

Communication présentée au colloque annuel de la Société Royale des Sciences de Liège le 30 novembre 2012

Une brève histoire des centres réactionnels de la photosynthèse

Fabrice FRANCK

Laboratoire de Bioénergétique, B22
Université de Liège

La photosynthèse oxygénique, réalisée par les cyanobactéries, les algues et les plantes terrestres, est un processus biologique essentiel pour la vie au niveau global. Elle consiste à exploiter l'énergie solaire pour convertir de la matière minérale de faible énergie en composés organiques de haute énergie. Dans ce processus, le carbone principalement, mais aussi l'azote et le soufre, associés à de l'oxygène sous leurs formes minérales, sont amenés à des niveaux de réduction supérieurs tels qu'on les trouve dans les principales molécules organiques : sucres, acides gras et acides aminés. La photosynthèse est donc un processus de nature réductrice. Dans une première phase, des molécules fortement réductrices ('équivalents réducteurs') sont produites à la lumière. Ensuite, les équivalents réducteurs servent à réduire le carbone, l'azote et le soufre apportés initialement sous forme de dioxyde de carbone, de nitrate et de sulfate.

Dans la photosynthèse oxygénique, la génération d'équivalents réducteurs puissants est réalisée grâce à deux photosystèmes qui contiennent les chlorophylles (ainsi que d'autres pigments) et fonctionnent en série dans une chaîne de transport d'électrons située dans le thylacoïde, système membranaire interne du chloroplaste (ou de la cyanobactérie). A la base de cette chaîne, les électrons sont extraits de l'eau par le photosystème II, ce qui libère des protons d'un côté du thylacoïde, ainsi que l'oxygène que nous respirons. Grâce à l'énergie des chlorophylles excitées par la lumière, les électrons sont transférés dans des molécules lipophiles d'un niveau de réduction intermédiaire : les plastoquinones, qui captent des protons de l'autre côté du thylacoïde. Après une série de réactions de transfert en cascade, un

deuxième photosystème (le photosystème I) active encore davantage les électrons pour les transférer aux équivalents réducteurs terminaux (ferrédoxine et NADP). Au cours de ces réactions, un gradient de protons transmembranaire s'établit de part et d'autre du thylacoïde, ce qui représente une forme d'énergie utilisée par l'ATP-synthétase du thylacoïde pour phosphoryler de l'ADP en ATP. Globalement, le système conserve seulement une partie de l'énergie lumineuse initialement absorbée par les photosystèmes, et cela principalement sous forme d'énergie rédox (équivalents réducteurs) et secondairement sous forme d'énergie d'hydrolyse du lien phosphate présent dans l'ATP.

Au coeur des photosystèmes, les centres réactionnels effectuent les réactions photochimiques qui constituent les véritables moteurs de la chaîne de transport d'électrons. Il s'agit de complexes chlorophylles-protéines membranaires capables de réaliser une séparation de charges entre un pigment excité par la lumière et un accepteur d'électrons. Les études de structure réalisées sur des cristaux de centres réactionnels provenant de différents photosystèmes, extraits d'organismes photosynthétiques variés, révèlent une étonnante homogénéité de structure générale. Cela inclut les centres réactionnels de différentes bactéries photosynthétiques qui ne possèdent qu'un seul photosystème. Ces bactéries n'effectuent de ce fait qu'une photosynthèse incomplète par rapport à la photosynthèse oxygénique, les électrons n'étant pas extraits de l'eau. La comparaison des structures et des compositions de centres actuellement existants, ainsi que les analyses phylogénétiques, indiquent une origine unique.

La structure précise d'un centre réactionnel, celui de la bactérie pourpre *Rhodobacter sphaeroides*, fut déterminée pour la première fois dans les années '80 par un groupe de chercheurs qui furent récompensés par un Nobel pour ce travail. Suivirent d'autres centres bactériens puis les centres des photosystèmes I et II de la photosynthèse oxygénique. La résolution obtenue (de l'ordre de l'angström) permet non seulement de dresser la cartographie de l'arrangement protéique, mais aussi de situer avec précision les cofacteurs (chlorophylles et autres molécules) qui assurent la séparation de charges et le transport d'électrons à l'intérieur de l'édifice. Les études structurales complètent des analyses fonctionnelles qui consistent à établir les cinétiques des différentes étapes du transport d'électrons entre les cofacteurs avec une définition inférieure à la picoseconde. Ces analyses fonctionnelles sont basées sur la technique de photolyse d'éclairs : les changements d'état redox des composants du centre sont suivis par des méthodes optiques à la suite d'éclairs extrêmement brefs qui ne produisent qu'un événement de séparation de charges par centre réactionnel.

