

QUÍMICA BIOINORGÂNICA E LUZ

FOTOSSÍNTESE, OXIGÉNIO E ÁGUA

José J.G. Moura*, Luísa B. Maia, Sofia R. Pauleta, Isabel Moura

UCIBIO, REQUIMTE, Departamento de Química,
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa
jose.moura@fct.unl.pt
<http://sites.fct.unl.pt/biologicalchemistryatfctunl>

Um comentário sucinto para celebrar o Ano Internacional da Luz (UNESCO) e a relevância de um nano-catalisador (agregado contendo manganês e cálcio) na oxidação da molécula de água pelo Fotossistema II - um tópico “quente” em Química Bioinorgânica.

2015 foi declarado pela UNESCO como o **Ano Internacional da Luz** (www.light2015.org). Diversas manifestações vão ter lugar no Mundo, e em Portugal irão decorrer múltiplas iniciativas ([//ail2015.org](http://ail2015.org)). A fotossíntese será um tópico importante nestas comemorações.

A captação de luz por plantas verdes, algas e algumas bactérias é um dos processos mais importantes da vida, convertendo energia solar (luz) em energia armazenada na forma de ligações químicas (hidratos de carbono – biomassa). A transição duma atmosfera anóxica para óxica, em consequência da cisão da molécula de água e acumulação de oxigénio pelo efeito da luz, através do processo fotossintético, teve um impacto enorme na evolução das espécies e no aparecimento da maioria dos organismos que hoje compõem a biosfera terrestre [1].

A conversão de energia luminosa em energia química é conseguida através da conjugação de dois sistemas complexos: Fotossistema I (FSI) e Fotossistema II (FSII). O FSII é responsável pela produção de poder oxidante para cindir a molécula de água, e o FSI origina o poder redutor utilizado para a produção de cofatores intermediários energéticos (NADPH) necessários para fixar CO₂ em hidratos de carbono.

FSII é um complexo proteico dimérico inserido na membrana dos tilacóides de organismos fotossintéticos. Cada monómero apresenta uma enorme complexidade e contém mais de 20 proteínas (algumas com vários grupos hémicos), lípidos, diversos cofatores (como clorofilas, carotenóides, xantofilas, feofitinas, plastoquinonas) e, para grande surpresa, um agregado contendo manganês (Mn) e cálcio (Ca), formulado como [Mn₄O₅Ca] (Figuras 1 e 2). O papel desempenhado por este centro tem sido descrito detalhadamente [2-4].

Designado como “Complexo de Oxidação da Água – COA” (“Water Oxidation Complex – WOC”), o agregado [Mn₄O₅Ca], rodeado por uma matriz proteica, é o centro reaccional de iniciação da reacção de cisão da molécula de água (Figura 2). A reacção global envolve quatro electrões (cedidos por duas moléculas de plastoquinona reduzida (Q), quatro protões e quatro fotões (equação 1)).

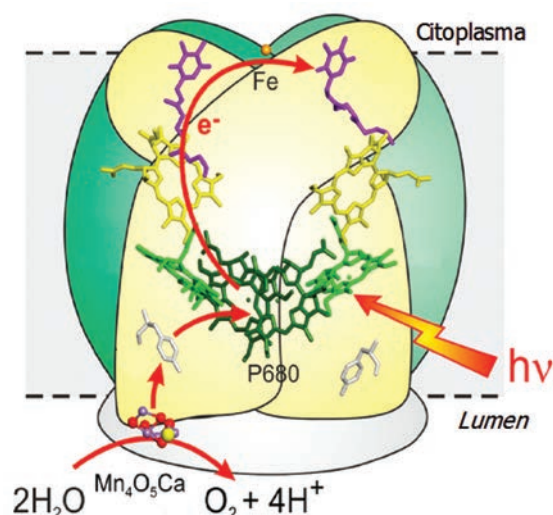
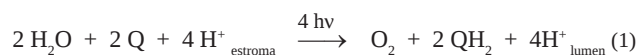


Figura 1 – Arranjo dos cofatores no complexo proteico dimérico envolvido na separação de carga, transporte de electrões e oxidação da água. Alguns componentes em destaque: Plastoquinonas (magenta), Clorofilas (verde), Feofitinas (amarelo) e Tirosinas (cinza). Está também destacada a localização do agregado [Mn₄O₅Ca]. Figura adaptada de [12] com permissão. Copyright 2013 American Chemical Society



