la cellulose et celle en  $\beta$ 1,3 glucane à l'origine de la callose.

Des cofacteurs différents, notamment la présence d'un polypeptide de 18 KDa, le taux de calcium, la valeur de la pression osmotique, l'intégrité de l'enzyme conduisent à la synthèse de l'une ou de l'autre. La structure en chaîne tendue de la cellulose permet ensuite la formation de microfibrilles, tandis que la structure en hélice large de la callose conduit à un dépôt amorphe.

En cas de blessure des tubes criblés, la chute quasi instantanée de la pression osmotique, la désorganisation de la cellulose synthase ... entraînent une obturation rapide par la callose.

## **2. Hétéroglucanes de la matrice**

La chimie des hétéroglycanes de la matrice est plus complexe que celle des glucanes ou les monomères de glucose sont toujours associés de la même façon répétitive. Dans ces glycanes il y a deux ou plusieurs oses constitutifs (d'où le terme d'hétéro), reliés par des liaisons osidiques variées.

Deux molécules de glucose peuvent être combinées de onze façons différentes ; pour trois, les possibilités dépassent le millier. Heureusement, un petit nombre de liaisons osidiques se rencontrent, les motifs répétés dans une chaîne ne vont pas au-delà de la dizaine et c'est pratiquement toujours la configuration  $\beta$  qui intervient.

La caractéristique principale de ces hétéroglycanes, en plus de la variété des oses constitutifs, est d'être ramifiés : sur la chaîne principale linéaire ou axe osidique se produisent de nombreux branchement, les chaînes latérales.

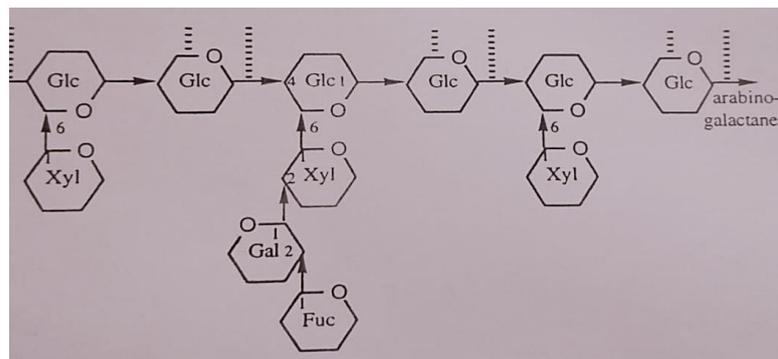
### **a. Hemicelluloses**

Les hémicelluloses, contrairement à la cellulose, sont solubles dans les solutions alcalines (KOH à 15% par exemple) ; elles doivent cette solubilité au petit nombre d'oses qui les constituent, inférieur à deux cents, elles sont également facilement dégradées par les enzymes cellulaires et peuvent constituer des formes de réserve : c'est le cas d'albumen corne de la datte.

### a.1. Hémicelluloses de la paroi primaire

Les **xyloglucanes** sont constitués par une chaîne linéaire de glucose, comme dans la cellulose, mais présentent des ramifications formées de courtes séquences d'unités de xylose, de galactose et de fructose (**Fig.8**).

Les xyloglucanes assurent la cohésion entre la cellulose et les constituants ramifiés de la paroi : par l'intermédiaire de liaison hydrogène, ils s'accrochent aux microfibrilles de cellulose tandis que leurs extrémités réductrices se lient par covalence aux arabinogalactanes dont la ramification s'enchevêtre avec leurs séquences latérales.



**Fig.8.** Structures de xyloglucanes

### a.2. Hémicelluloses de la paroi secondaire

Les **xylanes** sont les composés principaux des parois secondaires. Ils ont une structure linéaire ou faiblement ramifiée constituée par un squelette de xylose en  $\beta$  1 $\rightarrow$ 4.

C'est un groupe extrêmement varié, notamment par la nature des branchements latéraux (réalisés sur le C2 et le C3) faits d'arabinoses, de glycuronates généralement méthylés en 4 et également de restes acétate.

