

ADS DE CHIMIE

THÈME : STRIGOLACTONES

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

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Les strigolactones, hormones végétales et médiateurs chimiques dans le sol », p 27 à 34, l'Actualité Chimique n°480, janvier 2023.

Article n°2 : « Synthèse et évaluations biologiques de strigolactones, nouvelle classe d'hormones végétales », p 25 à 35, extrait de thèse, juillet 2016.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

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

Les strigolactones, hormones végétales et médiateurs chimiques dans le sol

Une opportunité pour la croissance des plantes

Résumé Dans ce début de XXI^e siècle, l'agriculture doit changer de paradigme. Il est raisonnable qu'elle limite, voire à plus long terme, abandonne l'usage des pesticides artificiels, mais aussi qu'elle s'adapte au réchauffement climatique. Ces pesticides ont permis de produire efficacement et en quantité les produits alimentaires mais au prix d'impacts sur la santé et l'environnement. L'agroécologie, entre autres, en favorisant les interactions naturelles favorables dans la rhizosphère, offre des perspectives intéressantes pour changer de type d'agriculture. Les strigolactones (SL), dernière classe d'hormone végétale à avoir été découverte, sont aussi des médiateurs chimiques dans la rhizosphère, et sont des molécules particulièrement intéressantes à étudier dans ce contexte. Les plantes parasites de type *Striga*, *Phelipanche* et *Orobanche* provoquent des pertes importantes de rendement en Afrique et dans le bassin méditerranéen. Les SL activent les mécanismes de germination des graines de ces plantes parasites. Le ciblage de leurs récepteurs est donc primordial pour lutter contre ces parasites.

Mots-clés **Chémobiologie, agroécologie, strigolactones, hormones végétales, allélochimiques, récepteurs α/β hydrolases.**

Abstract **Strigolactones, plant hormones and chemical mediators in soil: an opportunity for plant growth**
At the beginning of the 21st century, agriculture must change its paradigm. It is reasonable that it limits, or even in the longer term, abandons the use of artificial pesticides but also that it adapts to global warming. These pesticides have made it possible to produce food products efficiently and in quantity, but at the cost of impacts on health and the environment. Agroecology, among others, by promoting favorable natural interactions in the rhizosphere, offers interesting perspectives for changing the type of agriculture. Strigolactones (SLs), the latest class of phytohormones to be discovered, are also chemical mediators in the rhizosphere and are particularly interesting molecules to study in this context. *Striga*, *Phelipanche* and *Orobanche* parasitic plants cause significant yield losses in Africa and in the Mediterranean basin. SLs activate the seed germination mechanisms of these parasitic plants. Targeting their receptors is therefore essential to control these parasites.

Keywords **Chemical biology, agroecology, strigolactones, plant hormones, allelochemicals, α/β hydrolase receptors.**

À ce jour, il existe une dizaine de classes d'hormones végétales (voir *lexique*) avec des structures chimiques bien différentes. Ces composés sont essentiels au développement et à la défense des plantes. La découverte de ces molécules n'a jamais coïncidé avec celle de leur rôle hormonal qui, la plupart du temps, est venue longtemps après. Les strigolactones (SL) sont la dernière classe d'hormone végétale à avoir été identifiée comme inhibant le développement des ramifications [1]. Depuis, de nombreux rôles des SL dans la croissance des plantes ont été mis en évidence [2]. Les SL possèdent aussi des rôles multiples dans la rhizosphère entre plantes et micro-organismes [3-4], voire comme phéromones [5] (*figure 1*). Cela en fait des signaux allélopathiques, étudiés dans le cadre du fonctionnement du vivant, mais aussi avec un potentiel important de valorisation pour le développement d'une agriculture du XXI^e siècle qui reposerait sur l'agroécologie et chercherait à limiter l'usage des pesticides artificiels (voir *lexique*). Cet article présente un panorama des différentes connaissances sur les SL, de leurs potentielles applications et des questions les concernant auxquelles il s'agit encore de répondre.

Les SL, une famille d'apocaroténoïdes à structures variées

La première SL isolée a été le strigol en 1966 [3]. Elle doit son nom au fait d'être un stimulant de germination puissant des

graines de plantes parasites *Striga* mais aussi *Orobanche* et *Phelipanche*. Les SL sont biosynthétisées essentiellement dans les racines des plantes à l'état de traces (2-15 pg/plant/jour) et sont relarguées dans la rhizosphère. Elles appartiennent à la famille des apocaroténoïdes. Leur structure comprend une lactone tricyclique (partie ABC pour les SL canoniques), ou un système comprenant un cycle A, ou un système très variable (SL non canoniques) liés par un pont éther d'énol à une méthylfuranone α,β -insaturée invariable nommée cycle D (*figure 2*). Toutes les SL connues possèdent une configuration R en position 2'. Les SL canoniques sont divisées en types strigol et orobanchol (*figure 2A*), correspondant à un cycle C orienté en β ou α et avec des substituants variés sur le cycle A ou B. Les SL non canoniques, les dernières à avoir été découvertes, possèdent des structures beaucoup plus variées que les SL canoniques (*figure 2B*). Il est à noter que chaque plante produit un cocktail de SL pouvant être un mélange de SL canoniques et non canoniques. À ce jour, plus de vingt-trois SL canoniques et dix SL non canoniques ont été identifiées dans les exsudats ou tissus de plantes. Les SL sont rapidement clivées en milieu aqueux, particulièrement à pH basique, et encore plus rapidement dans le sol pour donner l'hydroxybuténolide (D-OH) (*figure 2C*). Les SL non canoniques comme la carlactone (CL), le carlactonoate de méthyle (MeCLA) ou l'héliolactone sont encore plus instables.

La biosynthèse des SL à partir du all-*trans*- β -carotène implique une isomérase (D27) et successivement deux « caroténoïdes

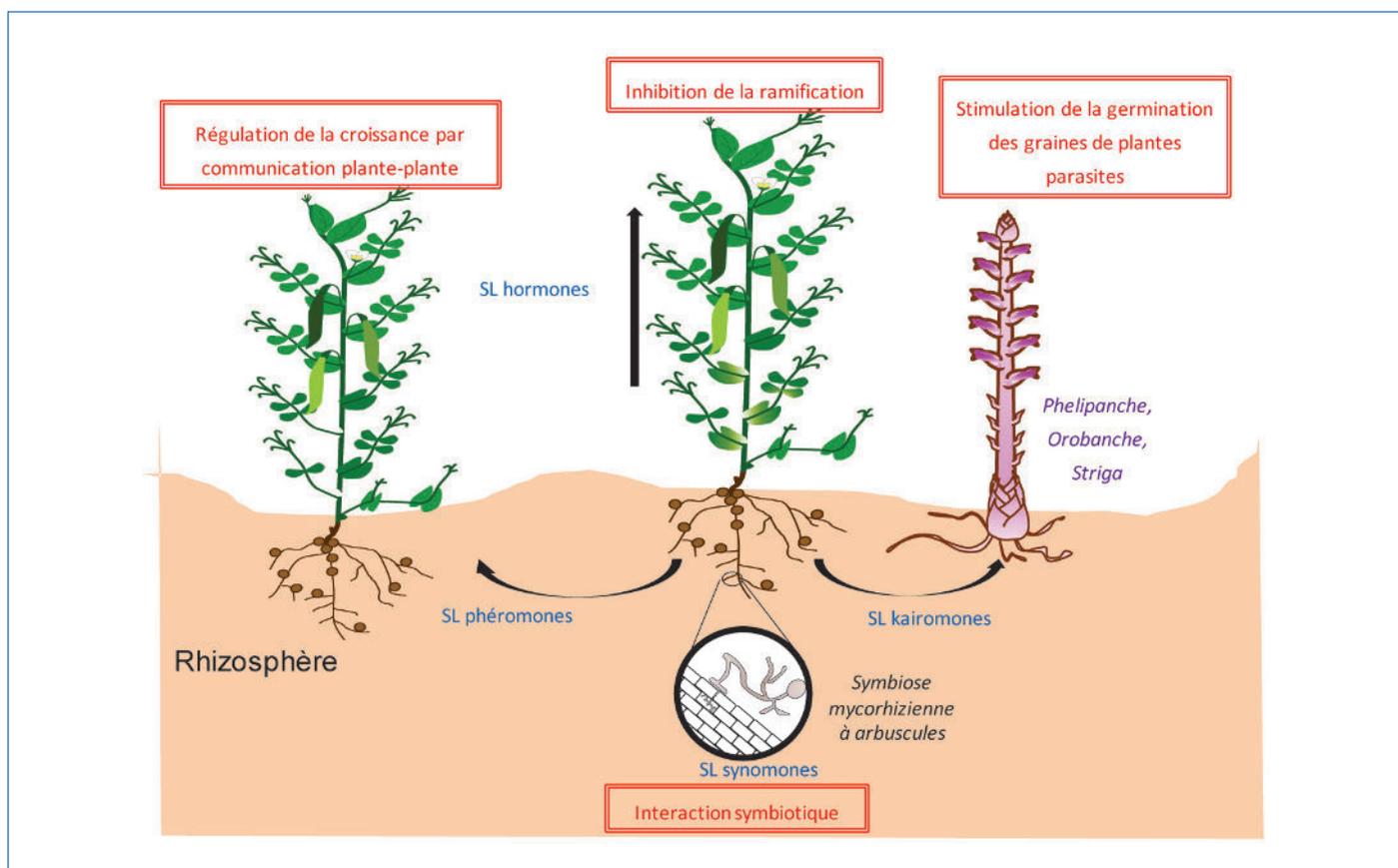


Figure 1 - Rôles joués par les strigolactones comme hormones [1] mais aussi comme composés allélochimiques via la rhizosphère, kairimones [3], synomones [4] et phéromones [5].

Lexique

- **Agroécologie** : l'agroécologie est une façon de concevoir des systèmes de production qui s'appuient sur les fonctionnalités offertes par les écosystèmes. Elle les amplifie tout en visant à diminuer les pressions sur l'environnement (ex : réduire les émissions de gaz à effet de serre, limiter le recours aux produits phytosanitaires) et à préserver les ressources naturelles. Il s'agit d'utiliser au maximum la nature comme facteur de production en maintenant ses capacités de renouvellement (voir [21]).

- **Allélopathie** : connue depuis l'antiquité, il a fallu cependant attendre le XX^e siècle pour que des définitions soient formulées. En 1937, Hans Molish décrivait l'allélopathie comme des interactions négatives entre plantes via l'émission de molécules ; du grec *allelo* (l'un l'autre) et de *pathos* (souffrance). En 1984, Elroy Rice généralisait cette définition à tout effet direct ou indirect, positif ou négatif, d'une plante (micro-organismes inclus) sur une autre par le biais de composés biochimiques libérés dans l'environnement (atmosphère et sol).

- **Hormone végétale ou phytohormone** : molécule organique synthétisée par la plante et capable de diffuser. Elle est porteuse d'une information, agit à plus ou moins longue distance sur des cellules cibles possédant les récepteurs spécifiques à l'hormone, et induit la modification du fonctionnement de la plante et de l'expression de ses gènes. Action à très faible concentration.

Certaines familles d'hormone comportent plusieurs molécules comme les strigolactones (SL). En dehors des SL, les autres classes d'hormones végétales sont par ordre de découverte comme hormone : auxine (1926), éthylène (1934), gibbérelines (1935), cytokinines (1961), acide abscissique (1963), acide jasmonique (1980), acide salicylique (1992), brassinostéroïdes (1996).