A ESTRUTURA DO AGREGADO COA - [Mn₄O₅Ca]

Devido à complexidade do problema, os estudos estruturais realizados por espectroscopia de absorção de raios-X de estrutura fina (EXAFS), difracção e cristalografia de raios-X, iniciaram-se em 2001, com continuidade até ao presente:

- 2001, Witt, Saenger, *et al.* [5]

Primeira estrutura tridimensional (resolução 0,38 nm) do FSII isolado da cianobactéria *Synechococcus elongatus*

- 2003, Kamiya e Shen [6]

Estrutura do FSII isolado de *Thermosynechococcus vulcanus* (resolução 0,37 nm)



- 2004, Barber e Iwata [7]

Primeira estrutura do FSII (resolução 0,35 nm) que inclui a presença de cálcio e manganês, num agregado

- 2011, Shen e Kamiya [8]

Estrutura do FSII (resolução 0,19 nm) que permitiu um avanço determinante na caracterização do agregado $[Mn_4O_5Ca]$

- 2014, Shen, *et al.* [9]

Estrutura do FSII nativo (resolução 0,195 nm) resolvida com raios-X pulsados, para evitar degradação por exposição à radiação

O COA é descrito como um agregado, inserido na estrutura proteica, composto por quatro átomos de manganês, um átomo de cálcio e cinco átomos de oxigénio (Figura 2). Quatro átomos de oxigénio e três de manganês ocupam os cantos da estrutura cubana. Um átomo de manganês adicional encontra-se localizado fora da estrutura cubana e em contacto com dois dos outros átomos de manganês do agregado via átomos de oxigénio. Quatro moléculas de água são descritas na estrutura, de composição global $[Mn_4O_5Ca(H_2O)_4]$: duas destas estão envolvidas na coordenação ao cálcio e as outras duas a um dos átomos de manganês.

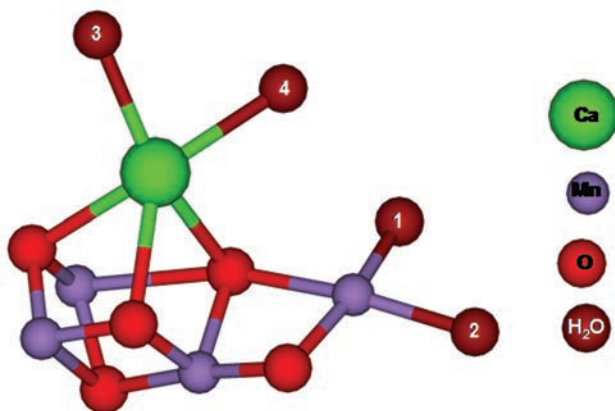


Figura 2 – Estrutura do COA. O agregado Mn_4O_5Ca tem a conformação de uma cadeira distorcida, resultando numa estrutura cubana [12,13]. Não são mostrados os aminoácidos em interacção directa com o agregado. A imagem foi criada com o programa *Accelrys DS Visualizer* com base nas coordenadas PDB 4UB6

MANGANÊS (E CÁLCIO) NA REACÇÃO DE CISÃO DA MOLÉCULA DE ÁGUA

Em Bioinorgânica, a relevância de um dado elemento depende da sua abundância (nem sempre aplicável), da sua (bio)disponibilidade e das propriedades apresentadas. O manganês é o terceiro elemento mais abundante no planeta Terra e apresenta uma química redox muito rica, sendo possível estabilizar vários estados de oxidação em solução aquosa, que podem ser relevantes em reacções biológicas [Mn(II, III e IV)]. Os estados de oxidação Mn(V) e Mn(VI) são oxidantes fortes. A coordenação de Mn(II) por ligandos adequados facilita a oxidação aos estados Mn(III) e Mn(IV) que são os blocos construtores do COA, organizando-se em compostos de valência mista polinucleares [10,11].