Les **glucomannanes**, à chaîne surtout linéaire, sont constitués de glucose et de mannose, dans le rapport de 1 à 3, et reliés en  $\beta$  1 $\rightarrow$ 4 : Glc- Man- Man- Glc -Man-Man-Man...

### b. Pectines (du grec pektos, gelée)

Ce sont les constituants essentiels de la lamelle moyenne à la base du « ciment » qui réunit entre elles les cellules.

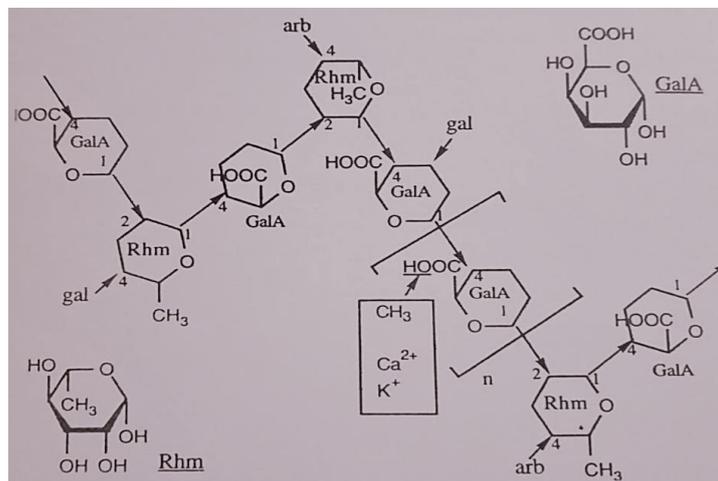
Les pectines enrobent les fibres de cellulose et de xyloglucane de la matrice des parois primaires et déterminent le degré de porosité de la paroi ; par leurs groupes carboxyles elles se comportent en polyanions et modulent le pH et l'équilibre ionique extracellulaire.

Au niveau des zones d'absorption de la racine, elles forment un manchon qui accroît la surface de contact.

Les pectines sont des rhamnogalacturonanes qui sont constituées par des chaînes faiblement polymérisées de monomères de galacturonate reliés en  $\alpha$ 1 $\rightarrow$ 4. De place en place (approximativement tous les 20 galacturonates), une molécule de rhamnose introduit dans la chaîne un coude et confère à l'ensemble une configuration en zigzag (**Fig. 9**). Dans certaines régions, ce ratio de 1 pour 20 s'abaisse jusqu'à 1/1, chaque galacturonate alternant avec un rhamnose.

Un certain nombre de carboxyles sont estérifiés par des groupements méthyle, les autres salifiés par des ions mono ou divalents tels que  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ .

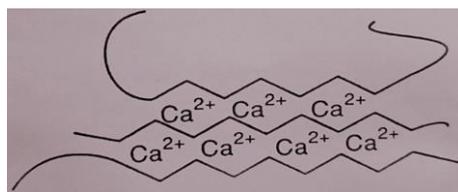
Des chaînes latérales sont greffées sur le squelette rhamnogalacturonique au niveau des  $C_3$  des galacturonates et de  $C_4$  des rhamnoses. Ces chaînes sont constituées par des galactanes des arabanes ou des arabogactanes. Dans les zones où galacturonate et rhamnose alternent, elles sont particulièrement abondantes, présentent un DP important et confèrent un aspect hérissé à la chaîne.



**Fig.9.** Structures des pectines

En milieu aqueux il se forme un réseau tridimensionnel à l'origine de gels. Ce phénomène est exploité dans la fabrication des confitures et marmelades.

La formation de gels provient de la capacité de segments homogènes (ne comportant que des polygalacturonates) de deux chaînes voisines de former de structures en boîte à œufs : les ions  $Ca^{2+}$ , par leur double valence, réalisent des liaisons ioniques entre les carboxyles des deux chaînes (**Fig. 10**).



