FBCB UNL

Biofisicoquímica de Metaloproteínas

Departamento de Física
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas
Universidad Nacional del Litoral
- Santa Fe -
ARGENTINA

Teoría 8: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

- **Orígen de la Fotosíntesis**

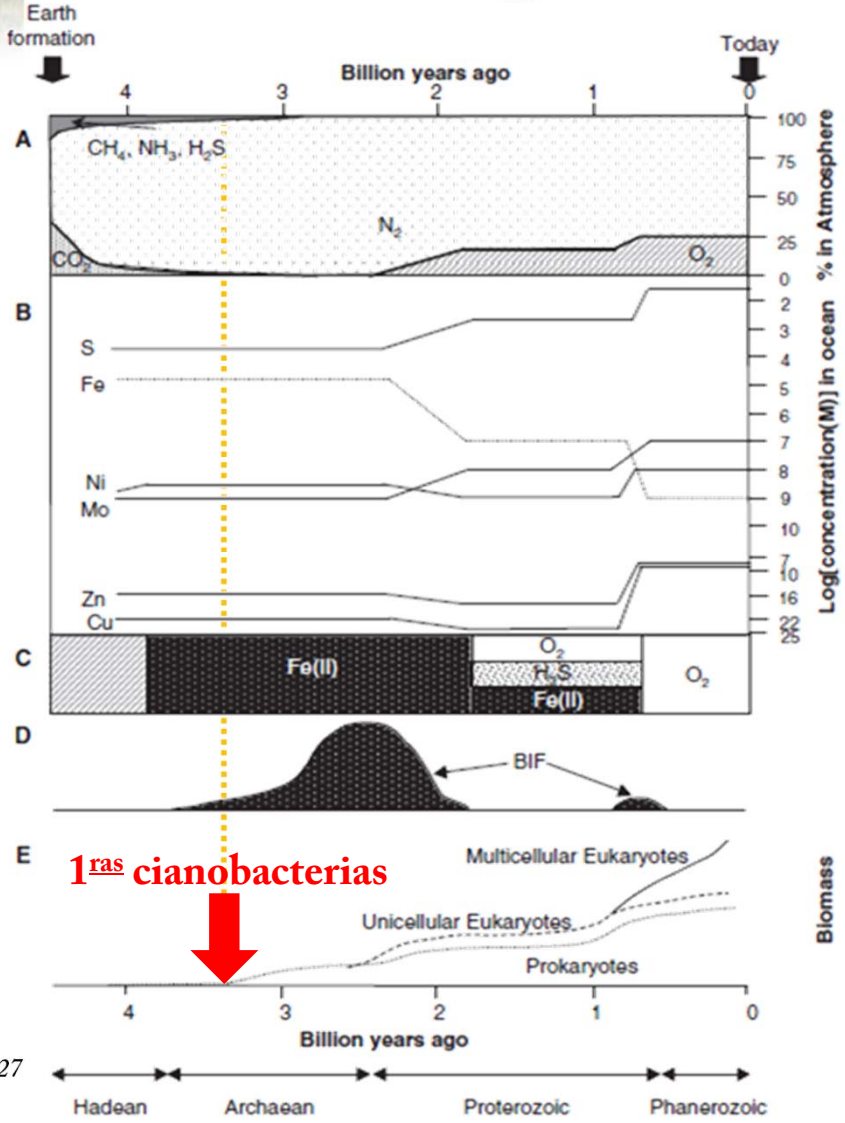
- ***Cianobacterias.***
  - ***Estructura celular.***
  - ***Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico.***
    - ***Enzimas y cofactores involucrados en:***
      - ***Captación de luz***
      - ***Oxidación de agua***
      - ***Transferencia de electrones***
      - ***Producción de energía y equivalentes de reducción***
  - ***Reacciones independientes de luz: Fijación de CO_2 (Ciclo de Calvin).***
  - ***Fotosíntesis anoxigénica: Bacterias Púrpura y Verde, y Rhodobacter.***

- ***Fotosíntesis en eucariotas***
  - **Teoría endosimbiótica.**
  - ***Estructura del cloroplasto.***
  - ***Reacciones dependientes e independientes de luz.***

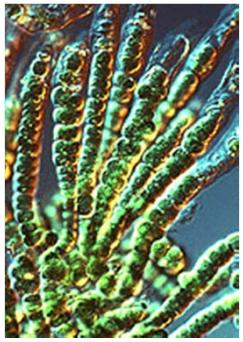
- **Procesos de transferencia electrónica durante la fotosíntesis**
  - ***Teoría de Marcus***

Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Orígen de la fotosíntesis



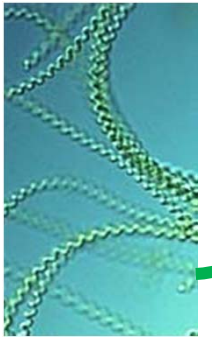
→ Cianobacterias:
Phylum de bacterias capaces de realizar fotosíntesis.



Fischerella

Prochloron

Gloeocapsa

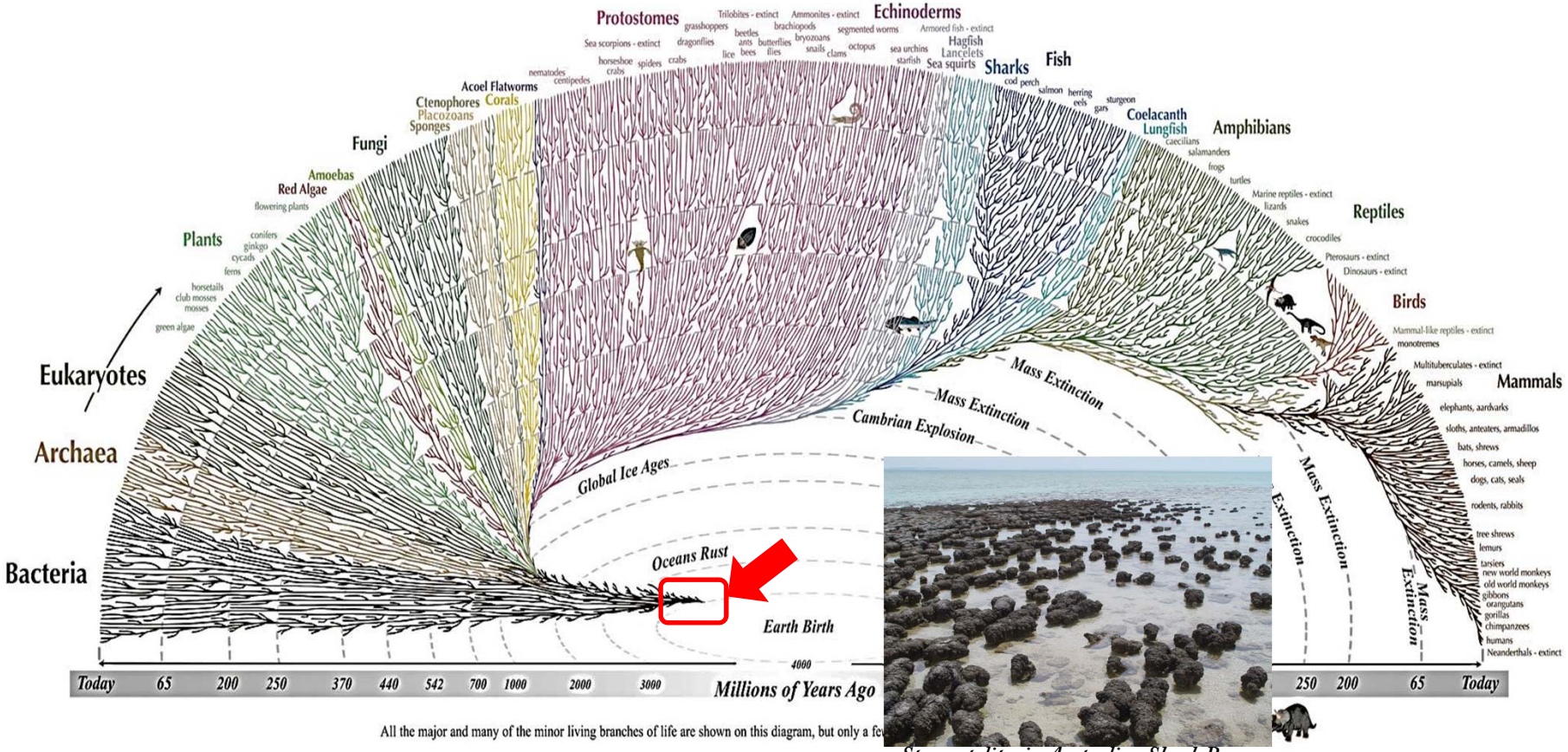


Spirulina

Biochimica et Biophysica Acta 1827 (2013) 161–175.

Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

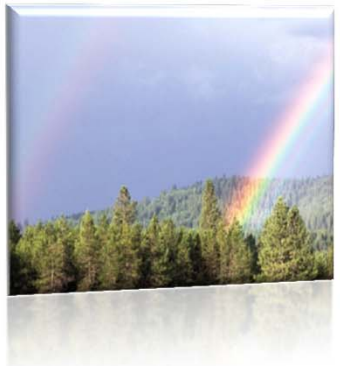
Orígen de la fotosíntesis



All the major and many of the minor living branches of life are shown on this diagram, but only a fe

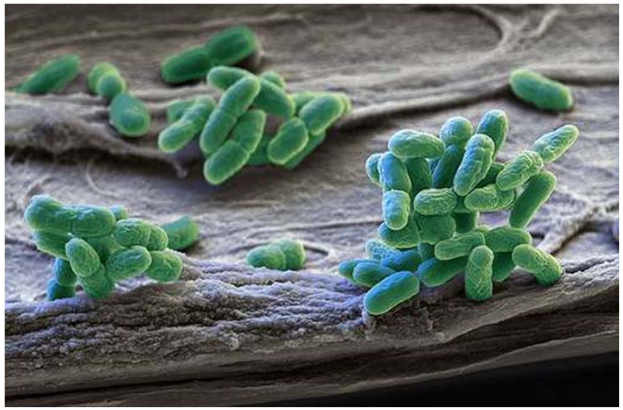
Stromatolites in Australian Shark Bay

https://www.evogeneao.com/explore/tree-of-life-explorer



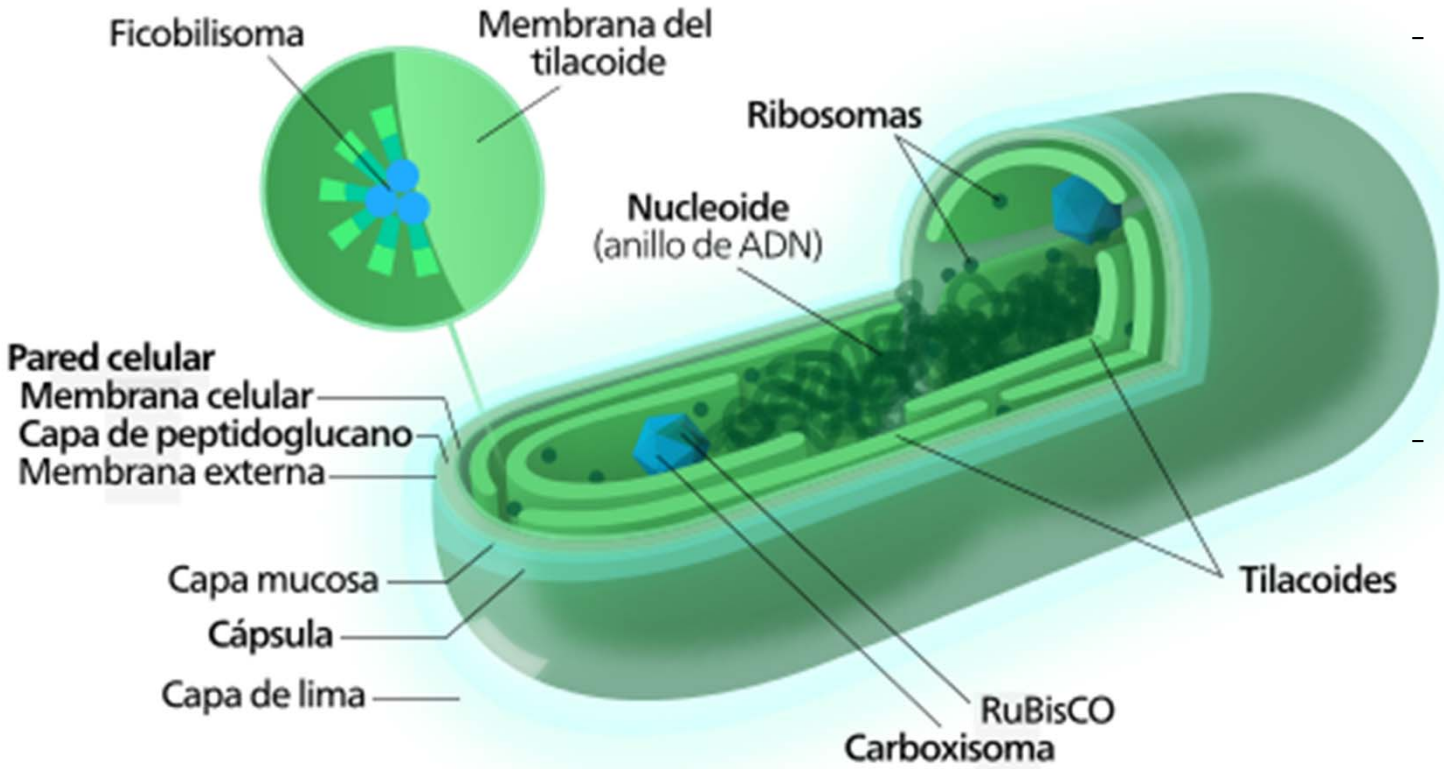
Cianobacterias

Estructura celular



→ Cianobacterias:

- → Phylum de bacterias capaces de realizar fotosíntesis para obtener energía.
- → Son conocidas como algas verdes-azules (son procariotas!).
- → Realizan la fotosíntesis en pliegues característicos de la membrana externa (Tilacoides).



https://en.wikipedia.org/wiki/Cyanobacteria

- Mediante la liberación de $O_{2(g)}$ convirtieron la atmósfera reductora de la Tierra Arcaica en oxidante (Proterozoico), causando la "oxidación de la Tierra" (La Gran Oxidación, "GOE").

- Cambiaron radicalmente la composición de las formas de vida en la Tierra mediante la estimulación de la biodiversidad y condujeron a la quasi-extinción de los organismos anaerobios.

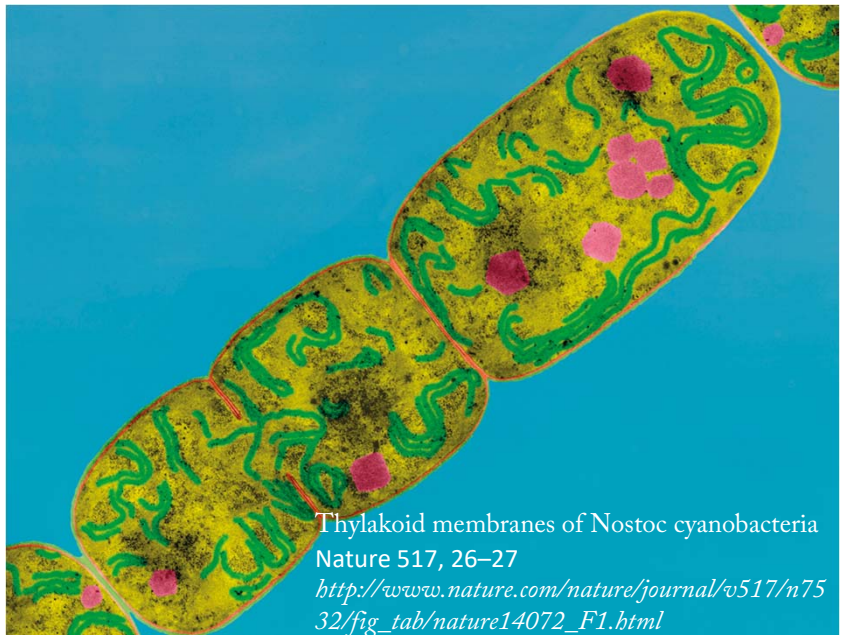
Cianobacterias

Estructura celular

→ Cianobacterias:

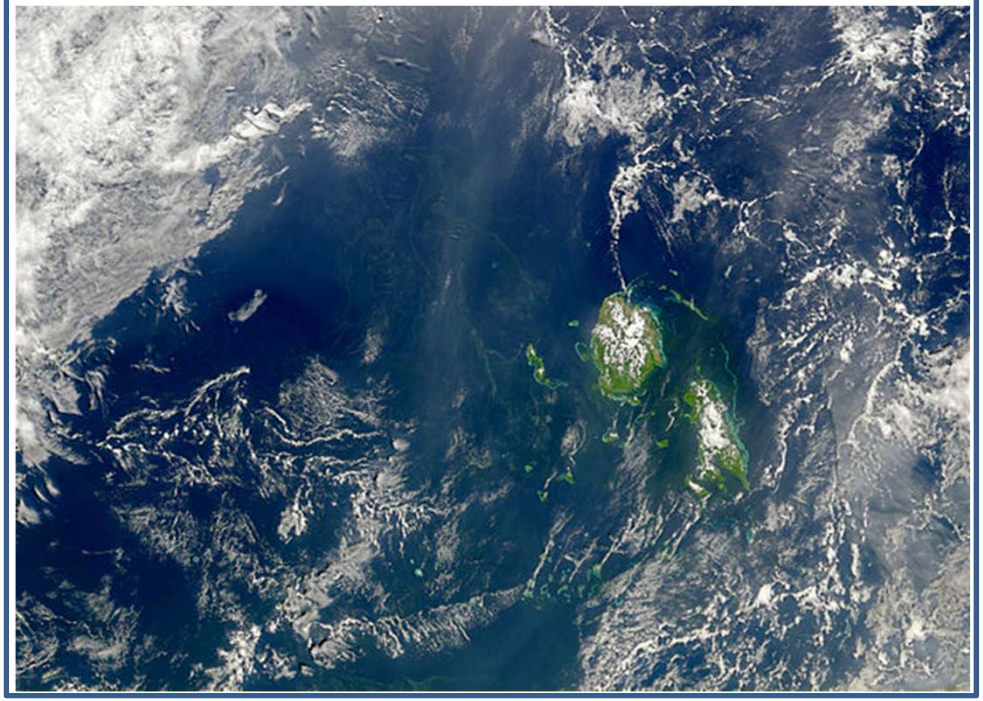
Son probablemente una de las formas de vida más exitosas → Se pueden encontrar en casi todos los hábitats terrestres y acuáticos (océanos, agua dulce, tierra húmeda, rocas y suelo húmedos temporalmente, e incluso en rocas de la Antártida).

