

Modèles et maquettes du transport actif des ions Conversion électrochimique de l'énergie par les membranes *

par Charles Eyraud

(Université Claude Bernard-Lyon I, Laboratoire de chimie appliquée et génie chimique, associé au CNRS, 43, boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex)

Chapitre III.

Modèles de quelques membranes biologiques selon la théorie du dipôle galvanique membranaire

III.1. Introduction



La membrane biologique se distingue des membranes de synthèse par l'une au moins des trois particularités suivantes :

1. elle convertit la variation d'enthalpie libre d'une réaction chimique en gradients de concentration d'ions particuliers, propriété connue sous le nom de « transport actif ». C'est le cas de la membrane cellulaire (figure 1a).

2. elle convertit la variation d'enthalpie libre d'une réaction chimique en celle d'une autre réaction chimique. C'est le cas de la membrane mitochondriale interne (figure 1b).

3. elle convertit l'énergie lumineuse en variation d'enthalpie libre de deux réactions chimiques distinctes. C'est le cas de la membrane du chloroplaste (figure 1c).

A une époque où la recherche de nouvelles sources d'énergie mobilise tous les esprits, il est du plus haut intérêt de comprendre les mécanismes auxquels la nature fait appel pour convertir les unes dans les autres, avec des rendements inégaux et des possibilités de stockage, les énergies lumineuse, chimique, électrique et mécanique. A cet égard, la membrane biologique peut jouer un rôle de modèle.

Nous ne citerons que pour mémoire les divers mécanismes invoqués pour expliquer le transport actif des ions. Ils sont connus sous les noms de théorie des transporteurs, théorie conformationnelle et théorie chimiosmotique (1). Ajoutons que certains auteurs

* Texte remanié d'une conférence prononcée, le 9 mai 1979, à la « Journée de la filtration en génie biologique et médical », à l'Université Claude Bernard-Lyon I. Manuscrit reçu le 12 octobre 1980 (1^{re} partie, L'actualité chimique, 1981, 2, 13; 2^e partie, L'actualité chimique, 1981, 3, 11).

Lexique

Axone : fibre constituée par le prolongement d'une cellule nerveuse.

Chloroplaste : organite cytoplasmique qui n'existe que dans la cellule végétale. Il renferme un pigment vert, la chlorophylle. C'est à son niveau qu'a lieu la photosynthèse, mécanisme qui permet aux végétaux d'effectuer la conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique.

Dépolarisation : la dépolarisation d'une zone de la membrane traduit le passage du « potentiel de repos » (potentiel de Donnan d'une membrane perméable aux ions potassium) au « potentiel d'action » (potentiel de Donnan d'une membrane perméable aux ions sodium).

Excitation : inversion locale du potentiel d'une membrane cellulaire, produite soit par une stimulation artificielle électrique (électrode négative sur la face externe), soit par une stimulation naturelle chimique (neurotransmetteur au niveau d'une synapse), et qui se déplace le long de la membrane. S'il s'agit d'une cellule nerveuse, on dit que l'influx nerveux se propage le long de l'axone. La région membranaire concernée, initialement au potentiel de repos, passe transitoirement au potentiel d'action.

Pore : la notion de pore perméable vis-à-vis d'un cation ou d'un anion particulier (Na^+ , K^+ , Cl^-) est liée à celle de protéine globulaire spécifique traversant, de part en part, la couche phospholipidique d'une membrane biologique. Le diamètre du pore est de l'ordre de quelques angströms, dimension de l'ion hydraté correspondant (référence 4, pages 520 à 539). Des tentatives sont faites pour réaliser des membranes artificielles susceptibles de séparer des cations entre eux. (Noboru Yamazaki, Akira Hirao and Seiichi Nakahama, *J. Macromol. Sc. Chem.*, 1979, A 13 (3), 321).

Myofilaments : variété de protéines responsables de la structure fibreuse observée à l'intérieur de cellules contractiles.

Myofibrilles : faisceau de protéines linéaires capables de s'imbriquer les uns dans les autres par glissement, et constituant la majeure partie d'une cellule musculaire striée. L'énergie de contraction est fournie par l'hydrolyse de l'ATP.

Neurone : cellule nerveuse constituée d'un corps cellulaire portant deux types de ramifications, une ramification longue, l'axone, et des ramifications courtes, les dendrites. L'influx nerveux va des dendrites à l'extrémité de l'axone.

Neurotransmetteur : médiateur chimique qui assure le passage de l'influx nerveux de l'extrémité d'un axone à une dendrite de la cellule nerveuse voisine au niveau de la « synapse », ou de l'extrémité d'un axone à la membrane d'une cellule musculaire au niveau de la « plaque motrice ». Le médiateur chimique (acétylcholine, noradrénaline, etc...) est instantanément détruit par l'enzyme correspondante pour restaurer l'état antérieur du système entre deux stimulus successifs.

Repolarisation : évolution du potentiel d'action au potentiel de repos, c'est-à-dire restauration de l'état stationnaire.

Secteur liquidien : les membranes cellulaires séparent un milieu électrolytique intracellulaire d'un milieu électrolytique extracellulaire. Les vaisseaux sanguins séparent le milieu extracellulaire du milieu plasmatique. Au cours d'un traitement d'épuration extracorporelle, la membrane du dialyseur sépare le milieu plasmatique du liquide de dialyse. Dans ce dernier cas, les transports s'effectuent à travers quatre barrières successives séparant quatre secteurs liquidien.