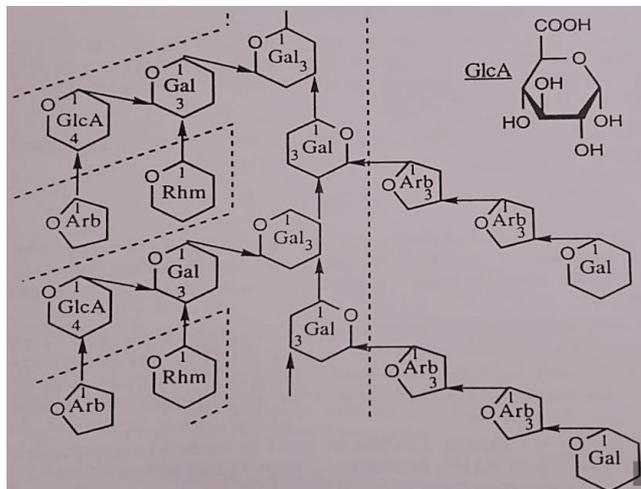
Le degré de méthylation des groupements carboxyle influe directement sur la capacité de gélification, car elle annule les possibilités de pontage. Le degré de méthylation des pectines est très variable, de 5% à plus de 50%. Les pectines sont méthylés au niveau du système endomembranaire et se polymérisent sous cette forme au niveau de la matrice, ultérieurement, la cellule, grâce à une pectine méthylestérase de la paroi, régule de façon réversible son taux de méthylation.

### c. Gommés et mucilages

Les gommés et les mucilages, substances entre lesquelles il n'y a pas de différence chimique précise, ont la propriété de gonfler au contact de l'eau et de former des masses gélatineuses ou des solutions colloïdales visqueuses. La plupart sont formés de chaînes d'acides polyuroniques combinés à des oses : on distingue un noyau d'uronates et d'oses, souvent à l'état de sels de calcium ou de magnésium, lié à des oses qui se détachent avec plus ou moins de facilité. (**Fig. 11**).

Les gommés sont fréquentes chez les Rosacées et les Fabales (gomme arabique, gomme adragante...). Les mucilages se rencontrent au niveau de l'appareil végétatif (cellule à mucilage de la guimauve), dans les téguments des graines (lin...) et les albumens (gomme guar, mucilage de gleditschia...). Par leurs propriétés hygroscopiques, ils facilitent la germination.

Les mucilages d'albumens sont constitués uniquement d'oses : chaîne de mannose avec, latéralement, un pourcentage variable de restes galactose.



**Fig.11.** Schéma proposé pour la structure de la gomme arabique.

## Biogenèse

La polymérisation des hétéroglycane de la matrice résulte, comme pour la cellulose, de l'addition successive d'uridine diphospho-oses (UDP-oses), sur les OH non réducteurs du polymère en formation.

Les différents UDP-oses proviennent de l'UDPG par réactions simples -épimérisation des carbones 2 ou 4 (réaction de demandant pas d'énergie) pour les hexoses et l'arabinose -oxydation de l'alcool primaire en carboxyle pour les acides uroniques (glycuronate (GlcA en Abrégé) et galacturonate (GaIA), -décarboxylation du glucuronate pour le xylose.

L'accrochage des oses a lieu au niveau du lumen du système endomembranaire (réticulum endoplasmique, appareil de Golgi et vésicules qui en sont issues). Chacun d'eux est catalysé par une *glycosyltransferase* spécifique qui intervient au bon moment (par exemple accrochage précis sur le deuxième arabinose d'une ramification, et non sur le premier... ; ou encore élongation de la chaîne linéaire des xyloglucanes au fur et à mesure de l'édification des ramifications latérales) et qui assure les caractéristiques de la liaison osidique : en  $\alpha$ , en  $\beta$ , en  $1 \rightarrow 3$ , en  $1 \rightarrow 4$ .

La biosynthèse des chaînes passe ainsi par une série de réactions hiérarchisées sous l'action de systèmes polyenzymatiques dont la nature transmembranaire permet l'accrochage des NDPoses du cytosol ; toutefois certains oses doivent avoir franchi la paroi du système endomembranaire grâce à des transporteurs terpéniques, les dolichols (des polyisoprénoides comprenant 80 à 100 carbones. Ils sont présents chez l'ensemble des êtres vivants.) ; le passage à l'intérieur du lumen du système endomembranaire permet la concentration d'oses, comme le xylose, dont les taux sont faibles au niveau du cytosol.