- Al igual que todos los organismos procariotas, no tienen núcleos o un sistema de membrana interna. Sin embargo, muchas especies de cianobacterias presentan pliegues de sus membranas externas (tilacoides → **fotosíntesis**).



Thylakoid membranes of Nostoc cyanobacteria
Nature 517, 26–27
http://www.nature.com/nature/journal/v517/n7532/fig_tab/nature14072_F1.html

Las cianobacterias acuáticas son conocidas por sus floraciones extensas y altamente visibles que pueden formar tanto en agua dulce como salada.



Cyanobacteria Bloom near Fiji
https://en.wikipedia.org/wiki/Cyanobacteria

Cianobacterias

Estructura celular

→ Membranas tilacoides:

- Las cianobacterias tienen un sistema interno de membranas tilacoides, donde se encuentra todas los pigmentos/proteínas/enzimas de las cadenas de transferencia electrónica de la fotosíntesis y de la respiración.

- La presencia de diferentes membranas (externa, citoplasmática y tilacoides) da a las células de las cianobacterias una complejidad única, que la destaca de otras bacterias → Los sistemas de síntesis y direccionamiento de lípidos y proteínas son de mayor complejidad.

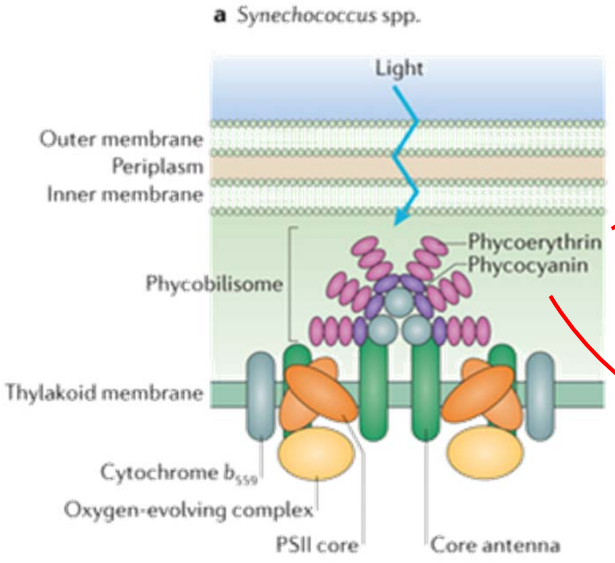
- Las membranas externa, plasmática y tilacoides tienen cada una funciones especializadas en la célula de cianobacterias.

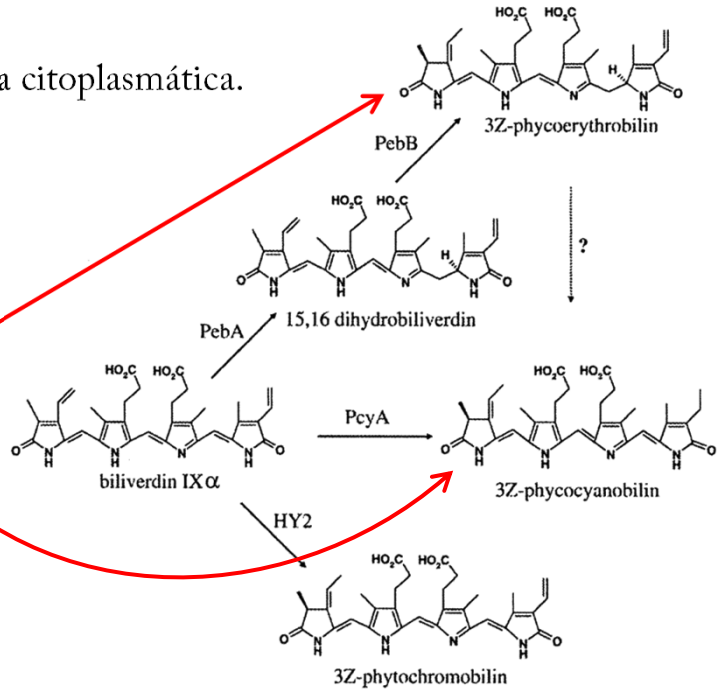
- Las membranas tilacoides de las cianobacterias no se diferencian en regiones (como en las plantas, en las cuales se presentan gránulos y estroma).

- Las tilacoides procariotas se apilan en hojas paralelas, cerca de la membrana citoplasmática.

- La distancia -relativamente grande- entre los tilacoides proporciona espacio para las antenas de recolección de luz externa, (*i.e.* ficobilisomas).

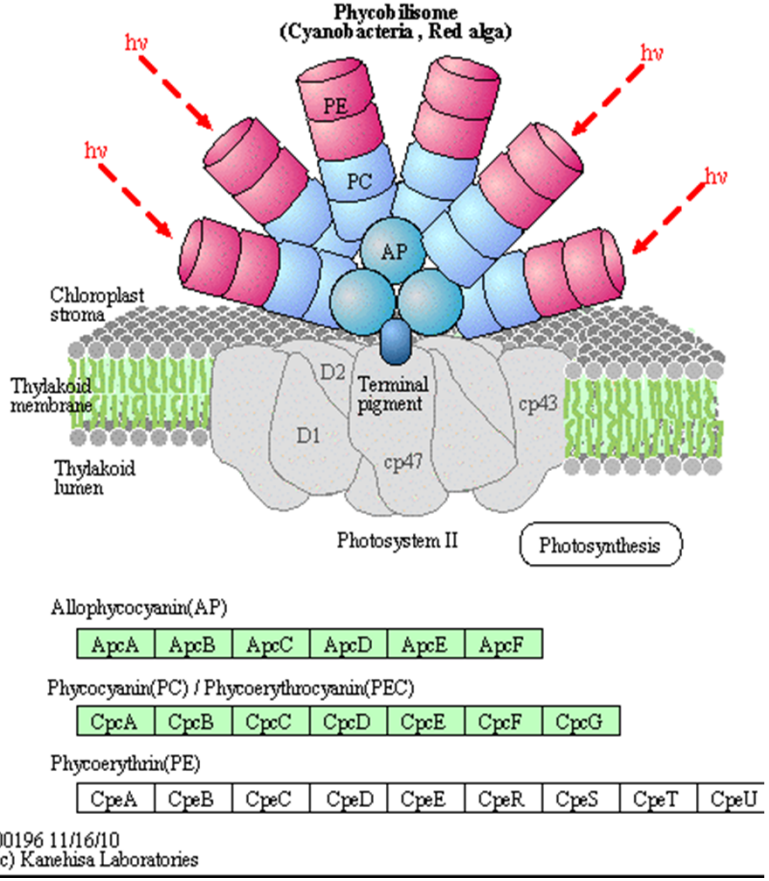
- Los ficobilisomas son parte del fotosistema II en las cianobacterias, algas glaucofitas (microscópicas) y rojas.

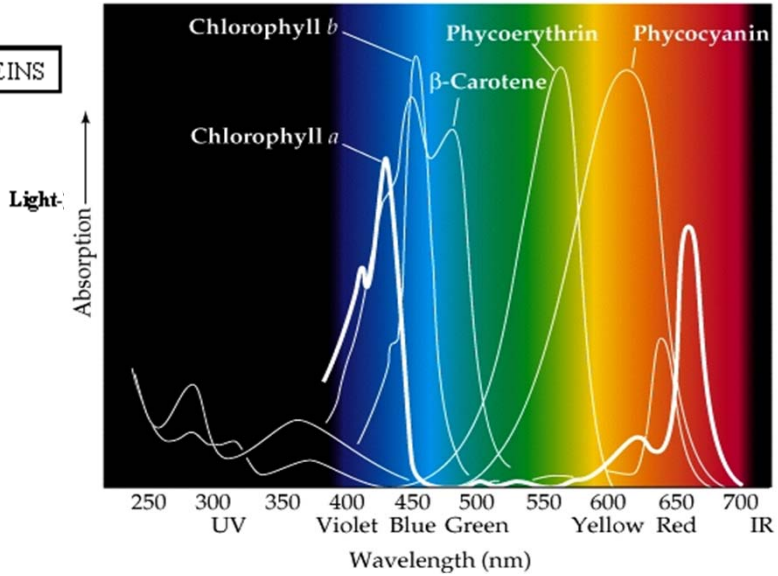




Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico.

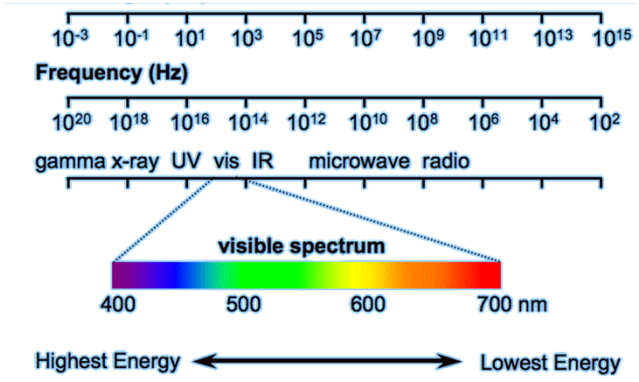


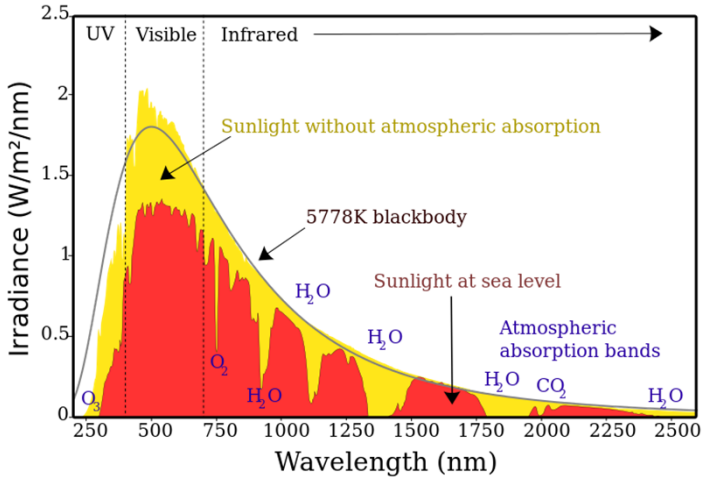


- Los ficobilisomas existen en organismos fotosintéticos que reciben poca luz, *e.g.* cianobacterias que viven en agua de mar a profundidades mayores a un metro.
- Un ficobilisoma es un complejo de proteínas usado para captar luz, estructurado como una antena real.
- Los pigmentos (ficocianobilina y ficoeritrobilina) son los cromóforos que se unen a través de un enlace covalente tioéter (a cisteínas) a las apoproteínas.
- Mejoran la cantidad de fotones absrobidos aumentan la ventana espectral de absorción de la luz (llenan la "brecha verde" que se producen en las plantas superiores).

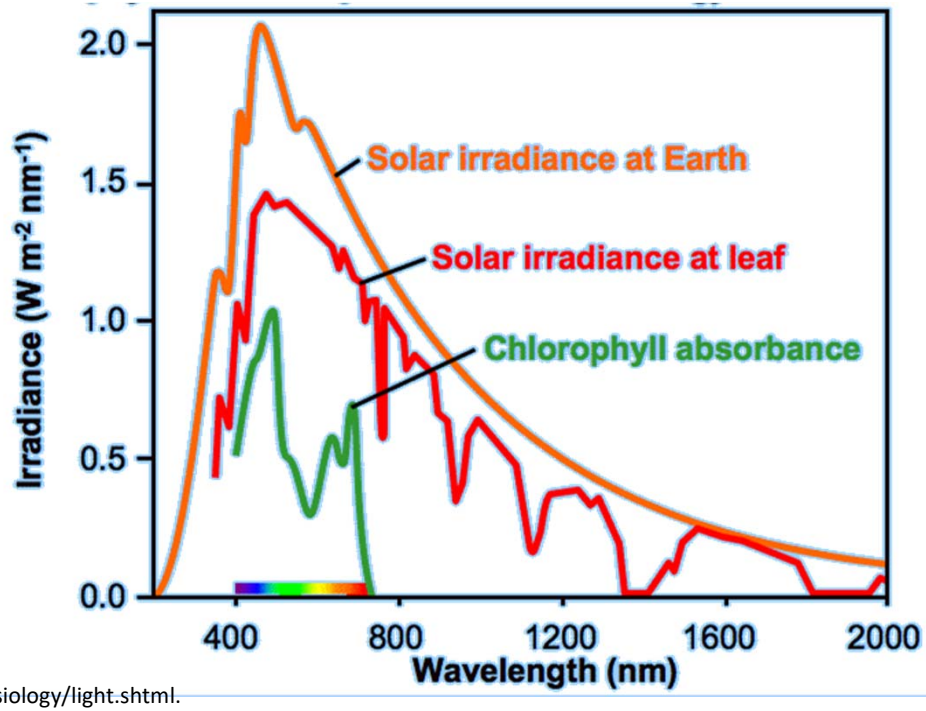
Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico.





- El Sol irradia ondas EM de longitudes de onda desde rayos gamma - rayos X – UV – Visible – IR – MW – RF.
- Los rayos γ, X y UV lejano representan una pequeña fracción del poder radiativo del Sol.
- Las principales longitudes de onda que llegan a la atmosfera terrestre están comprendidas entre el UV cercano hasta el IR (figura derecha, amarillo).
- Luego de atravesar la atmosfera gran parte del UV es absorbido (O_3), así como regiones (bandas y líneas) específicas debido a la presencia de gases (O_2, CO_2, $H_2O_{(v)}$).
- Longitudes de onda del IR son abundantes y representan la mayor parte de la energía solar (proporcionan calor).
- También se muestra el espectro de absorción para la clorofila.
- **El espectro de absorción de la clorofila indica como los organismos fotosintéticos evolucionaron optimizando sus pigmentos para maximizar la absorción de la luz y así incrementar la eficiencia de la fotosíntesis.**

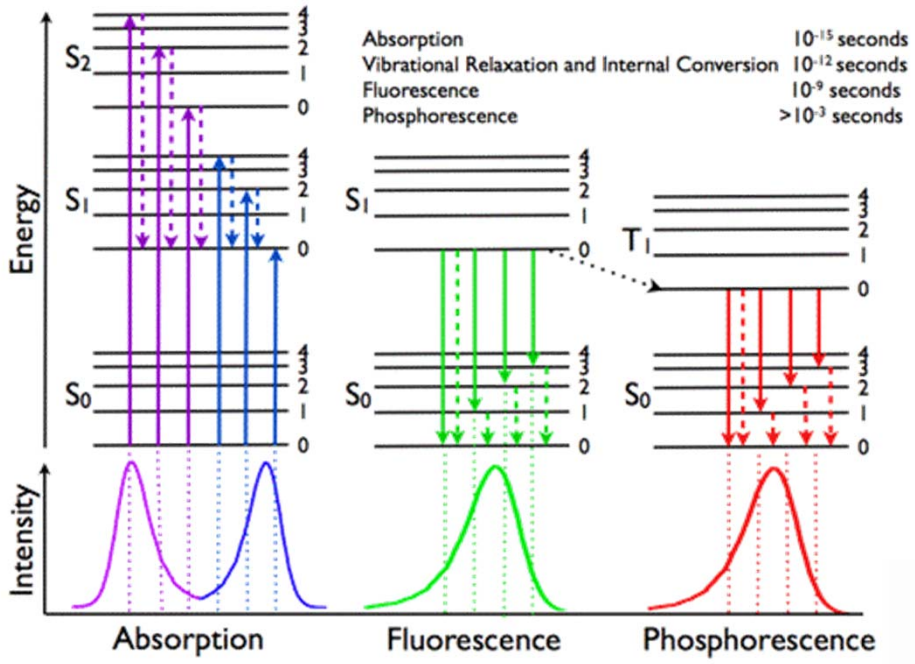


Koning, Ross E. 1994. Light. Plant Physiology Information Website. http://plantphys.info/plant_physiology/light.shtml.

Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico.

Jablonski Diagram: Principios básicos de fotofísica molecular



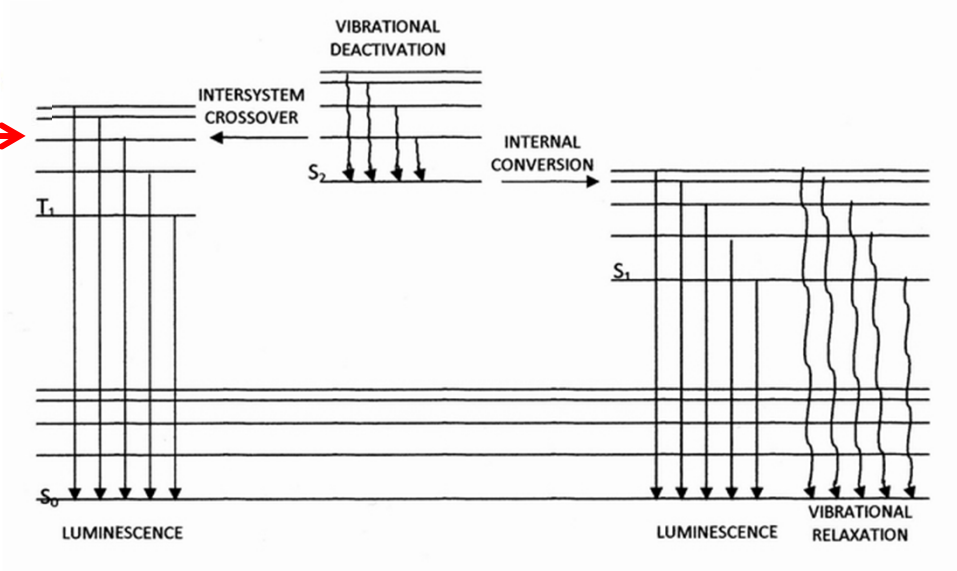
- S → Singlete → S = 0 (espines apareados)
- T → Triplete → S = 1 (2 espines paralelos)

- Transición Radiativa → Absorción o Emisión de fotón (Absorción, Fluorescencia, Fosforescencia).

