

BBA 46 261

REACTION LIMITANTE ENTRE DEUX PHOTOREACTIONS DU SYSTEME II CHEZ CHLORELLA

BERNADETTE BOUGES

Institut de Biologie Physico-Chimique, 13, rue Pierre et Marie Curie, Paris 5e (France)

(Reçu le 2 septembre, 1971)

SUMMARY

Limiting reaction between two photoreactions of System II in Chlorella

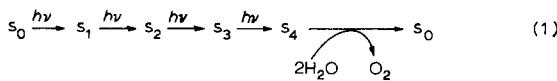
Oxygen formation has been studied as a function of the dark time between two consecutive short (5 μ sec) flashes.

A limiting step between the first two flashes after a long dark period is independent of temperature for very short spacing of the flashes (50 μ sec).

Oxygen evolved by the third flash, measured as a function of the spacing between the second and the third flash, displays a temperature-dependent lag.

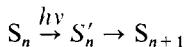
Quand des algues Chlorella ou des chloroplastes d'épinards sont illuminés, après une longue période d'obscurité, par une série d'éclairs électroniques brefs (5 μ sec), l'émission d'oxygène présente des propriétés très caractéristiques¹. Soit Y_n la quantité d'oxygène émise après l'éclair de rang n . Y_1 et Y_2 sont nulles, Y_3 est maximale, la suite présente des oscillations amorties de période 4.

Pour rendre compte de ces phénomènes, Kok *et al.*² ont proposé un modèle formel, linéaire, où quatre réactions photochimiques par centre sont nécessaires pour qu'une molécule d'oxygène soit émise. Ce modèle peut être résumé par un schéma:



Les états S diffèrent entre eux au moins par le nombre de charges accumulées du côté oxydant. A l'obscurité, seuls les états S_0 et S_1 sont stables.

Une réaction non photochimique, qui n'a pas été représentée sur le schéma, intervient à la suite de chaque réaction photochimique:



La réaction $S_n \rightarrow S'_n$ se produit pendant la durée de l'éclair, c'est-à-dire en moins de quelques μ sec. La réaction $S'_n \rightarrow S_{n+1}$ est plus lente. Ainsi, pendant la durée d'un tel éclair, chaque centre photochimique ne peut réagir qu'une seule fois. Selon

KOK *et al.*², la vitesse de la réaction $S'_1 \rightarrow S_2$ ($t_{1/2}$ environ 200 μ sec) est plus grande que celle de la réaction $S'_2 \rightarrow S_3$ ($t_{1/2}$ environ 400 μ sec). L'étude de la vitesse de ces réactions a été reprise plus en détails.

Ce travail a été effectué avec des algues Chlorella. Sur ce matériel, les états S_2 et S_3 , instables à l'obscurité, se transforment en S_0 et S_1 (réaction de désactivation) en moins de 6 min à 0°. Ces conditions ont été choisies pour les expériences qui sont décrites ici. L'état de départ est alors un mélange des états S_0 et S_1 .

Réaction $S'_1 \rightarrow S_2$

Après 6 min d'obscurité, les algues sont illuminées par une série d'éclairs. Les deux premiers éclairs sont distants d'un intervalle Δt variable. Les suivants sont déclenchés toutes les 300 msec.

Avant l'éclairage, les centres sont à l'état S_0 ou à l'état S_1 . Le Schéma I nous montre que Y_3 est proportionnel à la concentration des centres qui ont atteint l'état S_3 après les deux premiers éclairs. La concentration initiale des centres à l'état S_2 étant nulle, Y_3 est proportionnel au nombre de centres qui, initialement à l'état S_1 , ont subi deux réactions photochimiques pendant les deux premiers éclairs. $Y_3(\Delta t)/Y_3(300 \text{ msec})$ traduit la cinétique de la réaction $S'_1 \rightarrow S_2$.

Effet de la température (Fig. 1)

Le début de la cinétique ne présente pas de coefficient de température (pente identique à l'origine à 0° et à 25°). Par contre, pour des temps supérieurs à 400 μ sec, on observe un coefficient de température Q_{10} de l'ordre de 1.7. La cinétique observée