Les polyosides formés franchissent la membrane plasmique sous forme de vésicules d'exocytose ; ils se polymérisent in situ grâce à des enzymes présentes dans la paroi ou portées par la membrane plasmique

ou encore par autoassemblage (cas des xyloglucanes). Les modalités précises n'en sont pas connues. Le trajet du réticulum à la paroi prend vingt à trente minute.

## Dégradation

Les constituants des hémicelluloses et des matières pectiques sont capables d'intervenir à nouveau dans les processus métaboliques, après avoir été scindés en oses par diverses enzymes, hémicellulases, pectinases... c'est le cas, notamment, des albumens cornés, facilement métabolisables.

La pectinolyse, par des pectinases (qui n'agissent que sur des galacturonates préalablement déméthylés), intervient dans la maturation des fruits ; ces enzymes sont responsables du fondant des fruits ; elles interviennent également dans les mécanismes de la chute des feuilles ; dans la formation des méats et des lacunes aérifères...

Des enzymes bactériennes, fongiques ou cellulaires, agissant sur les hémicelluloses, peuvent détacher des petits oligosides, les oligosaccharines, à l'origine de la synthèse de phytoalexines. Les séquences actives sont oligoglycosides ou de petits fragments pectiques. La première oligosaccharine fut isolée à partir de la paroi d'une rouille, champignon parasite, elle est composée de sept monomères de glucose. Le déplacement d'un seul glucose latéral rend la molécule inactive.

## 6.2. Glycoprotéines

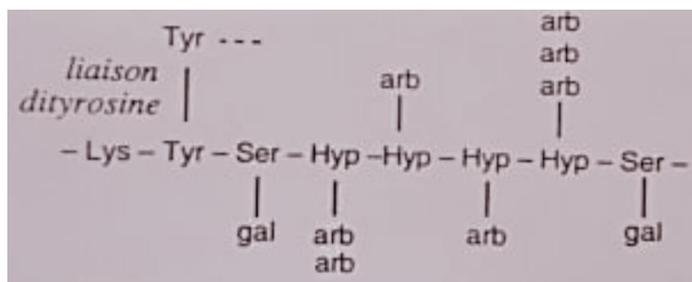
Les parois primaires contiennent de petites quantités de glycoprotéines (0.1 à 10% de la matière sèche) difficiles à isoler et dénommées extensines, car on pensait, lors de leur mise en évidence, qu'elles intervenaient dans le mécanisme de l'extension des parois.

La chaîne peptidique est constituée de séquences conservées comprenant une sérine (Ser) suivie de quatre hydroxyprolines (Hyp) :



Cette séquence se reproduit plusieurs fois, interrompue ici et là, par une séquence d'espacement, constituée de deux à trois aminoacides ; cette séquence est variable selon les espèces mais contient une tyrosine et fréquemment une lysine.

Les oses se fixent par leur OH réducteur sur les hydroxyles de la sérine et de l'hydroxyproline : ils forment un manchon facilitant l'ancrage avec les autres hétéroglycanes de la matrice ; ainsi chaque sérine se lie-t-elle avec un galactose, et l'hydroxyproline avec un à quatre arabinoses (**Fig.12**).



**Fig.12.** Articulation de la chaîne polypeptidique de l'extensine avec les galactanes (gal) et arabanés (arb).

Les glycoprotéines ont comme rôle principal, lorsque la paroi primaire, a fini son élongation, de verrouiller la structure primaire dans sa forme définitive (cellule allongée isodiamétrique...). Elles sont par ailleurs synthétisées dès qu'apparaît une surtension au niveau des membranes (tensil stress) ; elles sont aussi une réponse aux attaques des champignons, formant un feutrage difficile à franchir.

**La biogenèse** a lieu, comme pour les hétéroglycanes de la matrice, au niveau du système endomembranaire : les polypeptides franchissent la membrane plasmique sans adressage particulier. En ce qui concerne la chaîne polypeptidique, celle-ci d'abord traduite sous forme de proline (il n'existe pas d'ARN<sub>t</sub> pour l'hydroxyproline) et c'est seulement au stade du polypeptide que les restes prolines sont hydroxylés en hydroxyproline.