- **Rhizosphère** : région du sol directement formée et influencée par les racines et les micro-organismes associés.

« cleavage dioxygénases » (CCD7 et CCD8) qui permettent de produire respectivement, le 9-*cis*- β -apo-10'-caroténal et la (+)-CL (figure 3). De façon surprenante la formation du méthylbuténolide, le cycle D, apparaît très précocement dans les étapes de biosynthèse de l'hormone. La synthèse de la CL implique un mécanisme complexe qui postule une isomérisation et différentes oxydations et réarrangements de type Baeyer-Villiger avant une cyclisation finale conduisant au cycle D [6]. La transformation suivante implique un cytochrome P450 pour former l'acide carlactonoïque (CLA) qui semble être l'intermédiaire commun à toutes les SL avant leur diversification en SL canoniques et non canoniques. Pour les SL non canoniques, la suite de la biosynthèse implique une méthyl transférase et différentes oxydases. Pour les SL canoniques, il y a formation du système tricyclique et différentes oxydations. La compréhension de la voie de biosynthèse des SL canoniques et SL non canoniques nécessite encore un intense travail de recherche, même si des avancées importantes dans la compréhension de ces étapes ont été effectuées ces dernières années.

Activités comme hormone végétale

La découverte d'une nouvelle classe d'hormones comme les SL est une avancée majeure en biologie végétale. Les SL répriment le démarrage des bourgeons axillaires situés à l'aisselle de chaque feuille et elles sont avec l'auxine et les cytokinines des signaux clés dans la théorie classique de la dominance apicale qui a été revue suite à la découverte des SL. Le contrôle de l'architecture des plantes, annuelles ou pérennes, est essentiel pour la productivité et l'adaptation des espèces cultivées. La sélection variétale des espèces cultivées comme

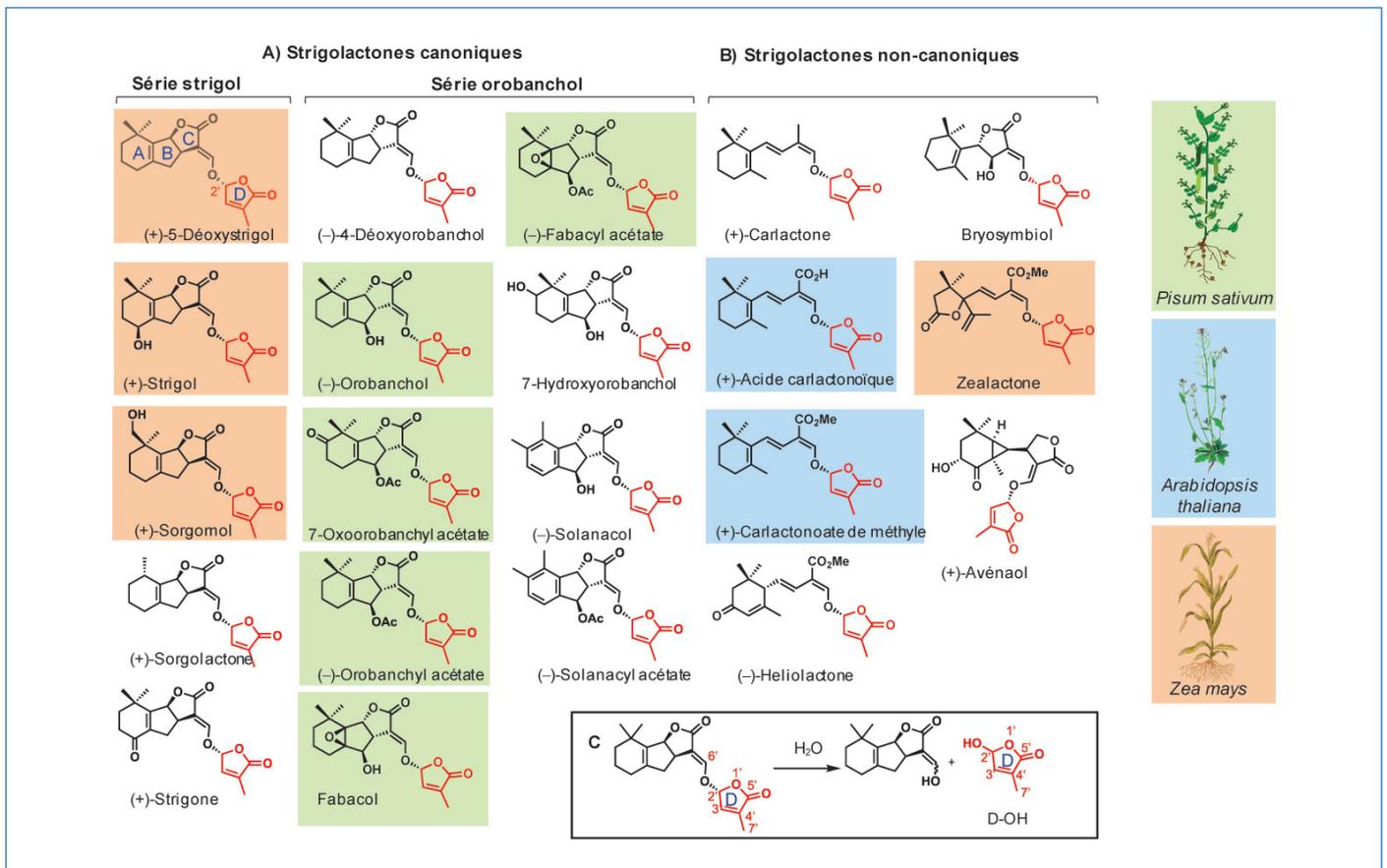


Figure 2 - Structure chimique des strigolactones (SL) naturelles : (A) SL canoniques de type orobanchol et strigol ; (B) SL non canoniques ; (C) clivage des SL en milieu aqueux.

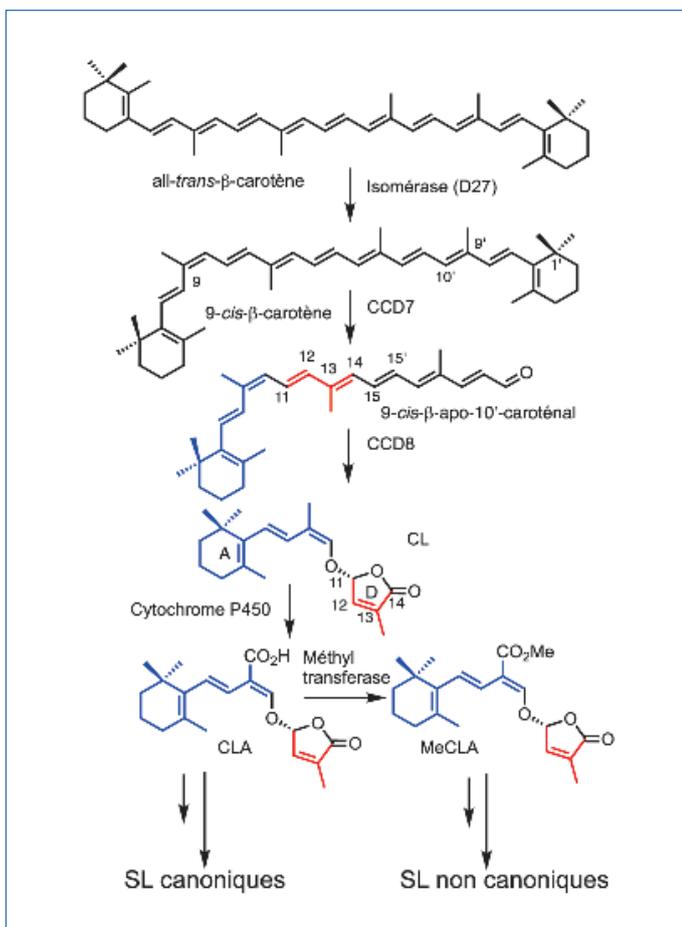


Figure 3 - Biosynthèse des strigolactones. CCD : carotenoid cleavage dioxygenase ; CL : carlactone ; CLA : acide carlactonoïque ; MeCLA : carlactonoate de méthyle.

le maïs ou le tournesol a conduit à une forte réduction de la ramification, ce qui a permis d'augmenter leur taille et la grosseur des grains. La découverte des SL a entraîné de multiples recherches sur leurs effets dans la plante : implication sur la hauteur de la plante, la croissance secondaire de la tige, l'angle des ramifications, le développement foliaire, l'architecture racinaire, la croissance des racines adventives, et sur la formation des nodosités chez les légumineuses qui interviennent dans la symbiose à rhizobia permettant la fixation de l'azote de l'air [2].

Activités allélopathiques

Signaux symbiotiques

En 2005, il a été montré que les SL jouent un rôle majeur dans la mise en place des symbioses endomycorhiziennes à arbuscules (Glomales), symbiose présente chez plus de 80 % des plantes [4]. Les SL stimulent la germination des spores et la prolifération des hyphes du champignon. Elles font partie du dialogue moléculaire plante-champignon dans la phase présymbiotique avec les chitoooligosaccharides émis par le champignon (figure 4). Dans ces associations, le champignon contribue à l'alimentation hydrique et minérale de la plante et la plante fournit au champignon les sucres synthésés grâce à la photosynthèse. L'implication des SL dans la mise en place des symbioses mycorhiziennes et leur présence chez la majorité des plantes terrestres, y compris les bryophytes (descendantes des premières plantes terrestres), voire chez certaines algues, laissent penser qu'elles ont eu un rôle déterminant dans la colonisation du milieu terrestre par les plantes, il y a environ 450 millions d'années. La découverte récente du bryosymbiol chez une bryophyte, une SL non canonique,

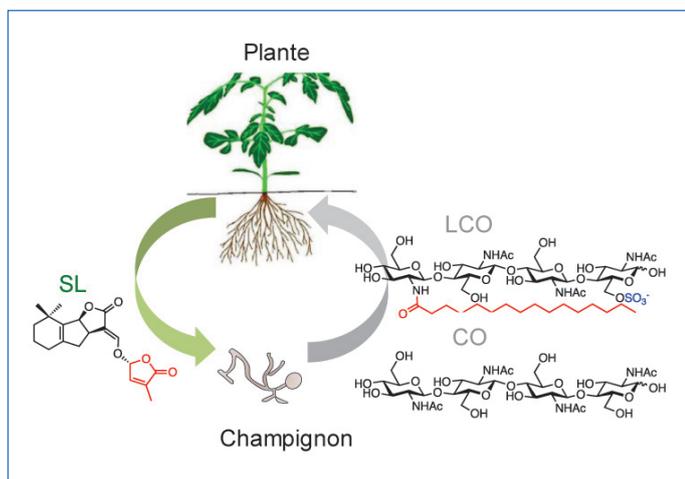


Figure 4 - Les strigolactones (SL) dans le dialogue moléculaire de la phase présymbiotique de la symbiose endomycorhizienne à arbuscules. CO : chitoooligosaccharide ; LCO : lipochitoooligosaccharide.

sans activité hormonale (figure 2B), suggère que la fonction des SL en tant que facteur symbiotique dans la rhizosphère a précédé leur rôle hormonal au cours de l'évolution des plantes [7].