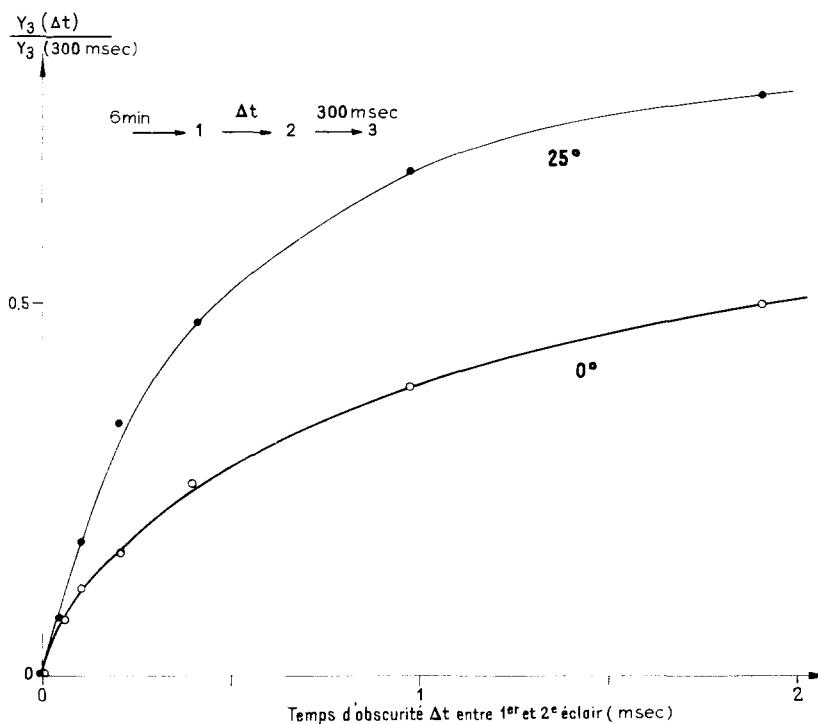
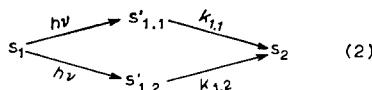


Fig. 1. Variation de Y_3 en fonction du temps (Δt) séparant le 1^{er} et le 2^{ème} éclair. Intervalle d'obscurité entre le 2^{ème} et le 3^{ème} éclair = 300 msec. Courbe 1, 0°; Courbe 2, 25°.

est donc nécessairement la somme de deux cinétiques: l'une, sans coefficient de température, prédomine pour les temps courts; l'autre, dépendant de la température, prédomine pour les temps plus longs.

Une évolution hétérogène des centres à l'état S_1 est donc mise en évidence. Parmi les différents modèles permettant de l'interpréter, le plus simple est le suivant: pour une fraction ($S'_{1.1}$) de ces centres, la réaction limitante est une réaction ($k_{1.1}$) sans énergie d'activation, alors que pour d'autres ($S'_{1.2}$) une réaction ($k_{1.2}$) plus lente et présentant un coefficient de température est nécessaire.



A l'origine, seule la réaction $S'_{1.1} \rightarrow S_2$ a lieu puisque la pente de la cinétique observée ne dépend pas de la température. La cinétique de la réaction $S'_{1.2} \rightarrow S_2$ doit donc présenter une tangente presque nulle à l'origine et un point d'inflexion.

Le $t_{1/2}$ de la réaction $S'_{1.1} \rightarrow S_2$ est évalué entre 100 μ sec et 400 μ sec suivant les hypothèses supplémentaires choisies.

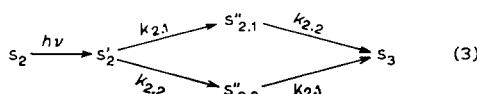
Réaction $S'_{1.2} \rightarrow S_2$

Dans cette expérience, les deux premiers éclairs sont distants de 300 msec. Le 2ème et le 3ème éclair sont séparés par un intervalle de temps Δt variable. Après un éclair suivi de 300 msec d'obscurité, les centres sont à l'état S_2 ou à l'état S_1 . Y_3 est donc proportionnel au nombre de centres qui, à l'état S_2 , ont subi deux réactions photochimiques pendant le 2ème et le 3ème éclair. Dans ces conditions, $Y_3(\Delta t)/Y_3(300 \text{ msec})$ traduit la cinétique de la réaction $S'_{1.2} \rightarrow S_3$. Cette cinétique est complexe. Elle présente une tangente nulle à l'origine et un point d'inflexion.

Effet de la température (Fig. 2)

La vitesse de la réaction est fonction décroissante de la température, même pour les temps courts, mais le point d'inflexion de la cinétique est peu déplacé. La cinétique observée est donc nécessairement la combinaison d'au moins deux cinétiques: l'une ($k_{2.1}$) sans (ou avec un très faible) coefficient de température, l'autre ($k_{2.2}$) ayant un coefficient de température Q_{10} de l'ordre de 1.7.