### **6.3. Lignines**

Les lignines sont des substances non glucidiques qui se déposent dans certaines cellules végétales, vaisseaux du bois, cellules scléreuses... à la fin de la formation des parois primaires et secondaires.

La synthèse des lignines explique l'essor des plantes vasculaires au carbonifère, il y a 350 millions d'années. Seule la structure ligneuse capable d'une forte résistance mécanique à la compression permettait l'élaboration de structures arborescentes ; de plus hydrophobie et rigidité des lignines en faisaient le matériel parfait pour constituer les vaisseaux destinés à transporter l'eau sous tension et sur de longues distances, des racines au feuillage.

Les lignines sont, après les celluloses, les plus importants biopolymères. Elles forment ensemble 60 à 80% de la biomasse terrestre. Les lignines sont colorées en jaune, jaune-brun : la couleur brune de l'humus lui est due en grande partie.

Le dépôt de lignines occupe tout l'espace laissé libre par la cellulose et les polymères de la matrice : la lignine se polymérise in situ dans les trois dimensions donnant naissance à un réseau macromoléculaire massif.

C'est au niveau de la lamelle moyenne, pratiquement composée de dérivés pectiques, que les espaces disponibles sont les plus grands : les dépôts de lignines y sont aussi les plus importants (jusqu'à 35%) et assurent une soudure irréversible des cellules (alors que le ciment pectique peut être dissous).

La lignification s'accompagne d'un gonflement des parois à l'origine des contraintes de croissance qui assurent le port des végétaux ainsi que l'apparition de tension ou de compression dans les bois écartés de leur position normale. Ces tensions peuvent atteindre plusieurs centaines de Kg/cm<sup>3</sup> et assurent au bois sa rigidité et sa résistance à la compression.

Une fois déposée, la lignine n'a plus aucun rôle dans le métabolisme.

La lignine est difficilement attaquée par les prédateurs et joue un rôle protecteur. L'augmentation locale de la lignification est le premier mécanisme mis en jeu par les plantes pour lutter contre l'invasion des champignons, comme les polypores, les armillaires, etc., sont capable d'assurer la lignolyse.

Les lignines sont colorées en jaunes, jaune-brun : la couleur brune de l'humus lui est due en grande partie.

#### **Structure**

Le terme de lignine désigne un ensemble de substances voisines à l'état de copolymères de haut poids moléculaire de façon plus précise les lignines résultent de la copolymérisation de trois monomères, les

alcools p-hydroxycinnamique, coniferylique et synapylique, que l'on désigne sous le terme général de monolignols.

Chez les fougères et les conifères l'alcool coniferylique domine (80 à 90%), conduisant à la lignine G des forestiers. Chez les plantes à fleurs ou la lignine est de type S, l'alcool sinapylique est prépondérant (jusqu'à 50%). Le taux de l'alcool p-hydroxycinnamique, de l'ordre de 5 à 10% chez les Dicotylédones, s'élève chez les Monocotylédones (10 à 20%).

## Biogenèse

La phénylalanine, synthétisée au niveau du chloroplaste et transportée dans les cellules profondes par la sève élaborée est le précurseur commun des monolignols.

Au niveau du réticulum endoplasmique des cellules en voie de lignification, trois séries de réactions se produisent :

- Désamination de la phénylalanine en cinnamate par une phényl-lyase (PAL) ;
- Hydroxylation et méthylation du noyau benzénique ;
- Réduction du carboxyle en alcool.

Trois cinnamoyl-CoA ligases spécifique reconnaissent chacun des acides précurseurs des trois monolignols. Ces enzymes sont diversement représentées chez les conifères et les plantes à fleurs, ce qui assure une composition différente des lignines selon les taxons.

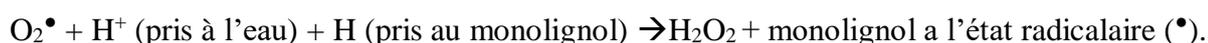
Le carboxyle activé est réduit en alcool par le NADPH, via l'aldéhyde.