Thylakoïdes (vésicules thylakoïdes) : petits sacs membranaires contenus à l'intérieur d'un chloroplaste et portant les unités photosynthétiques.

Pompe $\text{Na}^+ - \text{K}^+$: notion abstraite exprimant que le déplacement généralisé des cations Na^+ et K^+ n'est pas sous la seule dépendance des gradients apparents de potentiel électrochimique de chacun des ions en cause, et qu'il nécessite par conséquent un apport d'énergie. Cette notion n'a plus d'objet dans la théorie galvanique membranaire qui postule que le déplacement de chaque ion est sous la dépendance exclusive du gradient de potentiel électrochimique local au niveau de chaque pore.

Portes : selon la théorie de Hodgkin et Huxley la propagation de l'influx nerveux est liée à l'ouverture momentanée des pores sélectifs des ions sodium simultanément à la fermeture temporaire des pores sélectifs des ions potassium. La très forte sensibilité de la perméabilité ionique au potentiel membranaire suggère que les canaux sodium et potassium aient une ouverture commandée par des « portes » qui seraient des macromolécules électriquement chargées (référence 6).

(2) ont espéré rendre compte du comportement des membranes biologiques au moyen du formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles. A notre avis, toute tentative d'exploitation de relations phénoménologiques est dans ce cas vouée à l'échec pour plusieurs raisons :

1. il s'agit d'un milieu inhomogène ;
2. les pompes ioniques, responsables du transport actif, fonctionnent le plus souvent en régime transitoire et non en régime stationnaire (sauf s'il s'agit de membranes excrétrices) ;
3. la prise en compte de la variation d'enthalpie libre d'une réaction chimique en terme de travail d'une force hypothétique, la force proton-motrice de la théorie de Mitchell par exemple, exclut *a priori* une interprétation galvanique des phénomènes biologiques membranaires, c'est-à-dire l'explication à notre avis la plus simple et la plus crédible.

Cette théorie galvanique du transport actif des ions a été proposée au premier chapitre. Un modèle biomimétique a été décrit dans le deuxième chapitre. Il s'agit d'une membrane électroactive constituée d'une mosaïque de piles à combustibles, qui pompent les ions chlore dans un sens et les ions sodium dans l'autre en consommant l'énergie du système chimique $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. L'extrapolation à l'échelle 1.10^{-5} conduit à la notion de dipôle galvanique membranaire.

Moyennant certaines conditions particulières, qui seront précisées cas par cas, un dipôle galvanique peut, associé à d'autres, assurer de nombreuses fonctions que nous décrirons à l'occasion de la présentation de quelques membranes types.

III.2. La membrane mitochondriale interne

La figure 2 montre l'agencement en série de dipôles galvaniques, qui constitue ce qu'il est convenu d'appeler la « chaîne des transporteurs d'électrons » de la « phosphorylation oxydative ». Certains systèmes redox sont cycliques. Ils appartiennent à la composition de la membrane. Ce sont les coenzymes mobiles (Q, FMN, etc...) d'enzymes oxydoréductases dont les sites actifs spécifiques sont des microanodes et des microcathodes. Les deux systèmes redox de bouts de chaîne forment des flux d'échanges de réactifs et de produits (NADH₂, O₂, NAD, OH⁻) entre le milieu contigu et la membrane.

Liste d'abréviations

- Chl₂** : molécules associées de pigment chlorophyllien
- ATP** : adénosine triphosphate
- ADP** : adénosine diphosphate
- NAD, NADH₂** : nicotinamide adénine dinucléotide (forme oxydée et forme réduite)
- NADP, NADPH₂** : nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (forme oxydée et forme réduite)
- P_i** : ion phosphate (phosphate inorganique)
- FAD, FADH₂** : flavine adénine dinucléotide (forme oxydée et forme réduite)
- Fd, FdH₂** : ferrédoxine (forme oxydée et forme réduite)
- FMN, FMNH₂** : flavine mononucléotide (forme oxydée et forme réduite)
- p, pH₂** : plastocyanine (forme oxydée et forme réduite)
- PQ, PQH₂** : plastoquinone (forme oxydée et forme réduite)
- CoQ, CoQH₂** : coenzyme Q ou ubiquinone (forme oxydée et forme réduite), représenté par la lettre Q sur la figure 2.

On peut écrire la réaction de phosphorylation de l'ADP sous une forme qui met en évidence la variation d'acidité du milieu qui en résulte :



● Formellement, cette réaction est favorisée de gauche à droite, à une anode, par suite de la production de protons liée à la réaction d'oxydation

