

The background of the slide is a dark, textured image of a molecular structure. It consists of several interconnected spheres of different colors (green, blue, brown, and grey) representing atoms, connected by thin lines representing chemical bonds. The overall appearance is that of a complex, three-dimensional molecular model.

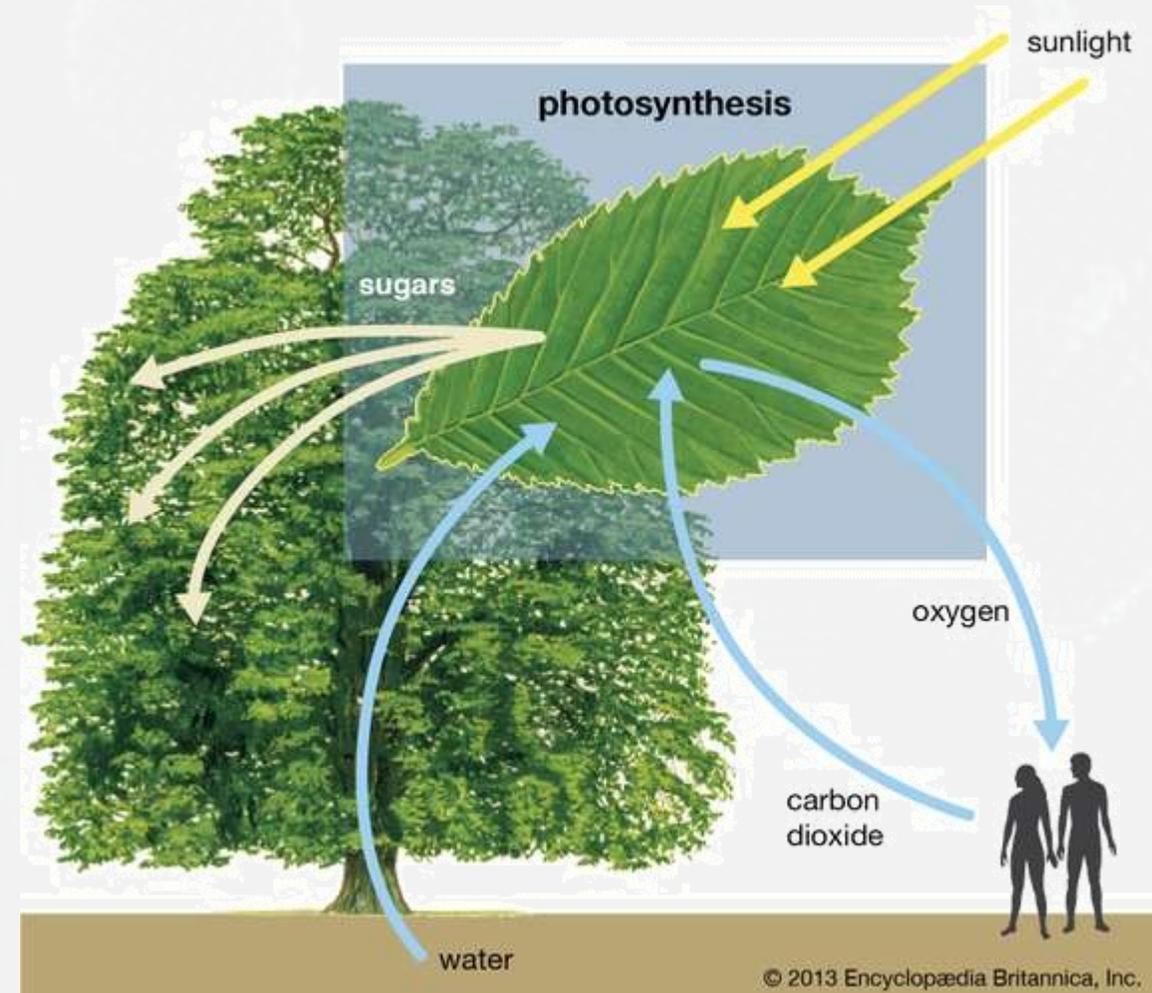
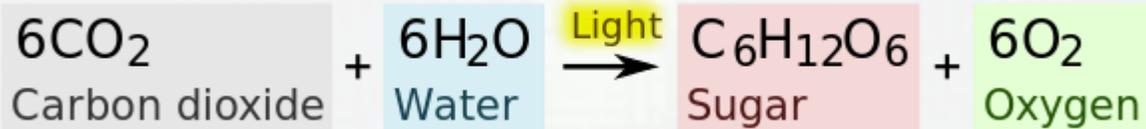
Aula 07
Metais na Fotossíntese

Dr. Tiago P. Camargo

Fotossíntese

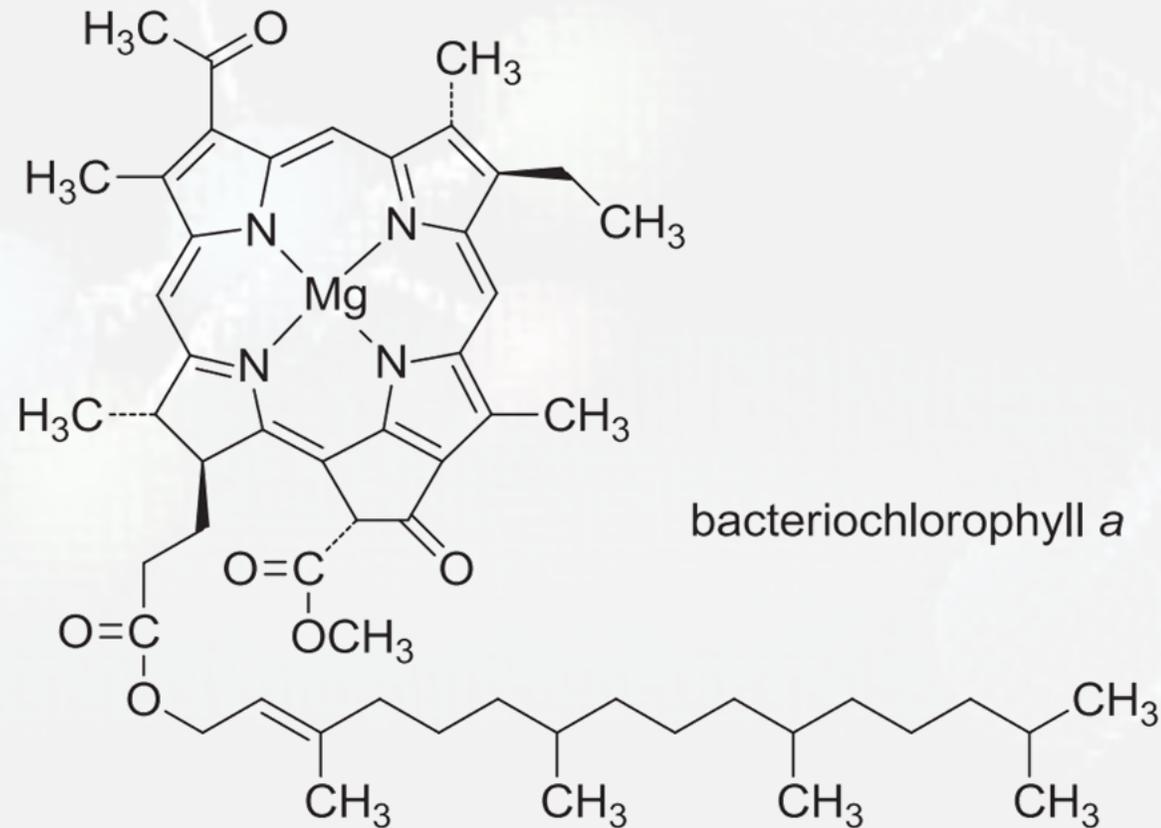
A fotossíntese é um processo usado por plantas e outros organismos para converter a energia da luz em energia química que pode mais tarde ser liberada para alimentar as atividades dos organismos

Essa energia química é armazenada em moléculas de carboidratos, como açúcares, que são sintetizados a partir de dióxido de carbono e água. Na maioria dos casos, o oxigênio também é liberado como um produto residual.



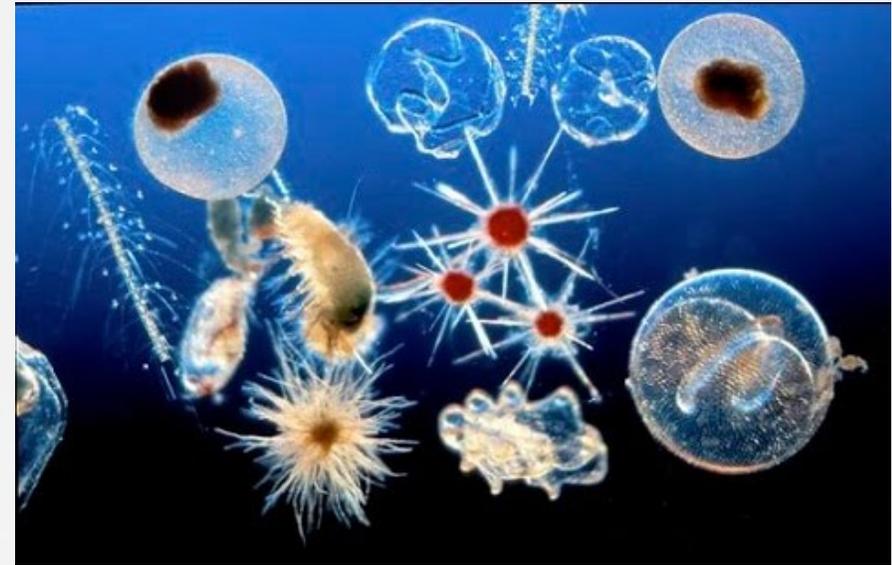
Fotosíntese

Nas plantas, os eventos fotossintéticos primários ocorrem nas vesículas da membrana tilacóide dentro dos cloroplastos. Uma vez que a imobilização, a orientação dos pigmentos e dos centros reacionais são cruciais para o sucesso da fotossíntese, todas as moléculas de clorofila apresentam uma longa cadeia lateral alifática pela qual ancoram esses pigmentos na membrana fosfolipídica hidrofóbica, que tem uma espessura de cerca de 5 nm.



Fotosíntese

A produção fotossintética de plantas verdes sob luz solar normal é geralmente considerada como sendo cerca de 1g de glicose por hora por 1 m² de superfície foliar. As algas fotossinteticamente ativas (fitoplâncton) também desempenham um papel importante em escala global, já que a cobertura hídrica da Terra é de cerca de 71%.



Mesmo que a eficiência total da fotossíntese seja, em média, menos de 1% se medida como produção de equivalentes de combustível em comparação com a energia de radiação disponível, o volume de negócios globais totais é enorme: cerca de 200 bilhões de toneladas de equivalentes de carboidratos (CH₂O)_n são produzidos a partir de CO₂ a cada ano.

Fotosíntese

Processos primários na fotossíntese - Quais são os principais requisitos para a fotossíntese e quais são as funções dos componentes inorgânicos?