- No radiativo → Liberación de calor (vibraciones) Emisión de fonón (NO fotón!)

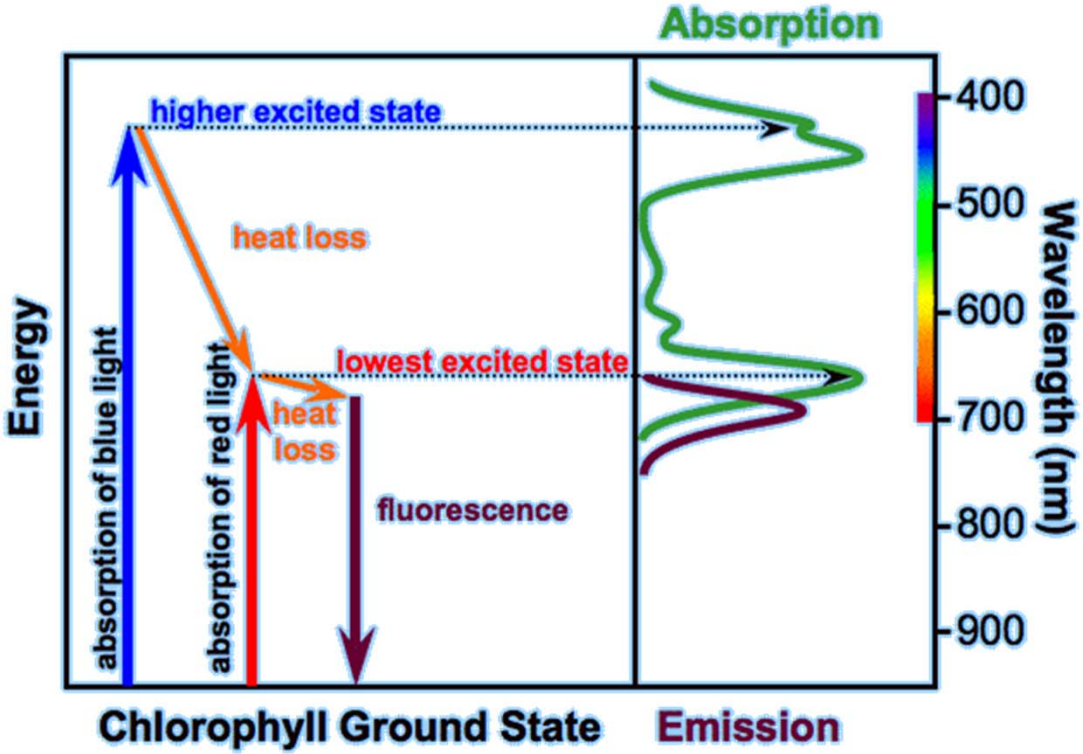
  - Proveen camino alternativo de relajación:
  Intersystem crossing
  Internal conversion

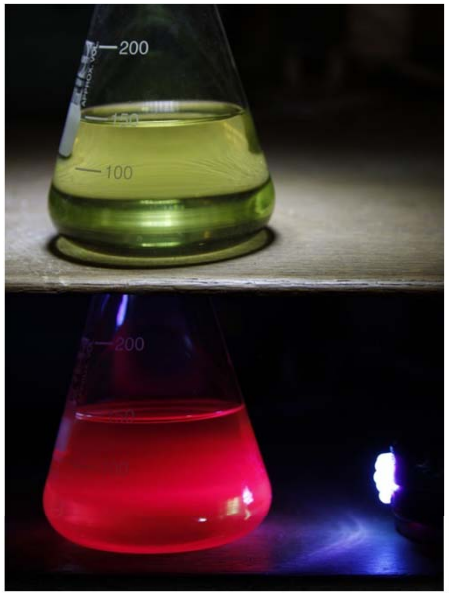
Cuando un estado singlete (S) pasa de forma no radiativa a un estado triplete (T) o, al contrario, de un T a un S, ese proceso se conoce como cruce entre sistemas (*Intersystem crossing*).
En esencia, el spin del electrón excitado se invierte. Este proceso ocurre cuando los niveles vibratorios de los dos estados excitados S y T se superponen.

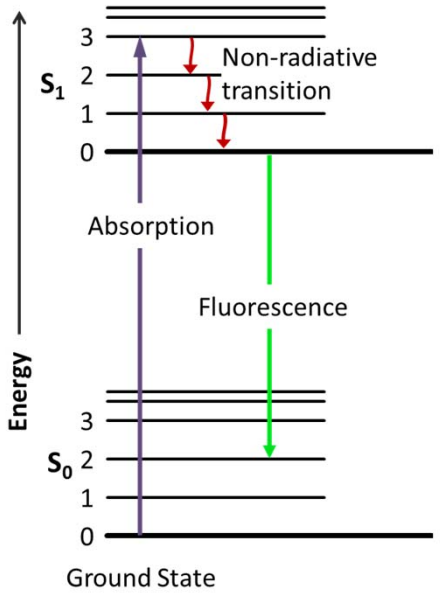


Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico.



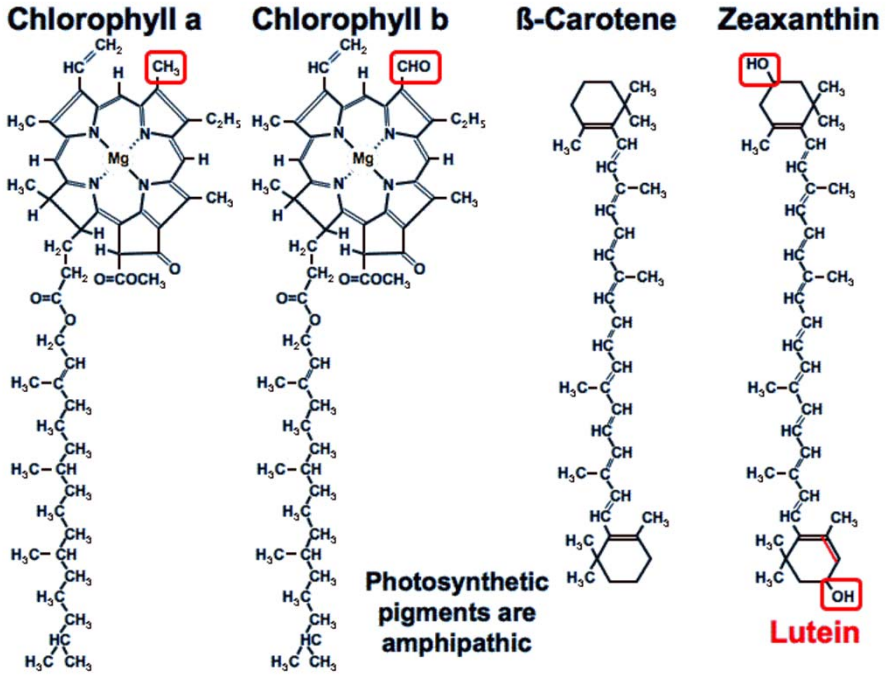




Cianobacterias

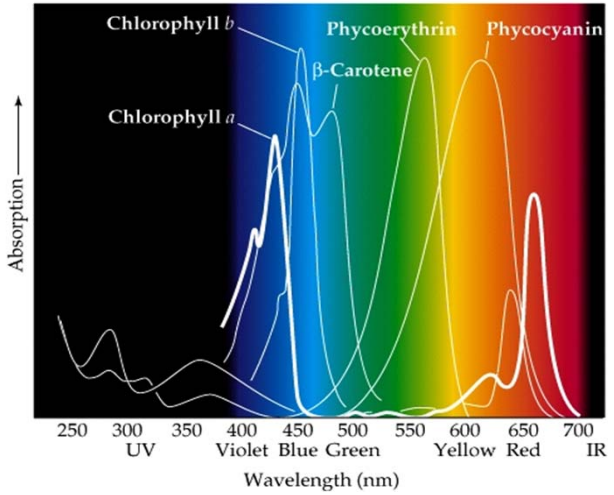
Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico.

La clorofila no está sola…

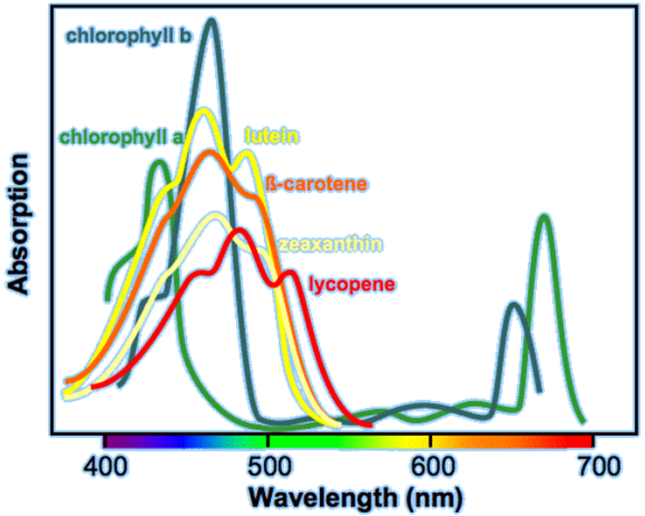


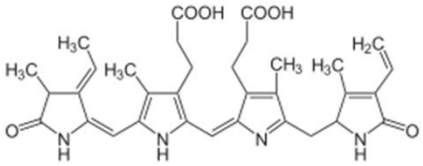
Pigmentos adicionales participan en la fotosíntesis.
Estos son llamados pigmentos de antena

Cianobacteria

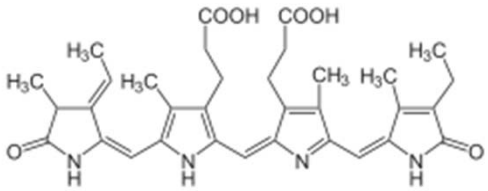


Plantas





Phycoerythrin



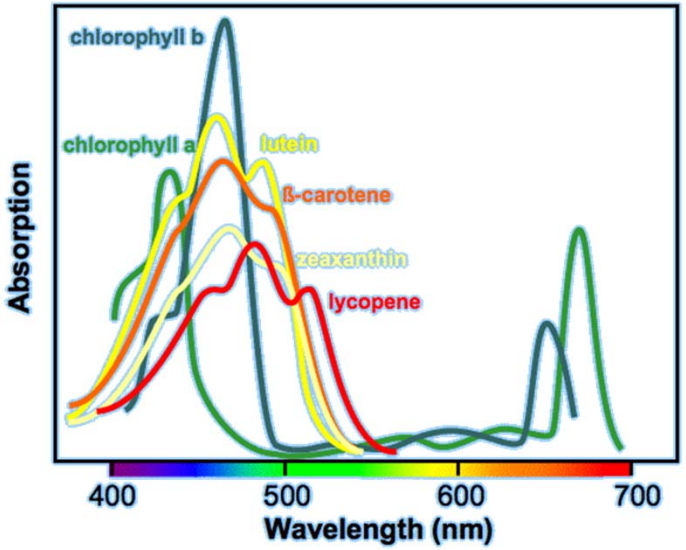
Phycocyanobilin

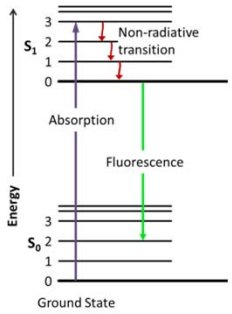
Cianobacterias

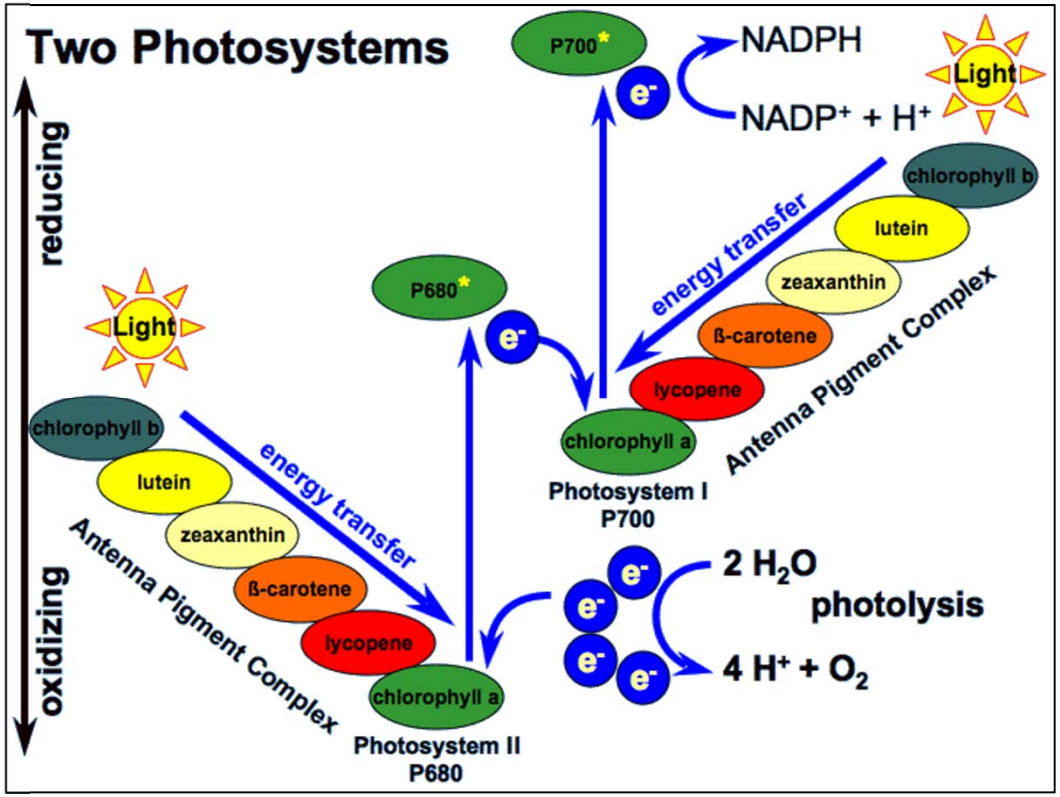
Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico.

La clorofila no está sola…

- Estos pigmentos complementan la absorción de luz por la clorofila.
- Esto significa que las plantas con estos pigmentos de antena pueden usar luz de longitudes de onda que no excitan la clorofila (Ej. λ=500 nm).
- La energía absorbida por estos pigmentos pasa a la clorofila y se utiliza en la fotosíntesis.





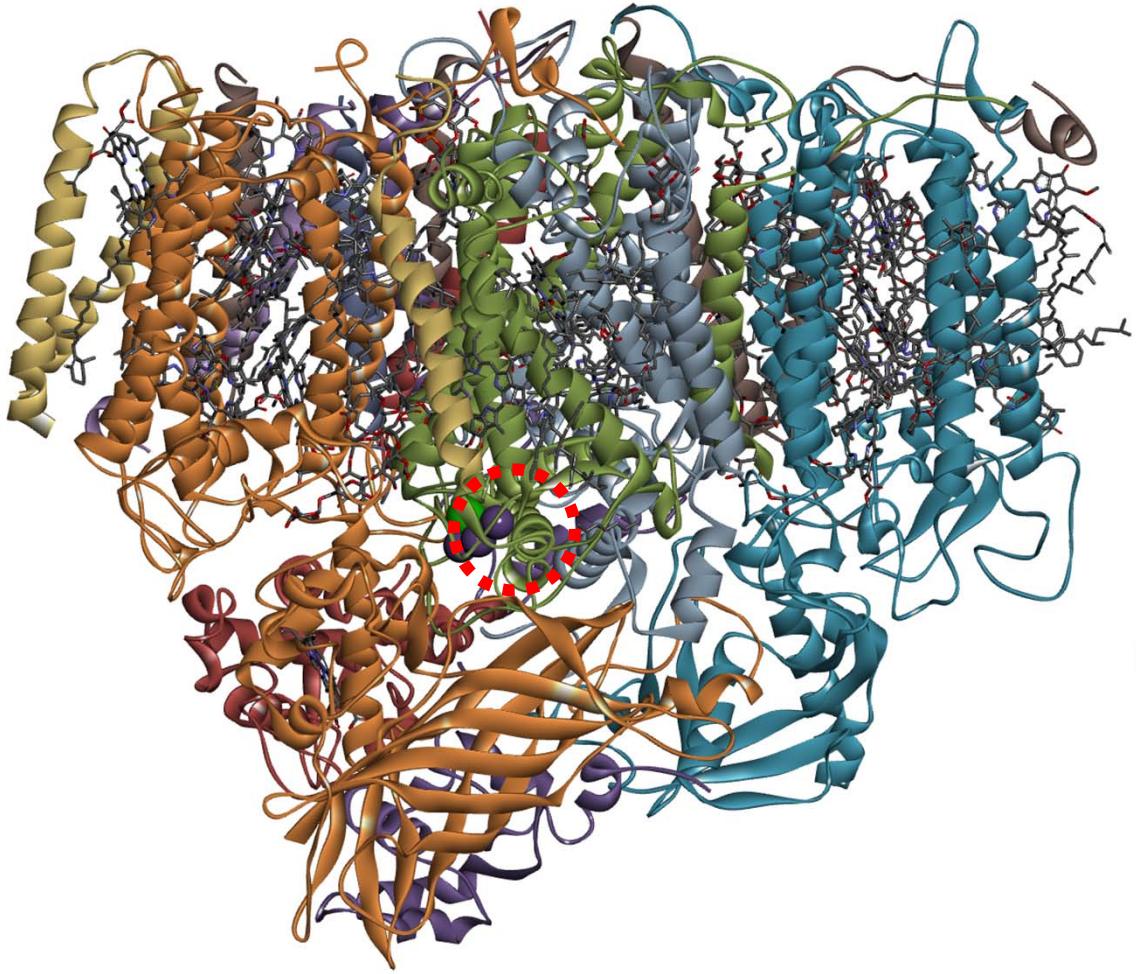


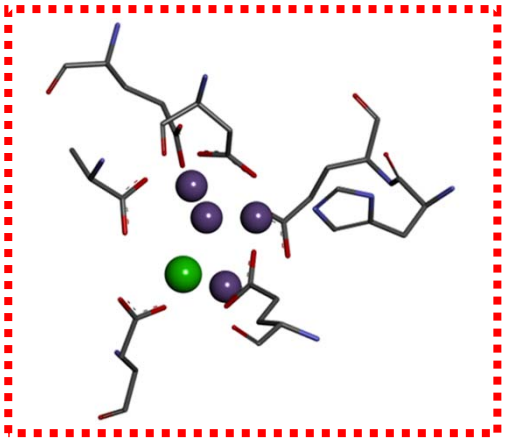
Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

