Энерго-преобразующие мембраны



Модели первичных процессов фотосинтеза

Нано-электростанции в живой клетке

- Дыхание
- Митохондрии

- Производство энергии

АТФ из энергии солнечного света

- Хлоропласты (зеленые растения и водоросли)
 - и хроматофоры (бактерии)

Производство энергии осуществляется в субклеточных системах



1/7/0 REMF

OSLungTEM



Fig. 1. A schematic representation of the oxidative phosphorylation system. The three-dimensional structures of the individual complexes were obtained from the PDB database. The coordinates used are as follows: complex II, 1FUM, as represented by fumarate reductase; complex III, 1BCC, 1BE3, and 1QCR; complex IV, 2OCC. Ribbon

Хлоропласты. Микрофотография и схема



Структура мультиферментных комплексов



Z- схема фотосинтеза



Description of the states of complex C₁C₂

- $(1) \quad C_1^0 C_2^0 \xrightarrow{k_1} C_1^1 C_2^0$ $X_i \text{ - concentration of } i\text{-th metabolite.} \qquad (1) \quad C_1^0 C_2^0 \xrightarrow{k_1} C_1^1 C_2^0$
- Probabilities of the electron carriers C_i states

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{j=1}^l (p_j k_{ji} - p_i k_{ij}),$$

The initial probabilities $p_i(0)=b_i$, i=1,...,l.

 k_3 k_2 k_3 k_3 (2) $C_1^0 C_2^1 \xrightarrow{k'_1} C_1^1 C_2^1$ (4) $\dot{p}_1 = k_3 p_2 - k_1 p_1$ $\dot{p}_2 = k_2 p_3 - (k'_1 + k_3 + k_{-2}) p_2$ $\dot{p}_3 = k_1 p_1 + k'_3 p_4 + k_{-2} p_2 - k_2 p_3$ $\dot{p}_{A} = k'_{1} p_{2} - k'_{3} p_{A}$ $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 = 1$

Interaction of the complex with the mobile electron carrier D

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} C_1 C_2 \dots C_n \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} k_1 & k_2 \end{bmatrix}$$

$$\xrightarrow{k_{-1}} D \xrightarrow{k_{-2}} \end{bmatrix}$$

 $\frac{d[D^{-}]}{dt} = k_2[C_n^{-}][D^{+}] - k_{-2}[D^{-}][C_n^{+}] - k_1[D^{-}][C_1^{+}] + k_{-1}[C_1^{-}][D^{+}]$

 $[D^+]$, $[D^-]$ - concentrations of the mobile carrier in the oxidized and reduced forms;

 $[C_1^+], [C_1^-], [C_n^+], [C_n^-]$ - concentrations of the components of complex;

 k_i - bimolecular rate constants.

Комплекс из трех переносчиков





Фотосистема 2



Фотосистема 1



Взаимодействие двух фотосистем с участием подвижных переносчиков



Изучение влияния мутаций

PGR progesterone receptor



у *crr*-мутантов подавлен только *NDH*-зависимый электронный транспорт, а у *pgr5*- мутантов подавлен как циклический Фд-зависимый электронный транспорт, так электронный поток в акцепторной части ФСІ.

Диплом Максима Патрина. Каф. биофизики



Photosystem II – the source of fluorescence





Chl, PSII chlorophyll, P680 photoactive pigments; Phe, pheophytin; Q_A and Q_B , primary and secondary quinone acceptors; PQ, plastoquinone; PQH₂, plastoquinol; H_L⁺ and H_s⁺ protons in lumen and stroma,

Комплекс Фотосистемы 2. Подробности.



Схема процессов в фотосинтетической мембране, описанных в





Scheme of PSII states



Energy relaxation processes

(A) First turnover



(B) Second turnover



Схема Митчела функционирован ия цитохромного комплекса. Сопряжение электронного транспорта и трансмембранног о переноса протонов

States of the Cytochrome complex





Комплекс Фотореакционного центра Фотосистемы I



- P700 the reaction center chlorophyll,
- FeS the entire acceptor complex;
 - Fd, ferredoxin;
 - Pc, plastocyanin;

superscripts mark the reduced (r) and oxidized (ox) states. General kinetic model. Fluorescence induction curves simulation Experiment

Red light (650 нм) Intensity 600 (100%), 60 (10%) and 6 (1%) W·м⁻². Strasser R.J., Srivastava A., Govindgee // Photochemistry and Photobiology. 1995. V.61. P.32-42 44.

Model

Light constants: 1500, 150 u 15 c⁻¹.