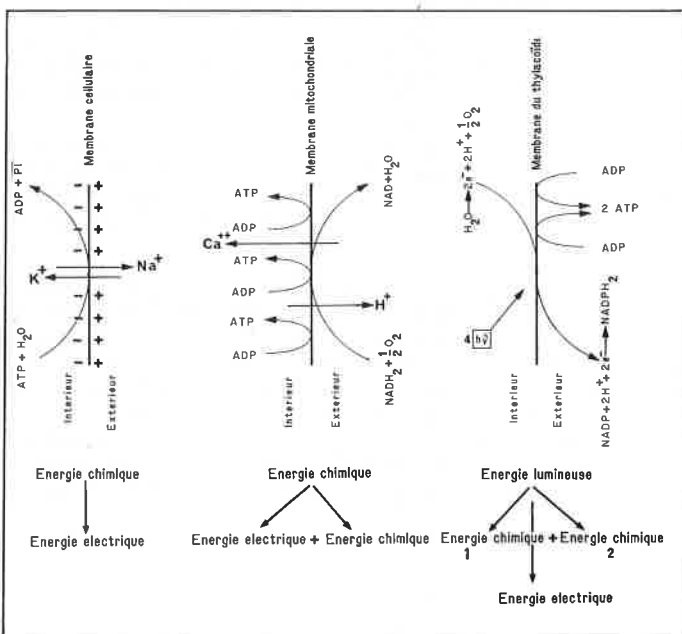
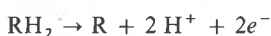


Figure 1a. Figure 1b. Figure 1c.

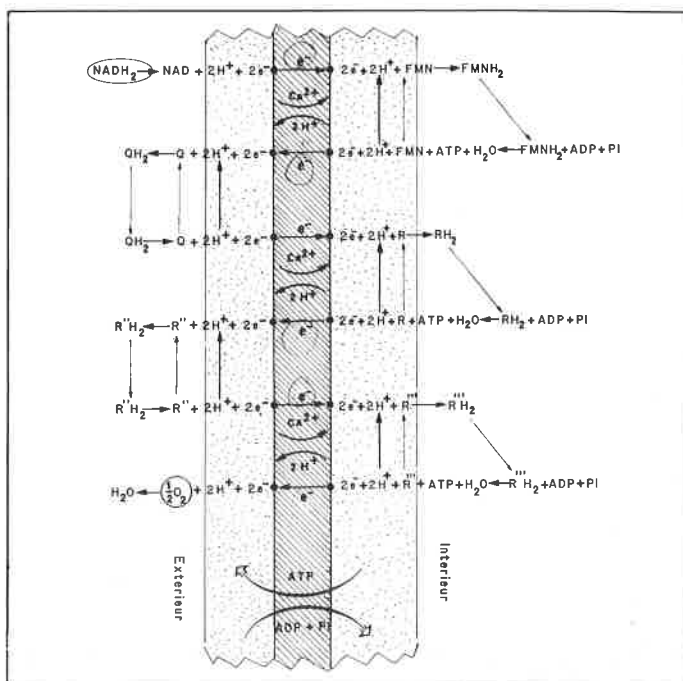
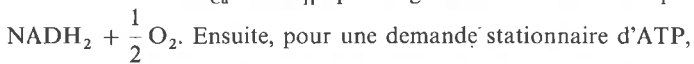


Figure 2. Membrane mitochondriale interne.

- L'expérience montre que ces deux réactions sont couplées par un mécanisme d'électrode qui rend la première comme la seconde stœchiométrique du transfert de charge.
- Le « facteur de couplage » de la théorie chimiosmotique ne serait donc pas autre chose qu'une structure particulière d'un site anodique permettant cet effet de solvant.

Les propriétés électriques du réseau constituent l'une des caractéristiques importantes de ce modèle. On constate sur le schéma de la figure 3 que la première étape est la charge des piles de concentration P_{Ca²⁺} et P_{H⁺} par le générateur électrochimique



Ensuite, pour une demande stationnaire d'ATP, la réaction ADP → ATP joue le rôle de récepteur galvanique mais aucun courant ionique ne traverse plus la membrane. Pour une demande nulle d'ATP, les trois récepteurs ADP/ATP sont alors en opposition avec le générateur NADH₂ + 1/2 O₂.

Ce réseau électrique constitué de piles d'hydrolyse en opposition avec un générateur électrochimique possède deux propriétés essentielles :

1. il adapte la consommation d'énergie à la demande ;
2. il fractionne une énergie chimique, correspondant à un potentiel

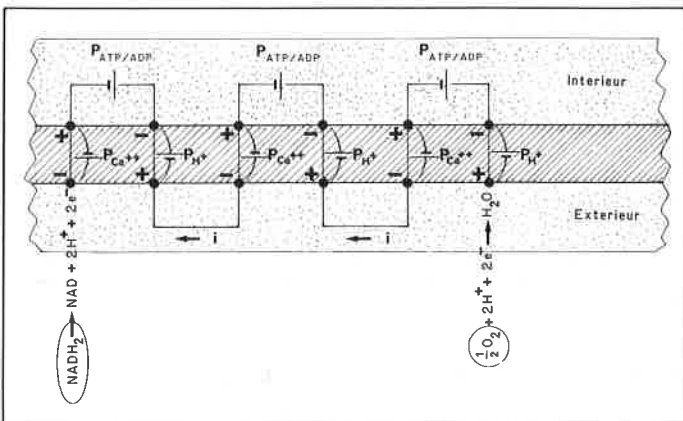
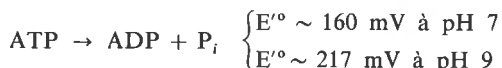


Figure 3. Membrane mitochondriale interne.