Une des hypothèses la plus simple pour expliquer ces résultats est la suivante: la transition $S'_{1.2} \rightarrow S_3$ nécessite le déroulement de deux réactions.



Le caractère qualitatif de cette étude ne nous permet pas de savoir si les deux réactions se déroulent indépendamment (Schéma 3) ou si elles ont lieu dans un ordre déterminé. Un calcul approximatif rend bien compte de la forme de la courbe, si le $t_{1/2}$ de la réaction ne présentant pas de coefficient de température est compris entre 100 et 400 μ sec.

CONCLUSIONS

Cette étude nous a permis de mettre en évidence une hétérogénéité des centres à l'état S'_1 . Cette hétérogénéité n'apparaît pas pour les centres à l'état $S'_{1.2}$.

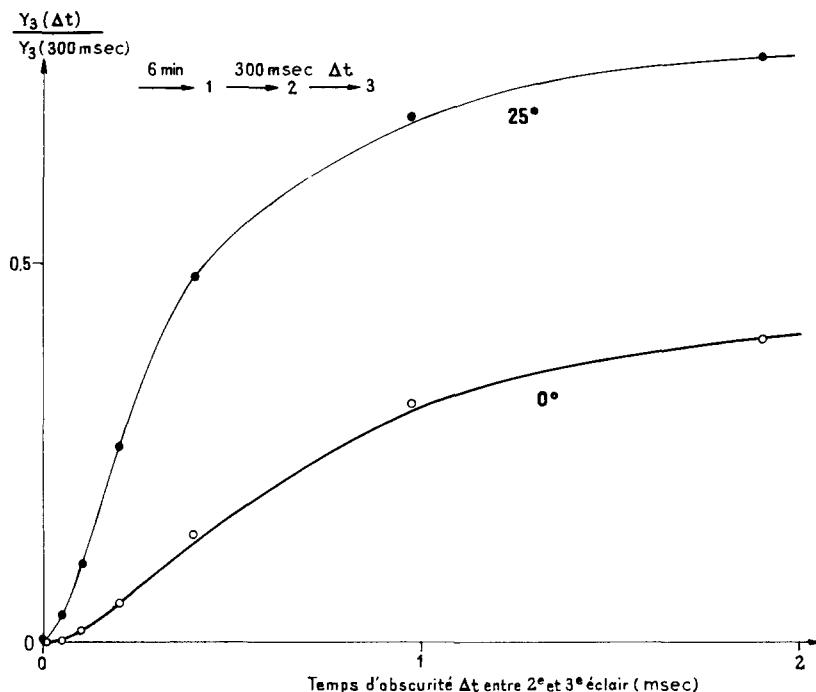


Fig. 2. Variation de Y_3 en fonction du temps (Δt) séparant le 2ème et le 3ème éclair. Intervalle d'obscurité entre le 1er et le 2ème éclair = 300 msec. Courbe 1, 0° ; Courbe 2, 25° .

La réaction $S'_{1,2} \rightarrow S_2$ présente les mêmes caractéristiques que la réaction $S'_{2,2} \rightarrow S_3$. On a tout lieu de supposer qu'elle fait intervenir un mécanisme analogue. Seul l'enchaînement de réactions $S_1 \rightarrow S'_{1,1} \rightarrow S_2$ ne comporte pas d'étape thermique.

Par contre, dans tous les centres, une réaction ne présentant pas d'énergie d'activation semble nécessaire pour qu'une nouvelle réaction photochimique puisse avoir lieu. Les réactions non thermiques observées dans les transitions $S'_{1,1} \rightarrow S_2$ et $S'_{2,2} \rightarrow S_3$ ont des vitesses du même ordre de grandeur. Il est très possible qu'elles soient identiques: il pourrait s'agir de la désactivation de la chlorophylle a_{11} . Ceci s'accorderait avec les résultats de DÖRING *et al.*³ qui a mesuré un temps de demi vie de 200 μ sec pour l'état excité de la chlorophylle a_{11} .

REMERCIEMENTS

Equipe de Recherche N°. 16, Centre National de la Recherche Scientifique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P. JOLIOT, G. BARBIERI et R. CHABAUD, *Photochem. Photobiol.*, 10 (1969) 309.
- 2 B. KOK, B. FORBUSH et M. M. McGLOIN, *Photochem. Photobiol.*, 11 (1970) 457.
- 3 G. DÖRING, H. H. STIEHL et H. T. WITT, *Z. Naturforsch.*, 22b (1967) 639.