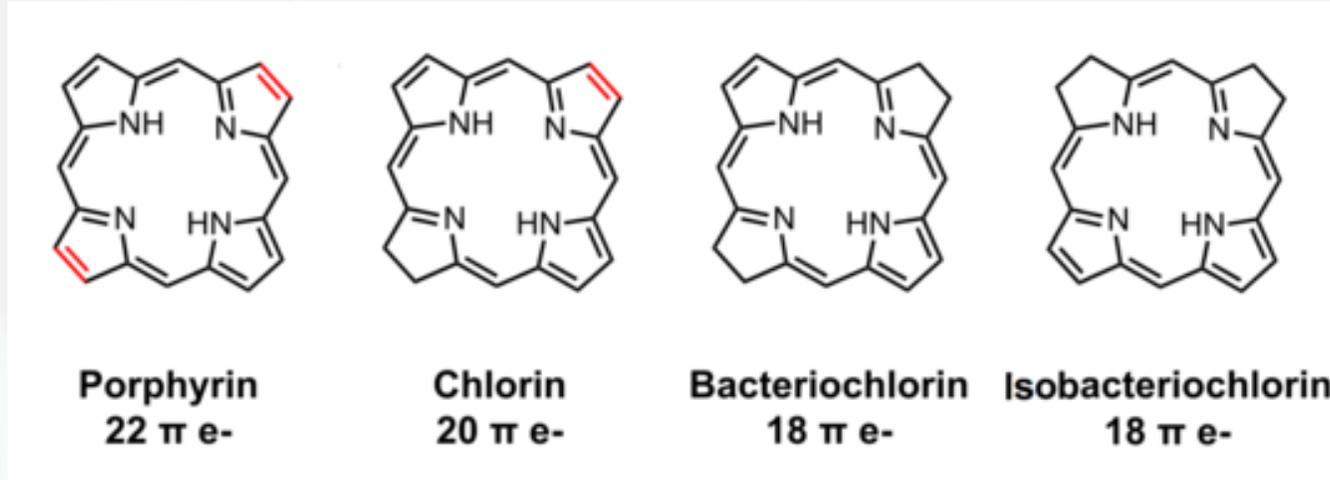
Absorção de luz (aquisição de energia)

A luz solar disponível na superfície da Terra : Luz Visível (360 a 780 nm), infravermelho próximo, até mais de 1000 nm.

O processo fotossintético eficiente necessita da luz com energia entre 1,24–3,26 eV. Para isso, requer a absorção de tantos fótons quanto possível. Esta condição é satisfeita pela presença de vários pigmentos orgânicos, incluindo moléculas de clorofila, que são posicionadas em uma membrana altamente dobrada com uma área de superfície interna inerentemente grande e, portanto, uma seção transversal alta para captura de fótons

Fotosíntese

As clorofilas contêm um sistema de tetrapirrol conjugado, que mostra uma alta absortividade com coeficientes de extinção molar de cerca de $10^5 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$ em ambas as extremidades de comprimento de onda curto e longo do espectro visível..

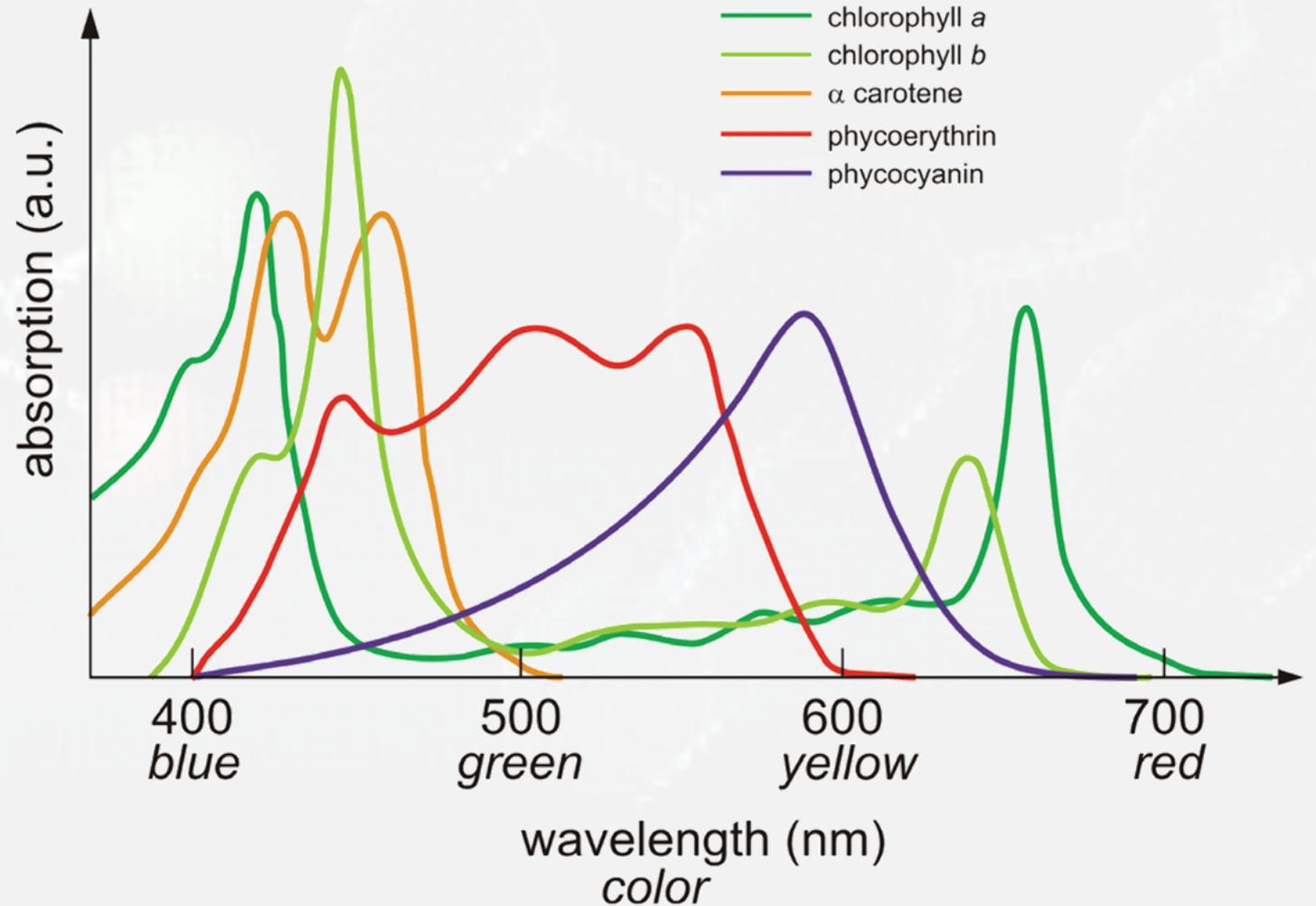


Em diferentes espécies as clorofilas podem apresentar partes saturadas, o que altera suas propriedades quanto a absorção de luz e sua cor.

Fotosíntese

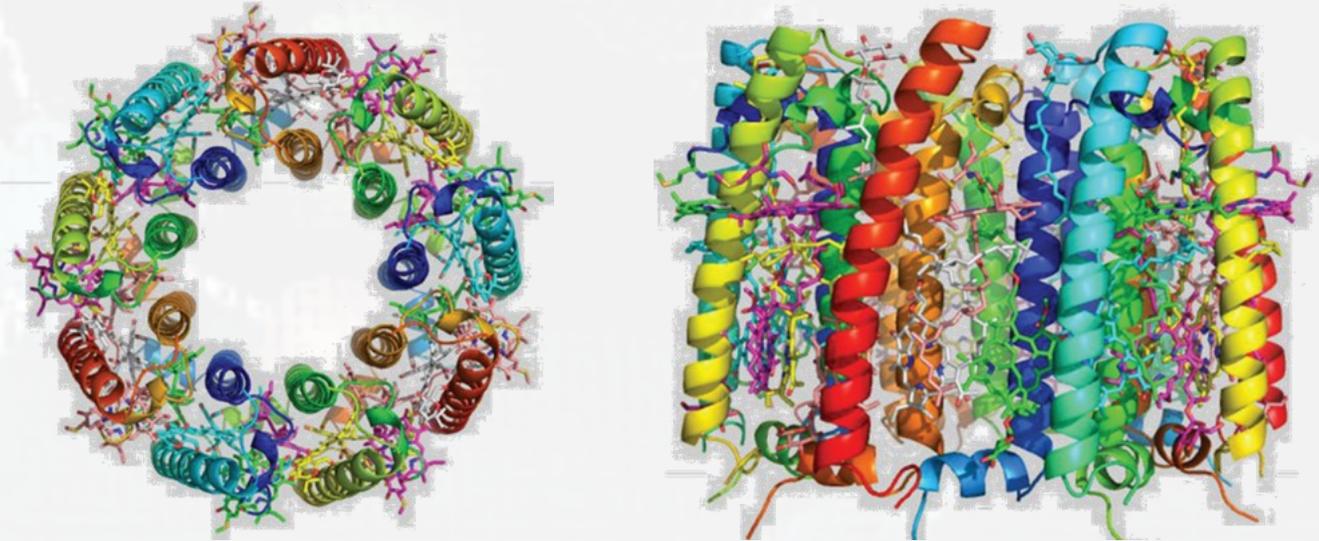
As clorofilas contêm um sistema de tetrapirrol conjugado, que mostra uma alta absortividade com coeficientes de extinção molar de cerca de $10^5 \text{ M}\cdot\text{cm}^{-1}$ em ambas as extremidades de comprimento de onda curto e longo do espectro visível..

Em diferentes espécies as clorofilas podem apresentar partes saturadas, o que altera suas propriedades quanto a absorção de luz e sua cor.