électrique élevé, en « petits paquets » d'une énergie chimique correspondant à un bas potentiel électrique :



On voit que le courant de protons, associé à la formation d'ATP, circule d'une anode à une cathode et d'un même côté de la

III.3. La membrane cellulaire

Contrairement au cas de la membrane mitochondriale interne, aucun flux net de réactifs redox n'alimente la membrane cellulaire. C'est la réaction $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}$ qui est responsable des transports couplés, et de sens contraires, des ions Na^+ et des ions K^+ , comme l'indique le schéma de la figure 4. Comme cela avait été évoqué au chapitre I, ce schéma, représentatif du régime de charge de piles de concentration, ne l'est pas du régime stationnaire. Pour éviter le courant de fuite dû à la disposition en série des dipôles galvaniques, et satisfaire ainsi la règle d'économie d'énergie propre aux milieux vivants, les pores sélectifs des ions sodium et les dipôles galvaniques correspondants sont rendus inactifs. Le potentiel de membrane est alors celui d'une pile de concentration d'ions sodium, c'est le « potentiel de repos ».

L'inactivation d'un pore est réalisée quand ce pore ne débouche plus sur les deux faces de la membrane. L'inactivation des dipôles galvaniques peut résulter soit d'un déplacement du site ATP_{asc} de la phase lipidique vers la phase aqueuse, soit de l'inhibition de l'un des quatre sites enzymatiques anodiques et cathodiques des deux dipôles associés. Les états successifs d'une membrane qui tend vers son potentiel de repos sont liés à la probabilité de trouver des pompes à sodium en activité. Cette probabilité n'est pas tout à fait nulle au potentiel de repos, puisqu'il s'agit de compenser en permanence des fuites éventuelles d'ions Na^+ .

III.4. La membrane du neurone

Une action locale électrique (impulsion par électrode négative externe) ou chimique (neurotransmetteur) met en évidence une propriété particulière de la membrane d'un neurone, l'excitabilité. Elle se traduit par la propagation de l'influx nerveux. Ce phénomène est caractérisé par une inversion locale du potentiel de membrane, qui se propage le long de l'axone. Une onde de repolarisation succède à l'onde de dépolarisation et rétablit le potentiel initial (4). Hodgkin et Huxley (5) ont proposé le mécanisme suivant, dit théorie des « portes ». Sur le front de l'onde de dépolarisation les pores sélectifs des ions potassium se ferment et les pores sélectifs des ions sodium s'ouvrent. Le potentiel de membrane devient alors celui d'une pile de concentration d'ions sodium par transport de la quantité d'ions sodium correspondant à la charge de la capacité électrique membranaire sous la différence de potentiel correspondante. Sur le front de l'onde de repolarisation, les pores sélectifs des ions sodium se ferment et les pores sélectifs des ions potassium s'ouvrent. Le potentiel de membrane redevient celui d'une pile de concentration d'ions potassium par transport de la quantité d'ions potassium correspondant à la charge de la capacité électrique membranaire sous la différence de potentiel correspondante. Il est surprenant de constater que la notion de pores spécifiques des ions Na^+ et de pores spécifiques d'ions K^+ , imaginée par Hodgkin et Huxley, n'ait pas incité les chercheurs à rendre ces mêmes pores responsables du transport actif $\text{Na}^+ - \text{K}^+$.

III.5. La membrane excrétrice

Si deux ions de signes contraires sont simultanément transportés d'un même côté d'une membrane cellulaire, le gradient de pression

membrane, et non à travers la membrane comme le suggère la théorie chimiosmotique.

Les découpleurs, tels que le dinitro-1,2 phénol, inhibent la formation de l'ATP. Le fait qu'ils sont généralement solubles en milieu lipidique et qu'ils augmentent le courant d'électrons accrédite, d'une part, l'idée que l'anode concernée est située en milieu hydrophobe, d'autre part, que des piles ATP/ADP sont en

opposition avec le générateur $\text{NADH}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. ATP et ADP sont échangés à travers la membrane, molécule à molécule, selon un mécanisme qui n'entre pas dans le cadre de notre étude (3).

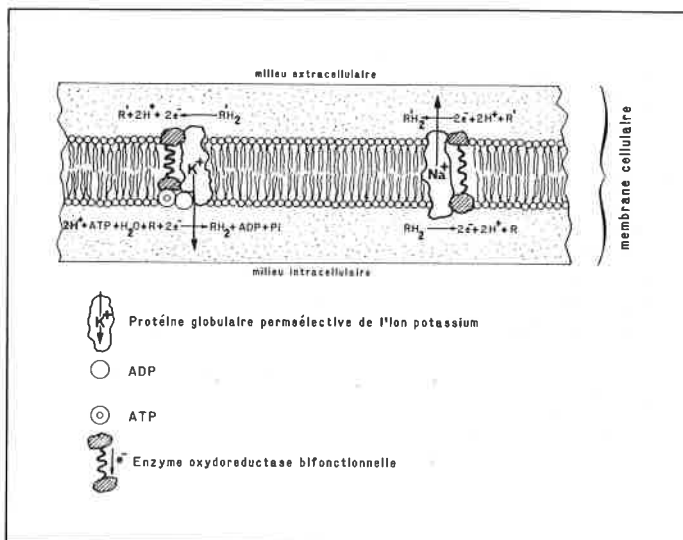


Figure 4.

Si on décide de franchir ce pas, il est nécessaire de modifier un peu la notion de porte ouverte ou fermée pour l'intégrer à la théorie des dipôles galvaniques. Les pores sélectifs des ions sodium ne peuvent être considérés comme ouverts qu'à deux conditions :

1. qu'ils traversent de part en part la membrane ;
2. que le dipôle galvanique associé soit inactivé.