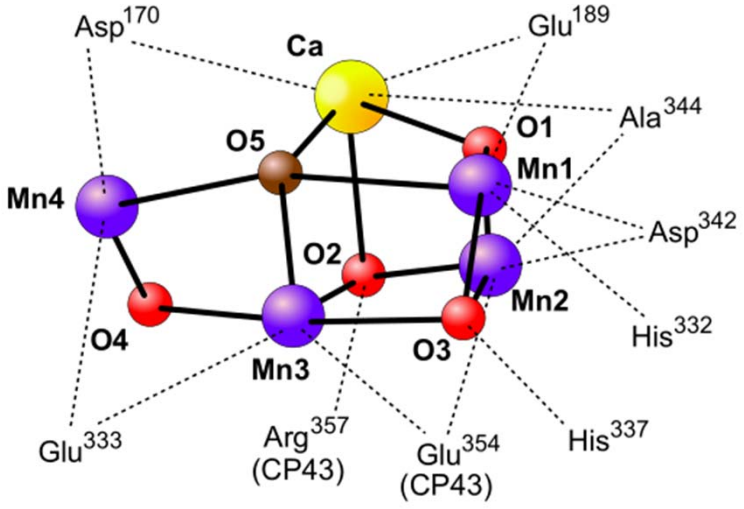
Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico.

Oxidación de agua





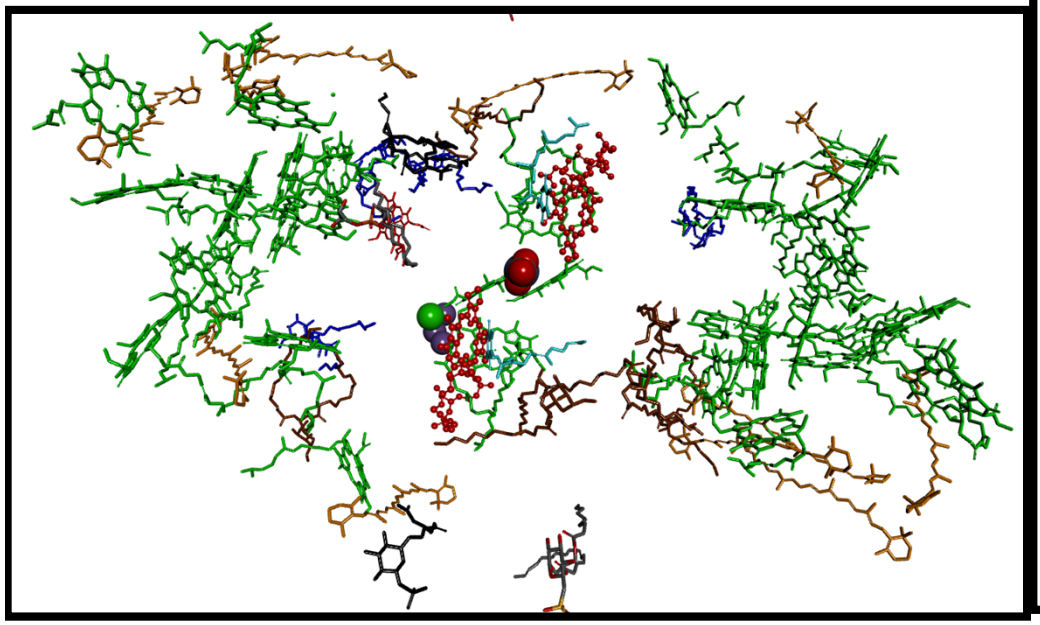


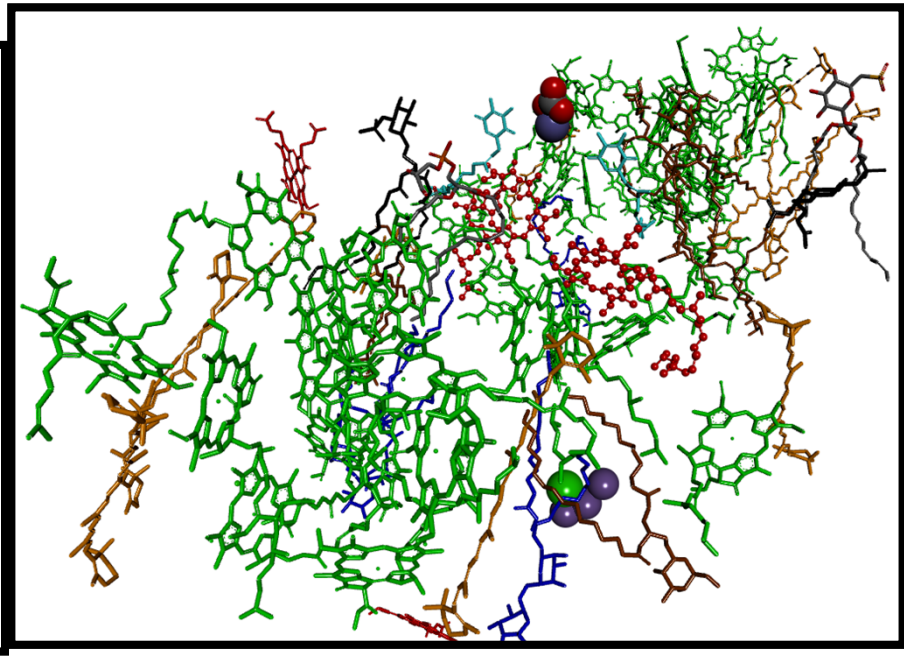
TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico. Oxidación de agua

Absorción de fotón → ET → Generación de un hueco → Oxidación de Agua



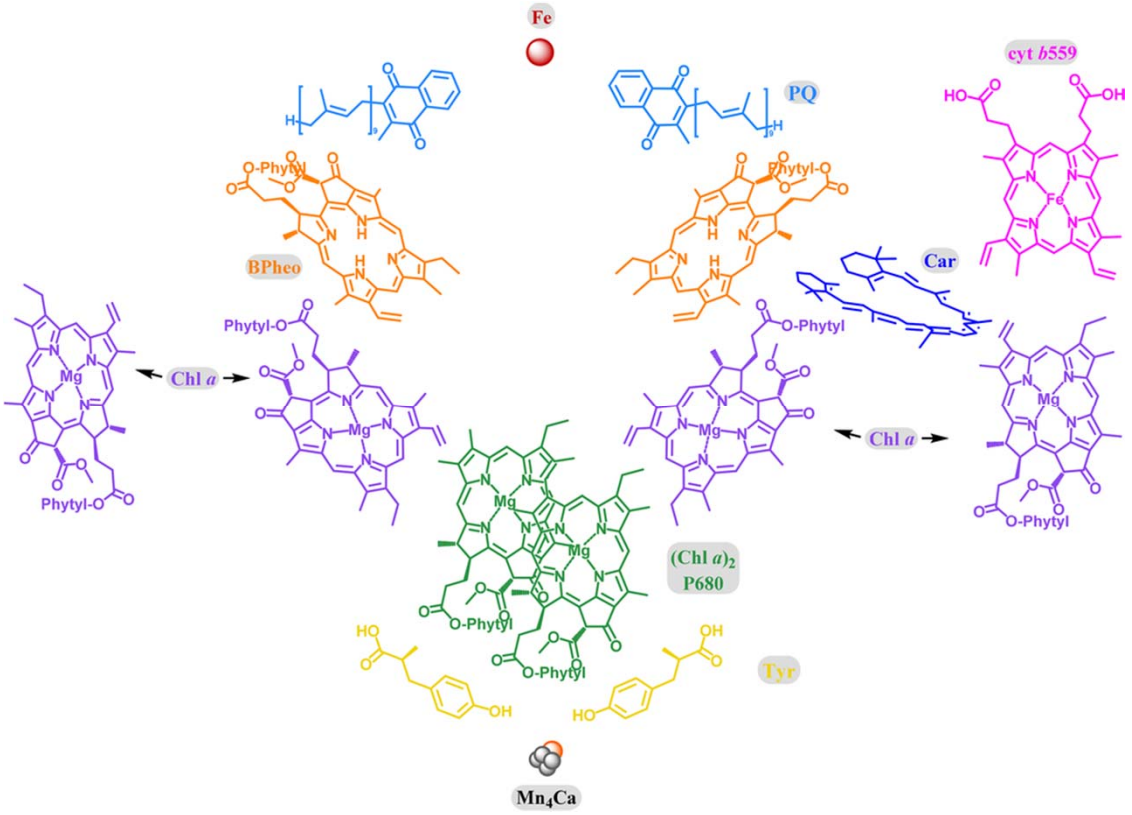


TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico. Oxidación de agua

Absorción de fotón → ET → Generación de un hueco → Oxidación de Agua

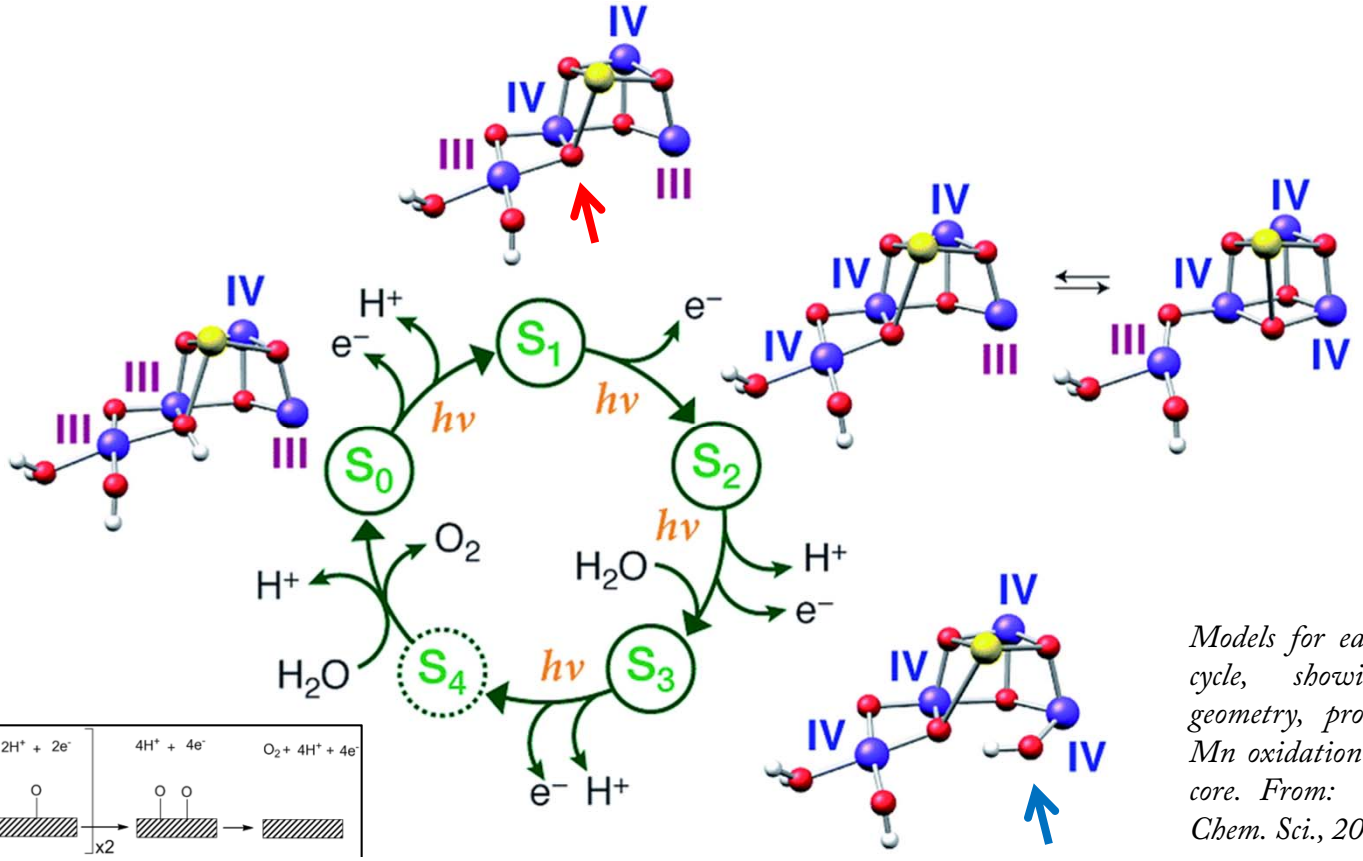


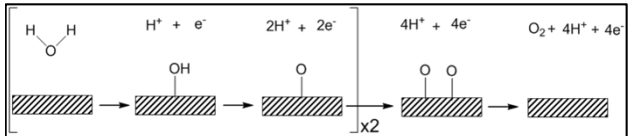
TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico. Oxidación de agua

Absorción de fotón → Generación de un hueco → Oxidación de Agua





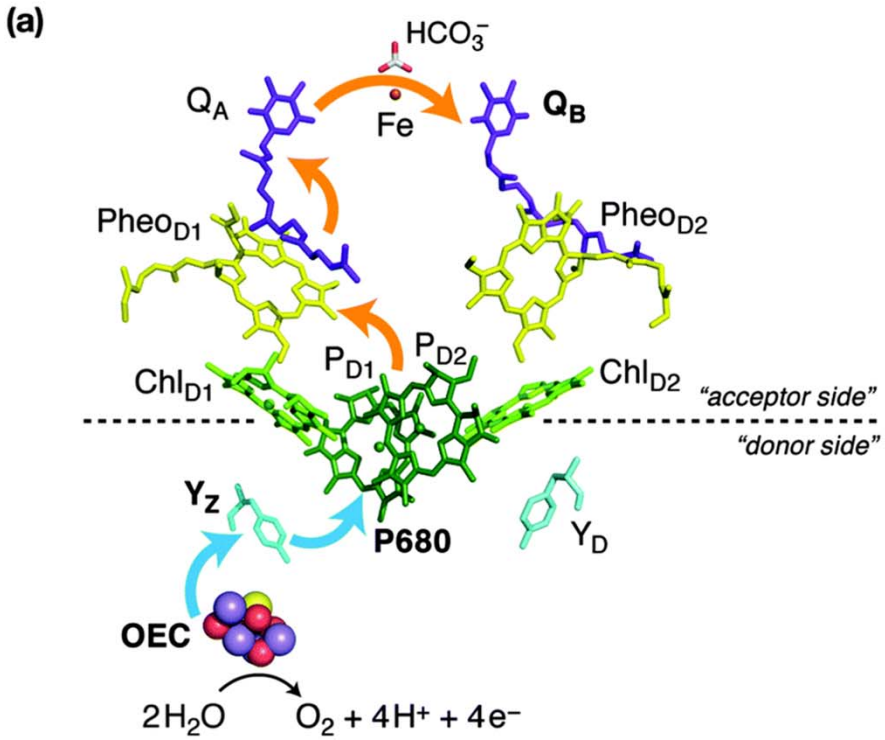
Models for each S state of the Kok cycle, showing the optimized geometry, protonation pattern and Mn oxidation states of the inorganic core. From: W. Lubitz group, in Chem. Sci., 2015, 6, 1676-1695.