Fotosíntese

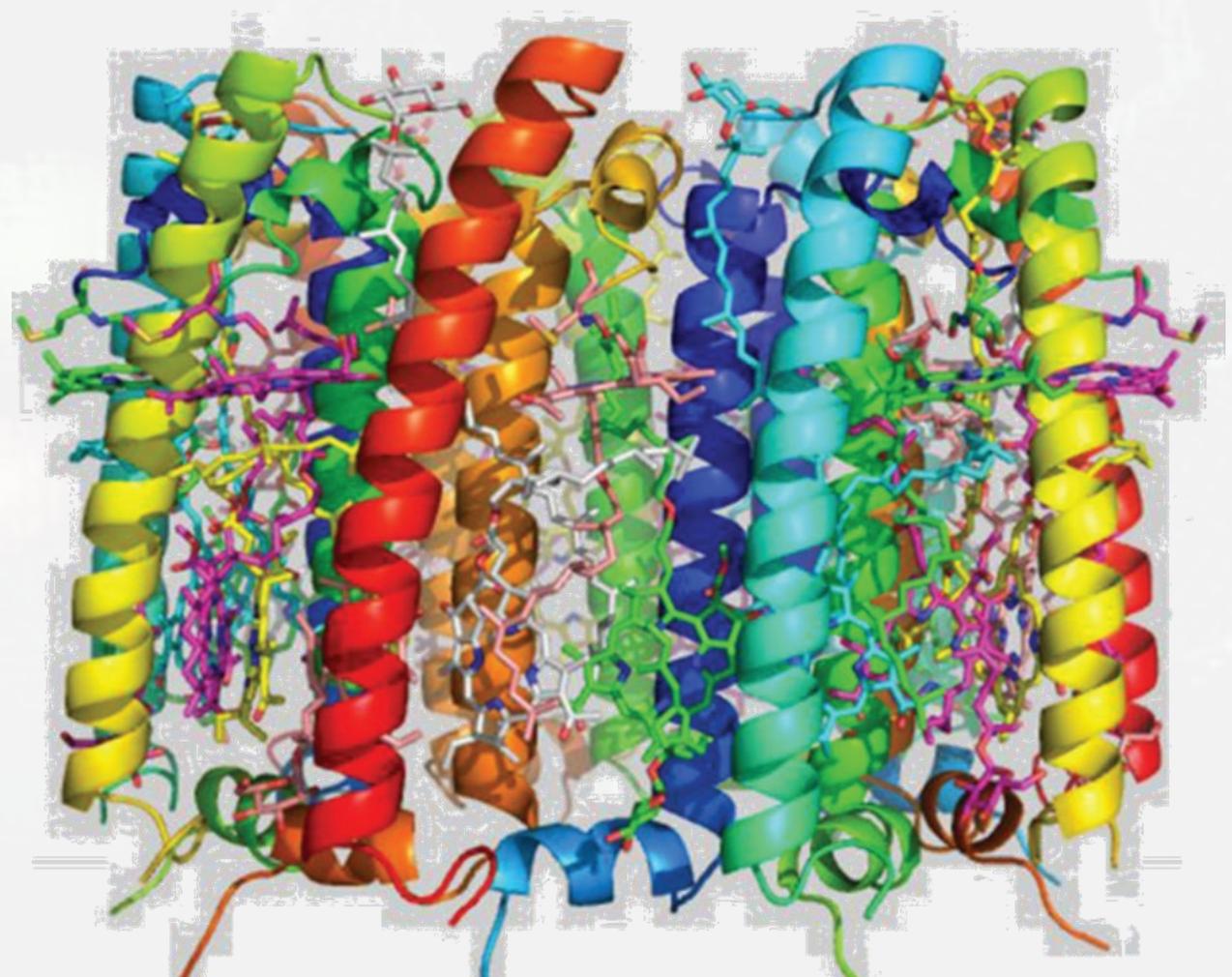
A absorção de energia na forma de fótons pelos pigmentos requer menos de 10^{-15} segundos e produz estados eletronicamente excitados (singleto) de curta duração que, em princípio, podem produzir uma separação de carga. Em vista da densidade de fótons bastante baixa na luz solar difusa (1 fóton / molécula.s) e o processo de separação de carga necessariamente rápido, é mais econômico usar a maior parte (> 98%) das clorofilas para atuarem como dispositivos de “antena” e coletar fótons disponíveis.



A transferência de energia, que não requer movimento de massa nem carga, é possibilitada por um arranjo especial de muitos cromóforos de clorofila em uma rede de “pigmentos de antena”. Esses cromóforos são arranjados em proximidade espacial e uma certa orientação bem definida; eles são capazes de “tunelar” a energia da luz para os centros de reação reais com cerca de 95% de eficiência dentro de 10-100 ps

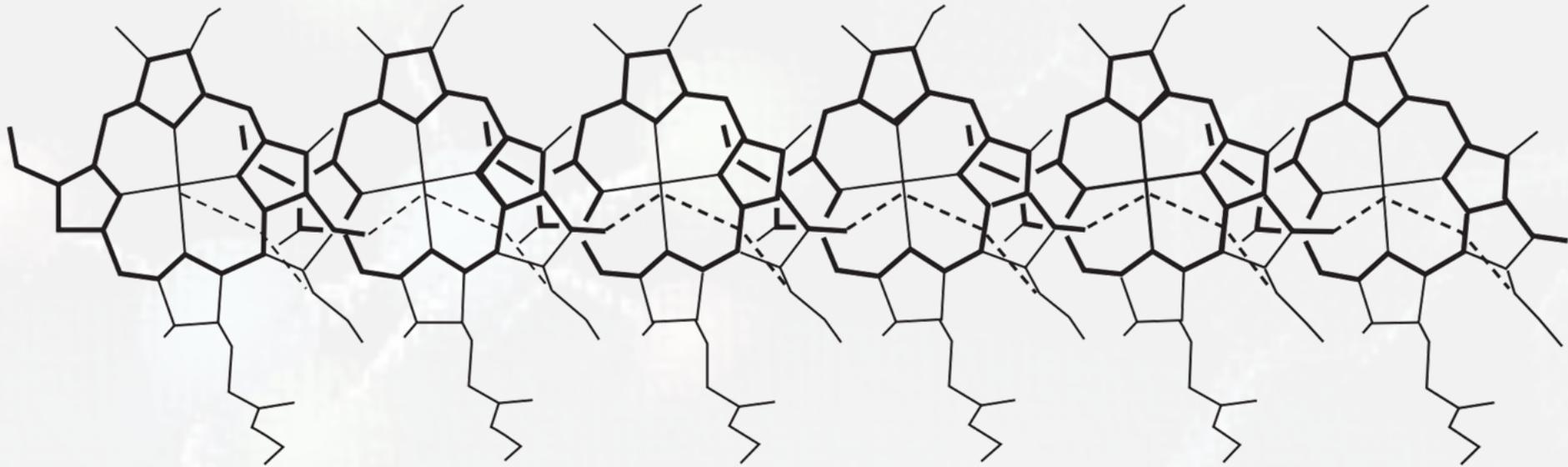
Fotosíntese

Em vista da densidade de fótons bastante baixa na luz solar difusa (1 fóton / molécula.s) e o processo de separação de carga necessariamente rápido, é mais econômico usar a maior parte (> 98%) das clorofilas para atuarem como dispositivos de “antena” e coletar fótons disponíveis.



Fotosíntese

O papel do magnésio na clorofila é contribuir para o arranjo particular dos pigmentos. A transferência de excitons virtualmente sem perdas através de uma rede de aglomerados de pigmentos de antena requer um alto grau de ordem tridimensional

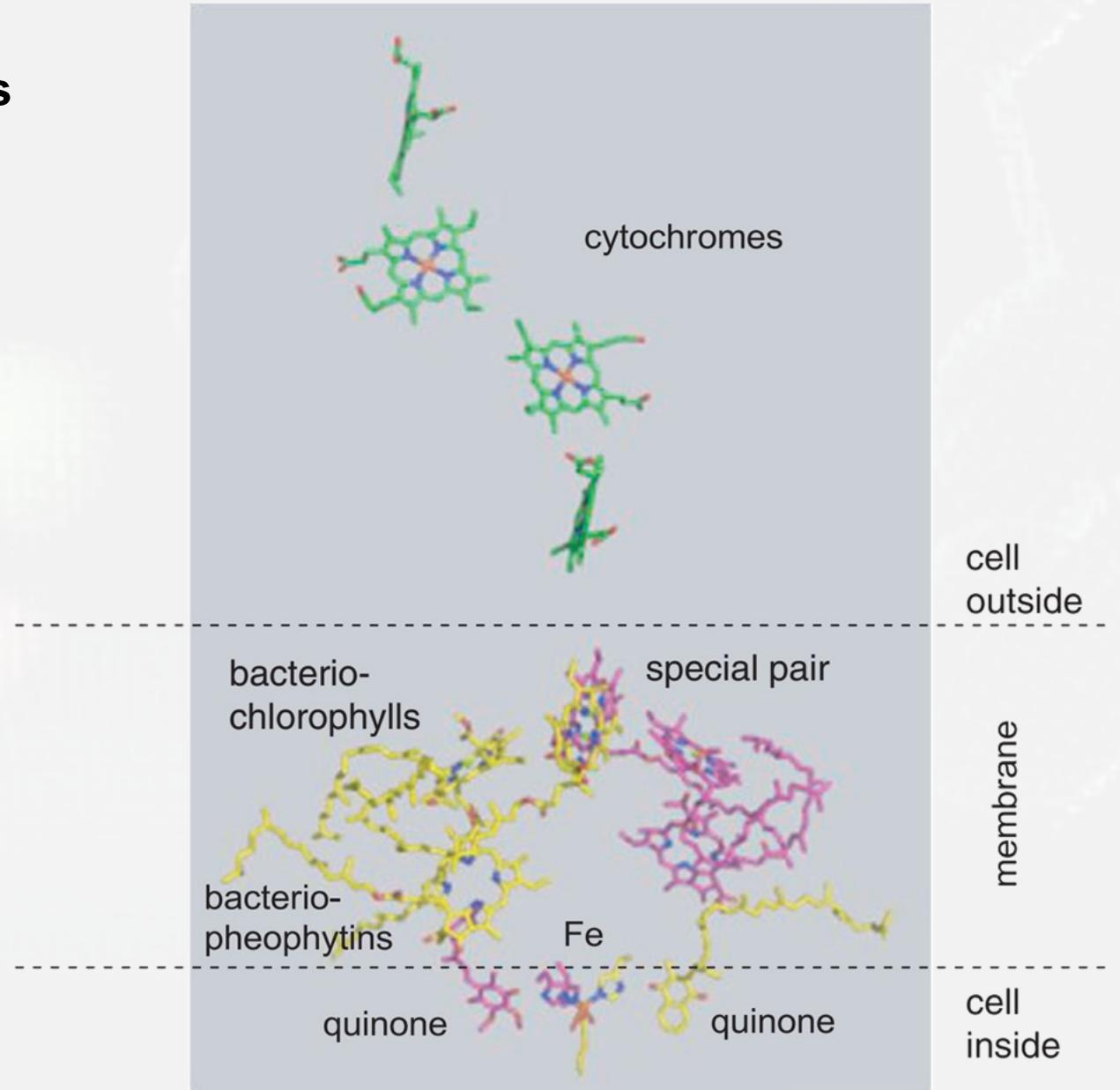


A ligação dos grupos ácido do anel porfirínico ao íon Mg^{2+} forma um polímero de coordenação que auxilia no empacotamento dos grupos. Além disso, o magnésio é um átomo bastante leve, com uma pequena constante de acoplamento spin-órbita.