Cette deuxième condition est réalisée si l'un des sites redox de ce dipôle est inhibé, ou si la réaction $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}$ est découplée par déplacement du site ATP_{asc} de la phase lipidique à la phase aqueuse. Aux étapes de dépolarisation et de repolarisation succède l'étape de pompage qui rétablit les concentrations stationnaires des ions sodium et potassium. Au cours de cette dernière, tous les dipôles galvaniques associés aux pores qui traversent la membrane sont actifs.

Il reste une question à élucider. Quel est le mécanisme qui préside à l'ouverture et à la fermeture des pores ? On admet généralement que le champ transmembranaire est responsable de cette évolution structurale (6). Il est cependant probable que des effets mécano-électrochimiques, dus à la composante de champ électrique parallèle à la membrane, dans le front de dépolarisation ou de repolarisation, jouent un rôle également important. La mise en évidence de structures protéiniques du type myofilaments (7) dans le manteau interne de certaines membranes cellulaires donne du crédit à cette hypothèse.

osmotique qui en résulte détermine un transport d'eau. C'est le cas de la production du suc gastrique par les cellules épithéliales de la

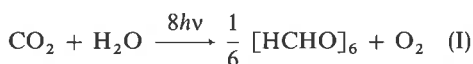
paroi stomacale interne (figure 5). C'est celui de la réabsorption d'eau au niveau des tubules du néphron (figure 6). Des systèmes biomimétiques de cette fonction ont été proposés au chapitre II. Des désordres graves peuvent résulter de la dénaturation de la perméabilité d'une famille de pores. C'est ainsi qu'on peut interpréter l'action des toxines du choléra, dont le rôle essentiel est

probablement de transformer les pompes $\frac{Na^+}{K^+}$ de la paroi intestinale en pompes $\frac{Na^+}{Cl^-}$. Les secteurs liquidiens du malade se vident alors dans l'intestin.

III.6. La membrane photosynthétique

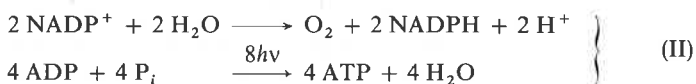
Les animaux et l'homme utilisent, pour leur développement et leur survie des glucides, des lipides et des protéides. Ces aliments leur sont fournis directement ou indirectement par la photosynthèse dont les plantes vertes, certaines algues et certaines bactéries sont le siège. Par son rendement élevé la photosynthèse est un modèle attrayant de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique. Les estimations concernant le rendement énergétique de cette conversion sont très variables (8, 9), allant de 3 à 10%. Il faut cependant remarquer que la chaleur de combustion de la biomasse est peu significative car la plante vit, c'est-à-dire affecte une partie de l'énergie de photosynthèse à son économie propre, l'autre partie

étant stockée. Il est donc plus logique de prendre en compte le rendement photochimique qui est théoriquement de 100%, pour des photons de 700 nm, quand il s'agit de plantes vertes. En plus de ce rendement quantique élevé, la photosynthèse présente deux autres avantages majeurs : d'une part, elle stocke l'énergie, d'autre part, elle reconstitue l'atmosphère d'oxygène par la réaction globale :

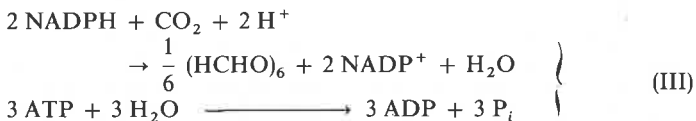


Malheureusement, à l'heure actuelle, nous ne savons pas comment procède la fonction chlorophyllienne bien que nous disposions de nombreuses données expérimentales dont nous rappelons les plus marquantes :

1. La photosynthèse met en œuvre deux enchaînements bien distincts de réactions : l'un est réalisé à la lumière dans « l'unité photosynthétique » (UPS) :

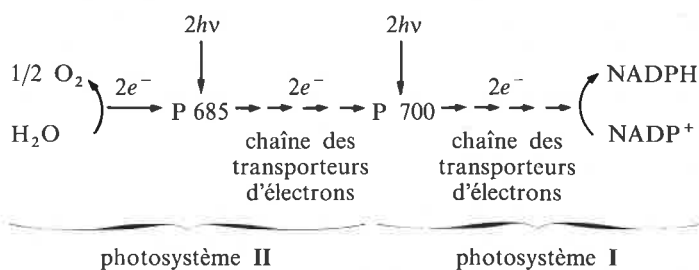


L'autre est réalisé à l'obscurité (cycle de Calvin) :

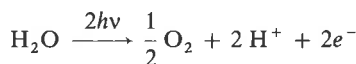


Le bilan net est la production d'oxygène et d'héxose à partir d'anhydride carbonique et d'eau selon la réaction globale (I). Le bilan net concernant la production d'ATP est mal connu.

