



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Biological diversity of photosynthetic reaction centers and the solid-state photo-CIDNP effect

Roy, E.

Citation

Roy, E. (2007, October 11). *Biological diversity of photosynthetic reaction centers and the solid-state photo-CIDNP effect*. Solid state NMR group/ Leiden Institute of Chemistry (LIC), Faculty of Science, Leiden University. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/12373>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/12373>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

Fotosynthese is een belangrijk biologisch proces dat licht omzet in chemische energie welke opgeslagen en gebruikt kan worden. Dit proces vindt plaats in fotosynthetische organismen met pigment proteïne complexen in hun membranen. Allereerst wordt het licht opgevangen door pigment-eiwit complexen die onderdeel uitmaken van het antenne systeem, vervolgens wordt het doorgegeven aan een ander eiwit complex, het reactie centrum (RC). Het RC bevat een speciaal pigment molecuul, de primaire elektron donor, en een reeks co-factoren die samen de elektron overdrachtsketen vormen, en als elektronen dragers dienen. Fotosynthetisch elektronen transport bestaat uit een aantal individuele stappen van elektronen overdracht. Bij absorptie van een foton wordt een lading afgescheiden uit de primaire elektron donor, wat resulteert in vrijgeven van een elektron aan de volgende elektronen drager, de primaire elektronen acceptor, welke het doorgeeft aan een uiteindelijke elektronen acceptor. De eerste stap uit deze reeks is een bijzonder geoptimaliseerde stap, met een hoge quantum opbrengst bijna 100% (**Hoofdstuk 1**). Fotosynthese vindt plaats in planten, algen, blauwalgen, paarse bacteriën, groene zwavel bacteriën, heliobacteriën en groene filamentbacteriën.

Chemically induced dynamic nuclear polarization (CIDNP) genereert een niet-evenwichts verdeling van kern spin toestanden, die met behulp van kern spin resonantie (NMR) gedetecteerd kan worden als versterkte positieve of negatieve signalen. Sinds de eerste waarneming van foto-CIDNP door middel van magische hoek rotatie (MAS) NMR in bacteriële RCs van *Rhodobacter (Rb.) sphaeroides* R-26 in 1994, heeft het zich ontwikkeld als een techniek om de lichtgeïnduceerde elektronen overdracht in fotosynthetische membraaneiwwitten op atoomniveau te bestuderen. Het foto-CIDNP effect in vaste stoffen kan worden uitgelegd met behulp van drie mechanismen, a) het three spin mixing (TSM) mechanisme, b) het differential decay (DD)mechanisme en c) het differential relaxation (DR) mechanisme. Dit proefschrift bestudeert het foto-CIDNP effect in de fotosynthetische RCs van diverse fotosynthetische organismen, variërend van planten tot heliobacteriën en groene zwavel bacteriën (**Hoofdstuk 1**).

Hoofdstuk 2 behandelt het ongekend sterke foto-CIDNP effect in fotosysteem I (PSI) van spinazie onder continue belichting met wit licht, waargenomen met ^{13}C MAS vaste stof NMR. De foto-CIDNP data geeft voorlopige toekenning van de chemische verschuiving van de aromatische koolstoffen in een enkel chlorofyl (Chl) *a* molecuul. Alle lichtgeïnduceerde ^{13}C NMR signalen onder continue belichting lijken gerelateerd aan emissie processen, wat

verklaard zou kunnen worden door een sterk TSM effect, in vergelijking met het DD mechanisme.

De magnetische veld effecten waargenomen in PSI en PSII van spinazie verschillen significant, zoals aangetoond in **hoofdstuk 3**. Voor PSII wordt een optimale versterkings factor van ~5000 waargenomen bij 4.7 T, terwijl de sterkste lichtgeïnduceerde signalen van PSI waargenomen worden bij 9.4 T. Aangeziende veld afhankelijkheid van kernspin polarisatie afhangt van de magnetische parameters en levensduren van de radikaal intermediären in het fotosynthese proces, zijn simulaties uitgevoerd om te bestuderen welke waarden van de parameters een verklaring bieden voor de experimentele waarnemingen. De simulaties geven aan dat een toename in de exchange coupling kan leiden tot een lichte toename in absolute polarisatie, wat overeenkomt met hetgeen experimenteel is waargenomen. Een dergelijke verandering in exchange coupling wordt mogelijk veroorzaakt door een specifieke positionering van de co-factoren in het eiwit complex, wat kan leiden tot een sterke overlap van de molekuul orbitalen van het chlorofyl donor complex en een nabije chlorofyl (Chl) *a*, of van de molekuul orbitalen van de nabij chlorofyl en de primaire acceptor chlorofyl.

In **hoofdstuk 4** zijn geïsoleerde RCs van groene zwavel bacteriën *Chlorobium tepidum* bestudeerd. De lichtgeïnduceerde ¹³C MAS NMR spectra vertonen emissie (zijn negatief) en kunnen toegeschreven worden aan de twee BChl *a* moleculen aan de donor zijde. De waargenomen verdubbeling van signalen suggereert dat er slechts één licht asymmetrische dimeer aanwezig is in zowel de elektronische grondtoestand als de geoxideerde toestand aan de donor zijde van het eiwit. Deze licht asymmetrische dimeer is vergelijkbaar met de donor van PSI, in tegenstelling tot de aanzienlijke asymmetrie waargenomen voor de dimeer donor van paarse bacteriën.

Membraan fragmenten met RCs van de heliobacterie, *Heliobacillus mobilis*, worden geanalyseerd in **hoofdstuk 5**. Bij een lagere veldsterkte van 4.7 Tesla lijkt het foto-CIDNP spectrale patroon zowel absorptie als emissie te vertonen. Dit is vergelijkbaar met het waargenomen patroon in de PSII RCs van planten en paarse bacteriële reactie centra van *Rb. sphaeroides* R-26. Echter, in tegenstelling tot andere RCs bestudeerd met foto-CIDNP, is dit systeem uniek. Bij hoge veldsterkte (17.6 Tesla) veranderen de absorptie signalen van teken, waardoor de spectra alleen emissie vertonen van een onverwachte signaalsterkte.

De toekomst perspectieven van de analyse van de biodiversiteit van het foto-CIDNP effect in natuurlijke RCs worden besproken in **hoofdstuk 6**. Het waarnemen van dit effect in alle natuurlijke fotosynthetische RCs van diverse fotosynthetische organismen leidt tot de conclusie dat de principes verantwoordelijk voor dit effect inherent verbonden zijn met het moleculaire mechanisme van de fotosynthese. Dit suggereert dat foto-CIDNP een goed techniek is voor analse en validatie van efficiënte artificieel fotosynthese systemen.