Les différents composés intermédiaires ne s'accumulent pas ce qui indique que les enzymes qui interviennent sont très proches les unes des autres et forment sans doute un complexe multienzyme.

Les monolignols transitent dans des vésicules du système membranaire puis franchissent la membrane plasmique par exocytose. Leur stockage momentané dans la vacuole peut s'observer chez les conifères.

Parvenus au niveau des parois cellulaires, les monolignols, sous l'influence de laccases et de peroxydases (dont il existe plusieurs isoformes), sont oxydés en radicaux libres, la laccase, enzyme à base de cuivre retirée de l'arbre à laque, produit directement des radicaux libres avec les phénols :  $-OH \rightarrow -O^{\bullet}$ .

Avec les peroxydases une malate déhydrogénase (NADH dépendante) de la paroi doit d'abord intervenir ; cette dernière, en oxydant le malate en oxaloacétate, produit de l'oxygène superoxydé  $O_2^{\bullet}$ . celui-ci assure, avec libération de peroxyde d'hydrogène, l'oxydation radicalaire des monolignols :



Le malate provenant du cytosol et l'oxaloacétate formé retournant au cytosol, franchissent la membrane plasmique grâce à des navettes analogues à celles qui existent pour les mitochondries.

Les monolignols à l'état de radicaux libres s'autoassemblent (fig.18) plus ou moins au hasard, suivant les conditions locales (espaces restés libres, nature de la matrice...) et sans intervention enzymatique, ce qui concoure à la variabilité des lignines.

Cette polymérisation in situ de la lignine s'accompagne de liaisons de covalence avec les glycanes de la paroi : liaisons éthers entre le OH alcoolique et phénolique, liaisons esters entre les fonctions d'alcool des monoglucosides et les carboxyles des pectines. Elles facilitent le transfert des contraintes mécaniques.

Finalement la paroi, après la lignification, peut être comparée à un matériau composite, tel que le béton, les pneus à carcasse radiale, les plastiques armés, etc. ces matériaux en raison de forces de cohésion multiples supportent aussi bien la compression que la traction.

Un mécanisme de réticulation existe au niveau de la paroi primaire dès que celle-ci a terminé son extension. Il se forme des ponts entre composés phénoliques, notamment entre des dérivés des cinnamates, les ferulates et entre les molécules de tyrosine. Ferulates et cinnamates forment, grâce à leur carboxyle, des esters avec les hydroxyles des oses de la matrice, les liaisons di-tyrosine interviennent au niveau de l'extension.

Ces ponts sont stables car la cellule ne possède pas d'enzymes pour les rompre ; ils sont dus. Comme la lignine, a des peroxydases. La formation d'un pont pour 3000 résidus osidiques suffit pour produire la rigidification.

#### **4. Dépôts d'imperméabilisation**

L'épiderme des plantes herbacées et des jeunes plantes ligneuses est recouvert de strates lipophiles appelées cuticule qui forment un revêtement protecteur souple, imperméable à l'eau, mais qui permet un certain passage des gaz.

Plus au moins perméables à la vapeur d'eau en fonction de leur degré de dessiccation, les cuticules interviennent dans la transpiration. Sans elles, en plein soleil, les plantes se déshydrateraient. Leur surface dure, lisse, continue, peu mouillable, assure une emprise faible au vent, et limite au maximum les intrusions diverses.

Leur apparition, à partir des fougères, résulte des contraintes de l'habitat terrestre. Les cuticules ont une structure composite caractérisée par la présence de cutine et de cires. Les cellules de l'exoderme des jeunes racines, celles du liège qui revêt les racines profondes et les tiges ligneuses présentent des dépôts de subérine, également de structure composite.

##### **a. Cutine**

La cutine résulte de l'interestérisation d'hydroxyacides, la fonction acide d'une chaîne moléculaire estérifiant une fonction alcool d'une autre chaîne.

Les hydroxyacides en C16 et C18, dérivent du palmitate, du stéarate et de l'oléate ; ils sont très généralement hydroxyles sur le carbone terminal (en ...) et c'est sur cet OH que se font préférentiellement les interestérisations ; il se forme ainsi des chaînes de polymères tête-queue.