Intéressons-nous plus particulièrement aux réactions lumineuses dont le schéma simplifié classique est le suivant :



Deux photons sont piégés dans un centre réactionnel appelé photosystème I. Deux électrons sont alors éjectés du pigment chlorophyllien P 700 et cheminent le long d'une chaîne d'accepteurs jusqu'à un accepteur ultime, le $NADP^+$ (nicotinamide-dinucléotide phosphate). Un photosystème II rend les deux électrons perdus par le photosystème I. L'opération est réalisée de la manière suivante : le pigment P 685 excité du photosystème II extrait deux électrons d'une molécule d'eau selon la réaction :



2. Une autre caractéristique importante de l'unité photosynthétique est son aptitude à dégrader des photons dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle allant du bleu au rouge, de

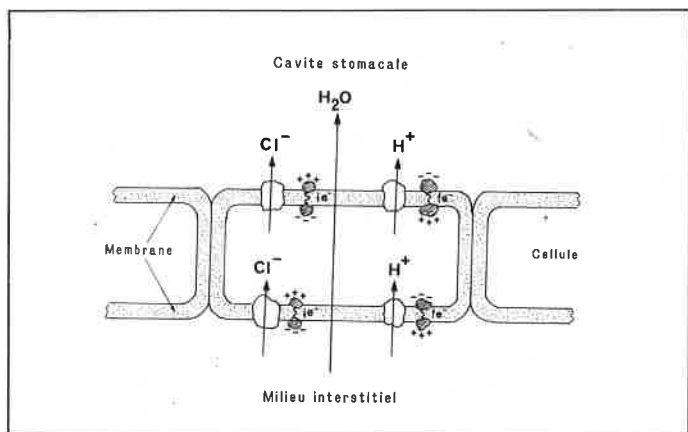


Figure 5. Couche de cellules épithéliales de l'estomac.

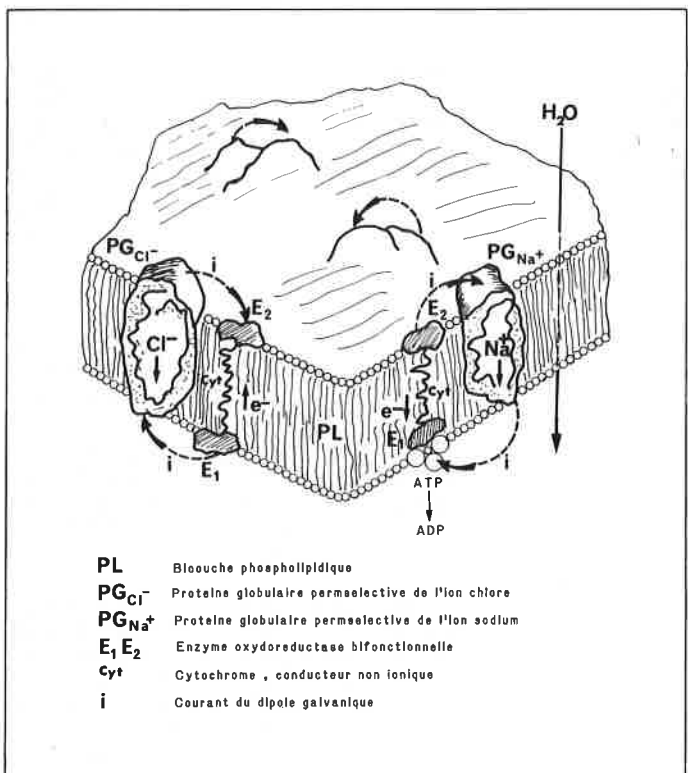
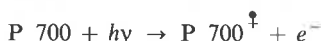


Figure 6. Membrane d'une cellule épithéliale d'un tubule de néphron.

telle manière que le photon, qui accède au centre réactionnel, ait exactement la longueur d'onde 700 nm (photosystème I) ou 685 nm (photosystème II). On dit que l'UPS, constituée par l'agrégation de pigments divers et de molécules de chlorophylle complexées et associées, a une « fonction d'antenne ». L'association de molécules de chlorophylle a été étudiée par divers auteurs (10).

3. Simultanément à un effet de décoloration produit par l'irradiation, on observe en résonance paramagnétique électronique un signal caractéristique d'électrons célibataires. La chlorophylle passerait donc à l'état radicalaire après avoir piégé un quantum de lumière, par exemple selon le schéma (8) :



4. Des études de cinétique photochimique s'attachent à déterminer les étapes qui président au dégagement de l'oxygène moléculaire à partir de précurseurs produits par des éclairs lumineux successifs (11, 12). Elles ont conduit leurs auteurs à admettre que chaque piège à photons posséderait quatre « états d'oxydation ». Seul le quatrième donnerait lieu à la réaction de dégagement de l'oxygène.

5. L'introduction au sein des unités photosynthétiques de pièges artificiels susceptibles d'interférer avec les voies habituelles de désactivation de l'exciton : fluorescence, transfert, piégeage par les centres, constitue un moyen d'étude de l'étape photophysique de la photosynthèse (3).

Le problème des structures associées à la photosynthèse fait l'objet actuellement d'intenses recherches. Les approches les plus fréquentes à une conversion photoélectrochimique de l'énergie se réfèrent plus ou moins directement à la fonction chlorophyllienne (14, 15, 16, 17, 18, 19) soit par le mécanisme invoqué, soit par l'utilisation de chlorophylle, soit encore par la mise en œuvre d'émulsions associées à un pigment. Elles n'apportent malheureusement pas, pour le moment, de données nouvelles permettant une meilleure connaissance du mécanisme et de l'architecture de la membrane thylakoïde. A notre avis, les hypothèses de travail doivent être essentiellement orientées par les analogies fonctionnelles entre membrane mitochondriale interne et membrane de vésicules thylakoïdes. Elles conduisent à proposer, pour la chaîne photosynthétique, une structure analogue à celle de la chaîne de la phosphorylation oxydative.