Stimulateurs de la germination des graines de plantes parasites

Les plantes parasites *Orobanche*, *Phelipanche* et *Striga* sont des problèmes majeurs en agriculture autour de la mer Méditerranée et en Afrique subsaharienne, respectivement. *Striga*, en Afrique subsaharienne, infeste principalement les céréales, causant des pertes annuelles de plus de 10 milliards de dollars. Les *Orobanche* et *Phelipanche* infestent principalement les cultures non céréalières, entraînant également des milliards de dollars de pertes de récoltes chaque année. Deux plantes de la famille des Orobanchaceae, *Phelipanche ramosa* et *Orobanche cumana*, sont présentes en France, principalement sur le colza, le chanvre, le tabac (*P. ramosa*) et le tournesol (*O. cumana*). De plus en plus de champs de colza (dans l'Ouest), de chanvre (dans l'Aube) et de tournesol (dans l'Ouest et la région de Toulouse) sont infestés.

Ces plantes parasites colonisent leur plante hôte pour obtenir des nutriments et de l'eau, provoquant ainsi de gros dommages aux cultures, et il est à craindre qu'elles s'étendent à de nouveaux territoires dans un avenir proche avec le réchauffement climatique. Ce sont des parasites qui produisent de nombreuses graines extrêmement petites (de l'ordre de 100 μm) qui peuvent rester viables dans le sol pendant des décennies avant de germer, de sorte qu'elles peuvent être considérées comme un véritable polluant du sol.

L'induction par les SL de la germination de la plante hôte est une étape critique dans le cycle de développement de ces parasites. En effet, ce stade précoce de développement est essentiel à leur survie car une plantule germée qui ne parvient pas à se connecter à un hôte épuisera rapidement ses réserves d'énergie (déjà très peu abondantes) et mourra. Les étapes de synthèse et de signalisation des SL sont des cibles importantes pour la protection des cultures. Pour détecter leur hôte, *Orobanche*, *Phelipanche* et *Striga*, beaucoup plus récentes dans l'évolution que les champignons endomycorhiziens à arbuscules, ont détourné la signalisation mise en place avec les SL pour l'établissement de la symbiose endomycorhizienne.

Pourquoi et comment développer des analogues et des mimes de SL ?

Le strigol a été isolé en 1966 [3] à partir de 300 000 plantes de coton (*Gossypium hirsutum*). La détection des SL est rendue possible par les progrès de la sensibilité de la spectrométrie de masse couplée aux méthodes chromatographiques [8]. Il a été observé que la carence en phosphate stimulait la biosynthèse des SL ; ainsi, pour atteindre le seuil de détection, les plantes sont cultivées dans des milieux carencés en cet élément minéral indispensable à la croissance de la plante. Cependant, l'obtention d'une quantité importante de SL naturelles (> 100 mg) est impossible par extraction du fait de leur instabilité et de leur faible abondance dans les plantes. L'isolement et l'identification à partir des extraits naturels est cependant un travail de recherche indispensable pour la découverte de nouvelles SL.

Les SL naturelles sont aussi difficiles à obtenir par synthèse organique du fait des synthèses longues et à multiples étapes. La synthèse organique reste cependant incontournable pour la confirmation structurale après isolement du produit naturel, ou pour l'obtention de standards marqués permettant la quantification des SL dans les échantillons biologiques. La synthèse totale du solanacol [9] a permis de valider la structure de cette SL, d'établir sa configuration absolue, et a aussi conduit à la révision de la structure publiée de l'orobanchol qui était fautive depuis de nombreuses années (figure 2). Les transformations clés sont une métathèse cyclisante, un dédoublement cinétique enzymatique et une cyclisation radicalaire avec transfert d'atome pour installer le système ABC tricyclique (figure 5). La dernière étape, commune à toutes les synthèses de SL, est la formation du pont éther d'énol avec le couplage du buténolide bromé permettant de former le cycle D. La synthèse du (-)-solanacol, SL exsudée par la tomate et le tabac, a été effectuée en quinze étapes avec 21 % de rendement global et a permis d'obtenir quelques dizaines de milligrammes du produit naturel [9]. La synthèse totale de l'avénaol, SL non canonique de l'avoine dont la structure est plus complexe que celle des SL canoniques, est beaucoup plus longue (trente-cinq étapes) avec un rendement global de seulement 0,3 %. Elle n'a fourni que 1,6 mg du produit racémique [10]. Toutes les synthèses chimiques de SL non canoniques comme CL, CLA, carlactonoate de méthyle (MeCLA) et héliolactone (figure 2B) sont décrites le plus souvent avec des rendements faibles, sans doute dus à l'instabilité de ces composés. Alternativement à la synthèse chimique, la production de certaines SL canoniques (5-déoxystrigol, 4-déoxyorobanchol, orobanchol) et intermédiaires biosynthétiques (CL, CLA) a récemment été proposée par biologie synthétique, grâce à une plateforme microbienne associant une bactérie et une levure [11]. CL est produite par la bactérie et prise en charge par la levure pour produire les SL canoniques. L'hémisynthèse associant la biologie synthétique, pour accéder à des précurseurs de SL, et la synthèse organique pourrait être une solution pour accéder plus aisément aux SL de structures complexes.

L'étude des relations structure-activité est rendue possible par l'utilisation de nombreux analogues de SL obtenus par synthèse chimique avec un nombre limité d'étapes, de bons rendements et une préparation aisée de composés à l'échelle du gramme [12]. Le GR24, synthétisé par Gerald Rosbery, est un analogue canonique de SL de type strigol avec un cycle A aromatique comme le solanacol. Le GR24 est utilisé dans la

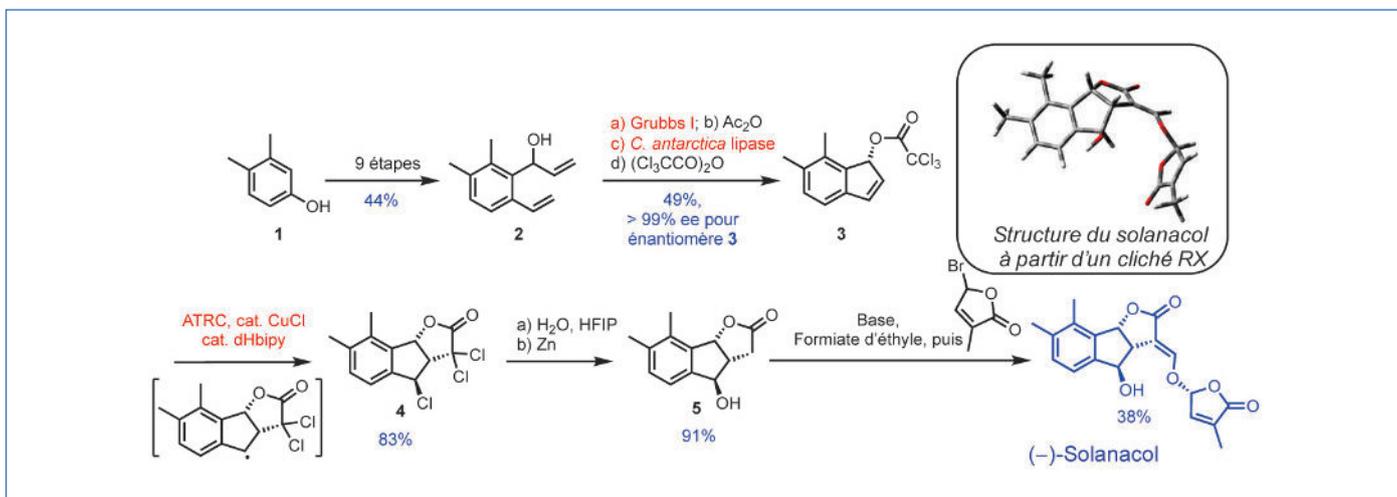


Figure 5 - Détermination de structure : synthèse totale d'une strigolactone naturelle, le solanacol. Grubbs I : initiateur de Grubbs de 1^{ère} génération ; ATRC : cyclisation radicalaire avec transfert d'atome ; dHbipy : 4,4'-di-*n*-heptylbipyridine ; HFIP : hexafluoroisopropanol. En rouge : les étapes clés.

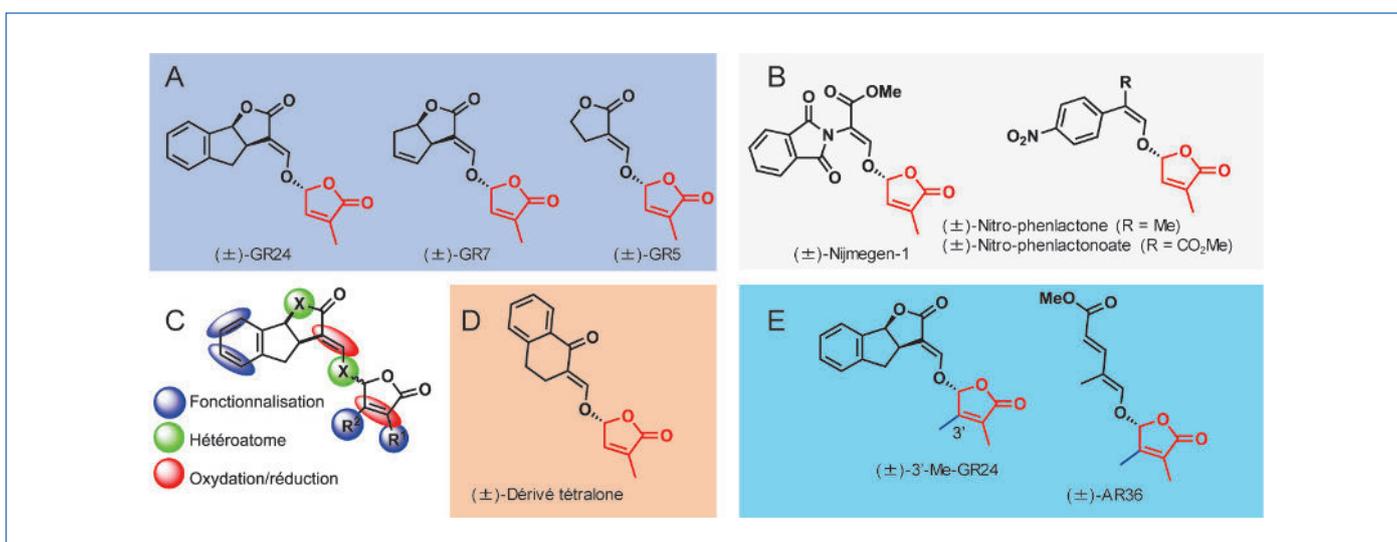


Figure 6 - Structure chimique d'analogues de strigolactones (SL) pour comprendre les relations structure-activité : (A) série GR ; (B) analogues de SL non canoniques ; (C) modifications du GR24 pour effectuer les études de structure-activité ; (D) analogues de SL canoniques ; (E) analogues de SL ayant une activité spécifique pour l'activité hormonale.

plupart des cas sous forme de mélange racémique, même si c'est le (+)-GR24 qui possède une bien meilleure bioactivité comme analogue de SL. Il est devenu le composé de référence utilisé dans tous les essais étudiant le rôle de SL dans les processus biologiques (figure 6A). Des composés simplifiés de types GR, GR7 et GR5, possédant uniquement les cycles BCD et CD, respectivement (figure 6A), ont également été développés. Plus récemment, des analogues synthétiques de SL non canoniques CL et MeCLA ont été décrits pour étudier la bioactivité de structures proches du CL et du MeCLA hautement instables (figure 6B). Toutes les modifications structurales à partir du GR24 (figure 6C) et des différents analogues ont permis d'identifier les éléments structuraux importants pour les activités hormonales et pour celles dans la rhizosphère, sur les champignons mycorhiziens et les graines de plantes parasites (figure 7) [13]. Il a été possible de développer des analogues de SL possédant simplement le méthylbuténolide D lié par la fonction éther d'énol à une variété importante de motifs s'éloignant des structures des molécules naturelles comme les composés AR36 et le dérivé de tétralone (figure 6B-E). Des analogues possédant une activité hormonale importante et une activité de germination réduite sur les graines de plantes parasites ont aussi été obtenus. C'est l'ajout