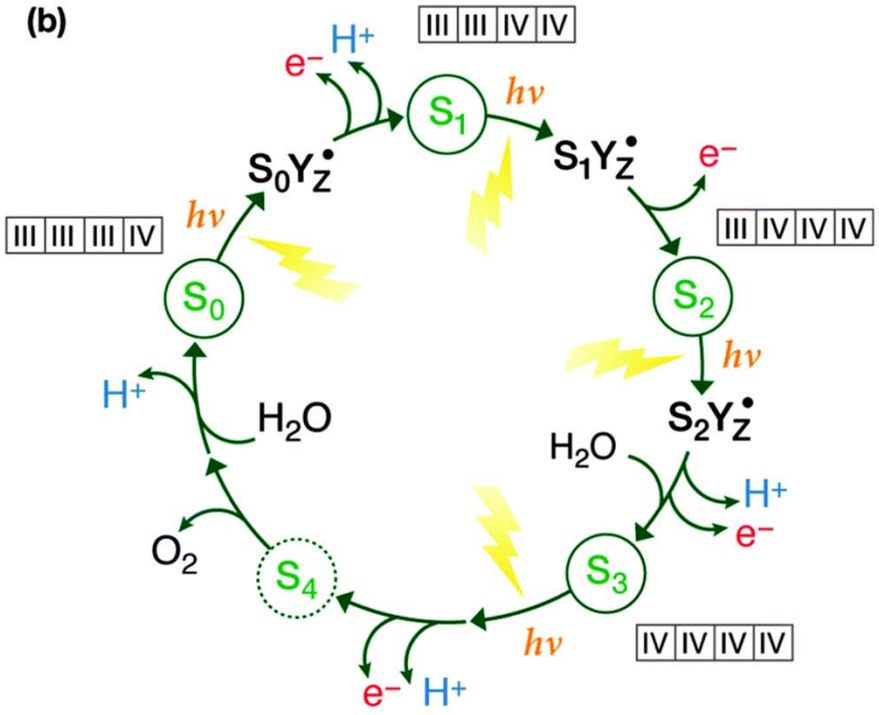
TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico. Oxidación de agua

Absorción de fotón → Generación de un hueco → Oxidación de Agua

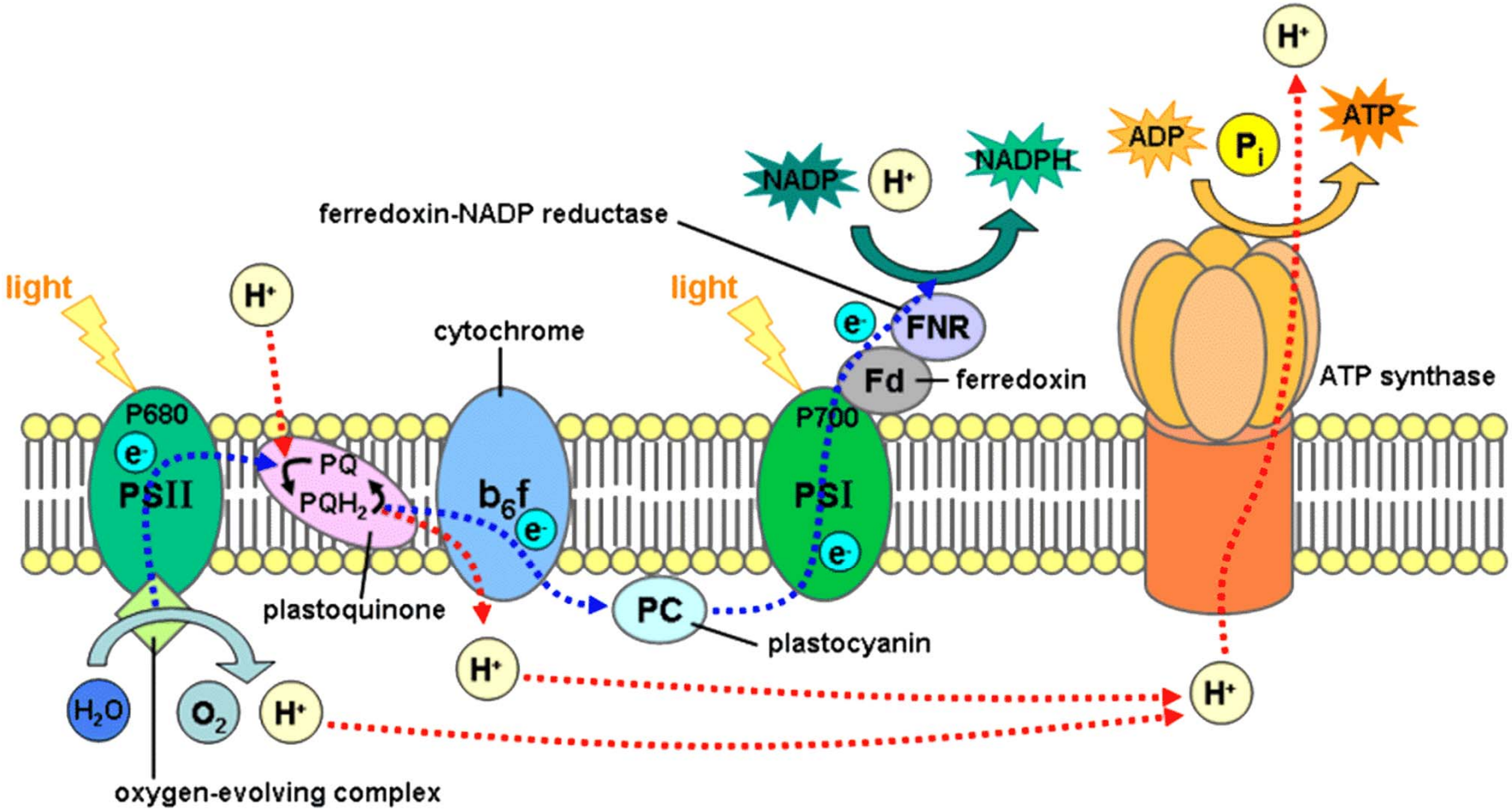




TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico. Transferencia de electrones

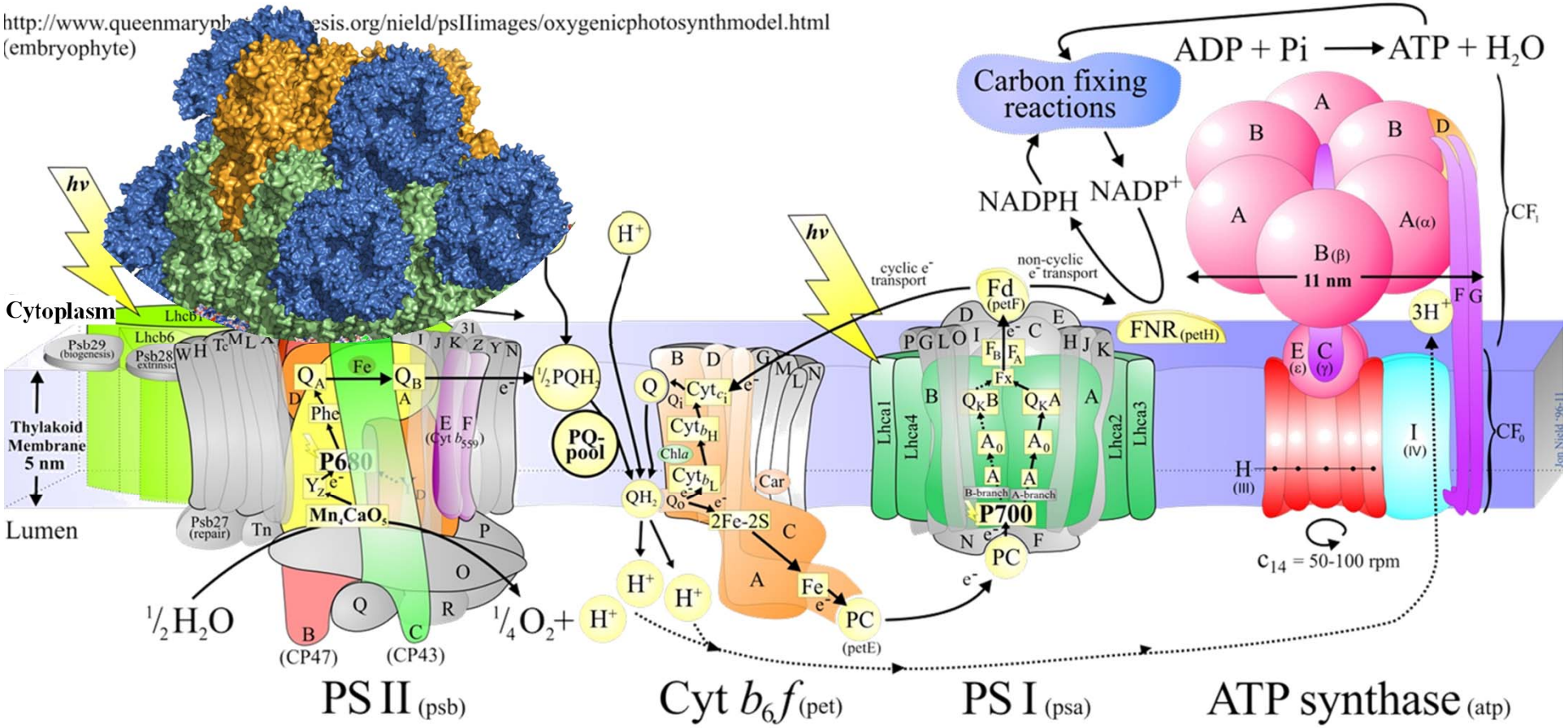


TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

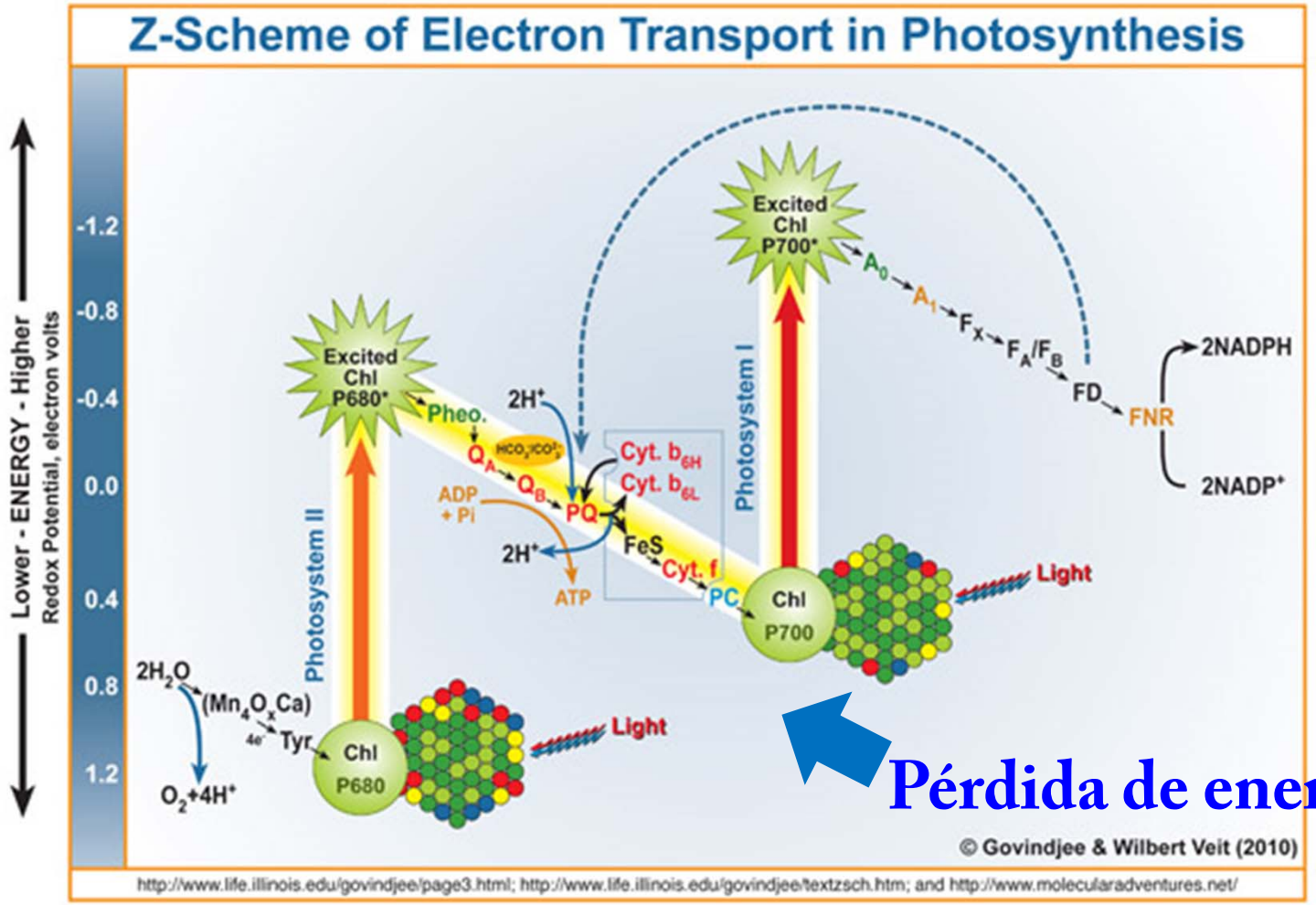
Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico.

Producción de energía (∇H^+ y ATP) y equivalentes de reducción (NADPH)



TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

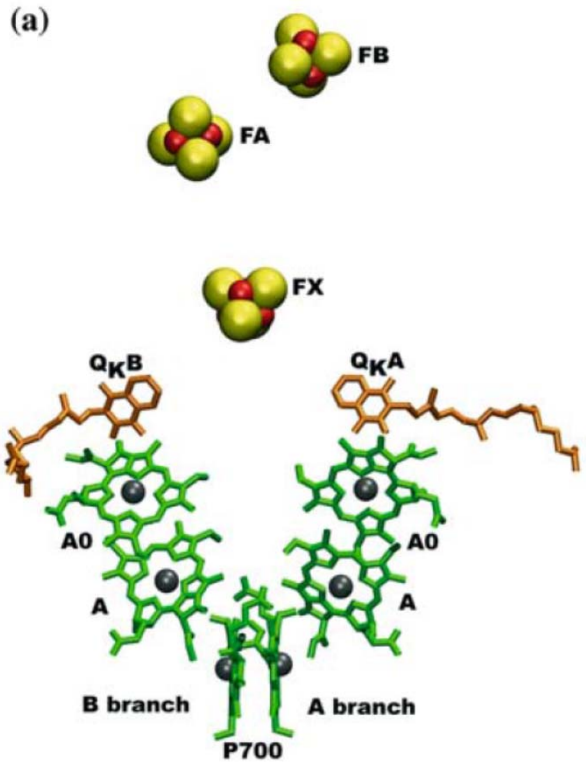


TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

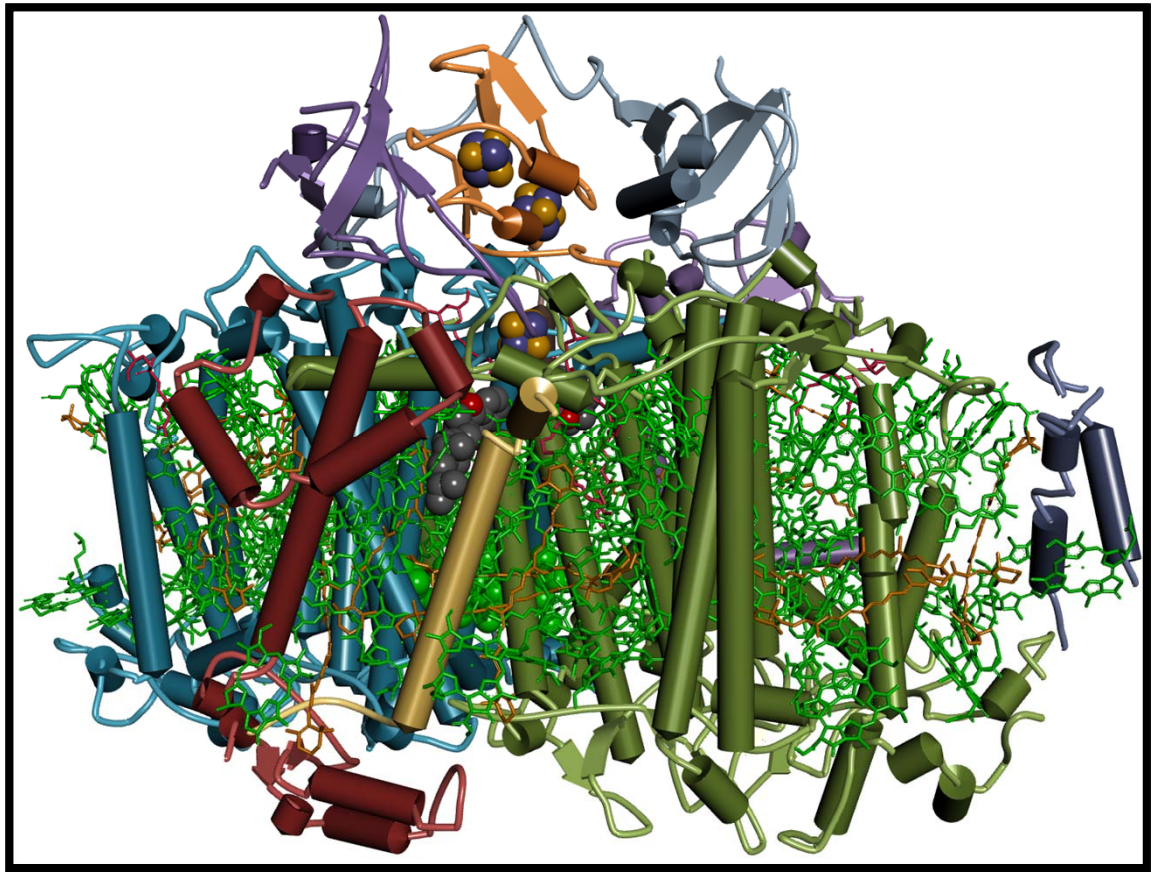
Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico.