Fotosíntese

Separação de carga e transporte de elétrons

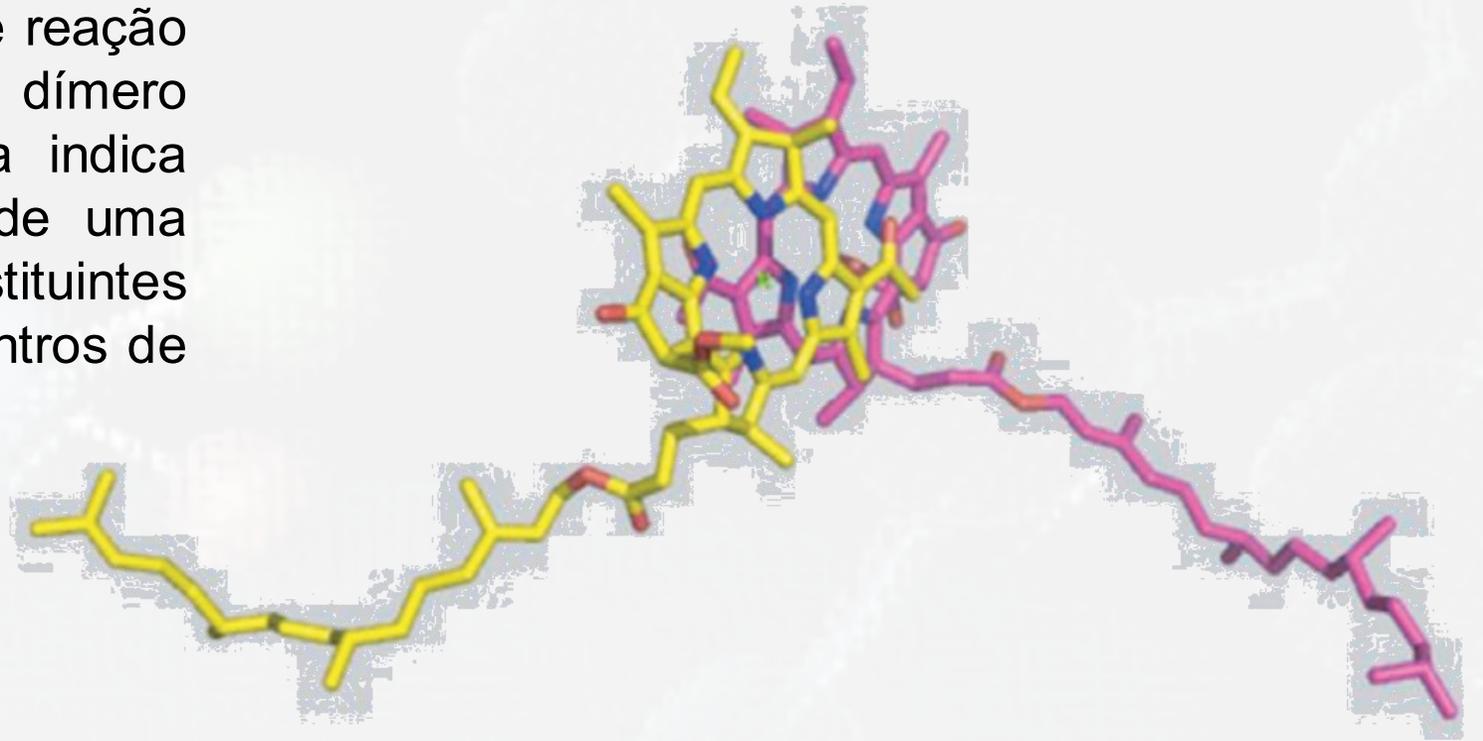
Quando a energia atinge um centro de reação fotossintético, pode ocorrer a etapa essencial para a produção separada de um componente rico em elétrons (isto é, reduzido) e uma espécie pobre em elétrons (isto é, oxidada). Desde a elucidação estrutural dos centros de reação bacteriana via difração de raios-x de monocristal. Desta forma, existe uma base bastante sólida a partir da qual foram compreendidas as funções das unidades moleculares envolvidas.



Fotosíntese

Bactérias roxas, como *Rhodospseudomonas viridis*, que contêm apenas um fotossistema, têm seu centro de reação situado em um complexo de poliproteína que in vivo atravessa a membrana.

No eixo de simetria dos centros de reação quase simétricos em C2 está um dímero BC. A determinação da estrutura indica que a agregação pode resultar de uma ligação coordenada entre os substituintes de acetil no anel polipirrol e os centros de metal.

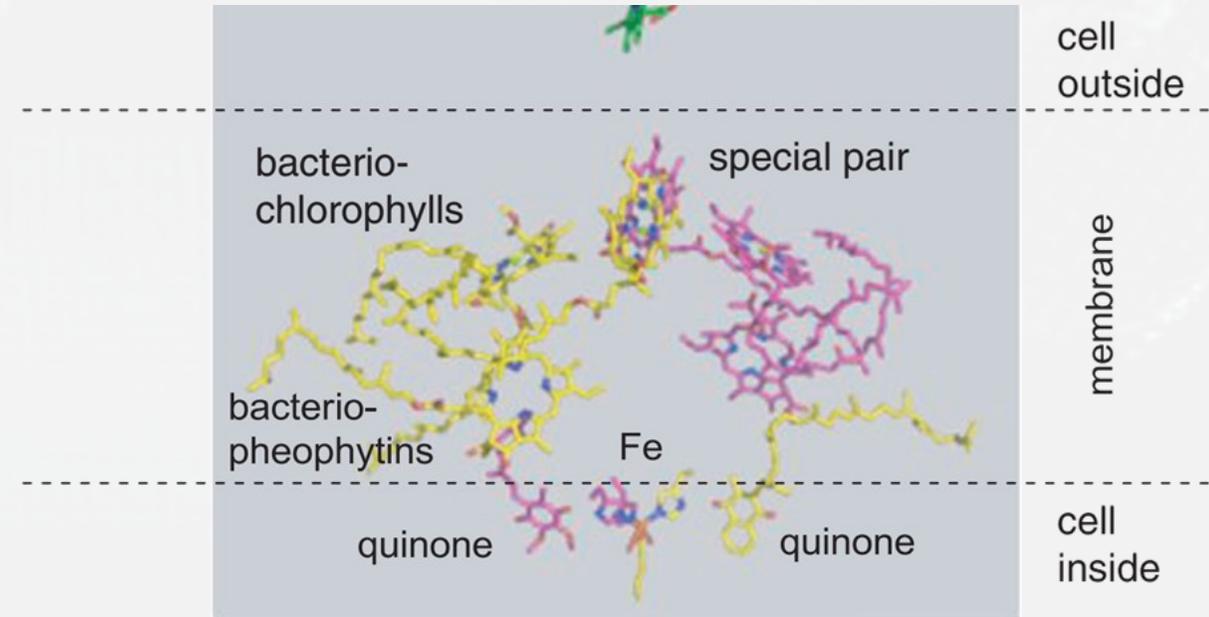
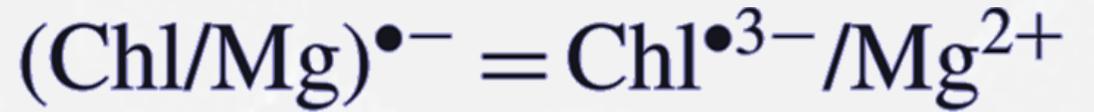


Pela interação entre orbitais pi, o par pode funcionar como um doador de elétrons; a excitação eletrônica desse par, também chamada de P960 ($\lambda_{\text{máx.}}$ 960 nm), leva a uma separação de carga primária em um tempo muito curto: um elétron energeticamente excitado do dímero é transferido para o aceptor primário, uma molécula monomérica de BC

Fotosíntese

Bactérias roxas, como *Rhodospseudomonas viridis*, que contêm apenas um fotossistema, têm seu centro de reação situado em um complexo de poliproteína que in vivo atravessa a membrana.

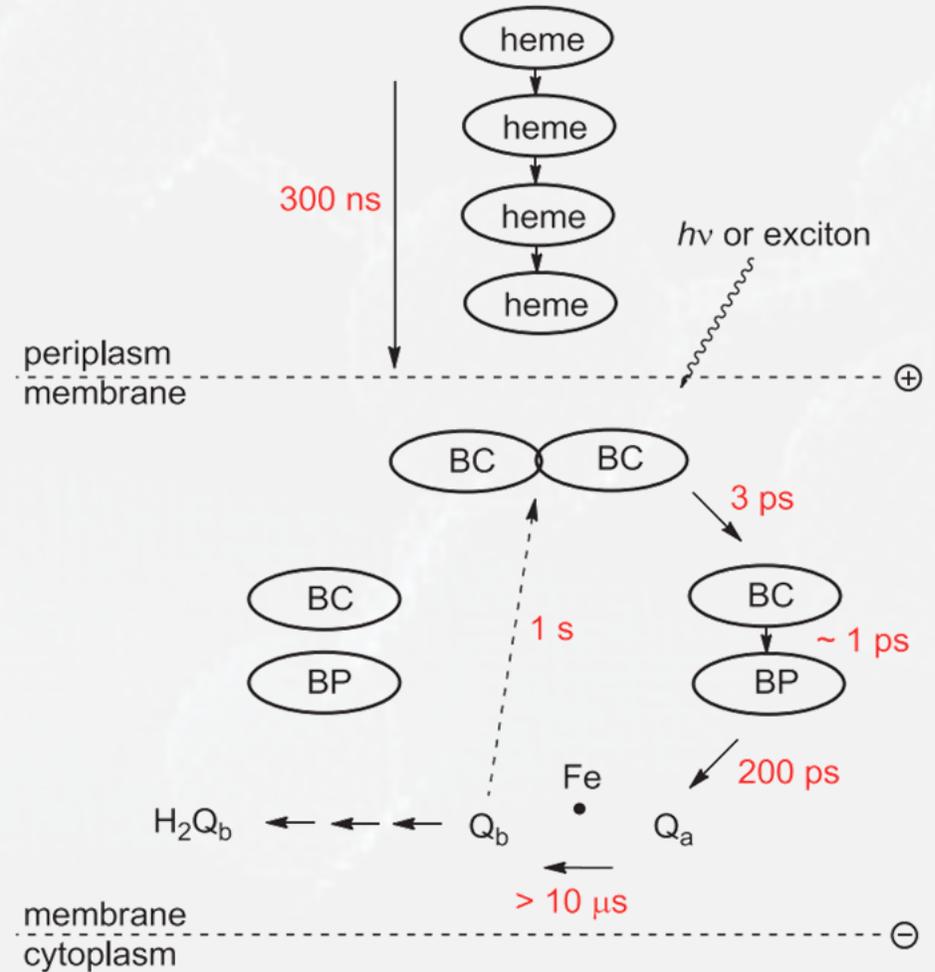
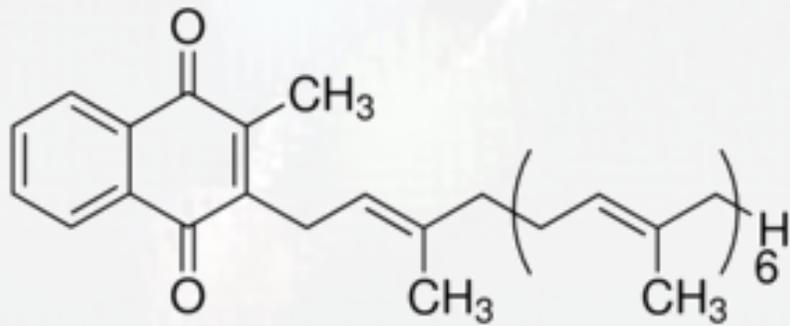
A próxima etapa da separação de cargas consiste na transferência da carga negativa para a bacteriofitina aceptora secundária (BP), um ligante BC sem metal coordenado. A partir da química de coordenação das porfirinas, é bem conhecido que os complexos M^{2+} neutros são mais difíceis de reduzir do que os ligantes neutros duplamente protonados correspondentes; a ligação mais iônica ao metal deixa quantidades consideráveis de carga negativa no ligante. Uma vez que o íon central Mg^{2+} é redox-inerte, os ânions radicais das clorofilas podem ser considerados como complexos de um cátion de metal divalente e o trianion radical do ligante macrocíclico.