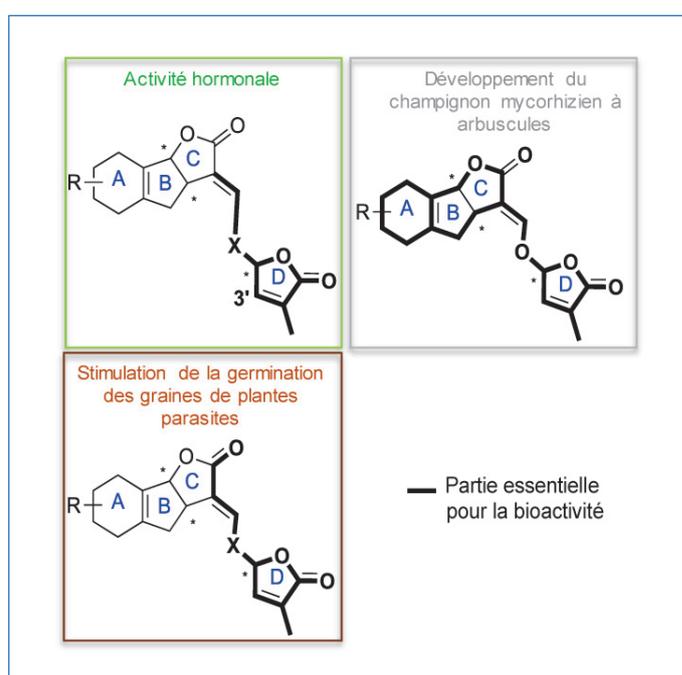


Figure 7 - Motifs nécessaires pour les activités biologiques.

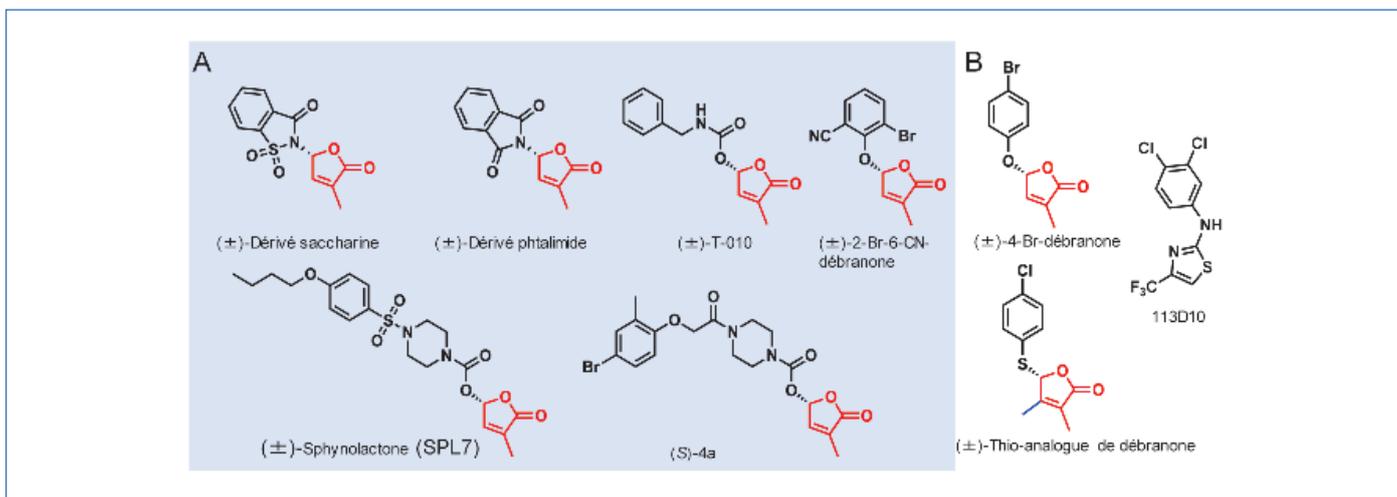


Figure 8 - Structure chimique de mimes de strigolactones : (A) mimes à action spécifique pour la germination des graines de plantes parasites ; (B) mimes spécifiques à action hormonale.

d'un méthyle en position 3' qui permet d'obtenir un tel résultat (figure 6E) [14]. Des mimes de SL, molécules possédant la même activité biologique mais pouvant s'éloigner fortement de la structure des SL, ont aussi été développés. Ils peuvent ne pas posséder la fonction éther d'énol ou même ne pas contenir le buténolide D, être stables vis-à-vis de l'hydrolyse et avoir des activités sélectives (figure 8). La sphynolactone (SPL7), obtenue par l'amélioration d'une molécule issue d'un criblage de banques de molécules, a été trouvée plus active que les SL naturelles ou que tous les autres analogues testés pour la germination des graines de *Striga hermonthica* avec une activité encore détectée au femtomolaire [15].

Perception des SL : des sondes moléculaires pour comprendre le fonctionnement de leur récepteur

Le récepteur des SL hormonales des plantes à graines DWARF14 (D14) a été identifié comme appartenant à la super-famille des α/β -hydrolases [16] qui présente une activité enzymatique inhabituelle pour un récepteur hormonal. Il clive les SL via la triade catalytique [sérine (S), histidine (H), acide aspartique (D)] logée dans le site actif hydrophobe. Les récepteurs de SL de plantes parasites, les plus étudiés et particulièrement sensibles aux SL sont ShHTL7 et PrKAI2d3, respectivement présents chez *S. hermonthica* et *P. ramosa*. Ils appartiennent également à la superfamille des α/β -hydrolases.

Pour étudier le rôle de l'activité enzymatique du récepteur et comprendre le mécanisme de perception des SL, des sondes profluorescentes bioactives ont été développées (figure 9B) [17-18]. Leur structure comprend le buténolide D lié à un motif fluorogénique. Contrairement aux sondes fluorescentes classiques comme le dansyl-GR24 comportant une partie fluorescente (figure 9A), également décrites dans le cadre de la recherche sur les SL, les sondes profluorescentes possèdent une sélectivité unique due à la libération du signal après le contact avec le récepteur des SL (figure 9C). Elles permettent de suivre leur clivage par le récepteur et de montrer la formation d'un adduit covalent stable sur l'histidine de la triade catalytique [17]. Le modèle proposé du mécanisme de signalisation des SL implique une interaction de la SL avec le récepteur D14, puis un clivage de la SL par la triade catalytique de D14, et le suivi de la formation d'un adduit covalent sur l'histidine de la triade catalytique qui permet de recruter les partenaires protéiques de la voie de signalisation (figure 10). Le

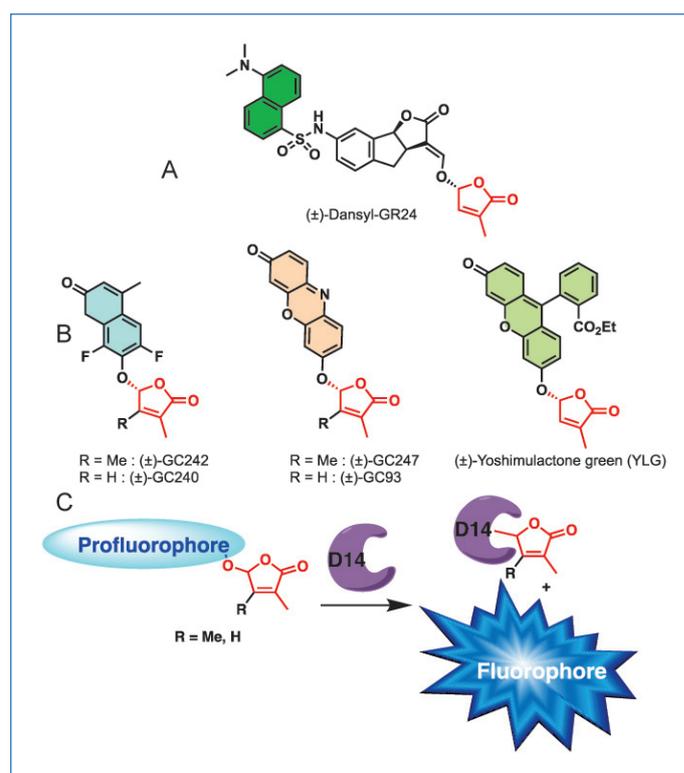


Figure 9 - Sondes moléculaires pour l'étude de l'action des strigolactones (SL) : (A) exemple de sonde SL fluorescente classique ; (B) sondes profluorescentes ; (C) principe de l'utilisation des sondes profluorescentes avec le récepteur D14 des SL.

mécanisme de perception des SL a aussi été retrouvé chez les récepteurs de SL pour la germination des plantes parasites, ShHTL7 et PrKAI2d3. La connaissance des différents récepteurs de SL a abouti à la découverte de différents inhibiteurs : des inhibiteurs compétitifs se lient de façon non covalente dans la poche catalytique (par exemple l'acide tolfénamique), ou se lient de façon covalente sur la sérine de la triade catalytique (KK094) [19] (figure 11).

Les SL au cœur des stratégies de lutte contre les plantes parasites

Plusieurs stratégies pour lutter contre le développement des plantes parasites ciblent les SL exsudées dans la rhizosphère (figure 12).

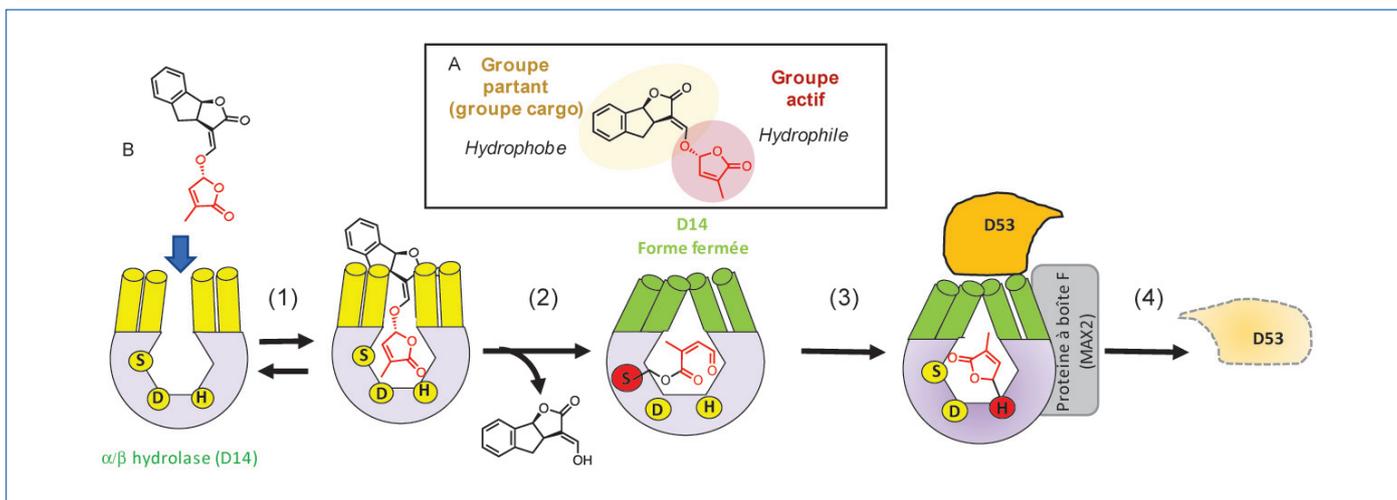


Figure 10 - Modèle du mécanisme de signalisation des strigolactones (SL) : (A) modèle pour le rôle joué par chaque partie de la molécule de SL ; (B) différentes étapes du mécanisme de signalisation des SL par D14 et recrutement des partenaires protéiques. S : sérine ; D : acide aspartique ; H : histidine ; D14 ; protéine DWARF14.

