



HAL
open science

L'électrochimie : un outil pour la compréhension des mécanismes d'oxydation intervenant lors de la lignification

B Cottyn, M Rivard, T Martens, P.-H Ducrot

► To cite this version:

B Cottyn, M Rivard, T Martens, P.-H Ducrot. L'électrochimie : un outil pour la compréhension des mécanismes d'oxydation intervenant lors de la lignification. Journées d'électrochimie JE 2011, Jul 2011, Grenoble, France. hal-04517662

HAL Id: hal-04517662

<https://hal.inrae.fr/hal-04517662v1>

Submitted on 22 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.






B. Cottyn¹, M. Rivard², T. Martens², P.-H. Ducrot^{1*}
¹ IJPB, UMR1318 Inra/AgroParisTech, Inra, Route de Saint-Cyr 78026 Versailles Cedex, France
² ICMPE, UMR7182, Equipe ESO, 2-8 rue Henri Dunant 94320 Thiais, France
 betty.cottyn@versailles.inra.fr ; rivard@glvt-cnrs.fr ; martens@glvt-cnrs.fr



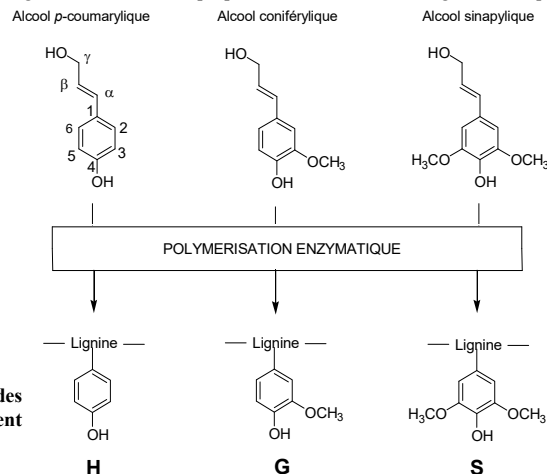
INTRODUCTION

La lignine est, après la cellulose, le biopolymère le plus abondant issu de la biomasse végétale. Elle apporte aux plantes rigidité, imperméabilité à l'eau et résistance à la décomposition. Elle est présente en proportion variable dans les végétaux selon les espèces.

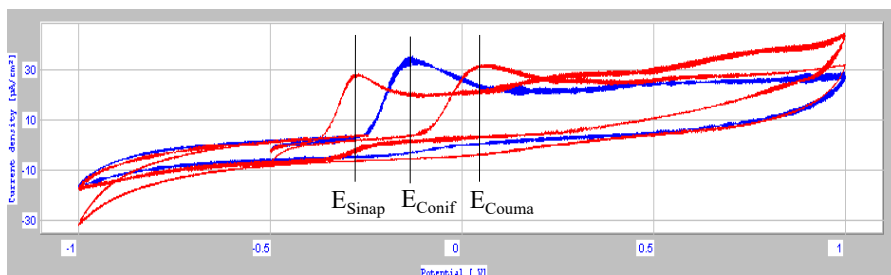
Sa structure tridimensionnelle est issue d'un processus initié par des enzymes (peroxydases ou laccases) et résulte principalement de la copolymérisation oxydative de trois monolignols (alcools coumaryliques, coniféryliques et sinapyliques). Ces entités qui se distinguent par le degré de méthylation de leur noyau aromatique, sont les précurseurs des motifs H, G et S présents au sein de la lignine et retrouvés en proportion variable selon l'origine botanique.¹

Origine végétale	Composition en lignine
 Conifères	25-35%
 Feuillus	20-25%
 Graminées	15-20%

L'objectif de ce travail consiste à clarifier le rôle des peroxydases (enzymes au fer) et des laccases (enzymes au cuivre) lors de l'amorce du processus de lignification (effet purement redox ?) ainsi qu'au cours de la polymérisation elle-même.



VOLTAMETRIE CYCLIQUE



Conditions: MeCN, monolignol (2x10⁻³M), Et₄NBF₄ (0,1M), 100 mV/s, carbone vitreux, TA.

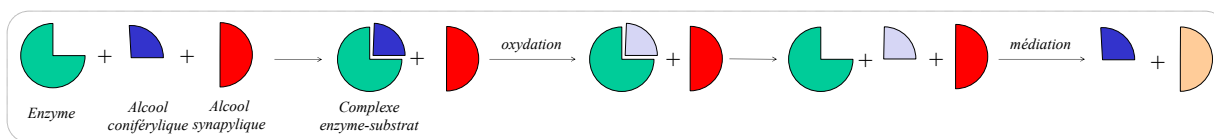
$$E_{\text{Sinap}} = -0,26 \text{ V/ECS (1 e}^-) \\ E_{\text{Conif}} = -0,13 \text{ V/ECS (1 e}^-) \\ E_{\text{Couma}} = 0,04 \text{ V/ECS (1 e}^-)$$

Les résultats obtenus complètent et confirment les données de la littérature.² Ils sont en corrélation avec le degré de méthylation du noyau aromatique.