Ces acides portent également un à deux hydroxyle intra-chaîne (en 9 et/ou 10) qui restent souvent libres, mais qui permettent également un maillage tridimensionnel. Il en résulte un réseau continu et évolutif. L'ensemble, bien que constitué essentiellement par des résidus gras, doit à la polymérisation d'être insoluble dans les solvants des lipides.

Les groupes OH libres assurent une certaine hydrophilie ; en atmosphère humide, le réseau cuticulaire est lâche et permet la diffusion de l'eau par transpiration ; par temps sec le réseau se resserre et la cuticule devient imperméable.

Les cutines sont dégradées par des cutinases fréquentes chez les champignons parasites. Les grains de pollen de nombreuses espèces en possèdent également, ce qui assure la digestion des surfaces stigmatiques.

## **Biogenèse**

L'origine des acides gras est mal connue, d'autant plus que les chloroplastes, principaux fournisseurs d'acides gras en C16 –C18 sont absents ou rudimentaires dans les cellules épidermiques.

Les hydroxylations ont lieu dans le réticulum endoplasmique ; palmitate et stéarate sont hydroxylés en 9, 10 et  $\omega$  par des monooxygénases à cytochrome P450, NADPH dépendantes ; au niveau de la double liaison de l'oléate, cette oxydation conduit à un époxy dont l'hydratation donne deux OH contigus en 9 et 10 (le franchissement de la membrane plasmique se fait par exocytose).

La polymérisation des monomères se produit au sein même de la cuticule par action d'hydroxyacyltransférases : il y a estérification entre les OH restés libres du complexe cuticulaire et les carboxyles actifs par le coenzyme A.

## **b. Cires**

Les cires occupent les mailles du réseau de cutines, jouant le rôle de ciment. Elles s'y trouvent à l'état cristallin ou pseudo-cristallin, leurs longues chaînes disposées perpendiculairement à la surface de l'épiderme.

Très généralement les cires dépassent la couche cuticulaire formant des aiguilles, des bâtonnets, des tubules, parfois un véritable enduit continu (palmier à cire) ; la pruinosité des jeunes fruits, les reflets glauques (feuilles de chou) correspondent à de telles formations.

Les cires sont des substances insolubles dans l'eau, non mouillables, à faible point de fusion. Leurs constituants principaux sont les cérides, esters de poids moléculaires élevés résultant de l'estérification d'un alcool et d'un acide gras, tous deux à longue chaîne linéaire saturée ( $n > C18$  ; fréquemment en C26, C28 et même C30).

Des dérivés liés à leur biogenèse coexistent en petite quantité : carbures à nombre impair (provenant de la décarboxylation des acides), aldéhydes, cétones provenant de la réduction des alcools). Une petite quantité de stérides (estérification d'un acide gras à longue chaîne par un stérol) peut également être rencontrée ; éventuellement des terpènes.

## **Biogenèse**

Les acides gras à longue chaîne résultent de l'addition successive d'unités en C2 en présence d'élongases du réticulum endoplasmique. Ce processus correspond, comme chez les autres êtres vivants, à un mécanisme inverse de la  $\beta$ -oxydation.

Les alcools proviennent de la réduction des acides par des réductases. Le mécanisme est analogue à celui que nous avons vu pour les précurseurs des monoglucosides. Les stérols éventuels sont synthétisés à partir du squalène.

Ces différentes synthèses ont lieu dans le réticulum endoplasmique. Acides gras et alcools sont transportés (peut être via l'appareil de Golgi) à l'extérieur de la cellule ou des acyl-CoA transacylases liées à la membrane plasmique assurent leur estérification en cérides.

Ceux-ci forment alors des structures plus au moins cristallines par autoassemblage des chaînes hydrophobes.

### **c. Subérine**

Les subérines, comme les cuticules sont des polymères lipidiques associés des cires. Elles en diffèrent par une teneur élevée en acides dicarboxyliques, en acides alcools à très longues chaînes et par une moindre importance des cires. Des composés phénoliques, liées par estérification à la trame lipidique et analogues à ceux rencontrés dans les lignines, ont un rôle de défense vis-à-vis des parasites.