Fotosíntese

Bactérias roxas, como *Rhodospseudomonas viridis*, que contêm apenas um fotossistema, têm seu centro de reação situado em um complexo de poliproteína que in vivo atravessa a membrana.

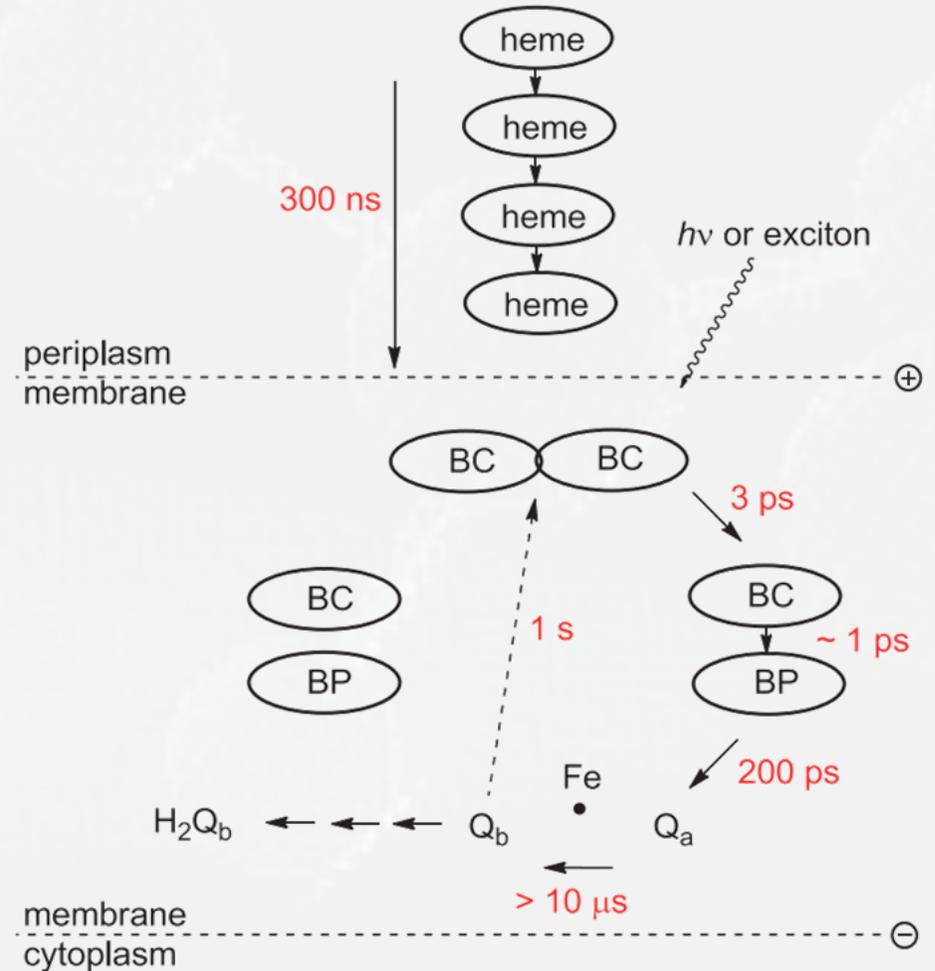
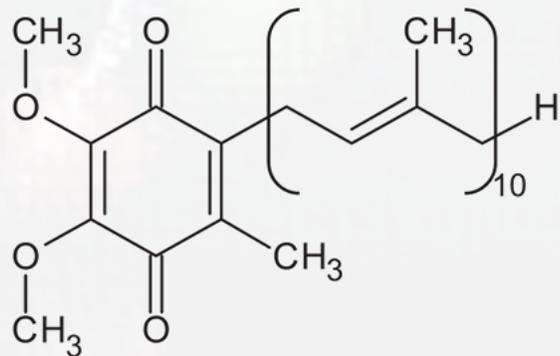
O terceiro acceptor detectável para o elétron gerado pela separação de carga induzida por luz no centro de reação é uma paraquinona, Q_a , como a menaquinona, que é reduzida a um ânion radical semiquinona, $Q_a^{\bullet 1-}$.



Fotosíntese

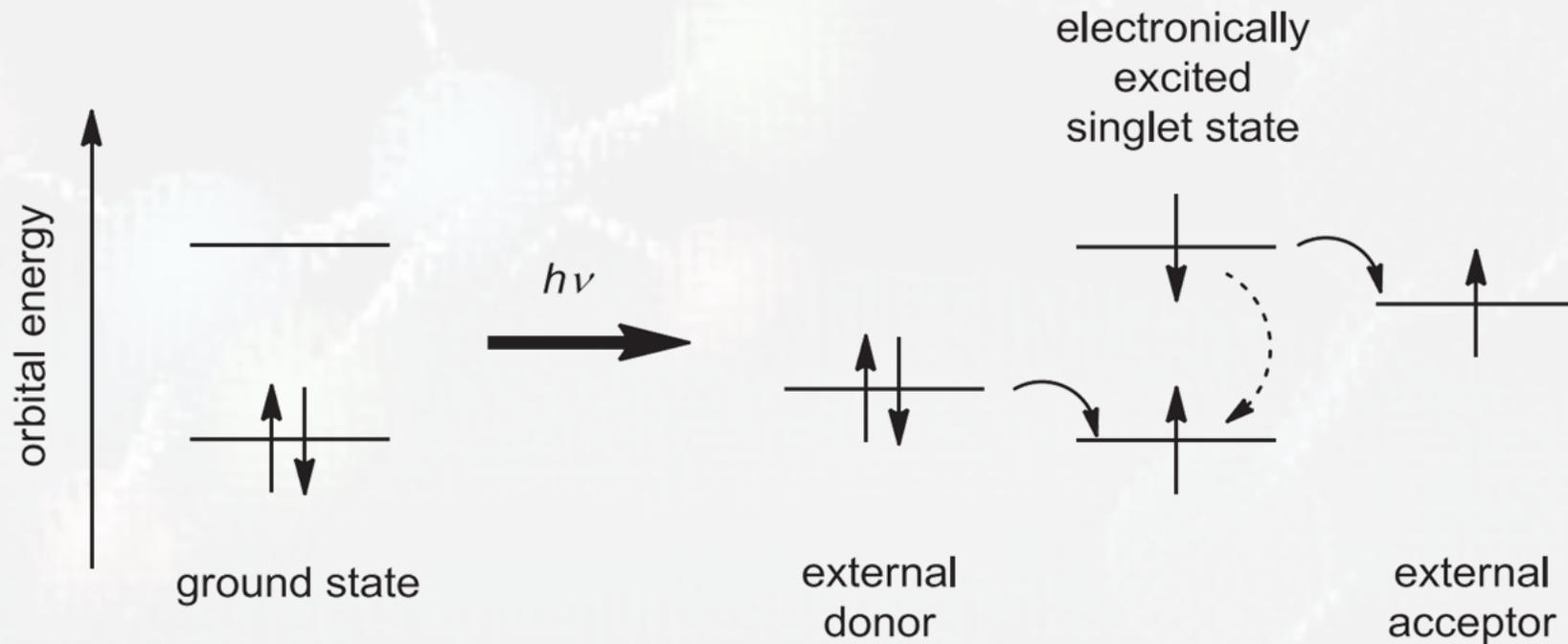
Bactérias roxas, como *Rhodospseudomonas viridis*, que contêm apenas um fotossistema, têm seu centro de reação situado em um complexo de poliproteína que in vivo atravessa a membrana.

Qa reduzido pode, por sua vez, reduzir uma quinona diferente (ubiquinona) Qb, com um centro de ferro(II) conectando as duas quinonas no eixo do centro de reação. Possivelmente, o íon Fe(II) é necessário para garantir a transferência de elétrons controlada da BP reduzida para a quinona primária através da polarização dos ligantes histidina formadores de ligações de hidrogênio ou simplesmente um papel estrutural.



Fotosíntese

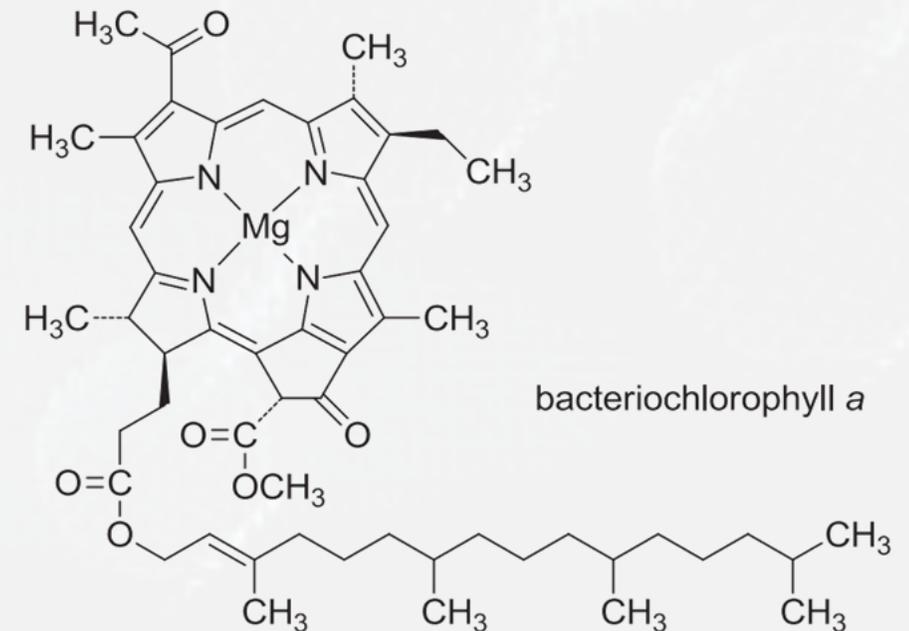
A capacidade de um estado eletronicamente excitado de servir como redutor e oxidante eficaz é ilustrada pelo diagrama de energia. A excitação eletrônica cria um buraco de elétron em um orbital de baixa energia, que convida à transferência de elétrons de um doador externo (fotooxidação). Simultaneamente, a presença do elétron excitado em um orbital de alta energia, previamente desocupado, permite a fotoredução de um acceptor externo.



Fotosíntese

Da necessidade absoluta de prevenir reações de transferência de elétrons que produzem calor ou luz, segue-se que as moléculas de clorofila não devem conter um metal de transição redox ativo. Centros metálicos como Fe^{II} , III , podem aceitar ou doar elétrons no solo ou em estados eletronicamente excitados de um sistema de clorofila e impedir a fotossíntese, que requer uma rápida separação espacial de carga. O resultado seria uma transferência de elétrons intramolecular em vez de intermolecular, sem armazenamento de energia química.

O papel do íon magnésio nas clorofilas é, portanto, agir como um centro de coordenação leve, redox inerte, ácido de Lewis, que contribui para uma organização tridimensional definida em sistemas de coleta de luz e centros de reação. Metais de transição redox-ativos ou centros de metais mais pesados com constantes de acoplamento spin-órbita mais altas apoiariam alternativas de reação adicionais indesejadas; dos íons metálicos biodisponíveis restantes, apenas Mg^{2+} se encaixa exatamente no que diz respeito ao tamanho e carga.