Producción de energía (∇H^+ y ATP) y equivalentes de reducción (NADPH)



From: Photosynthesis Research (2005) 85: 51–72



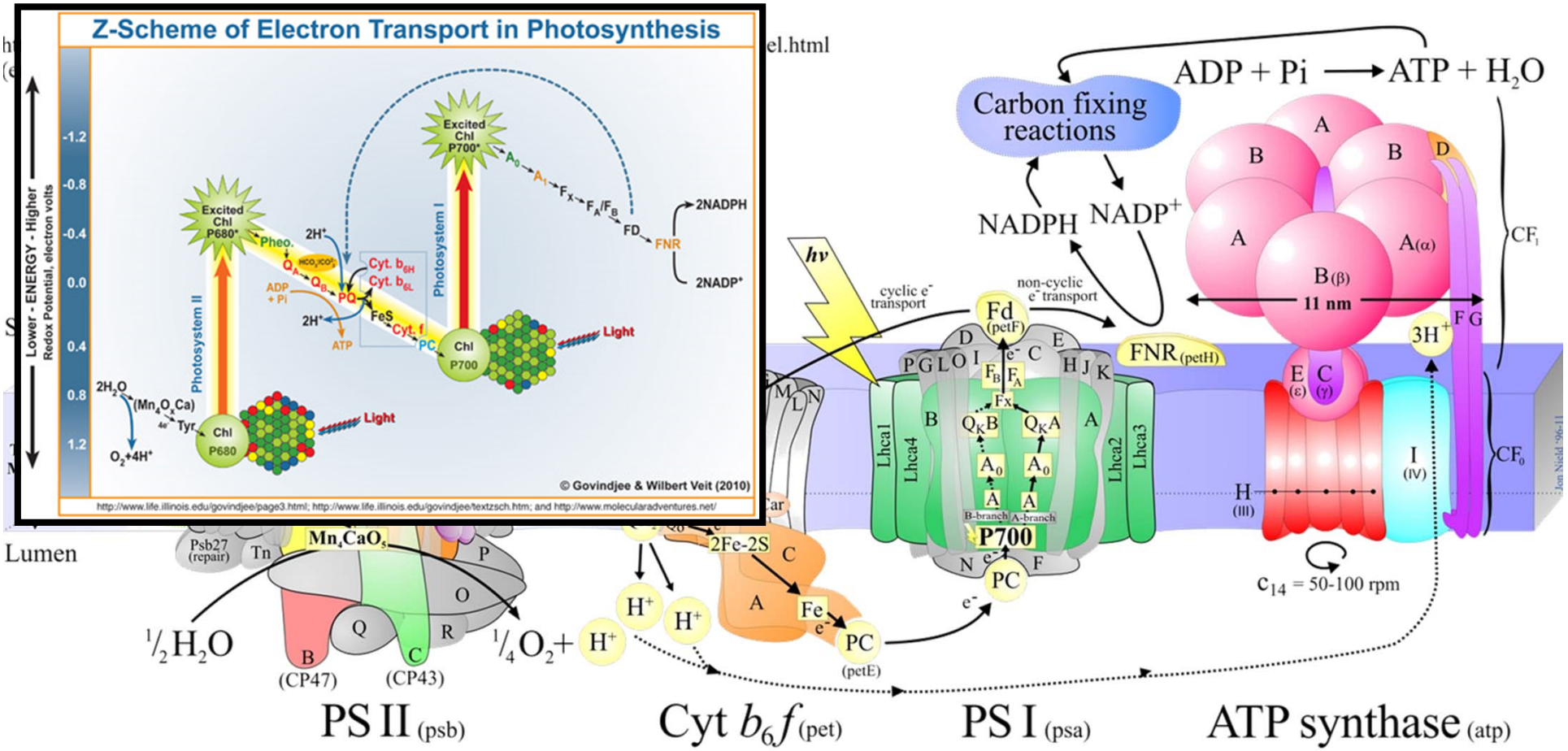
Fotosistema I – *S. elongatus (PDB: 1JB0)*

TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Cianobacterias

Reacciones dependientes de luz: Centro de reacción fotosíntetico.

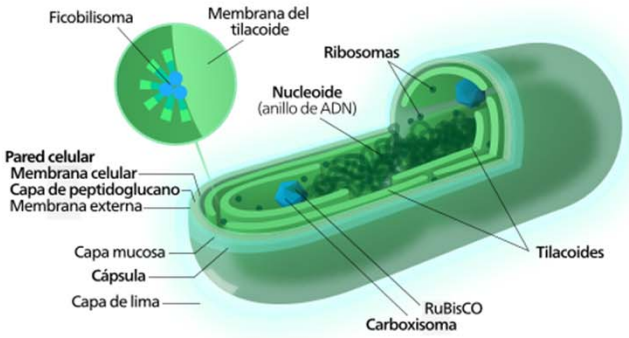
Producción de energía (∇H^+ y ATP) y equivalentes de reducción (NADPH)



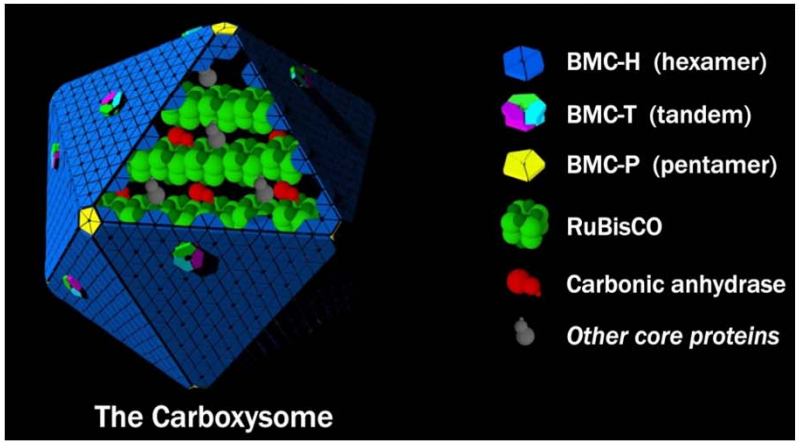
TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

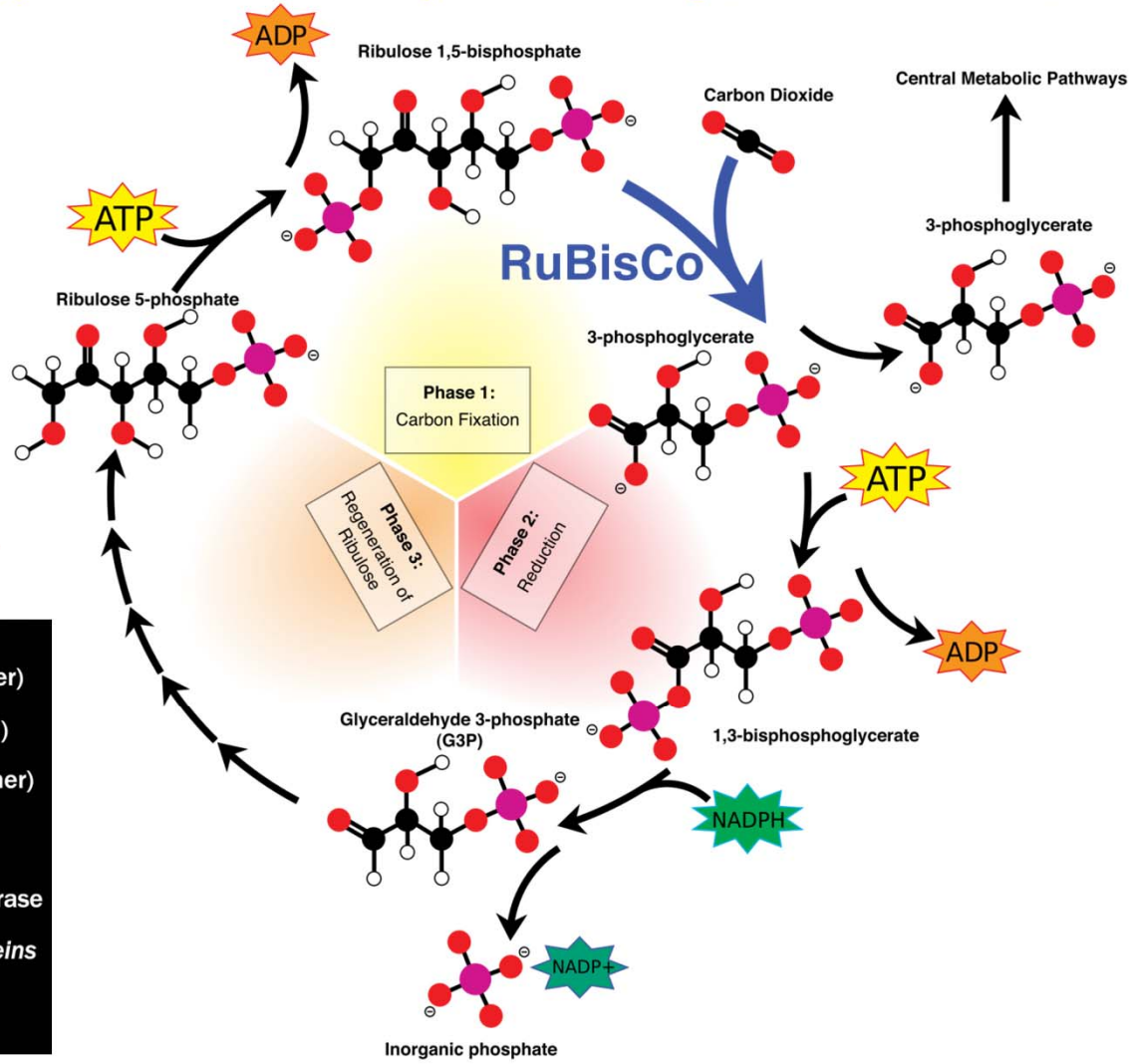
Cianobacterias

Reacciones independientes de luz: Fijación de CO_2 (Ciclo de Calvin)



RuBisCo es sensible a $O_{2(g)}$!!! → Carboxisoma!
HCO_3^- difunde a través BMC-H (no $CO_{2(aq)}$ ni $O_{2(aq)}$)
HCO_3^- → $CO_{2(aq)}$ gracias a la Anidrasa Carbónica

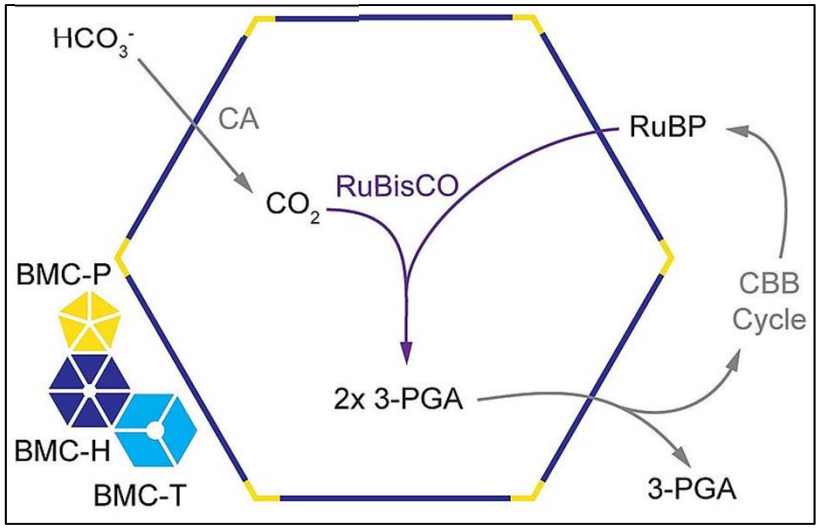


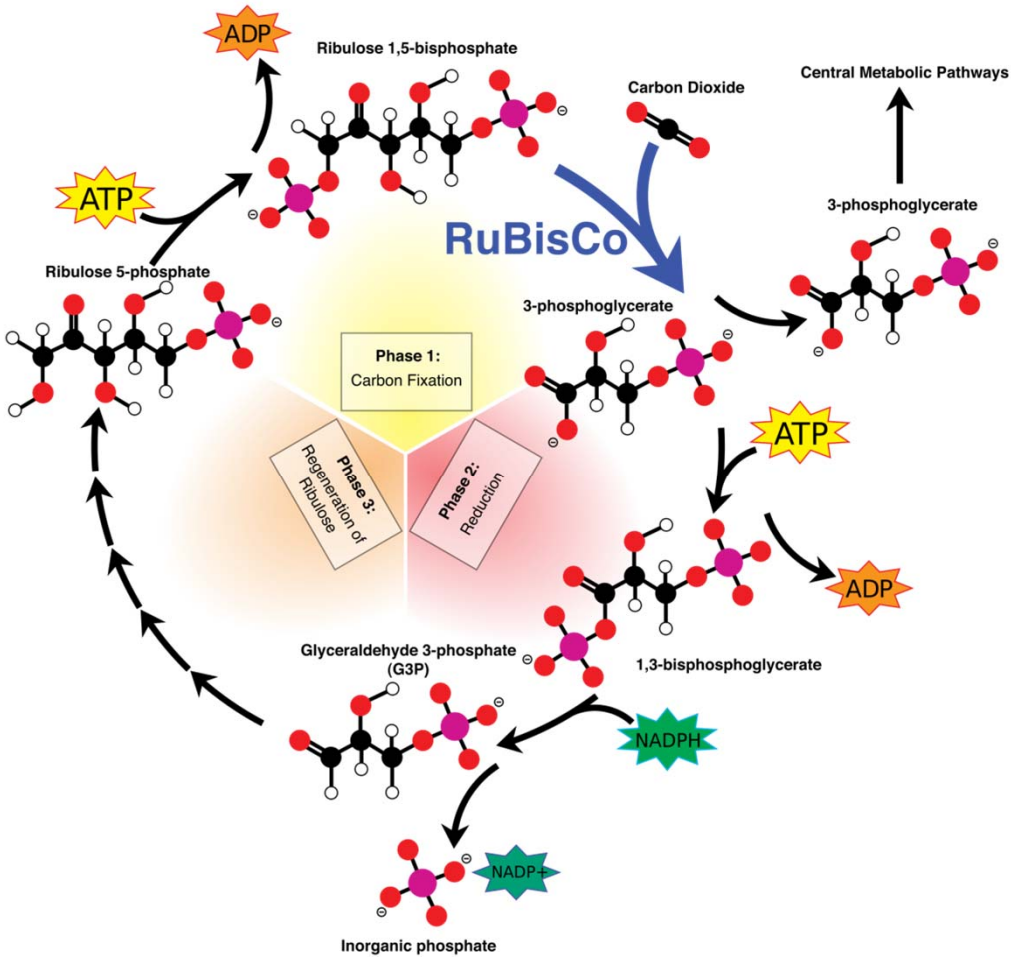


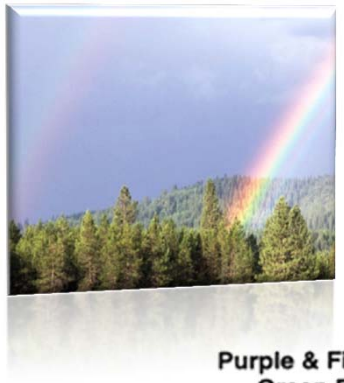
TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Cianobacterias

Reacciones independientes de luz: Fijación de CO_2 (Ciclo de Calvin)