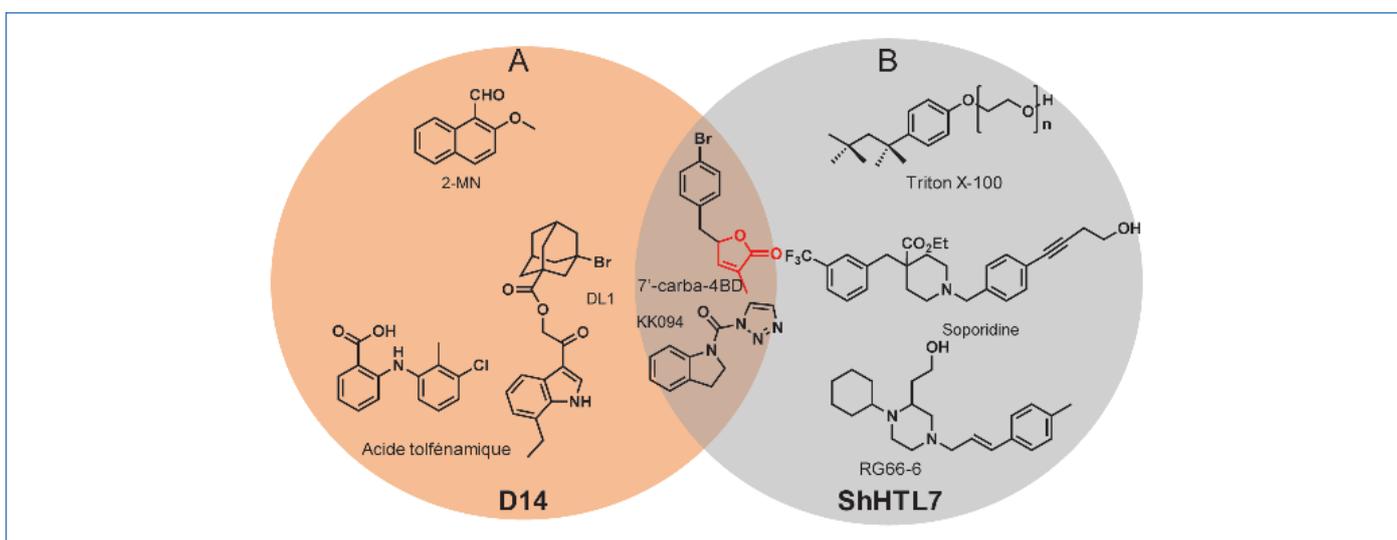


Figure 11 - Structure chimique d'inhibiteurs des récepteurs de strigolactones : (A) molécules plutôt inhibitrices de D14 ; (B) molécules plutôt inhibitrices de ShHTL7. L'intersection de (A) et (B) visualise les molécules qui inhibent D14 et ShHTL7. D14 : protéine DWARF14 ; ShHTL7 : protéine *Striga hermonthica* Hyposensitive To Light7.

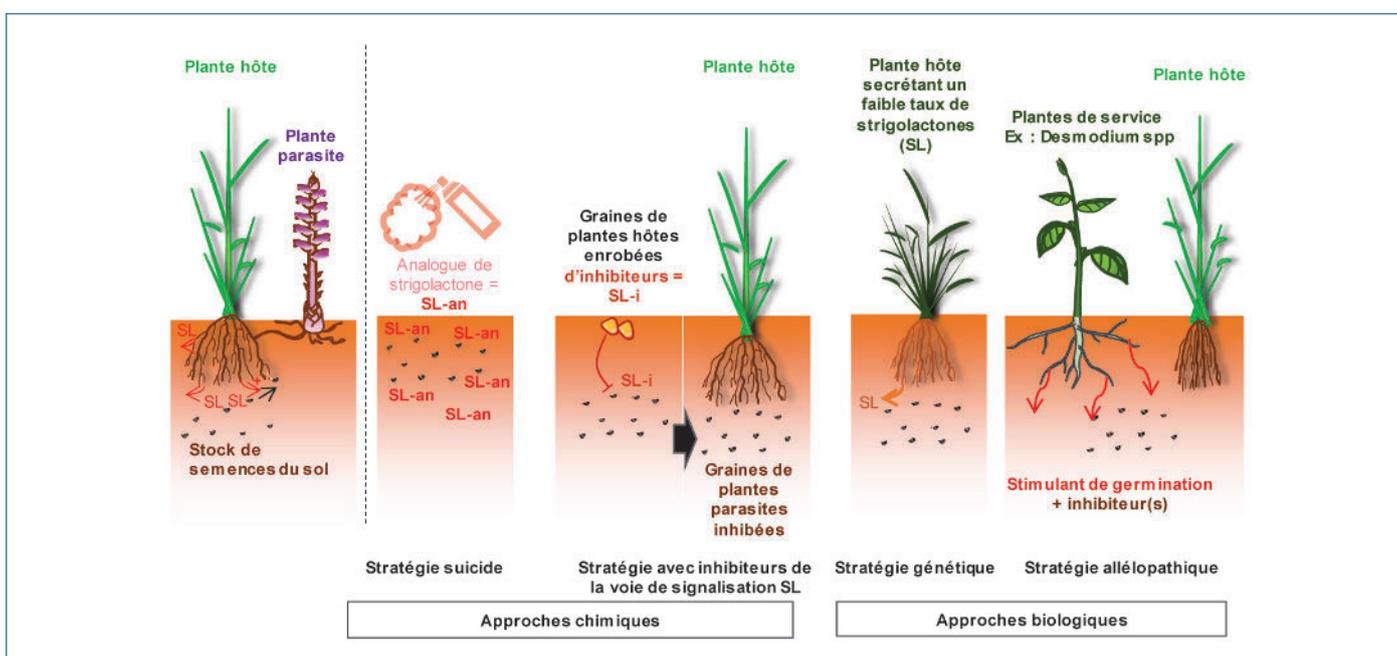


Figure 12 - Stratégies de lutte reposant sur la germination des graines des plantes parasites par le récepteur des strigolactones (SL).

La première de ces stratégies, appelée la « germination suicide », consiste à utiliser une formulation contenant des analogues ou mimes de SL, à épandre sur les sols contaminés pour faire germer artificiellement les graines des parasites. En l'absence d'hôte, la plante parasite meurt. Il faut que l'analogue ou mime de SL soit relativement stable dans les sols pour atteindre sa cible et puisse parvenir à l'ensemble des graines microscopiques du parasite. Cette stratégie implique l'absence de culture pendant le traitement. Elle est largement étudiée actuellement grâce aux nouveaux mimes de SL hautement actifs, stables et faciles d'accès (figure 8) [12, 15].

La deuxième approche, aussi « chimique », repose sur l'utilisation d'inhibiteurs du(des) récepteur(s) de SL impliqués dans la germination des graines de plantes parasites. Elle nécessite de disposer de molécules qui n'ont d'effets néfastes ni sur la plante hôte, ni sur les champignons mycorrhiziens à arbuscules. Une troisième méthode (génétique) implique le développement de variétés de plantes relarguant de faibles quantités de SL.

Enfin, en Afrique, pour *S. hermonthica*, des cocultures de maïs avec des espèces de *Desmodium*, légumineuse tropicale, ont montré des résultats très intéressants pour inhiber le développement du parasite par une stratégie « allélopathique » et parfaitement en adéquation avec une démarche agroécologique [20].

Utilisation des SL : des questions encore ouvertes

En dehors de l'utilisation des SL pour lutter contre le développement des plantes parasites, il pourrait être intéressant de développer des analogues ou mimes de SL plus actifs que les molécules naturelles pour permettre d'obtenir des plantes avec moins de ramification et donc potentiellement avec des grains plus gros. Au contraire, le développement d'inhibiteurs du récepteur D14 pourrait permettre de favoriser les ramifications et l'augmentation de la biomasse pour certaines cultures.

Un défi majeur actuel reste l'identification du récepteur des SL dans les champignons mycorrhiziens et le fait de savoir si la perception s'effectue selon un mécanisme proche de celui des plantes.

Les nombreux travaux publiés depuis la découverte des SL ont permis d'établir le rôle varié des SL dans le développement des plantes. Il pourrait être proposé que ces molécules participent « au langage chimique » des plantes.

Les SL sont un sujet d'études au croisement de la chimie et de la biologie avec encore de nombreuses découvertes à faire. Le développement de l'agroécologie pour une agriculture favorisant les interactions bénéfiques aux plantes impliquera dans le futur des travaux sur d'autres médiateurs chimiques de la rhizosphère. La chimie a sa place dans l'étude des petites molécules qui servent de « langage » pour les interactions plantes-plantes et entre plantes et autres organismes.

- [1] V. Gomez-Roldan *et al.*, Strigolactone inhibition of shoot branching, *Nature*, **2008**, *455*, p. 189-194.
- [2] M. Lopez-Obando, Y. Ligerot, S. Bonhomme, F.-D. Boyer, C. Rameau, Strigolactone biosynthesis and signaling in plant development, *Development*, **2015**, *142*, p. 3615-19.
- [3] C.E. Cook, L.P. Whichard, B. Turner, M.E. Wall, Germination of witchweed (*Striga Lutea* Lour) - Isolation and properties of a potent stimulant, *Science*, **1966**, *154*, p. 1189-90.
- [4] K. Akiyama, K. Matsuzaki, H. Hayashi, Plant sesquiterpenes induce hyphal branching in arbuscular mycorrhizal fungi, *Nature*, **2005**, *435*, p. 824-827.
- [5] C.D. Wheelodon, M. Hamon-Josse, H. Lund, K. Yoneyama, T. Bennett, Environmental strigolactone drives early growth responses to neighboring plants and soil volume in pea, *Curr. Biol.*, **2022**, *32*, p. 3593-600.
- [6] A. Alder *et al.*, The path from β -carotene to carlactone, a strigolactone-like plant hormone, *Science*, **2012**, *335*, p. 1348-51.
- [7] K. Kodama *et al.*, An ancestral function of strigolactones as symbiotic rhizosphere signals, *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, art. 3974.
- [8] S. Boutet-Mercey *et al.*, Validated method for strigolactone quantification by ultra high-performance liquid chromatography – electrospray ionisation tandem mass spectrometry using novel deuterium labelled standards, *Phytochem. Anal.*, **2018**, *29*, p. 59-68.
- [9] V.X. Chen *et al.*, Stereochemistry, total synthesis, and biological evaluation of the new plant hormone solanacol, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, p. 13941-945.
- [10] M. Yasui, R. Ota, C. Tsukano, Y. Takemoto, Total synthesis of avenaol, *Nat. Commun.*, **2017**, *8*, art. 674.
- [11] S. Wu *et al.*, Establishment of strigolactone-producing bacterium-yeast consortium, *Sci. Adv.*, **2021**, *7*, art. eabh4048.
- [12] I. Takahashi, T. Asami, Target-based selectivity of strigolactone agonists and antagonists in plants and their potential use in agriculture, *J. Exp. Bot.*, **2018**, *69*, p. 2241-54.
- [13] C. Prandi, F. Cardinale, *Strigolactones*, Humana Press, New York, **2021**.
- [14] F.-D. Boyer *et al.*, New strigolactone analogs as plant hormones with low activities in the rhizosphere, *Molecular Plant*, **2014**, *7*, p. 675-690.
- [15] D. Uruguchi *et al.*, A femtomolar-range suicide germination stimulant for the parasitic plant *Striga hermonthica*, *Science*, **2018**, *362*, p. 1301-305.
- [16] M.T. Waters, C. Gutjahr, T. Bennett, D.C. Nelson, Strigolactone signaling and evolution, *Annu. Rev. Plant Biol.*, **2017**, *68*, p. 291-322.
- [17] A. de Saint Germain *et al.*, An histidine covalent receptor and butenolide complex mediates strigolactone perception, *Nat. Chem. Biol.*, **2016**, *12*, p. 787-794.
- [18] A. de Saint Germain *et al.*, Expansion of the strigolactone profluorescent probes repertory: the right probe for the right application, *Front. Plant Sci.*, **2022**, *13*, art. 887347.
- [19] M.T. Waters, Spoil for choice: new options for inhibitors of strigolactone signaling, *Mol. Plant*, **2019**, *12*, p. 21-23.
- [20] Z. Khan, C.A.O. Midega, A. Hooper, J. Pickett, Push-pull: chemical ecology-based integrated pest management technology, *J. Chem. Ecol.*, **2016**, *42*, p. 689-697.
- [21] <https://agriculture.gouv.fr/quest-ce-que-lagroecologie>

François-Didier BOYER^{1*}, chargé de recherche, **Antoinette KEITA¹**, chercheuse postdoctorante, et **Alexandre DE SAINT GERMAIN²**, chargé de recherche.