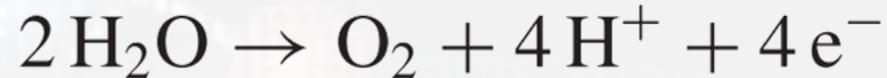
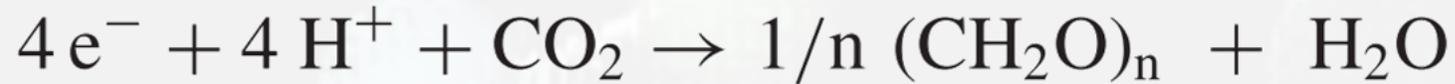


Fotosíntese

Oxidação de água em O₂ catalisada por manganês

Embora a fixação fotossintética de CO₂ (carboxilação) requeira a polarização de íons Mg²⁺, o lado redutor da fotossíntese é interessante principalmente do ponto de vista orgânico-bioquímico.

Por outro lado, a parte mais "inorgânica" da oxidação da água atraiu recentemente muita atenção da química de coordenação

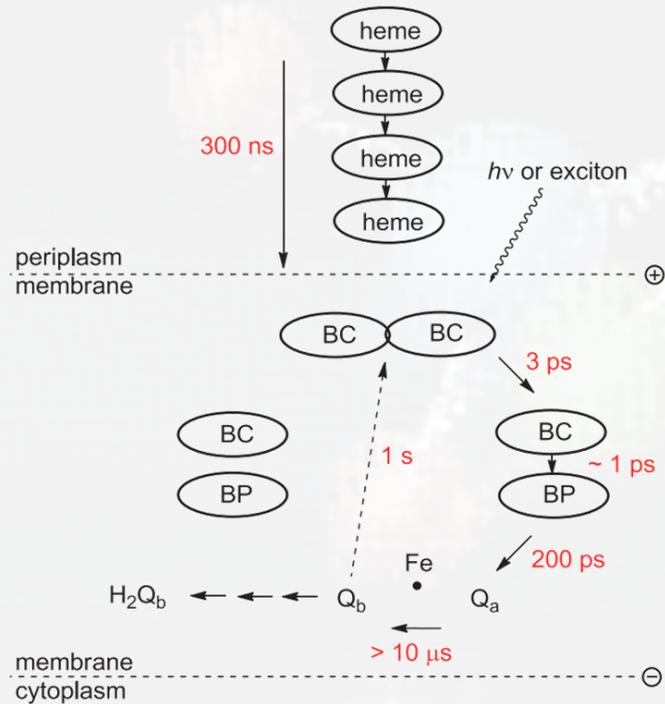


A principal razão para esse interesse reside na função catalítica crucial de um complexo polinuclear de manganês no desafio mecanicamente desafiador da oxidação da água em oxigênio molecular (O₂).

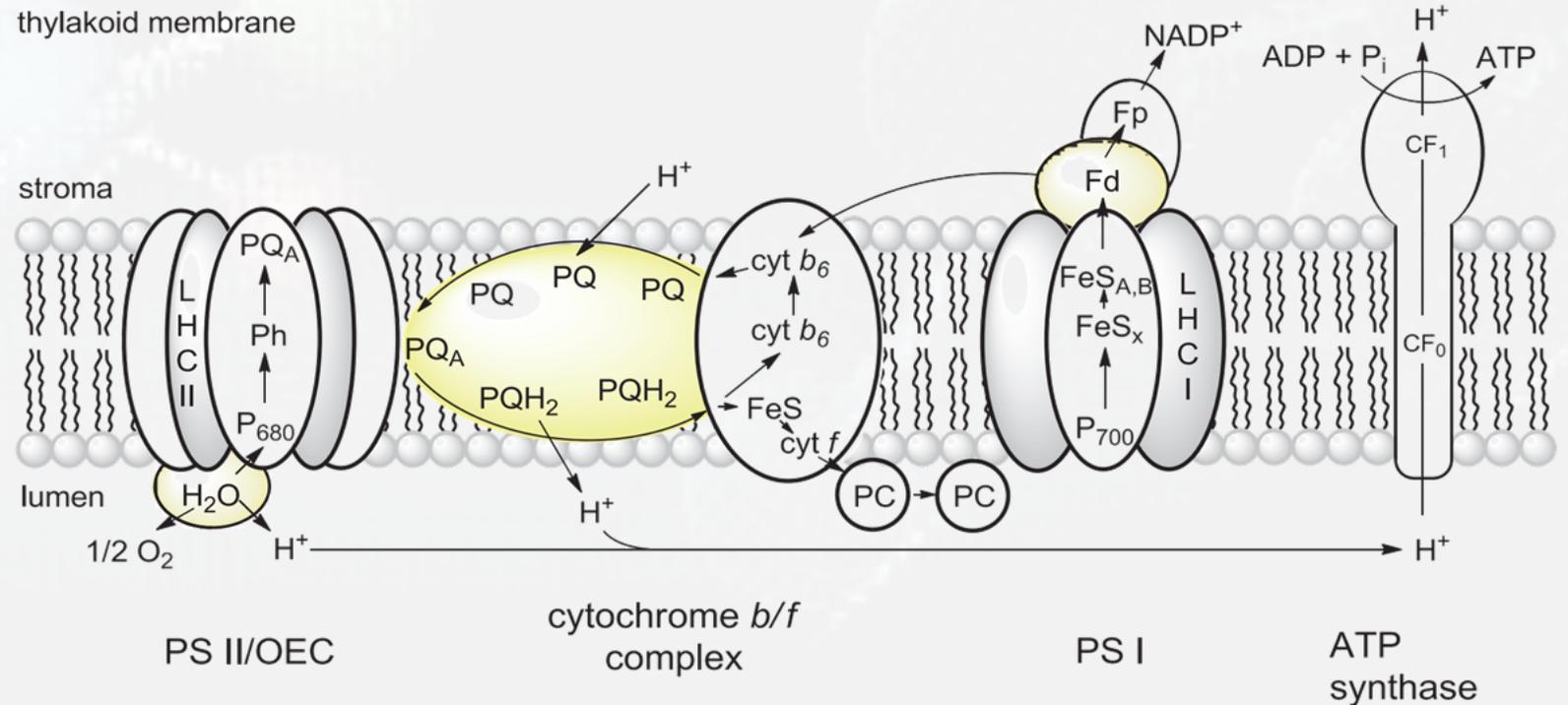
Fotosíntese

Oxidação de água em O₂ catalisada por manganês

Uma vez que a produção de NADPH e O₂ requer uma maior ddp do que pode ser gerado por um fotossistema do tipo representado nesta figura 1, a fotossíntese em plantas e cianobactérias difere daquela nas bactérias roxas mais simples por apresentar dois fotossistemas excitáveis separadamente (figura 2)



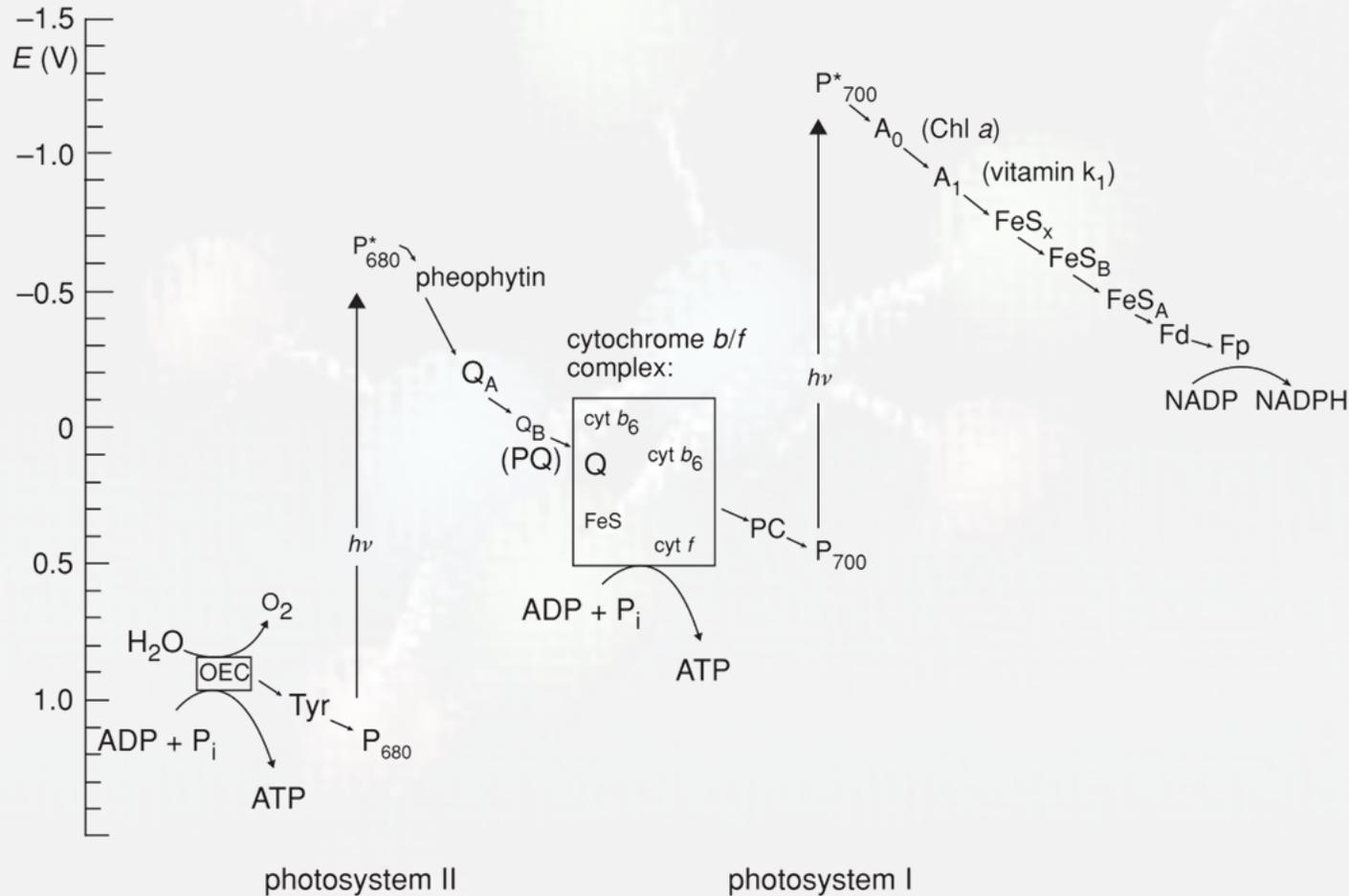
1



2

Fotosíntese

Esses dois sistemas podem ser conectados em um diagrama de potencial redox, o “esquema Z”, que mostra vários componentes de transferência de elétrons, geralmente contendo metal.