La théorie galvanique doit alors être complétée par la notion de dipôle galvanique. Le site photochimique du photosystème II est une microanode dont le réactif est un complexe chlorophyllien excité, représenté arbitrairement par la formule $(Chla_2^I, 2\ H_2O)^*$. Il est fortement réducteur et peut transférer deux électrons à la forme oxydée de la plastoquinone qui est le réactif cathodique du dipôle photogalvanique correspondant. Cette première étape réactionnelle

biélectronique conduirait à la formation d'une liaison peroxydique, représentée arbitrairement par la formule $(Chla_2^I, H_2O_2)^*$. Une nouvelle étape biphotonique conduirait alors au dégagement d'une molécule d'oxygène, comme l'indique le schéma de la figure 7. Le photosystème I et le photosystème II s'articulent l'un avec l'autre par le système redox cyclique $XH_2 - X$ qui peut donner un complexe chlorophyllien excité du type $(Chla_2^I, XH_2)^*$.

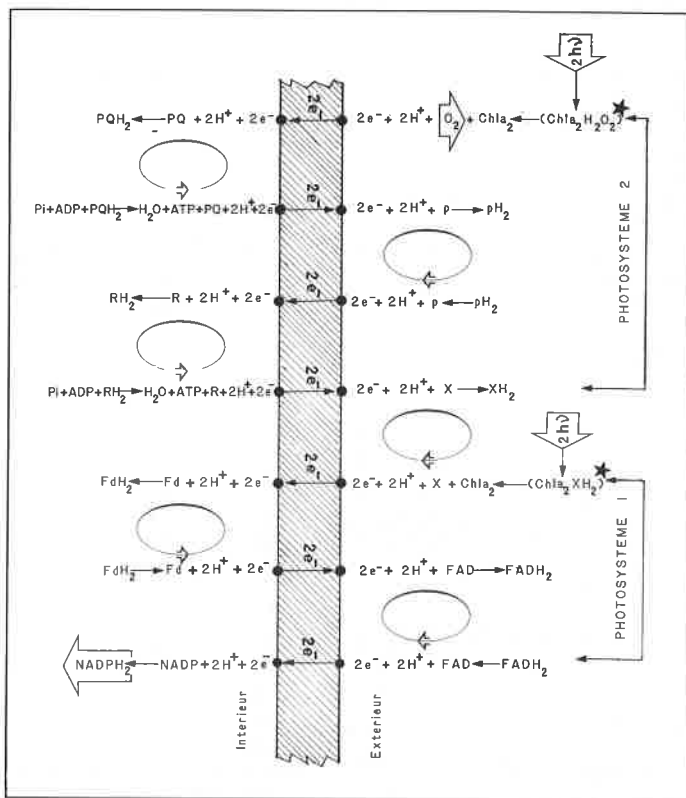
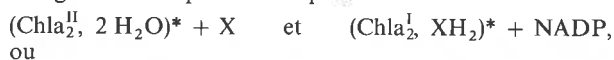


Figure 7. Membrane du chloroplaste.

Les états photoexcités se rapportant aux trois complexes chlorophylliens ne peuvent participer à des réactions d'oxydoréduction que dans la mesure où les compartiments électrolytiques des dipôles galvaniques successifs sont raisonnablement occupés par la forme oxydée des coenzymes correspondants. Dans le cas contraire, la désactivation se fait par des transitions chimiquement inefficaces.

III.7. Remarques

1. Les récepteurs ADP/ATP, qui constituent des systèmes électrochimiques dont les forces électromotrices s'opposent à celles des générateurs photochimiques



jouent un rôle essentiel pour maintenir une proportion raisonnable des formes oxydées et réduites dans tous les compartiments électrolytiques de la membrane.

2. Il est possible que le premier flash, après une longue période d'obscurité, soit inefficace pour produire de l'oxygène du fait de l'absence du complexe chlorophyllien peroxydique.

3. Les études cinétiques par la méthode des flashes de lumière devraient prendre en compte non seulement les divers états d'oxydation et d'excitation des centres photochimiques mais également l'étape de transport des réactifs, qui peut être l'étape limitative. C'est probablement le cas pour une irradiation continue de forte intensité.

4. Sur le plan des mécanismes, une question reste sans réponse. Le site photochimique doit-il être considéré comme un cristal semi-conducteur de chlorophylle caractérisée par une densité d'électrons et de trous (15) ou comme un compartiment électrochimique caractérisé par les activités des réactifs, ou encore comme un complexe bimoléculaire réagissant de manière non coopérative ? La réponse à cette question n'est peut être pas unique car l'organisation des sites photochimiques des chloroplastes est différente de celle des organismes unicellulaires.

5. Nous avons insisté plus spécialement sur la membrane photosynthétique car son étude relève d'une approche de physicien. Il est, par exemple, facile de faire varier le champ électrique membranaire par irradiation et de suivre des propriétés telles que l'impédance électrique à fréquence variable d'une suspension de chloroplastes par une méthode identique à celle décrite par Lenoir et collaborateurs à propos des suspensions d'hématies (20, 21, 22). On peut également suivre la variation de constante diélectrique dans des chloroplastes liophylisés (23, 24).

III.8. Conclusion

Nous avons proposé au chapitre I une théorie galvanique de la membrane biologique. En associant la notion de « dipôle photogalvanique » à celle de « dipôle galvanique » nous avons pu proposer un modèle pour divers types de membranes, au chapitre III.