¹ Université Paris-Saclay, CNRS, Institut de Chimie des Substances Naturelles, UPR 2301, Gif-sur-Yvette.

² Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, Institut Jean-Pierre Bourgin (JIPB), Versailles.

* francois-didier.boyer@cnsr.fr



Chapitre A : Strigolactones, de la découverte aux analogues synthétiques

I. Présentation générale

a. Origine, isolement et structures

Les strigolactones¹ sont une classe de molécules appartenant à la famille des apocaroténoïdes.² La première molécule de cette famille, le strigol **A1** (Figure 1),³ fut isolée à partir de 300 000 plantes de cotonnier (*Gossypium hirsutum*) et fut caractérisée comme étant la première molécule naturelle stimulante de la germination de plantes parasites du genre *Striga* (voir page 36). Sa structure covalente a été élucidée en 1972⁴ et sa configuration absolue a été déterminée 13 ans plus tard par diffraction de rayon X.⁵ Depuis son premier isolement à partir du cotonnier, le strigol a été détecté dans les exsudats racinaires de maïs, millet et sorgho (espèces hôtes pour les *Striga*).⁶

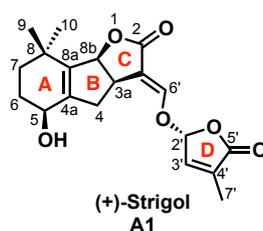


Figure 1 : structure du (+)-Strigol – Tricyclic ABC à 14 carbones lié au cycle D

Deux propriétés remarquables caractérisent les strigolactones : leur activité à des concentrations très faibles (jusqu'à 10^{-12} M) et leur production en quantité minime par la

¹ (a) Tsuchiya, Y.; McCourt, P. *Curr. Opin. Plant Biol.* **2009**, *12*, 556-561 (b) Beveridge, C. A.; Kyozuka, J. *Curr. Opin. Plant Biol.* **2010**, *13*, 34-39 (c) Walter, M. H.; Floss, D. S.; Strack, D. *Planta* **2010**, *232*, 1-17 (d) Yoneyama, K.; Awad, A. A.; Xie, X.; Yoneyama, K.; Takeuchi, Y. *Plant Cell Physiol.* **2010**, 1095-1103.

² Matusova, R.; Rani, K.; Verstappen, F. W. A.; Franssen, M. C. R.; Beale, M. H.; Bouwmeester, H. J. *Plant Physiol.* **2005**, *139*, 920-934.

³ Cook, C. E.; Whichard, L. P.; Turner, B.; Wall, M. E. *Science* **1966**, *154*, 1189-1190.

⁴ Cook, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6198-6199.

⁵ Brooks, D. W.; Bevinakatti, H. S.; Powell, D. R. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3779-3781.

⁶ Siame, B. A.; Weerasuriya, Y.; Wood, K.; Ejeta, G.; Butler, L. G. *J. Agric. Food Chem.* **1993**, *41*, 1486-1491.

groupe de Yoneyama a pu détecter et quantifier la production de l'orobanchol¹³ et de l'alectrol¹⁰ (dont la structure a été révisée en 2008 comme étant l'orobanchyl acétate¹⁴) dans les exsudations de 400 jeunes plants de trèfle violet récupérées par filtration (*Trifolium pratense* L.).

A ce jour, la famille des strigolactones naturelles compte 13 molécules isolées et caractérisées¹⁵ (Figure 3) à partir d'exsudats racinaires de plantes vasculaires, monocotylédones et dicotylédones, ce qui suggère que ces molécules sont produites par un très grand nombre d'espèces végétales (Tableau 1).

¹² Sato, D.; Awad, A. A.; Chae, S. H.; Yokota, T.; Sugimoto, Y.; Takeuchi, Y.; Yoneyama, K. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 1162-1168.

¹³ Yokota, T.; Sakai, H.; Okuno, K.; Yoneyama, K.; Takeuchi, Y. *Phytochemistry* **1998**, *49*, 1967-1973.

¹⁴ Xie, X.; Yoneyama, K.; Kusumoto, D.; Yamada, Y.; Yokota, T.; Takeuchi, Y.; Yoneyama, K. *Phytochemistry* **2008**, *69*, 427-431.

¹⁵ (a) Yoneyama, K.; Xie, X.; Sekimoto, H.; Takeuchi, Y.; Ogasawara, S.; Akiyama, K.; Hayashi, H.; Yoneyama, K. *New Phytol.* **2008**, *179*, 484-494 (b) Xie, X. N.; Yoneyama, K.; Harada, Y.; Fusegi, N.; Yamada, Y.; Ito, S.; Yokota, T.; Takeuchi, Y.; Yoneyama, K. *Phytochemistry* **2009**, *70*, 211-215 (c) Yoneyama, K.; Xie, X.; Yoneyama, K.; Takeuchi, Y. *Pest Manage. Sci.* **2009**, *65*, 467-470.

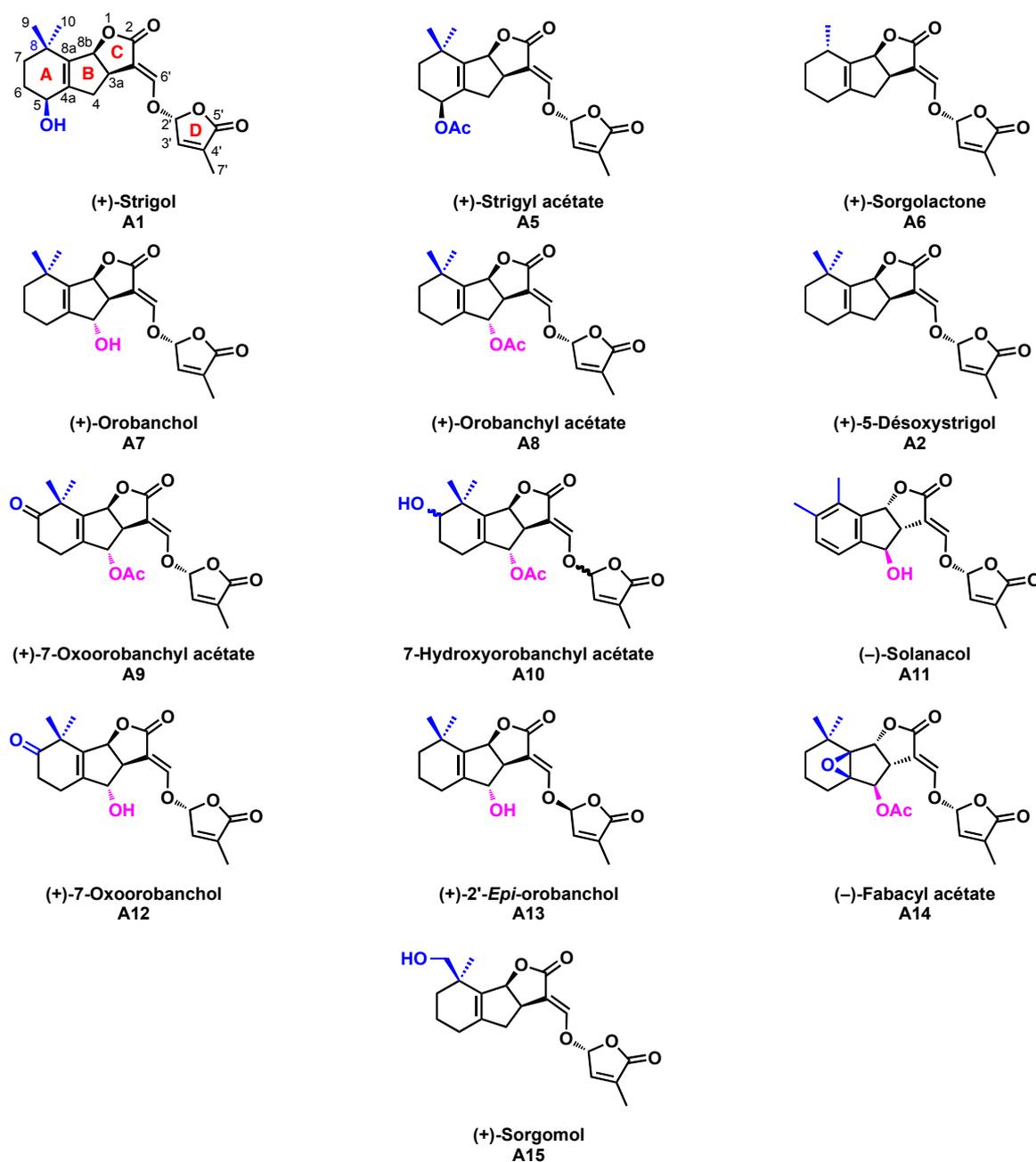


Figure 3 : structures des strigolactones naturelles

Les strigolactones possèdent un squelette commun, la lactone tricyclique (cycles A, B et C) conjuguée à une furanone α,β -insaturée (cycle D) par une liaison éther d'énol (Figure 1). Les strigolactones se différencient les unes des autres au niveau des substituants portés par les cycle A et B. Le cycle A peut être monométhylé ((+)-sorgolactone **A6**), diméthylé ((+)-orobanchol **A7**), hydroxylé ((+)-strigol **A1**), acétoxylé ((+)-strigyl acétate **A5**), porter une fonction cétone ((+)-7-oxoorobanchol **A9**) et même être aromatique ((-)-solanaol **A11**)¹⁶. Le

¹⁶ Xie, X.; Kusumoto, D.; Takeuchi, Y.; Yoneyama, K.; Yamada, Y.; Yoneyama, K. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 8067-8072.

solanacol est la seule strigolactone connue à ce jour possédant un noyau aromatique (sa structure a été révisée en 2009¹⁷ par le groupe de Takikawa). Quant au cycle B, il peut être hydroxylé ((+)-orobanchol **A7** et (-)-solanacol **A11**) ou acétoxylé ((+)-orobanchyl acétate **A8**, (-)-fabacyl acétate **A14**, etc.). Les cycles C et D ainsi que la liaison éther d'énol sont des motifs invariants dans la famille des strigolactones.