Além do fotossistema I (PS I, 700 nm), existe um fotossistema II (PS II, 680 nm), que fornece elétrons para reações de fosforilação e para o PS I. Os buracos de elétrons restantes em PS II representam um quadro potencial altamente positivo, que é usado para oxidar duas moléculas de água a O_2 em um processo geral de quatro elétrons

Fotosíntese

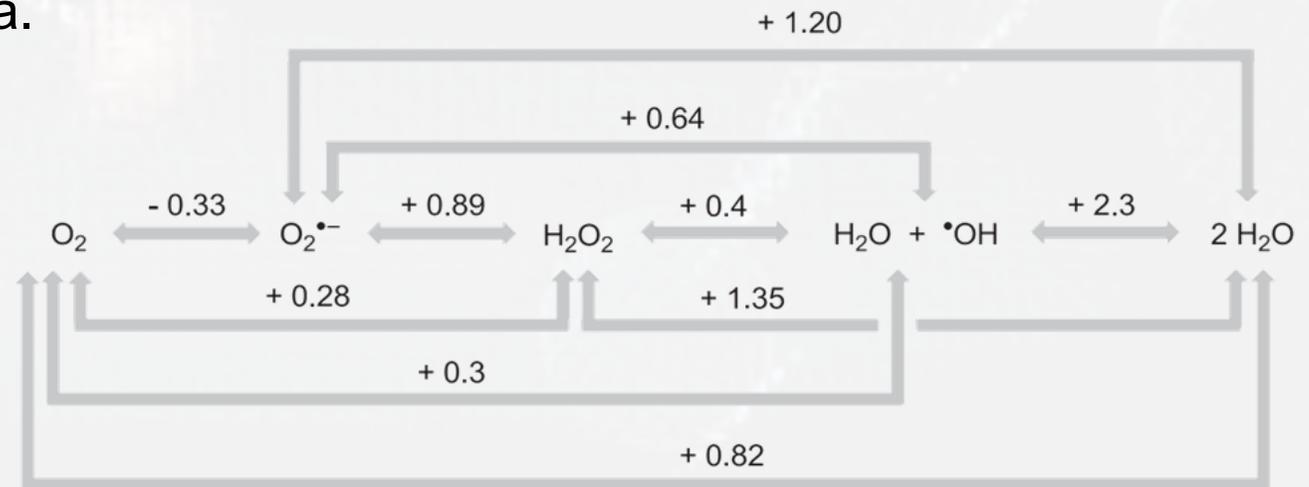
A Tabela 4.1 resume os componentes não proteicos de ambos os fotossistemas.

Number	Component	Reference
photosystem I (including cytochrome <i>b/f</i> complex)		
~200	antenna chlorophylls	(Figure 4.2)
~50	carotenoids	(compare Figure 4.1)
1	reaction center P ₇₀₀	(compare Figure 4.4)
1	chlorophyll <i>a</i> (primary acceptor A ₀)	(2.9)
1	vitamin K ₁ (secondary acceptor A ₁)	(3.12)
3	Fe/S-clusters (FeS)	(Sections 7.1–7.4)
1	bound ferredoxin (Fd)	(Sections 7.1–7.4)
1	soluble ferredoxin (Fp)	(Sections 7.1–7.4)
1	plastocyanin (PC, primary donor)	(Sections 10.1)
1	Rieske Fe/S center	(7.5)
1	cytochrome <i>f</i> (cyt <i>f</i>)	(Section 6.1)
2	cytochromes <i>b</i> ₆ (cyt <i>b</i> ₆)	(Section 6.1)
photosystem II (including oxygen-evolving complex, OEC)		
~200	antenna chlorophylls	(Figure 4.2)
~50	carotenoids	(compare Figure 4.1)
1	reaction center P ₆₈₀	(compare Figure 4.4)
2	chlorophylls	(4.2)
2	pheophytins (primary acceptor) ^a	(Section 4.2.3)
2	plastoquinones (PQ)	(3.12)
2	tyrosine residues (primary donor) ^b	(compare Table 2.5)
4	manganese centers	(Figure 4.9)
1	calcium ion Ca ²⁺	(Section 14.2)
several	chloride ions Cl ⁻	
1	cytochrome <i>b</i> ₅₅₉	(Section 6.1)

Fotosíntese

Pela maior energia de excitação em comparação com os pigmentos bacterianos, o PSII das plantas pode utilizar o par redox de cátion radical tirosina ($E_0 = +0,95 \text{ V}$) para transferir elétrons para o OEC (também chamado de complexo de oxidação da água (PSII-WOC)).

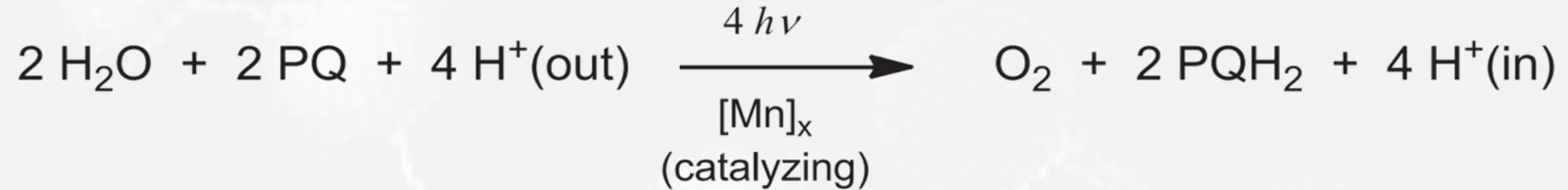
De acordo com o esquema, a remoção de 1, 2 ou 3 em vez de 4 elétrons por 2 moléculas de H_2O requer potenciais bastante elevados e leva a produtos reativos de alta energia como radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Todas essas são substâncias potencialmente prejudiciais para as membranas biológicas. As funções importantes dos catalisadores de oxidação de água são, portanto, reduzir o potencial de oxidação, evitar a formação de ROS e garantir a especificidade do substrato, uma vez que várias moléculas podem ser oxidadas mais facilmente do que a água.



(redox potentials in V vs. normal hydrogen electrode, pH 7)

Fotosíntese

A reação geral em PS II pode ser resumida abaixo, empregando próton quinonoide e portadores de elétrons (PQ: plastoquinona, PQH₂: plastohidroquinona).

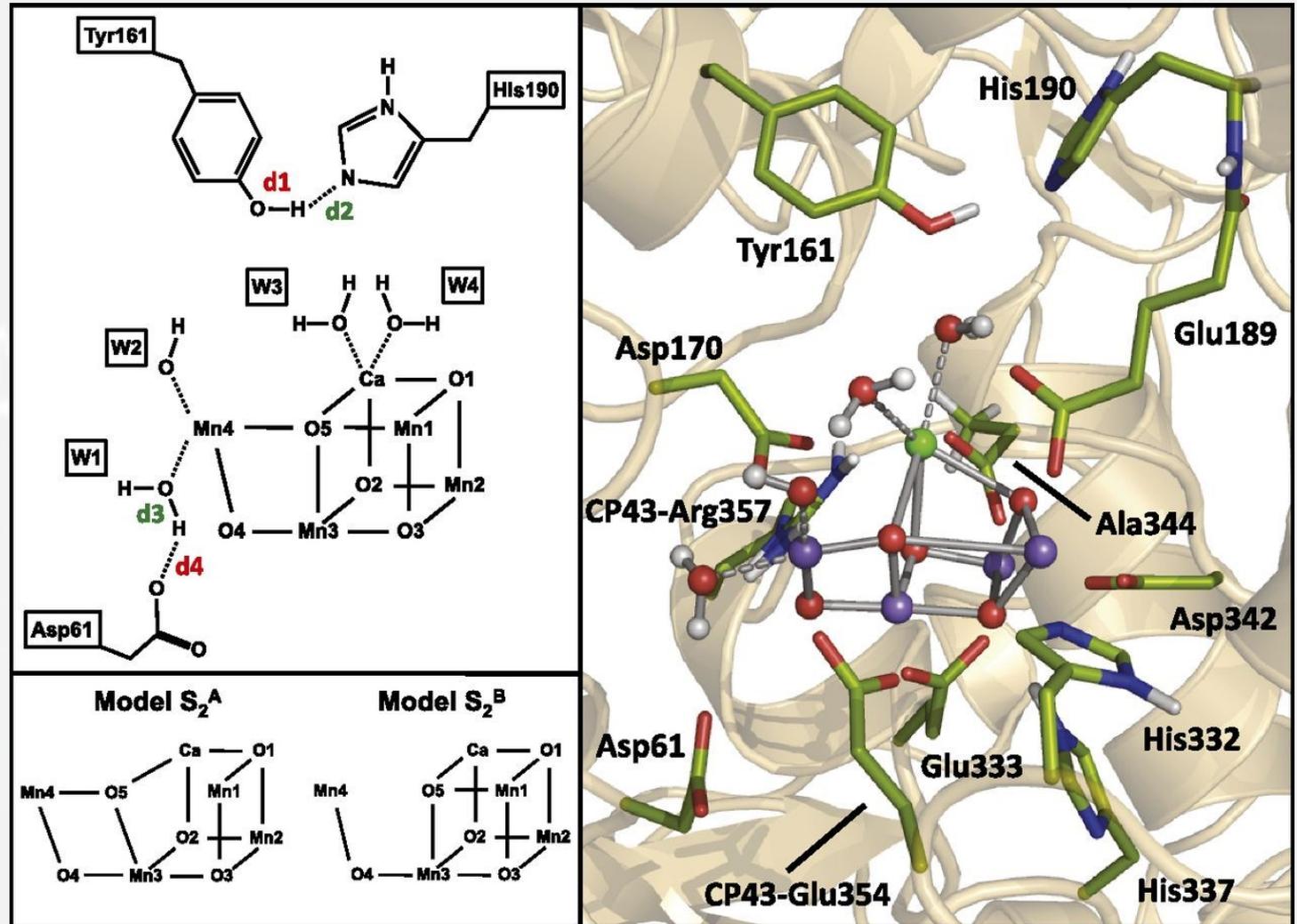


Junto a separação de carga e ao fluxo de elétrons está um transporte bem controlado de prótons através da membrana, que eventualmente resulta em fosforilação de armazenamento de energia. Os quatro equivalentes de oxidação necessários para a produção de O₂ estão disponíveis somente após excitação com pelo menos quatro fótons em PS II; medições do rendimento quântico real para fotossíntese mostraram que cerca de oito fótons são necessários para cada molécula de CO₂ convertido.