Na fotossíntese, o catalisador inorgânico $[Mn_4O_5Ca]$, embebido no FSII, catalisa a oxidação de H_2O a O_2 . O agregado percorre uma série de reacções redox definidas num ciclo (designado por “Ciclo de Kok”) que envolve estados designados por S_n ($n=0-4$), em que n designa o número de equivalentes oxidantes armazenados (Figura 3). O ciclo é controlado pelo complexo de pigmentos múltiplos (clorofilas e feofitinas, P680) e acoplado com o processo fotosintético. Um resíduo de tirosina (Figura 1, representado a cinza), com actividade redox, transfere electrões (um de cada vez) do COA, gerando poder oxidante no agregado, com conseqüente oxidação da molécula de água e libertação de oxigénio [12-15].

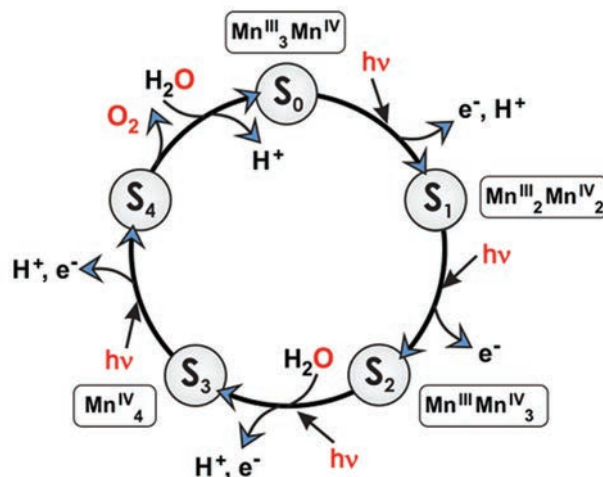


Figura 3 – Ciclo catalítico proposto para o COA por Kok *et al.* [12-15]. A figura representa um dos ciclos propostos para os estados de oxidação dos átomos de manganês no agregado e os passos de transferência de prótons e electrões. Figura adaptada de [12] com permissão. Copyright 2013 American Chemical Society

OUTROS ELEMENTOS RELEVANTES

Este comentário é focado no agregado $[Mn_4O_5Ca]$, único em Biologia, e nos estados de oxidação dos iões manganês. O ião cálcio é determinante como factor estrutural, nos processos de transferência electrónica do COA e na evolução/libertação do oxigénio. Os dados cristalográficos obtidos para o COA com uma resolução de 0,19 nm mostraram claramente que o ião cálcio tem sete ligandos, três μ_3-O e duas moléculas de H_2O , além de mais dois carboxilatos de cadeias laterais de aminoácidos. Tem sido revelada uma certa flexibilidade no sítio de coordenação do cálcio. Surpreendentemente, a única substituição funcional para o cálcio é o estrôncio [16].

Um estudo preciso do mecanismo da oxidação da água (substrato) requer o conhecimento do posicionamento das moléculas de água na esfera de coordenação do agregado $[Mn_4O_5Ca]$ (Figura 2). Duas moléculas de água estão coordenadas ao Mn (moléculas de água 1 e 2) e duas ao cálcio (moléculas de água 3 e 4), tendo sido proposto que uma destas moléculas seja o substrato para a oxidação da água. Foi também demonstrado que o ião cloreto, localizado na proximidade do agregado, está envolvido nas reacções de transferência do COA [16].

CONCLUSÃO

Muitos dos problemas actuais que enfrentamos, tais como a poluição do ar e a escassez de combustíveis fósseis convencionais, podem encontrar respostas amigáveis e eficazes, procurando nos sistemas naturais as soluções que foram sendo optimizadas durante anos de evolução.

Uma definição detalhada da estrutura, propriedades e reactividade do COA no FSII pode ser uma fonte de inspiração para a síntese de compostos inorgânicos catalíticos biomiméticos. O sucesso a ser atingido nesta área de investigação pode permitir ultrapassar as dificuldades existentes para o desenvolvimento de sistemas de conversão de energia com base na luz solar. Os avanços obtidos recentemente poderão permitir desenhar sistemas modelo para a síntese de novos catalisadores-oxidantes artificiais, permitindo uma eficaz cisão da molécula de água, com base no conhecimento adquirido no COA. Uma comparação do catalisador biológico com nano-óxidos de manganês é uma avenida a explorar [17 e refs. indicadas].