Strigolactones (Figure 3)	A1	A5	A6	A7	A8	A2	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15
<i>Zea mays</i> (M)	+ ⁶					+ ¹⁸							
<i>Sorghum bicolor</i> (M)	+ ⁶		+ ⁹			+ ¹⁸							+ ¹⁴
<i>Pennisetum typhoideum</i> (M)	+ ⁶					+ ¹⁸							
<i>Oriza sativa</i> (M)						+ ¹⁹							
<i>Arabidopsis thaliana</i> (D)				+ ²⁰									
<i>Pisum sativum</i> (D)				+ ¹⁵	+ ¹⁵	+ ¹⁵							+ ¹⁵
<i>Trifolium pratense</i> (D)				+	+ ¹⁵								
<i>Vigna unguiculata</i> (D)			+ ¹⁰		+								
<i>Lotus japonicus</i> (D)						+ ²¹							
<i>Linum usitalissimum</i> (D)							+ ¹⁶	+ ¹⁶		+ ¹⁶			
<i>Gossypium hirsutum</i> (D)	+ ³	+ ⁷											
<i>Nicotiana tabacum</i> (D)									+ ¹⁶		+ ¹⁶		
<i>Solanum lycopersicum</i> (D)									+ ¹⁶		+ ¹⁶		

Tableau 1 : répartition des strigolactones chez les différentes espèces végétales (M : Monocotylédone; D : Dicotylédone)

Grâce aux améliorations au niveau des techniques de détection, de nouvelles strigolactones devraient être caractérisées. A titre d'exemple, on peut citer le peagol **A16** (métabolite secondaire issu des exsudats du pois),²² une molécule apparentée aux strigolactones

¹⁷ Takikawa, H.; Jikumaru, S.; Sugimoto, Y.; Xie, X.; Yoneyama, K.; Sasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4549-4551.

¹⁸ Awad, A. A.; Sato, D.; Kusumoto, D.; Kamioka, H.; Takeuchi, Y.; Yoneyama, K. *Plant Growth Regul.* **2006**, *48*, 221-227.

¹⁹ Umehara, M.; Hanada, A.; Yoshida, S.; Akiyama, K.; Arite, T.; Takeda-Kamiya, N.; Magome, H.; Kamiya, Y.; Shirasu, K.; Yoneyama, K.; Kyojuka, J.; Yamaguchi, S. *Nature* **2008**, *455*, 195-200.

²⁰ Goldwasser, Y.; Yoneyama, K.; Xie, X. *Plant Growth Regul.* **2008**, *55*, 21-28.

²¹ Akiyama, K.; Matsuzaki, K.; Hayashi, H. *Nature* **2005**, *435*, 824-827.

²² Evidente, A.; Fernandez-Aparicio, M.; Cimmino, A.; Rubiales, D.; Andolfi, A.; Motta, A. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6955-6958.

possédant un cycle D oxygéné et un cycle A aromatique, ou les structures de type **A17** à **A20** (métabolites secondaires issus des exsudats du concombre^{15c}) qui ne sont pas encore entièrement caractérisés (Figure 4). Enfin, leur conjugaison avec d'autres molécules naturelles (sucres, acides aminés) comme souvent rencontrée avec les hormones végétales devrait être mise en évidence.²³

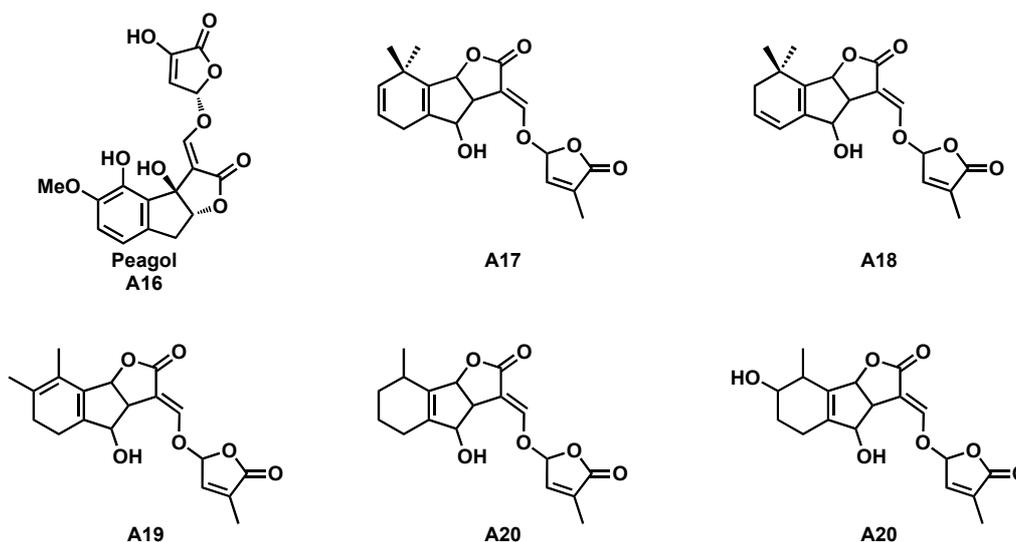


Figure 4 : structure du peagol et autres dérivés de type strigolactone

b. Biosynthèse

Malgré le fait que les strigolactones aient été découvertes dans les années 1960, leur voie de biosynthèse n'est connue que depuis peu.²⁴ Initialement, il était proposé de rattacher ces molécules à la famille des sesquiterpénoïdes^{13,25} mais cette hypothèse n'avait pas pu être étayée, notamment par le marquage isotopique, car ces molécules sont produites en quantités trop faibles¹³ (entre 2 à 15 pg/plante/jour).

C'est en étudiant l'activité des strigolactones sur des mutants déficients en leur biosynthèse que l'équipe de Bouwmeester a identifié en 2005 les origines biosynthétiques de cette famille : les strigolactones proviennent des caroténoïdes.²

²³ Bajguz, A.; Piotrowska, A. *Phytochemistry* **2009**, *70*, 957-969.

²⁴ Walter, M. H.; Strack, D. *Nat. Prod. Rep.* **2011**, *28*, 663-692.

²⁵ Bouwmeester, H. J.; Matusova, R.; Zhongkui, S.; Beale, M. H. *Curr. Opin. Plant Biol.* **2003**, *6*, 358-364.

Les caroténoïdes appartiennent à la famille chimique des terpénoïdes et sont formés à partir de la polymérisation d'unités isoprènes. Ce sont de molécules à 40 carbones²⁶ pouvant posséder plus de 15 doubles liaisons C=C. Chez les plantes supérieures, ils servent de régulateurs énergétiques lors du processus de photosynthèse.²⁷

La voie biosynthétique de ces caroténoïdes est en partie commune avec celle des isoprénoïdes.² Ces derniers sont biosynthétisés à partir de l'isopentényl diphosphate (IPP) et de son régioisomère diméthylallyl diphosphate (DMAPP).

Pour leur démonstration, les auteurs ont utilisé des plantes mutantes de maïs, de niébé (*Vigna unguiculata*) et de sorgho (*Sorghum bicolor*) déficientes en un gène spécifique intervenant à diverses étapes de la voie plastidiale (Schéma 2). Les exsudats racinaires de ces dernières sont alors recueillis, extraits et testés en germination des plantes parasites, le test de biodétection de strigolactones le plus sensible actuellement pour ce type de substances.

Les exsudats des mutants (*ν10* et *ν9*) bloqués dans les premières étapes de la synthèse des caroténoïdes n'ont stimulé que très faiblement la germination des graines de plantes parasites (5%), ce qui prouve la très faible présence de strigolactones, alors qu'un autre mutant utilisé dans cette étude qui était le *νp14* bloqué dans la synthèse de l'acide abscissique (ABA) possède des exsudats qui se sont avérés actifs.

A partir de ces données, les auteurs² ont alors conclu que les strigolactones (stimulants de la germination des graines de plantes parasites *Striga* et *Orobanche*) suivent la voie de biosynthèse des caroténoïdes et que cette famille de molécule ne dérive pas directement de l'ABA.

De plus, les auteurs ont proposé qu'un produit de coupure de caroténoïdes (molécules à 40 carbones) serait le précurseur du tricycle ABC (squelette à 14 carbones²⁶) des différentes strigolactones. D'après des études menées sur *Arabidopsis thaliana*, plante modèle dont le génome est complètement séquencé, il existe deux familles d'enzymes capables de couper les caroténoïdes à différentes positions et de façon symétrique ou asymétrique : les 9-*Cis*-Epoxy-carotenoid Dioxygenases (NCED)²⁸ et les Carotenoid Cleavage Dioxygenases (CCD). Le devenir et le rôle de leur produit de coupure ne sont pas encore déterminés.

²⁶ Bouwmeester, H. J.; Roux, C.; Lopez-Raez, J. A.; Becard, G. *Trends Plant Sci.* **2007**, *12*, 224-230.

²⁷ Penuelas, J.; Munne-Bosch, S. *Trends Plant Sci.* **2005**, *10*, 166-169.

²⁸ Bouvier, F.; Isner, J.-C.; Dogbo, O.; Camara, B. *Trends Plant Sci.* **2005**, *10*, 187-194.

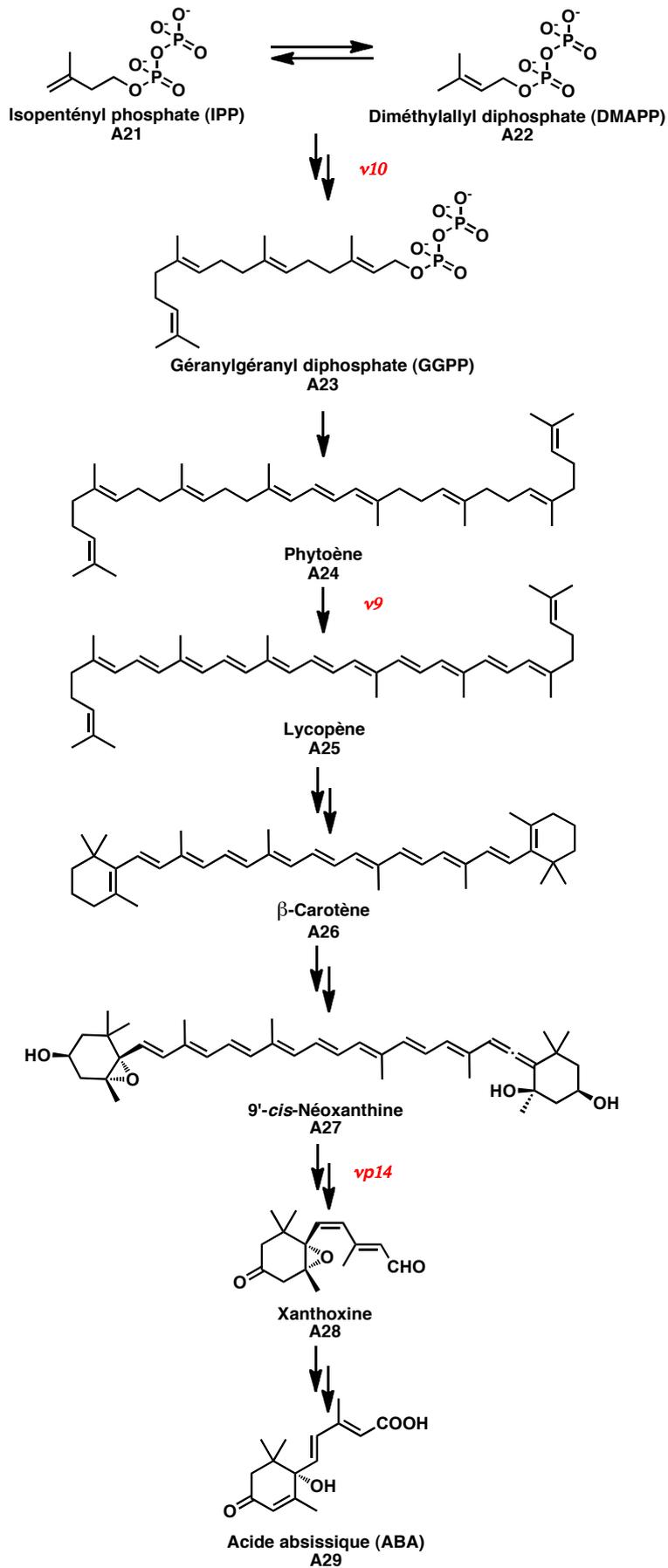


Schéma 2 : voie plastidiale – origine biosynthétique des strigolactones - utilisation de mutants (en rouge)