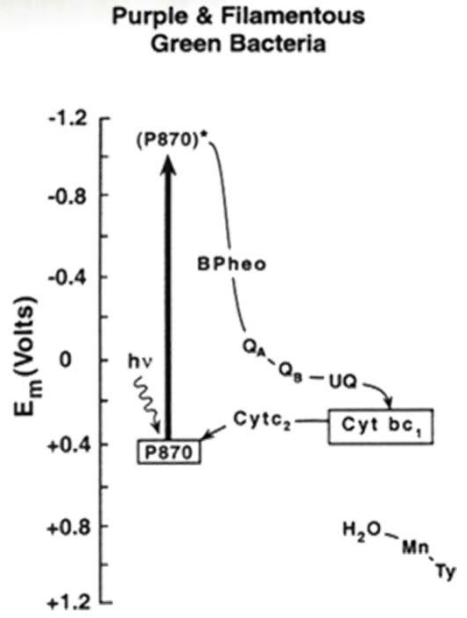


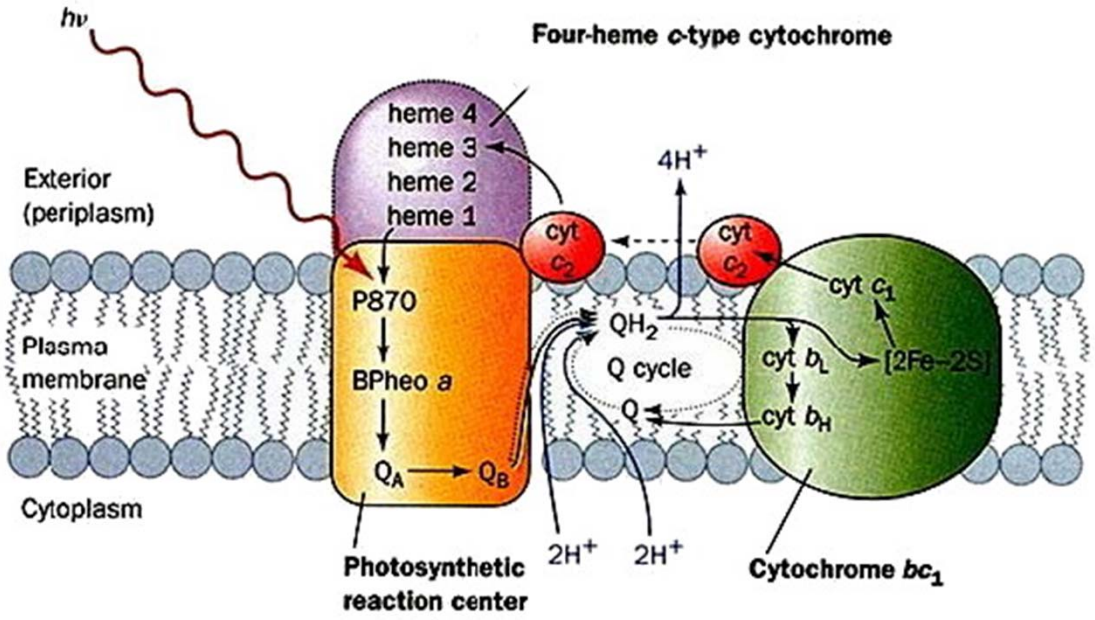




TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Bacterias purpura y verde

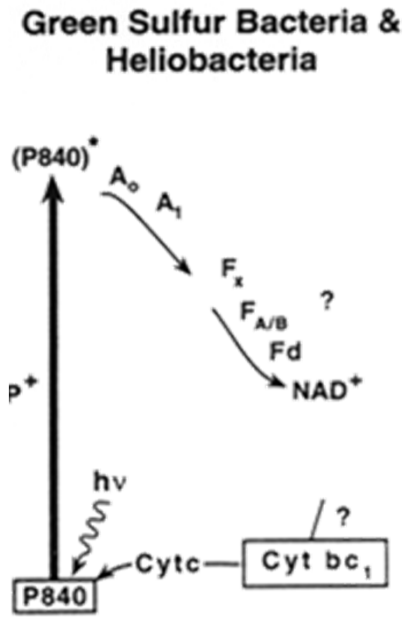


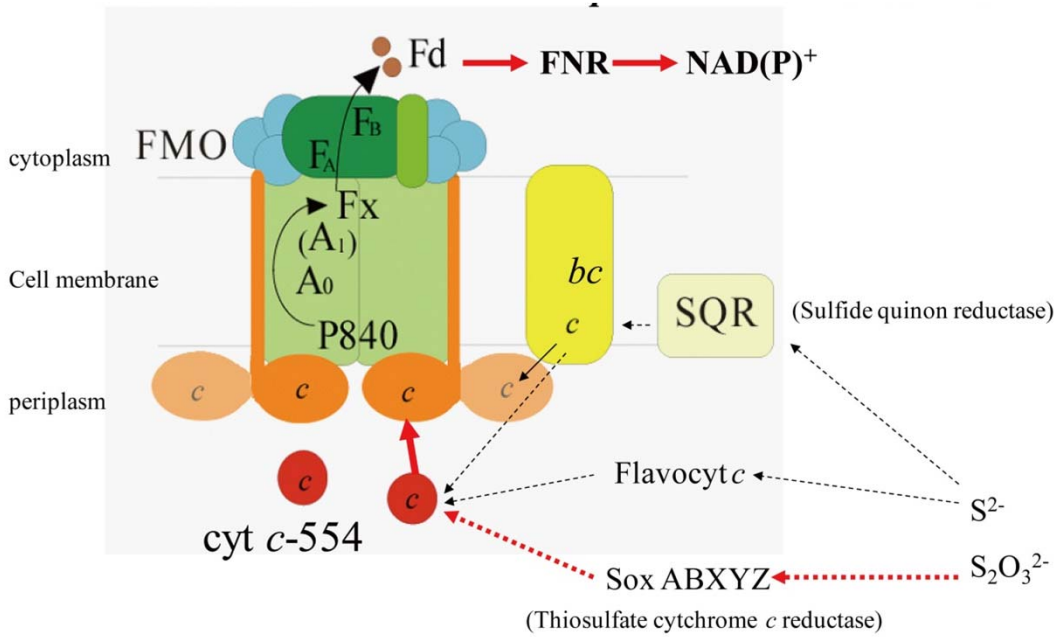


- → A diferencia de las cianobacterias (que son fototrofas oxigénicas), las bacterias purpuras y verdes realizan fotosíntesis anoxigénica (las verdes utilizan H_2S en lugar de H_2O).
- → La cadena de transporte de electrones de las bacterias púrpuras comienza cuando el par de bacterioclorofila P870 (presente en el fotosistema) se excita por absorción de la luz.
- → P870 dona un electrón a la bacteriofeofitina, que a su vez lo transmite a las Qa y Qb, las cuales reducen UQ.
- → La UQ es oxidada por el complejo citocromo bc1, el cual transloca H^+ del citoplasma al periplasma generando un gradiente tras la reducción del citocromo c2.
- → Finalmente el citocromo c2 reduce a P870 (tapa el agujero).

TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Bacterias verdes del azufre

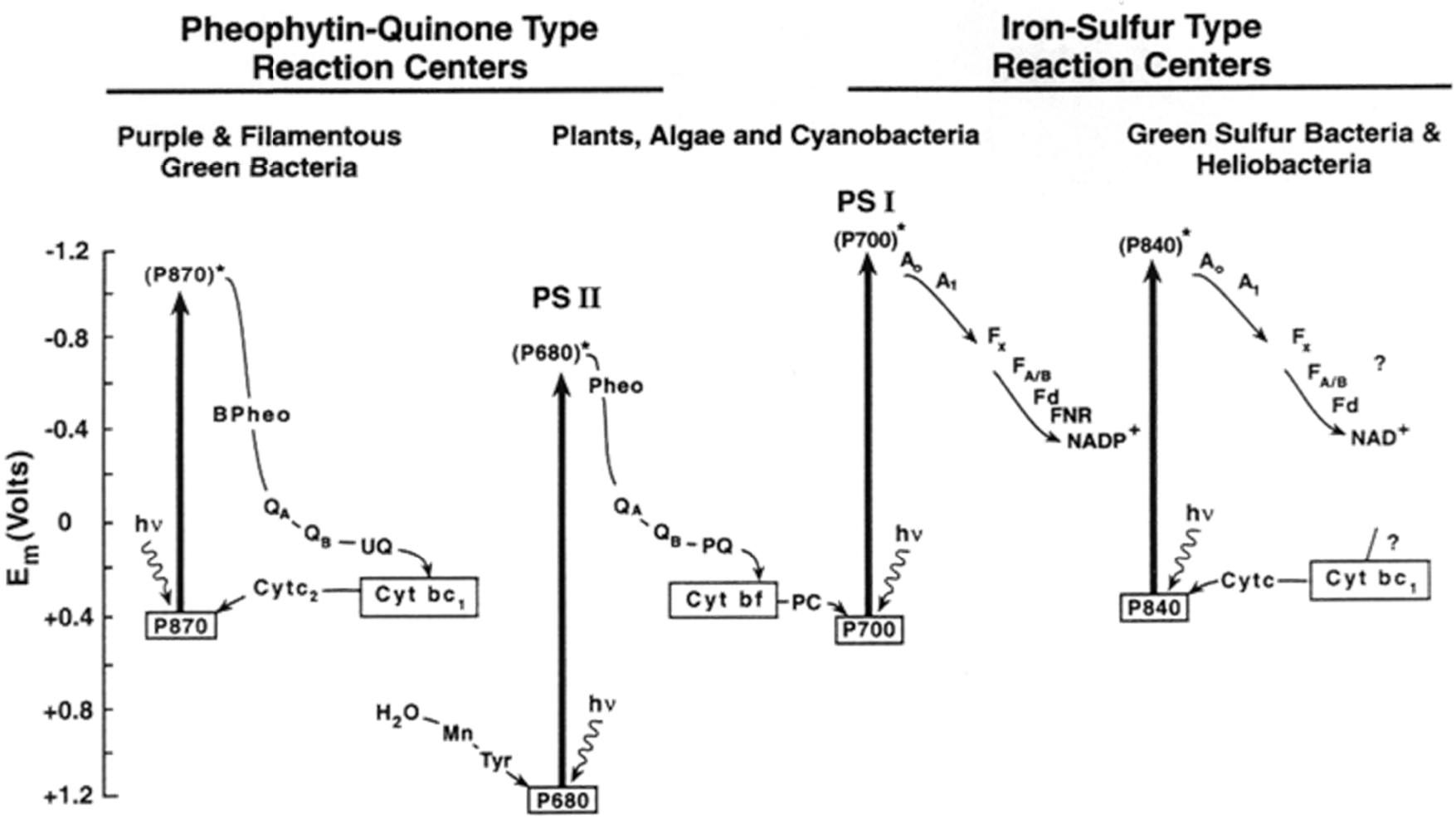




- La cadena de transporte de electrones en las bacterias verdes depende del par bacterioclorofila P840.
- Cuando la luz es absorbida por el centro de reacción, el P840 entra en estado excitado con un potencial de reducción muy negativa, y por lo tanto dona fácilmente el electrón a la bacterioclorofila 663.
- El electrón es transferido a través de una serie de cofactores hasta que vuelve a P840 o se usa para reducir NAD^+.
- Cuando el electrón deja la cadena electrónica para reducir el NAD^+, P840 debe ser reducida por otra molécula.
- Esto se logra con la oxidación de sulfuro de hidrógeno (u otro compuesto de azufre inorgánico) por el citocromo C555.

TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Bacterias verdes del azufre

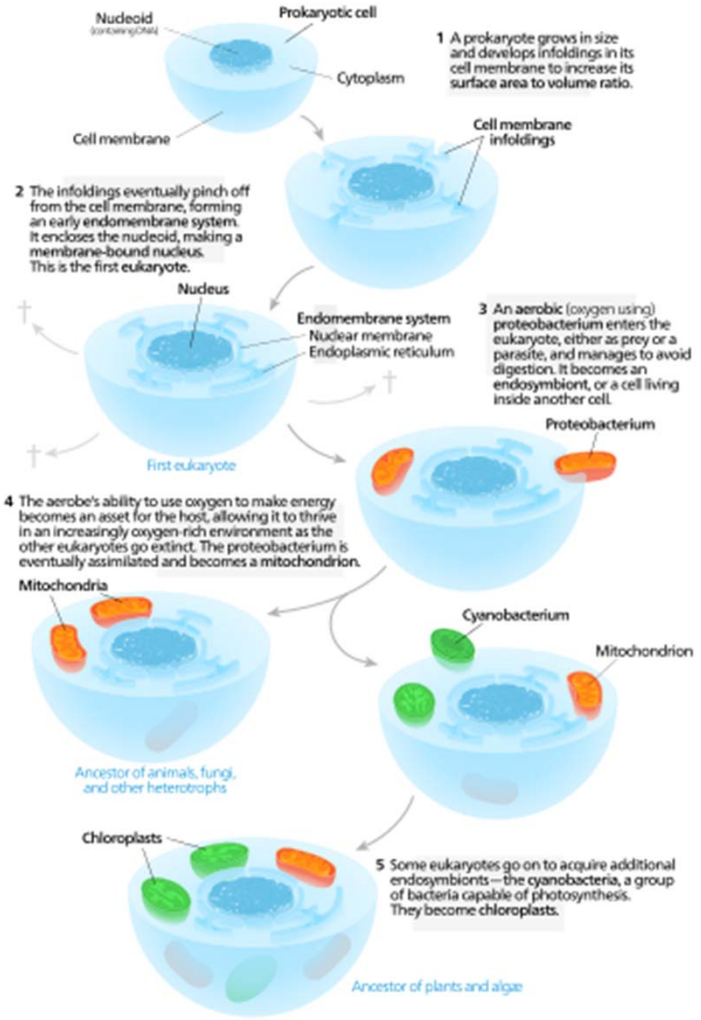


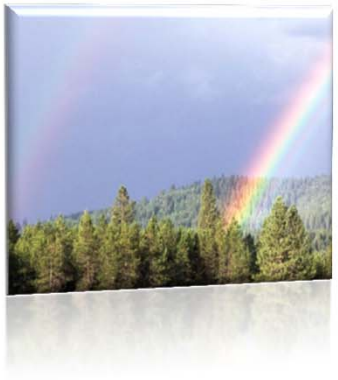
TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Fotosíntesis en eucariotas

Teoría endosimbiótica

- Es una teoría que explica el origen de las células eucariotas a partir de los procariotas.
  - Las organelas más importantes de las células eucariotas se originaron a partir de una simbiosis entre organismos unicelulares independientes.
  - Las mitocondrias, y los cloroplastos (y posiblemente otros orgánulos) eran bacterias libres que fueron incorporadas dentro de otra célula como un endosimbionte hace alrededor de 1,5 millones de años.
  - Evidencia molecular y bioquímica sugieren que las mitocondrias pudieron haber descendido a partir de las proteobacterias, específicamente Rickettsiales (SAR11), o especies cercanas)
  - Los cloroplastos descenderían de las cianobacterias, específicamente de las cianobacterias filamentosas, fijadoras de nitrógeno.

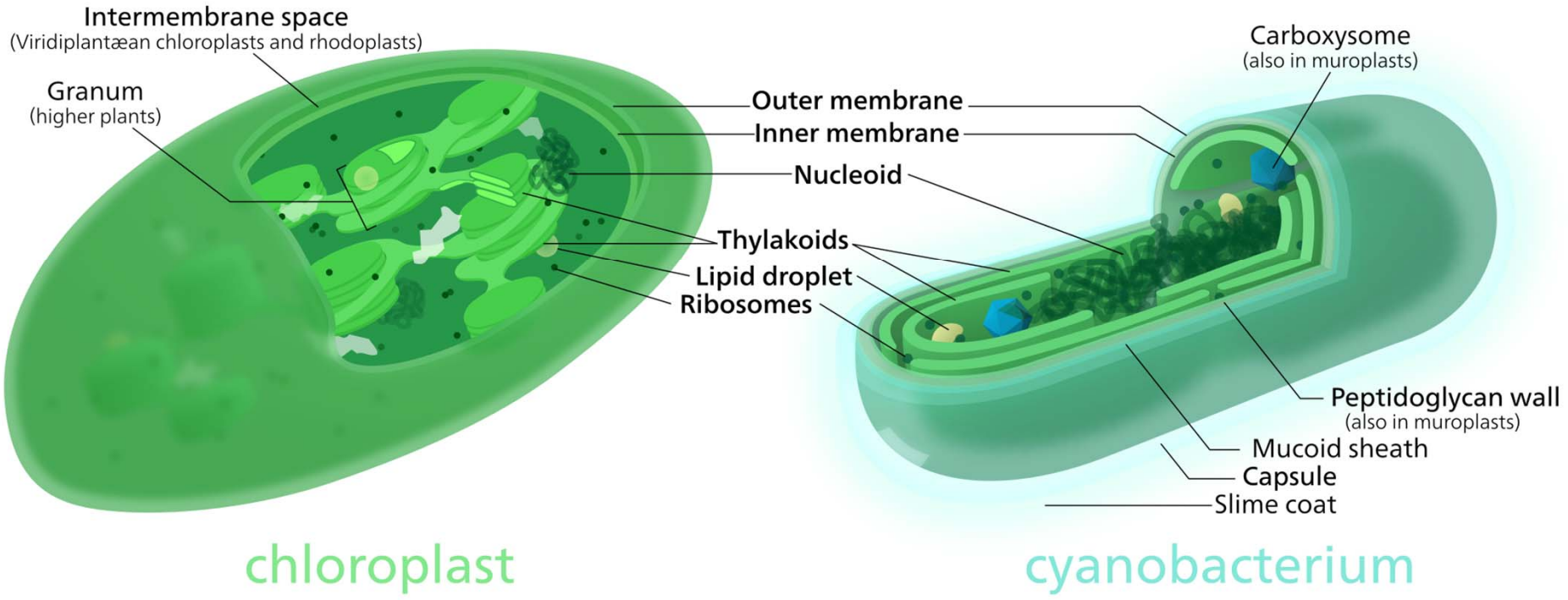




TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Fotosíntesis en eucariotas

Estructura del cloroplasto

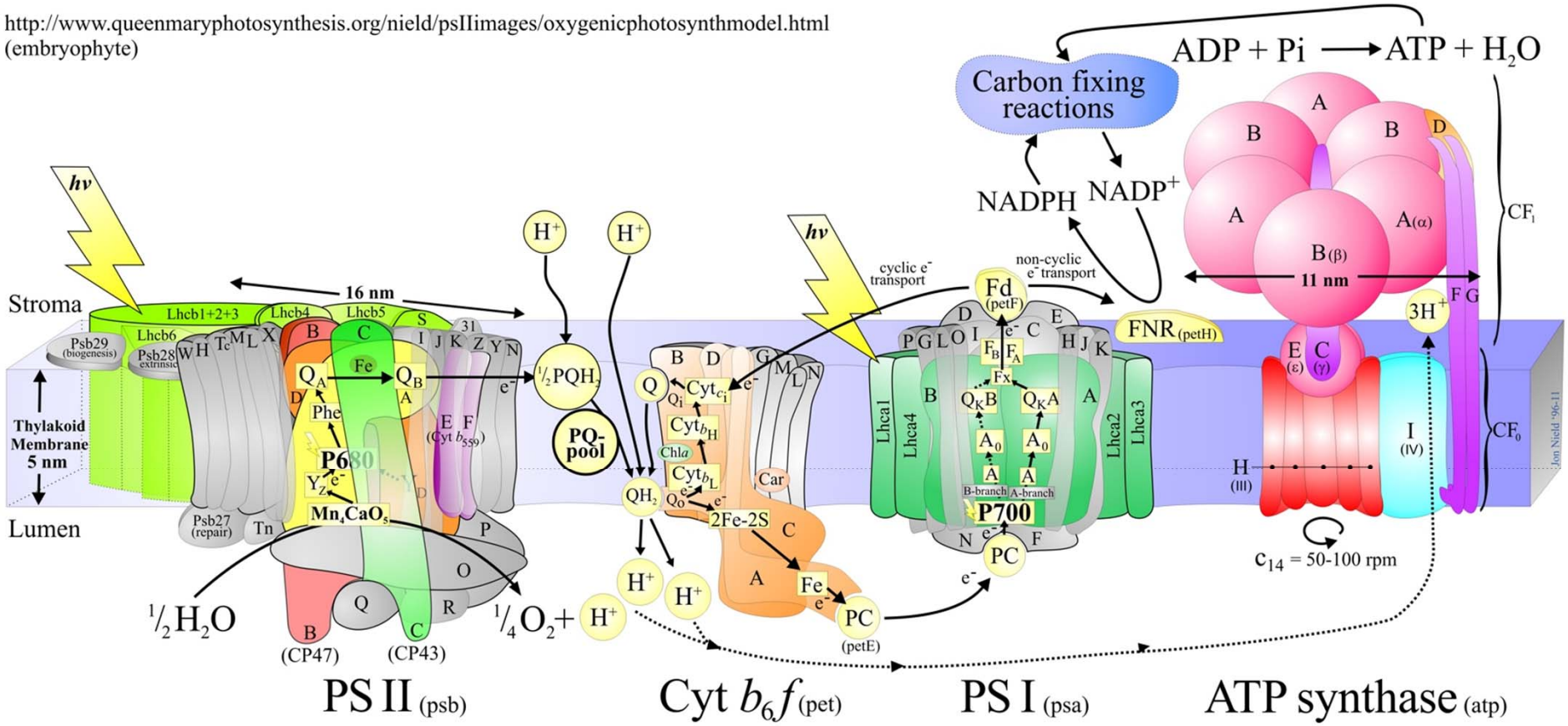


TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Fotosíntesis en eucariotas

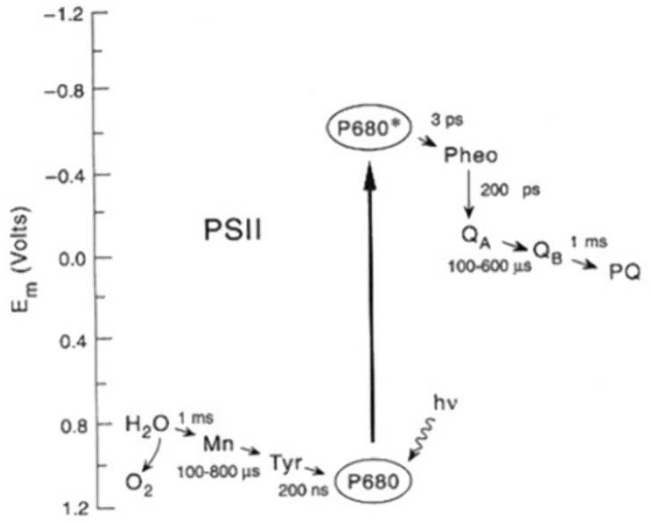
Reacciones dependientes e independientes de luz