D'une manière générale, un centre réactionnel est formé d'un hétérodimère protéique (deux protéines dont les séquences sont proches) qui renferme une chaîne de transport d'électrons orientée par rapport à la membrane, définissant ainsi un côté réducteur (N) et un côté oxydant (P). Le pigment à partir duquel la séparation de charges s'effectue (transfert d'un électron vers un accepteur primaire) est toujours de la (bactério-)chlorophylle. En solution, la durée de vie de l'état excité de ce pigment (suite à l'absorption d'un quantum de lumière) est très brève, de l'ordre de quelques nanosecondes. Il est donc essentiel que la séparation de charges puisse s'effectuer en un temps nettement plus court, afin d'assurer un rendement quantique élevé. La constante de vitesse de la séparation de charges est déterminée principalement par le facteur de distance entre donneur et accepteur, ainsi que par des facteurs énergétiques comme le potentiel rédox et les énergies de réorganisation des molécules impliquées. La dépendance vis-à-vis de la distance est telle que donneur et accepteur ne peuvent être éloignés l'un de l'autre de plus de quelques angströms, ce qui est nettement plus faible que l'épaisseur de la membrane (environ 50 angströms) dans lequel le centre réactionnel est enchâssé. Pour qu'un électron parcoure cette distance, plusieurs transporteurs successifs d'énergies appropriées doivent être disposés en bon ordre dans l'hétérodimère protéique. L'arrangement de ces cofacteurs répond encore à une autre nécessité : celle de minimiser la probabilité que les charges positive et négative générées se recombinent. La stabilité de la séparation de charges s'accroît ainsi rapidement lors des transferts d'électrons vers des accepteurs secondaires. Cette stabilisation est favorisée par les pertes d'énergie libre qui se produisent à chaque étape. Un rendement énergétique relativement faible est donc le prix à payer pour un rendement quantique élevé.

Le cas du centre réactionnel du photosystème II mérite un commentaire spécial. Associé au photosystème I dans la chaîne de transport d'électrons il y a plus de 3 milliards d'années dans une cyanobactérie ancestrale, il est en effet responsable de la photolyse de l'eau. Il est bien établi que le centre du photosystème II est le résultat d'une évolution du centre réactionnel des bactéries pourpres. Ce dernier est incapable d'oxyder l'eau à la lumière, faute de générer un oxydant suffisamment puissant lors de la séparation de charges. C'est le passage de la bactériochlorophylle à la chlorophylle (changement subtil dans la structure chimique du pigment), complété par le remodelage du côté oxydant du centre réactionnel, qui a apporté cette fonctionnalité nouvelle. Cette possibilité d'utiliser l'eau, à la fois milieu de vie et ressource abondamment disponible, comme substrat de la photosynthèse, a eu un impact

considérable sur l'évolution de la biosphère. On lui doit l'enrichissement progressif de l'atmosphère en oxygène moléculaire qui a accompagné le développement des cyanobactéries et a permis l'apparition ultérieure d'organismes complexes dont le métabolisme repose sur la respiration.

Bibliographie

Blankenship RE (2010) Early evolution of photosynthesis. *Plant Physiol.* 154: 434-438

Hohmann-Marriott MF, Blankenship RE (2011) Evolution of photosynthesis. *Ann. Rev. Plant Biol.* 62: 515-548

Messinger J, Shevela D (2011) Principles of photosynthesis. In: *Fundamentals of materials for Energy and Environmental Sustainability* (Ginley DS, Cahen D, eds) , pp. 302-314, Cambridge University Press

Moore GF, Brudvig (2011) Energy conversion in photosynthesis: a paradigm for solar fuel production. *Ann. Rev. Condens. Matter Phys.* 2: 303-327

Van Grondelle R, Novoderezhkin VI (2011) Quantum effects in photosynthesis. *Procedia Chemistry* 3 : 198-210