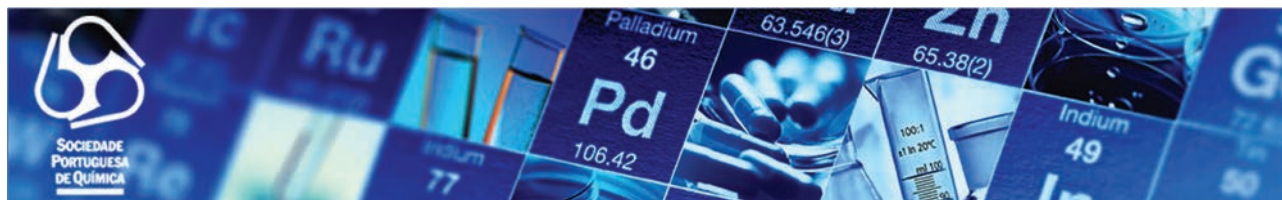
A Química Bioinorgânica é uma área científica recente e um “*non-sense name*”: por um lado orgânico, negado pelo *in*, que se neutraliza pela introdução do *bio*. Esta resulta do facto de se ter compreendido que a Química da Vida, tradicionalmente ligada à transformação de compostos de carbono envolvidos em processos vitais (tais como ácido cítrico, ácido láctico, ácido acético, etc, geralmente dos domínios da Química Orgânica) necessitava de elementos inorgânicos, em particular sódio, potássio, cálcio, magnésio, e muitos metais tais como manganês, ferro, cobalto, níquel e outros menos conhecidos, como o molibdénio, vanádio, etc (sem sermos exaustivos, os conhecidos “metais de transição” da tabela periódica) [18].

A estrutura-função de metais em proteínas (metaloenzimas) é um campo científico de enorme relevância, onde o impacto estrutural e funcional dos metais é incontornável para a compreensão da vida tal como a conhecemos, e como é bem exemplificado neste comentário.

REFERÊNCIAS

[1] D.E. Canfield, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **33** (2005) 1-36

- [2] J.P. McEvoy, G.W. Brudvig, *Chem. Rev.* **106** (2006) 4455-4483
- [3] A. Amunts, H. Toporik, A. Borovikova, N. Nelson, *J. Biol. Chem.* **285** (2010) 3478-3486
- [4] E.M. Sproviero, J.A. Gascon, J.P. McEvoy, G.W. Brudvig, V.S. Batista, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3428-3442
- [5] A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger, P. Orth, *Nature* **409** (2001) 739-743
- [6] N. Kamiya, J.-R. Shen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** (2003) 98-103
- [7] K.N. Ferreira, T.M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **303** (2004) 1831-1838
- [8] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **473** (2011) 55-60
- [9] M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, J.-R. Shen, *Nature* (2014) doi: 10.1038/nature13991 (accedido a 13/02/2015)
- [10] N.N. Greenshaw and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Reed Education and Professional Publishing, Oxford, 2001
- [11] F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed., Wiley-Interscience, New York, 1988
- [12] N. Cox, D.A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 1588-1596
- [13] M.M. Najafpour, M.Z. Ghobadi, B. Haghighi, J.J. Eaton-Rye, T. Tomo, J.-R. Shen, S.I. Allakhverdiev, *Biochemistry (Mosc)* **79** (2014) 324-336
- [14] N. Cox, M. Retegan, F. Neese, D.A. Pantazis, A. Boussac, W. Lubitz, *Science* **345** (2014) 804-808
- [15] B. Kok, B. Forbush, M. MacGloin, *Photochem. Photobiol.* **11** (1970) 457-475
- [16] F.H.M. Koua, Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **110** (2013) 3889-3894
- [17] M.M. Najafpour, M.Z. Ghobadi, B. Haghighi, T. Tomo, J.-R. Shen, S.I. Allakhverdiev, *Biochim Biophys. Acta* **1847** (2015) 294-306
- [18] J.J.R. Fraústo da Silva, R.J. P. Williams, “The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life”, 2nd Edition, Oxford University Press, 2001



Torne-se Sócio da Sociedade Portuguesa de Química e beneficie de:

- Pertencer a uma comunidade científica dinâmica;
- Receber o boletim “QUÍMICA”;
- Descontos nos Encontros promovidos pela SPQ;
- Descontos nas publicações da SPQ;
- Protocolos assinados entre a SPQ e outras entidades;
- Participar na promoção da Química;
- Apoiar uma Sociedade Científica.