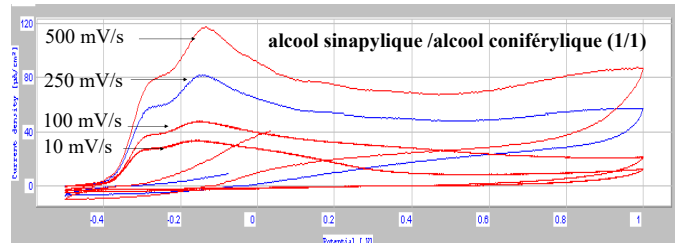
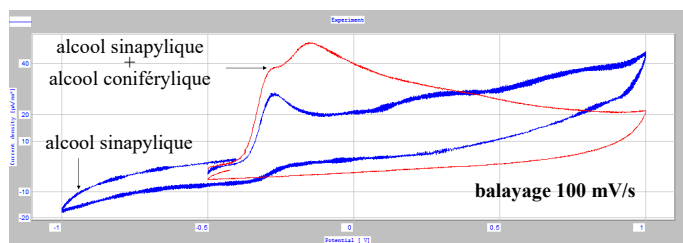
Ils constituent les premiers éléments d'une étude systématique actuellement en cours portant sur une série plus large d'oligomères.

EFFETS DE MEDIATION

Monolignol le plus facilement oxydable, l'alcool sinapylique est très logiquement le monomère à partir duquel est amorcée la biosynthèse de la lignine. De précédentes études ont cependant montré qu'il ne pouvait être directement oxydé par les peroxydases, son encombrement stérique lui interdisant l'accès au site actif de l'enzyme. Un effet de médiation par un monolignol moins volumineux a donc été suggéré.³



La mise en évidence du processus de médiation a été faite par étude voltampérométrique.

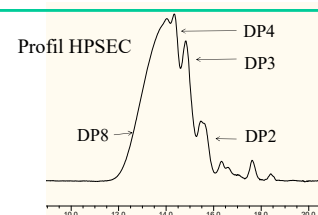


Conditions: MeCN, alcoool coniférylique (2.10⁻³M), alcoool sinapylique (2.10⁻³M), Et₄NBF₄ (0,1M), carbone vitreux, TA.

POLYMERISATION BIOMIMETIQUE

Afin de déterminer le rôle des enzymes une fois le processus de polymérisation engagé, une électrosynthèse a été réalisée à potentiel contrôlé (700 mV/ECS, 4 h, TA, MeCN) sur un mélange des trois monolignols : des oligomères contenant jusqu'à 8 unités (DP8) ont été obtenus. Leur analyse (par HPSEC et LC-MS) a confirmé un mode d'assemblage des monomères proche de celui observé au sein des lignines natives.

Ces résultats confirment le rôle de l'enzyme en tant que seul initiateur de la polymérisation, en accord avec les résultats récemment démontrés dans l'équipe.⁴



REFERENCES

[1] (a) J. Hafren, T. Fujino, T. Itoh, *Plant Cell Physiology* **1999**, *40*, 532-541. (b) O. Faix, C. Grunwald, O. Beinhoff, *Holzforchung* **1992**, *46*, 425-432. (c) B. Monties, *Occurrence, Function and Biosynthesis of lignins*, In *biopolymers* **2001**.
 [2] (a) P. Hapiot, N. Pedatsur, J. Pinson, C. Rolando, S. Schneider, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 211-224. (b) P. Hapiot, J. Pinson, N. Pedatsur, C. Francesch, F. Mhamdi, C. Rolando, S. Schneider, *Phytochemistry* **1994**, *36*, 1013-1020.
 (c) T. Kobayashi, H. Taguchi, M. Shigematsu, M. Tanahashi, *J. Wood. Sci.* **2005**, *51*, 607-614.
 [3] (a) V. Méchin, S. Baumberger, B. Pollet, C. Lapierre, *Phytochemistry* **2007**, *68*, 571-579. (b) N. Demont-Caulet, C. Lapierre, L. Jouanin, S. Baumberger, V. Méchin, *Phytochemistry* **2010**, *71*, 1673-1683.
 [4] B. Cottyn, A. Kollmann, P. Waffo-Teguou, P.-H. Ducrot; *Chem. Eur. J.* **2011**