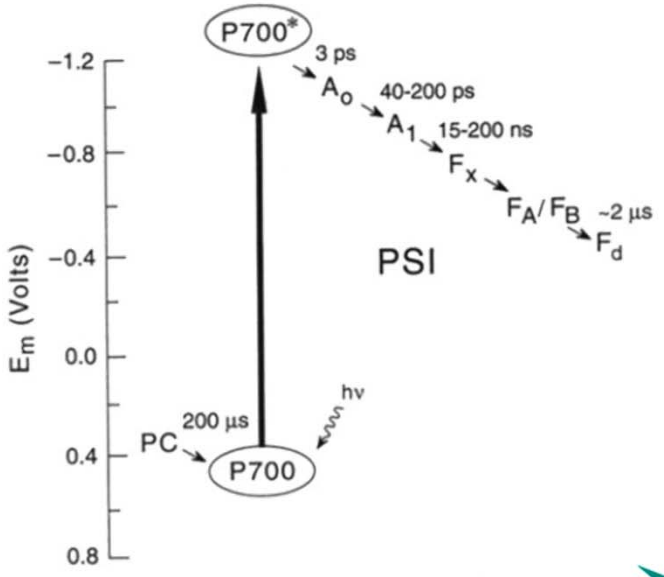
http://www.queenmaryphotosynthesis.org/nield/psIIimages/oxygenicphotosynthmodel.html
(embryophyte)



TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

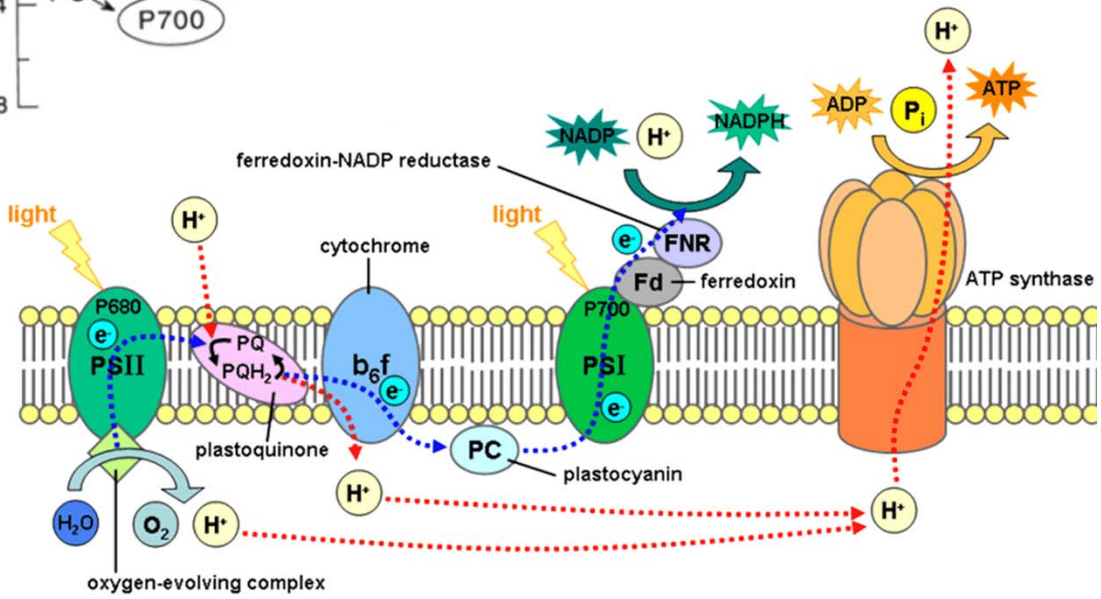
Transferencia electrónica





Durante la fotosíntesis la energía de la luz (fotón) se convierte en energía potencial para separar cargas…

Cómo el fotosistema previene la recombinación carga-agujero?



TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Transferencia electrónica

→ La transferencia de electrones fotoinducida es uno de los procesos más fundamentales. Clave en la fotosíntesis, obtención de imágenes fotográficas digitales (detectores CCD), reacciones orgánicas y otros dispositivos optoelectrónicos.

→ La energía necesaria para todos los alimentos de la Tierra proviene de la conversión de la energía de la luz, CO_2 y H_2O en hidratos de carbono. Además, toda la energía derivada de los combustibles fósiles como el petróleo, gas natural y carbón fue inicialmente generada por organismos fototrofos.

→ La transferencia de electrones inducida por la luz es un proceso en el que un electrón es transferido de un donador (D) a un aceptor (A), de acuerdo a:

$$D + A \xrightarrow[\text{excitation}]{h\nu} D^{*} + A$$

$$D^{*} + A \xrightarrow[\text{electron transfer}]{} D^{+\bullet} + A^{-\bullet}$$

→ Esta simple secuencia muestra como la energía de la luz se convierte en energía electroquímica.

→ A raíz de la transferencia de electrones se crea un estado de transferencia de carga, que es una especie dipolar, que consiste en el catión radical del donante (D + ·) y el anión radical del aceptor (A- ·)

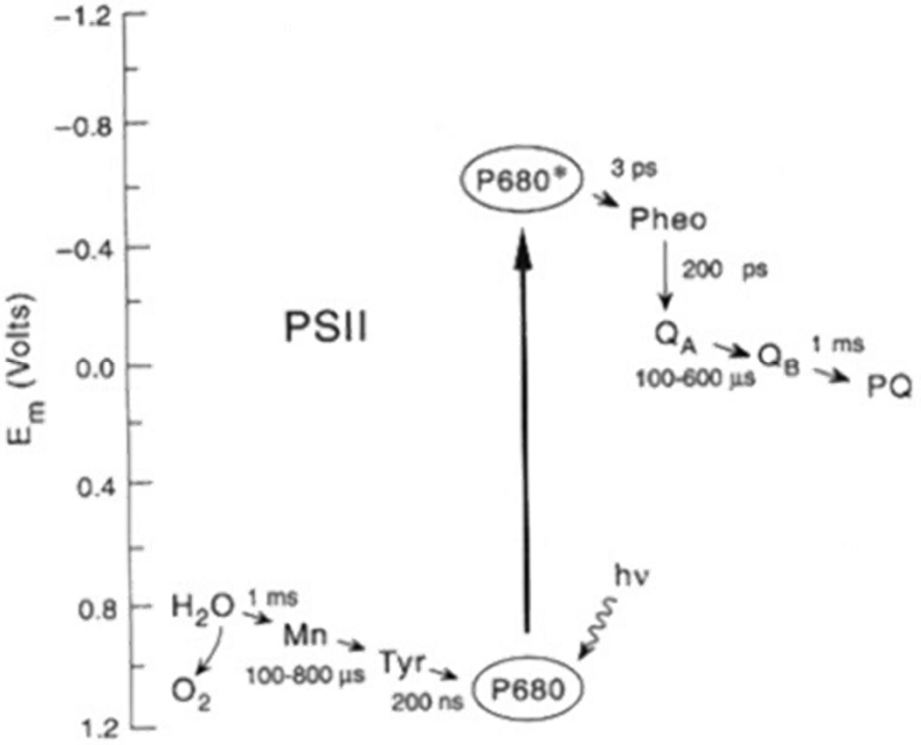
TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Transferencia electrónica

→ El estado de transferencia de carga creada puede experimentar muchos procesos diferentes.

→ Tanto en los PS1 como PS2, después de la transferencia de energía desde el sistema de recolección de luz hacia el par especial P_{680} o P_{700}, se produce una primera transferencia de electrones hacia la feofitina-P (en 3 ps).

→ Sigue una segunda transferencia hacia la ubiquinona Q_A (en 200 ps) y luego hacia ubiquinona Q_B (en 100 μs).



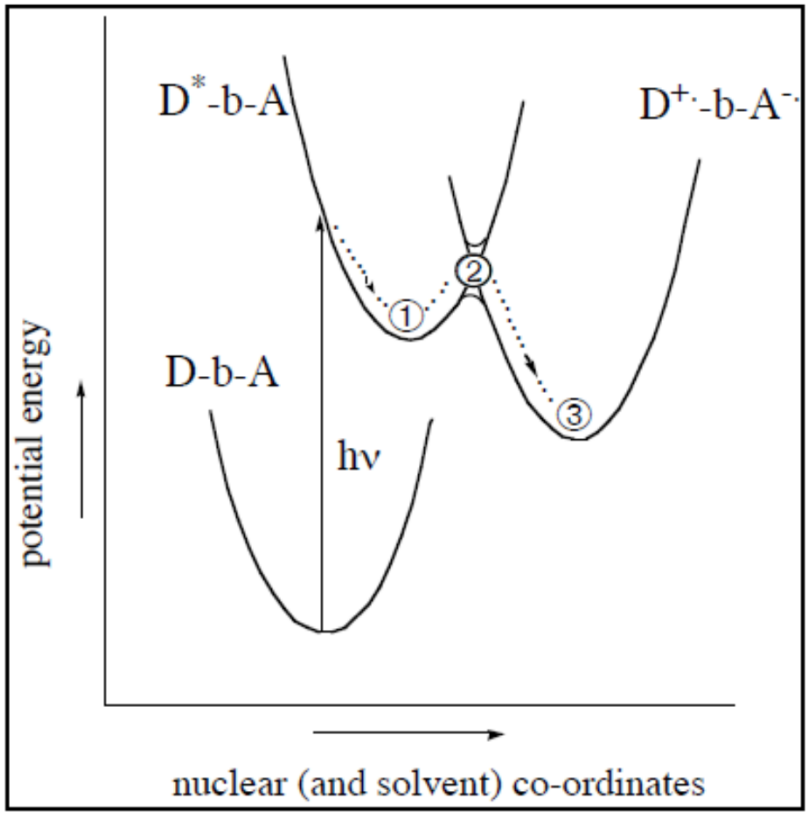
→ Por lo tanto, la primera transferencia de e- es seguida por otros dos pasos.

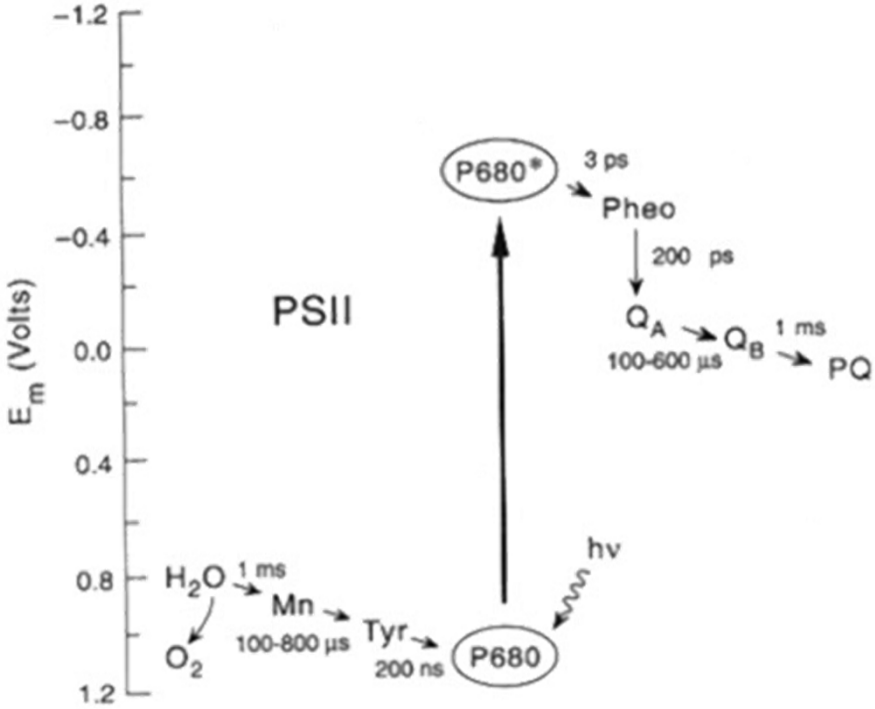
→ Después de esto se hace cargo de la química! Q_B dona 2e- y toma 2 H^+ para reducir la PQ. Esta atraviesa la membrana y libera sus H^+ al otro lado. Así, un proceso de transferencia de electrones se convierte en un gradiente electroquímico de H^+.

TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Teoría de Marcus

→ Como se produce la transferencia electrónica desde el *Donador* (P680 o P700) hacia el *Aceptor* (feofitina-P o Clorofila-A)?



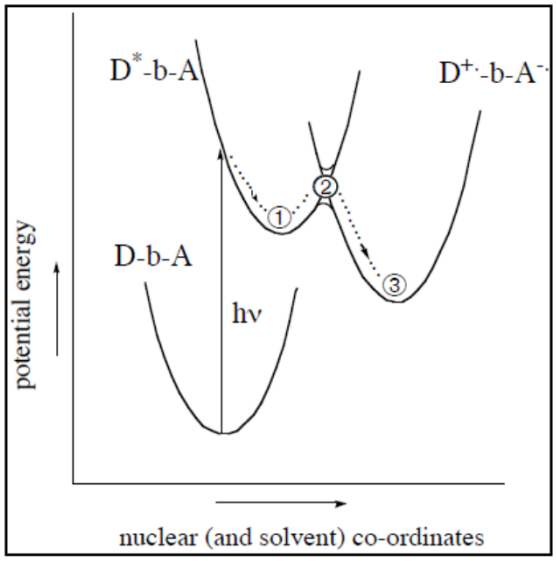


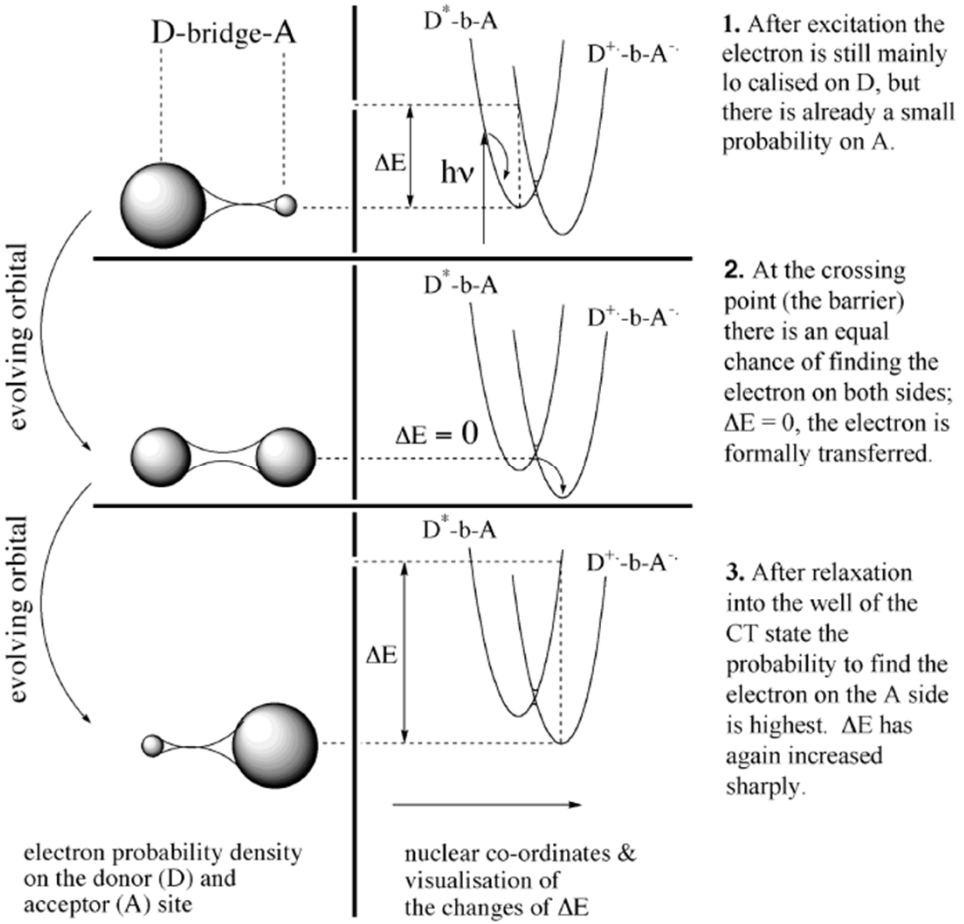
TEMA 5: Fenómenos de transferencia electrónica en la fotosíntesis.

Teoría de Marcus

→ **Fundamento de la Teoría de Marcus (Premio Nobel en Química 1992)**

→ En PS1 y PS2, ET era en contra de gradiente. Pero **hν** hace que la ET sea a favor de gradiente.





1. After excitation the electron is still mainly lo calised on D, but there is already a small probability on A.

2. At the crossing point (the barrier) there is an equal chance of finding the electron on both sides; ΔE = 0, the electron is formally transferred.

3. After relaxation into the well of the CT state the probability to find the electron on the A side is highest. ΔE has again increased sharply.