Bouwmeester *et al* ont publié en 2007 une extension de la voie biosynthétique des strigolactones (Schéma 3). Selon leur hypothèse, les strigolactones seraient issues d'un métabolite secondaire obtenu lors de la coupure oxydante de caroténoïdes (9-*cis*- β -carotène **A30**) par des NCED ou des CCD suivant la voie plastidiale. Cette rupture conduit à la formation d'un aldéhyde à 15 carbones **A31** qui est alors soumis à différentes réactions enzymatiques pour conduire au corps tricyclique des strigolactones.

Les différents substituants présents sur ce corps ABC sont obtenus par des modifications cytosoliques ou plastidiales tout comme l'accrochage du cycle D qui se ferait via une prényl transférase dans les dernières étapes de biosynthèse.²⁹ Ces hypothèses s'appuient notamment sur les travaux du groupe de Akiyama²¹ qui a purifié et identifié en 2005, à partir des exsudats racinaires d'une plante dicotylédone, *Lotus japonicus*, une nouvelle strigolactone, le 5-désoxystrigol que les auteurs ont proposé comme pouvant être un des précurseurs de la biosynthèse des autres strigolactones.

Cependant, il est important de noter que dans cette voie de biosynthèse hypothétique, de nombreuses méconnaissances subsistent au niveau des étapes de transformations fonctionnelles enzymatiques pour la formation du corps ABC des strigolactones naturelles.

²⁹ Humphrey, A. J.; Beale, M. H. *Phytochemistry* **2006**, *67*, 636-640.

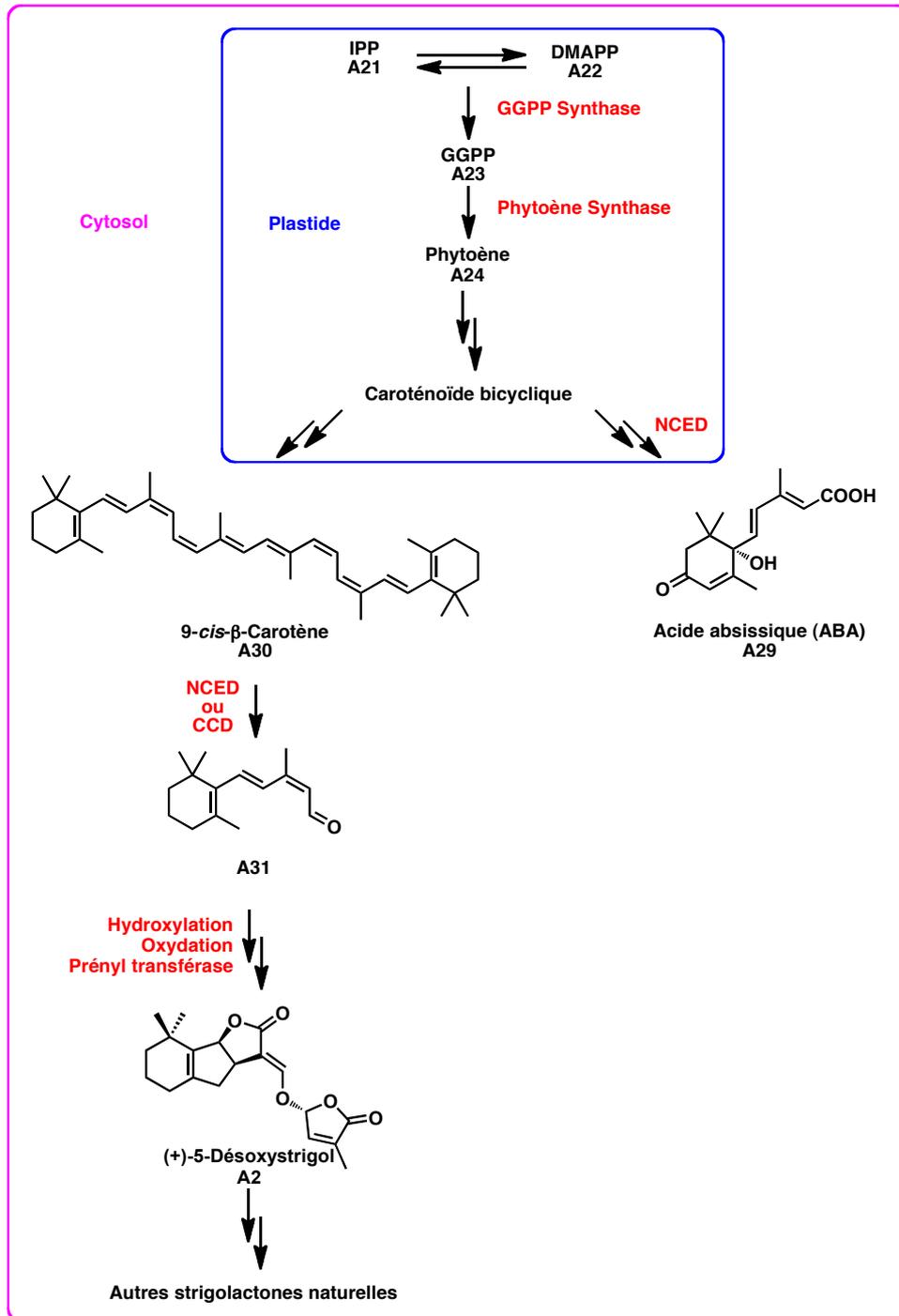


Schéma 3 : voie biosynthétique des strigolactones²⁶

En 2008, l'équipe de Bouwmeester apporte de nouvelles précisions sur ces étapes de transformations (Schéma 4).³⁰ Les auteurs postulent alors que des intermédiaires de synthèse sont issus de l'aldéhyde à 15 carbones **A31** provenant lui-même de la coupure oxydante du 9-*cis*- β -carotène **A30** par les NCED ou les CCD.

³⁰ Rani, K.; Zwanenburg, B.; Sugimoto, Y.; Yoneyama, K.; Bouwmeester, H. J. *Plant Physiology and Biochemistry* **2008**, 46, 617-626.

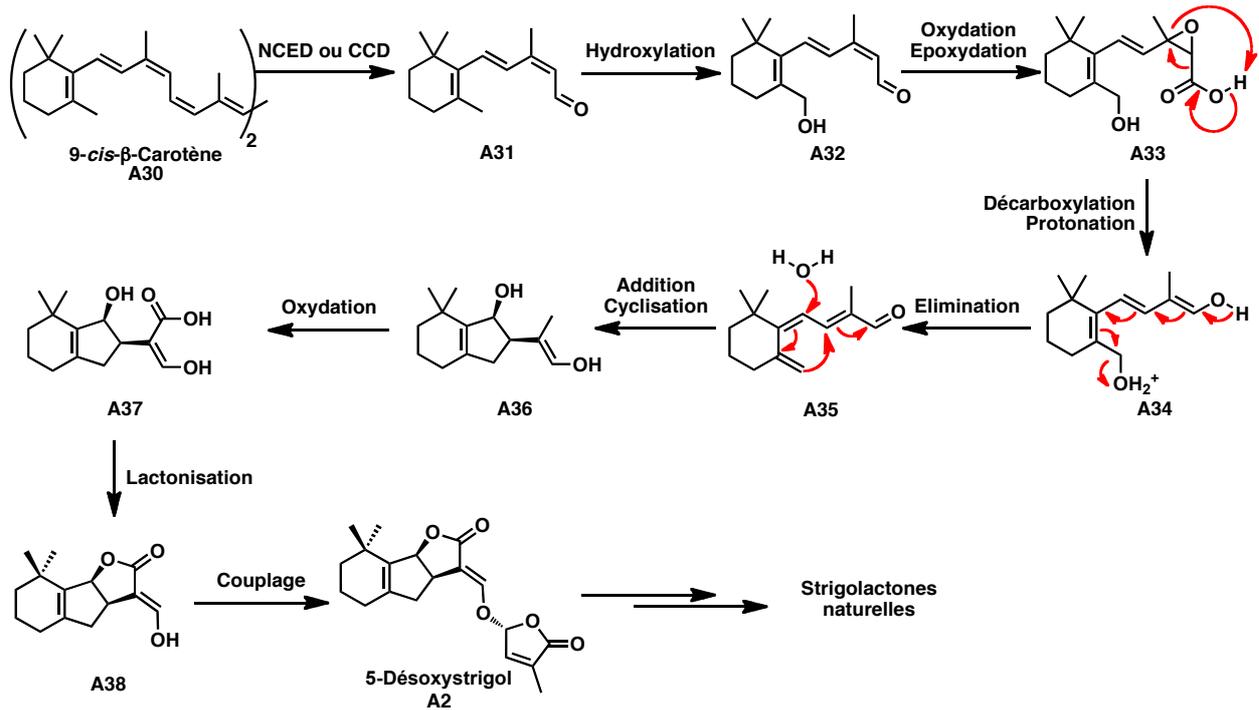


Schéma 4 : schéma de biosynthèse supposée des strigolactones

Ces hypothèses ont été par la suite étayées en partie par les travaux indépendants de Gomez-Roldan *et al*³¹ (sur le pois (*Pisum sativum*)) et de Umehara *et al*¹⁹ (sur le riz (*Oryza sativa*)) en utilisant des mutants déficients en enzymes CCD7 et CCD8 impliqués dans la coupure oxydante de caroténoïdes.

~~e. Activités biologiques~~

~~i. Strigolactones Stimulants de la germination des plantes parasites~~

Le strigol est la première strigolactone découverte en 1966 et il a été identifié comme étant le premier stimulant de la germination des plantes parasites du genre *Striga*.³ Depuis, d'autres membres de cette famille ont été découverts et leur activité sur les plantes parasites s'est également étendue au genre *Orobanche*. Il est à noter que les strigolactones ne constituent pas la seule famille de stimulants de la germination des plantes parasites. On y trouve également

³¹ Gomez-Roldan, V.; Fermas, S.; Brewer, P. B.; Puech-Pages, V.; Dun, E. A.; Pillot, J.-P.; Letisse, F.; Matusova, R.; Danoun, S.; Portais, J.-C.; Bouwmeester, H.; Becard, G.; Beveridge, C. A.; Rameau, C.; Rochange, S. F. *Nature* **2008**, *455*, 189-194.

Classification Périodique

légende

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

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

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

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

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

(H Bépa, chimie PCSI)