La subérification se produit généralement chez des cellules de type parenchymateux à parois peu épaisses comme celles qui sont à l'origine du liège ; elle intervient également en cas de blessure. Au niveau de l'endoderme des racines la subérine constitue le cadre de Caspary ; elle isole les cellules de la gaine périvasculaire des poacées en C4.

### **Biogenèse**

Les diacides caractéristiques des subérines proviennent de l'oxydation de  $\omega$ -hydroxacides par des déshydrogénases spécifiques.

Contrairement au dépôt de cutine qui se fait à l'extérieur de la paroi, la subérification se fait à l'intérieur, entre paroi et membrane plasmique, par dépôt de strates concentriques. Le premier dépôt formé diffuse dans la paroi pecto-cellulosique et la lamelle moyenne de façon à former un tout continu. Fréquemment, des strates de type subérine et des strates de type cire alternent ; chacune de ces strates est synthétisée par la membrane plasmique.

Les ponctuations (lesquelles regroupent des plages de plasmodesmes) sont préservées, ce qui permet, au début, un minimum d'échange cellulaire, mais la cellule, progressivement asphyxiée, dégénère et s'autolyse, laissant une cavité pleine d'air. L'air emprisonné assure un isolement thermique, qui a fait du liège le premier matériau isolant et a permis aux espèces tropicales de coloniser les régions à saison froide (dépouillés de liège un bananier, un palmier gèlent).

Des tanins et autres polyphénols, restés au niveau des vacuoles déshydratées, peuvent colorer la subérine qui normalement est incolore.

### **d. Sporopollénine**

La sporopollénine constitue un revêtement protecteur évitant aux tétraspores et aux grains de pollen d'être déshydratés lors de leur transport aérien. C'est le constituant principal de l'exine, c'est à dire de la couche la plus externe de la paroi des spores.

Sa composition chimique est encore mal connue. À côté de carbures et d'acides gras mono- et dicarboxyliques en C16-C18 (ce qui rapproche la sporopollénine des subérines), on y trouve surtout des polymères oxydés de caroténoïdes et d'esters de caroténoïdes.

Extrêmement résistante, la sporopollénine n'est dégradée par aucune enzyme connue ; comme le verre, elle n'est attaquée que par l'acide fluorhydrique. Son impréscibilité permet la fossilisation du pollen et la reconstitution des flores anciennes.

## **Biogenèse**

Fort complexe, elle met en jeu à la fois les cellules à  $n$  chromosomes de tétraspores et les cellules nourricières environnantes (tapis à  $2n$ ) appartenant à la plante mère.

Les cellules du tapis excrètent par exocytose des vésicules contenant des caroténoïdes peu polymérisés ou protosporepollénines qui se déposent sur les microspores en formation. Ce dépôt, suivi d'une polymérisation-oxydation en sporopollénine, se fait au niveau d'un réseau externe de glycoprotéines synthétisées par les spores, lequel est responsable de l'ornementation de l'exine et des mécanismes d'auto-incompatibilité sexuelle.

### **5. Dépôts minéraux**

La paroi des végétaux supérieurs peut s'incruster de silice ou de carbonate de calcium. Les Poacées et les Cypéracées sont remarquables par la richesse de leur épiderme en silice, lequel s'enfonce dans la peau et se rompt lors de la piqûre.

Il s'agit de dépôt de silice amorphe ( $\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$ ) ou opale ; le cytosquelette intervient pour amorcer la nucléation.

Le carbonate de calcium forme des concrétions amorphes qui rigidifient les poils tecteurs chez les Cucurbitacées, les Borriginacées..., d'où un contact rude au toucher de leurs tiges et feuilles.

Les Urticales présentent souvent des cystolithes (du grec cystos, vessie et lithos, pierre), constitués par un dépôt de calcium amorphe sur une dépression de la paroi qui, par ses composants, agit comme agent de nucléation. Le dépôt de calcium est sous la dépendance de la lumière et de l'anhydrase carbonique.

Des cristaux de calcite ( $\text{CO}_3\text{Ca}$ ) peuvent également se déposer dans la paroi de certaines cellules ligneuses (bois d'été de robinier).