Fotosíntese

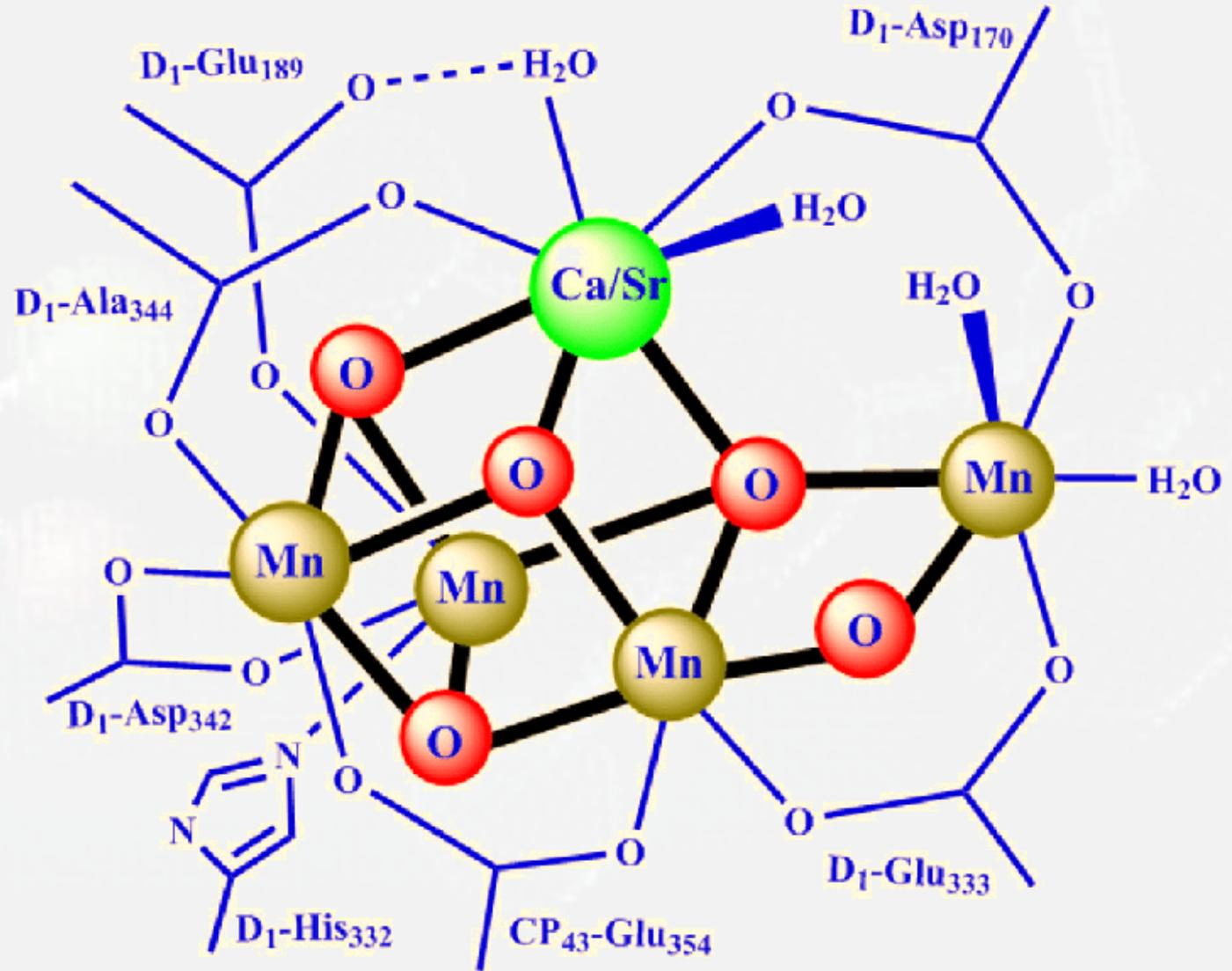
Além do íon Ca^{2+} e vários íons de cloreto, a geração de oxigênio molecular requer íons de manganês como componentes redox ativos.

O complexo oligo proteico catalisador OEC contém um total de quatro centros de manganês em uma de suas subunidades (33 kDa), foi possível estabelecer o arranjo molecular com uma resolução satisfatória.



Fotosíntese

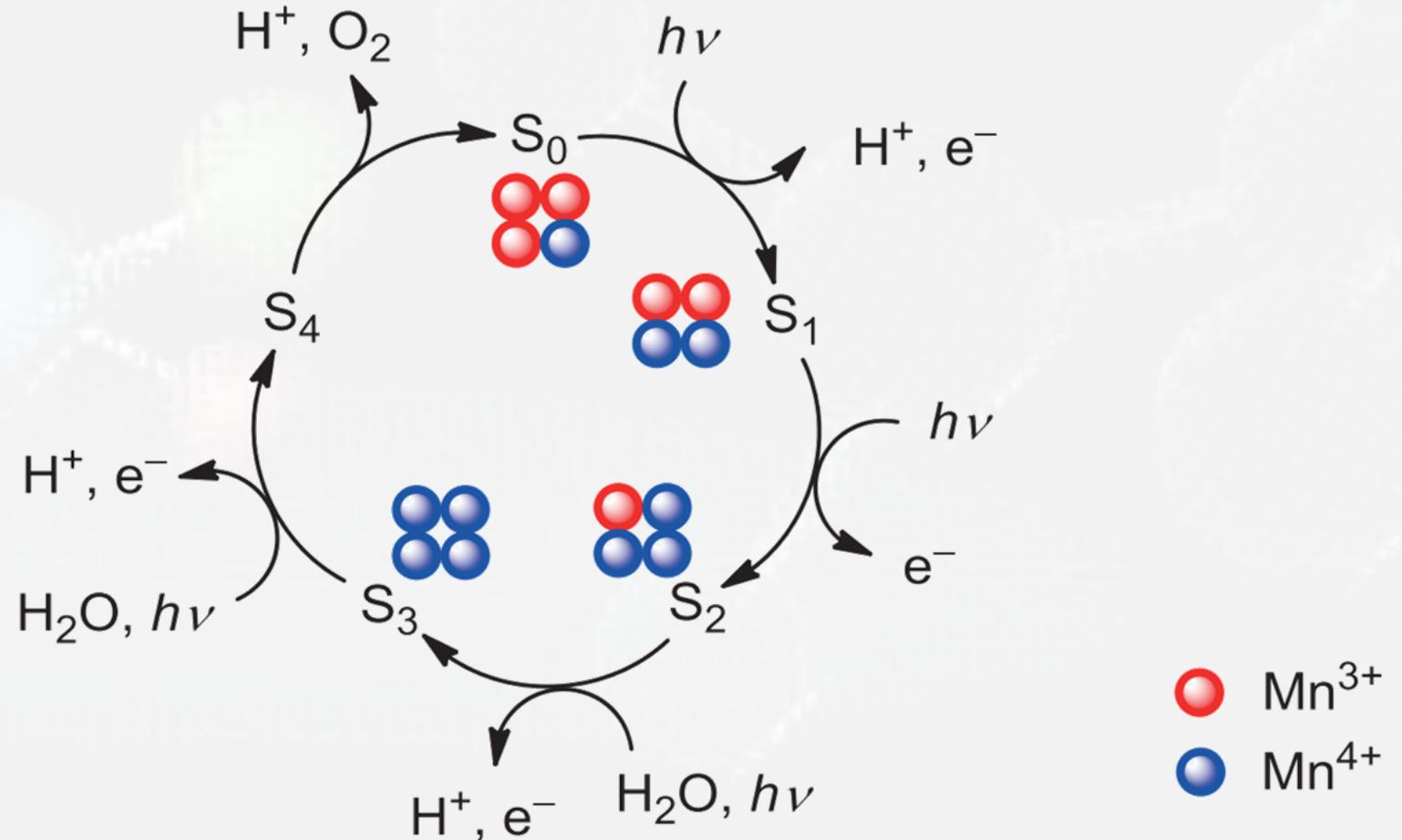
A estrutura do cluster Mn_3CaO_4 distorcido com um centro de Mn adicionado ("pendente"), conectado a um dos átomos de oxigênio cubano e a um dos sítios de manganês por meio de pontes óxido. A 1ª. Esfera de coordenação é composta de carboxilatos (glutamato, aspartato) e uma histidina. A localização da água do substrato (convertida em O_2) e os detalhes dos estados de oxidação do manganês envolvidos estão sendo estudados experimentalmente e por métodos computacionais.



Fotosíntese

Em vista da intensa irradiação de raios-X necessária para analisar os cristais de complexos proteicos muito grandes, a atribuição de estados de oxidação estruturalmente sugeridos requer grande cautela, pois a radiação pode causar reações redox.

O diagrama mostra uma proposta de atribuição do estado de oxidação, incluindo intermediários de valência mista. Manganês tetravalente e um número ímpar de elétrons são postulados para o estado S_4 de evolução de O_2 de vida extremamente curta. S_4 contém dois elétrons a menos que S_2

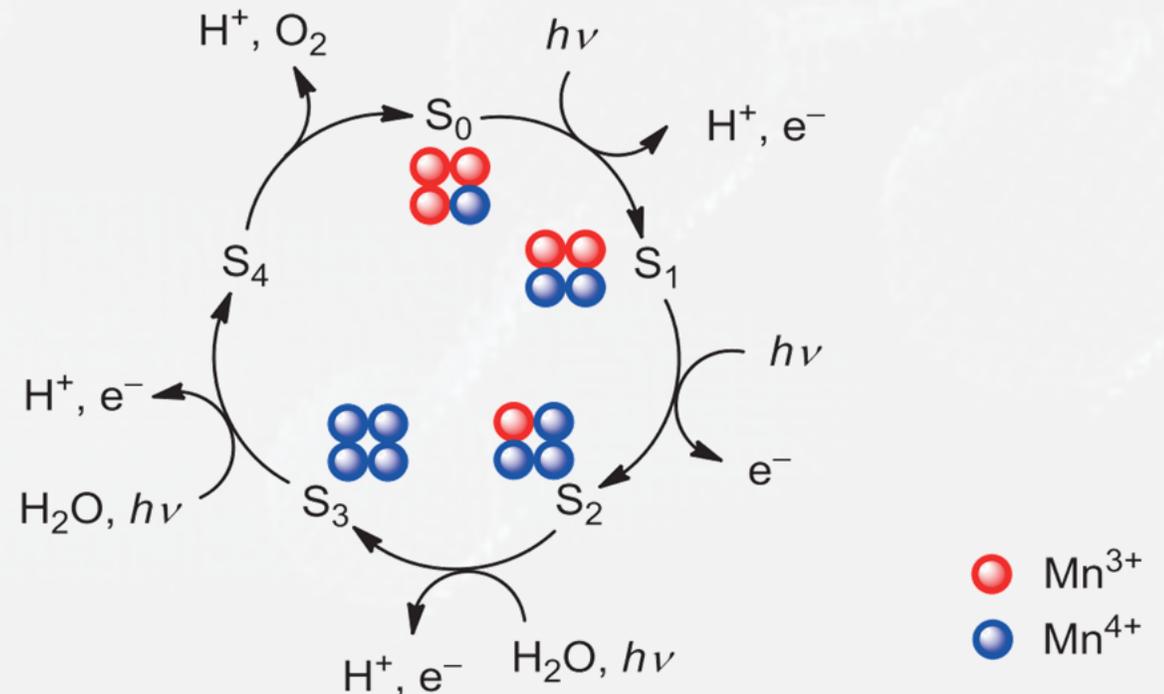


Fotosíntese

Quais são as propriedades que tornam os centros de manganês particularmente adequados para a catálise da oxidação da água e para a rápida evolução de oxigênio?

As características notáveis do manganês são:

- Uma grande variedade de estados de oxidação estáveis ou metaestáveis (de 2+ a 7+)
- a ligação frequentemente lábil com ligantes
- Uma preferência pronunciada por estados de spin alto, devido a valores de Δ_o pequena, resultando em um comportamento magnético frequentemente complexo.



Fotosíntese

Quais são as propriedades que tornam os centros de manganês particularmente adequados para a catálise da oxidação da água e para a rápida evolução de oxigênio?

Na oxidação de quatro elétrons da água em O_2 , o sistema de poli-manganês atua assim como um reservatório de elétrons, acumulando carga de maneira controlada com potencial redox fisiologicamente alto e como um catalisador não retentor de 3O_2 .