La dissymétrie des phénomènes membranaires est la manifestation de la dissymétrie des enzymes oxydoréductases, dont la structure et les mécanismes doivent être assimilés à ceux d'une pile à combustible élémentaire, quand elles sont orientées par leur implantation dans la couche phospholipidique.

La réaction $ATP \rightleftharpoons ADP$ est associée à une réaction d'électrode. A ce titre est, d'une part, caractérisée par un rendement faradaïque, d'autre part, apte à développer soit une force électromotrice de générateur, soit une force contre électromotrice de récepteur dans une « chaîne de transporteurs d'électrons ».

Nous pouvons résumer les points de désaccord entre théorie chimiosmotique et théorie galvanique.

Dans la théorie galvanique :

- la notion de « transport actif » n'a pas de sens physique,
- celle de « facteur de couplage » est associée à une structure galvanique,
- la réaction $ATP \rightleftharpoons ADP$ n'est pas associée à un transport de protons à travers la membrane, mais d'un même côté de la membrane d'une anode à une cathode et réciproquement

- la notion de force protomotrice n'a pas d'objet,
- les cations Ca^{2+} et H^+ , transportés en sens inverse dans la membrane mitochondriale pour réaliser l'état stationnaire des concentrations, passent par des canaux différents. Il en est de même des cations Na^+ et K^+ dans la membrane cellulaire,
- le champ électrique dans les membranes biologiques est inhomogène,
- enfin, à la notion de « chaîne des transporteurs d'électrons » particulièrement vague, est substituée une structure et un mécanisme mettant en cause des conductions ioniques à travers et le long de la membrane, des conductions non ioniques à travers la membrane, des sites spécifiques de transfert de charges, des transports de réactifs et de produits, dans le langage traditionnel de la cinétique électrochimique.

Il reste beaucoup à faire pour expliquer les deux conversions les plus importantes du règne végétal et animal, la photosynthèse d'une part et la conversion mécanoélectrochimique par les myofilaments et myofibrilles d'autre part, et encore davantage pour réaliser les systèmes biomimétiques correspondants.

Malgré les acquis spectaculaires récents dans les domaines de l'immunologie et de la génétique, l'approche ne doit pas être celle de la biologie moléculaire mais celle des milieux structurés à l'échelle du centième de micromètre et celle de la catalyse électrochimique.

Bibliographie

- (1) G. Marbach et P. M. Vignais, *J. Theor. Biol.*, 1975, **54**, 335.
- (2) O. Kedem et A. Katchalsky, *J. Gen. Physiol.*, 1961, **45**, 143.
- (3) C. Villiers, J. W. Michejda, M. Block, G. M. M. Lauquin et P. V. Vignais, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1979, **546**, 157.
- (4) Membrane, ions and impulses, Kenneth S. Cole, University of California Press (1972).
- (5) A. L. Hodgkin and Huxley, *J. Physiol.*, 1952, **116**, 449 et 1952, **117**, 500.
- (6) R. Keynes, *Pour la Science*, 1979, **19**, 35.
- (7) V. T. Marchesi, Seminars in Hematology, January 1979, vol. 16, n° 1, p. 3.
- (8) Biotechnology and Bioengineering Symp., J. J. Katz et M. R. Wasielewski, n° 8, 432-452, John Wiley and Sons Inc. (1978).
- (9) J. Lavorel, *Le courrier du C.N.R.S.*, n° 22.
- (10) J. P. Leicknam, M. Henry et J. Kleo, *Journal de Chimie Physique*, 1978, **75**, n° 5, 529 et 536.
- (11) P. Joliot, G. Barbieri et R. Chabaud, *Photochemistry and Photobiology*, 1969, **10**, 309.
- (12) B. Kok, B. Forbusch and M. Mc Gloin, *Photochemistry and Photobiology*, 1970, **11**, 457.
- (13) A. L. Étienne, C. Lamasson et J. Lavorel, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1974, **333**, 288.
- (14) H. Tribush et M. Calvin, *Photochemistry and Photobiology*, 1971, **11**, 95.
- (15) M. D. Archer, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1975, **5**, 17.
- (16) F. K. Fonk et N. Winograd, *Journal of the American Society*, 1976, **98-8**, 2287.
- (17) P. Clechet, C. Martelet, J. P. Martin et R. Olier, *L'actualité chimique*, 1978, n° 9, p. 17.
- (18) G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. Kirsch et D. Whitten, *Journal of the American Chemical Society*, 1976, **98-8**, 2237.
- (19) J. M. Lehn et J. P. Sauvage, *Nouveau Journal de Chimie*, 1971, **I**, n° 6, 449.
- (20) J. Lenoir, P. Jenin, R. Ait-Idir, G. Siclet et C. Eyraud, *C.R. Acad. Sc., Paris, série C*, 1972, **275**, p. 929.
- (21) J. Lenoir, P. Jenin et C. Eyraud, *C.R. Acad. Sc., Paris, série D*, 1977, **285**, 1363.
- (22) P. C. Jenin et H. P. Schwan, *Biophysical Journal*, 1980, **30**, 285.
- (23) O. E. Anitoff et J. P. Leicknam, *C.R. Acad. Sc. Paris, série B*, 1978, **286**, 203.
- (24) O. E. Anitoff, 4th International Congress on Electrooptics, Brunell, Londres (14.04.1978).