Kinetic curves of variables of the model



Моделирование отклика системы на короткую вспышку

Experiment (dots) and simulation (solid lines). Fluorescence induction curves after the saturating 10 ns laser flash, cells of thermophilic Chlorella pyrenoidosa Chick.

lab. Prof. G.Renger (Berlin)



Beljaeva, Renger et al., 2008, 2011, 2013



laser energies: 7.5-1015 ph/cm2 flash (dark blue), 6.2-1015 ph/cm2 flash (magenta), 3.0-1015 ph/cm2 flash (beige); 5.4-1014 ph/cm2 flash (light-green).



Beljaeva, Renger et al., 2008, 2011; 2013

Electron transport in PSII Arrows – the processes of nonradiation relaxation

Rate constants of this processes can be evaluated only by simulation (not directly in experiment)

Как использовать кинетические модели



Фитирование экспериментальных кривых и оценка параметров. Не определяемых экспериментально (параметры безызлучательной релаксации в ФРЦ) Оценка параметров фотосинтетической цепи в разных условиях : для разных видов, в ходе роста культуры, при разных режимах культивирования и режимах освещения, при стрессе



Недостатки кинетических моделей

- Трудности в описании пространственной гетерогенности
- Несвободная диффузия подвижных переносчиков
- Невозможность проследить судьбу отдельного участника процесса



Изображения мембраны тилакоида





Атомная силовая микроскопия

Вид участка тилакоидной мембраны в электронный микроскоп. Размер изображения 4 мкм. Грана – структурная единица тилакоида, имеет форму диска диаметром 500 нм и толщиной 15-20 нм

Метод прямого многочастичного моделирования

Коваленко и др., 2003, 2007,2008, 2009; Kovalenko et al., 2006; Абатурова и др., 2008; Дьяконова и др., 2008; Устинин и др., 2009; Ризниченко и др., 2009; Rubin, Riznichenko in "Photosynthesis in Silico" Springer, 2009



Броуновская динамика (Brownian dynamics)

Для каждой частицы решается уравнение:

•
$$\frac{dx}{\xi dt} = f(t)$$

 Здесь f(t) – случайная сила, распределенная по Гауссу с нулевым средним и дисперсией, равной 2kTξ, k – постоянная Больцмана, T – температура, ξ – коэффициент трения в среде, вычисляемый (в предположении о сферичности частицы) по формуле,

$$\xi = 6\pi\eta a$$

где η – вязкость среды, а – радиус частицы

Параметры прямой модели: Эффективный радиус взаимодействия Вероятность докинга Модельная траектория молекулы PQ в мембране с встроенными ФС1, ФС 2 и цитохромными комплексами





Description of protein movement by Langevin Equations

Transition

$$\xi_{t}^{x} \frac{dx}{dt} = f_{x}(t) + F_{x} \quad < f_{x}(t) \ge 0 \quad < f_{x}(t)^{2} \ge \frac{2kT\xi_{t}^{x}}{\Delta t}$$

x = coordinate, $\xi_{t}^{x} = vicious friction coefficient along x,$ $f_{x}(t)$ and $F_{x} = projections of casual and electrostatic forces$ on the axes x, respectively $k = Boltzmann \ factor,$ T = temperature $F_x = -q \cdot \frac{d\varphi}{dx} \qquad \varphi \text{-potential}$

Rotation

$$\xi_r^x \frac{d\varphi}{dt} = m_x(t) + M_x < m_x(t) >= 0 < m_x(t)^2 >= \frac{2kT\xi_r^x}{\Delta t}$$

 φ - the angle of rotation around the axes x, ξ_{r}^{x} -vicious friction coefficient for rotation around the axes x, $m_{x}(t)$ and M_{x} - moments of casual and electrostatic forces relative to the axes x, respectively

Approximation of cyt f and Pc by ellipsoids of rotation



Molecular mass Axes of ellipsoids of rotation **Cyt f** M = 27.9 КДа a=47 Å, b=17 Å Рс M = 10.5 КДа a=21 Å, b=14 Å



Equipotential surfaces (left) (-10мВ, +10мВ) and surface electrostatic potential (right) of plastocyanin, *pH*=7, *I*=100 М/м³



To calculate interactions at the distance less than 35Å

Equipotential surfaces calculated according to Poisson-Boltzmann equations



Changes of Pc potential by mutations



Changes of Pc potential by mutations



Changes of Pc potential by mutations



Reaction between cyt f and different Pc mutants in solution

Dependence of Log k from Ion strength

experiment A. Kannt et al.(1996)

modeling



k - (M·c)⁻¹, I - M; pH=7 ; r D42-R209 -18 A, r E43-K187 -18 A, r D44-K187 -18 A, r E60-K58 -25 A, r Cu-Fe – 40A; P=0.01; dt=100 ps

Equipotential surfaces of Pc and its mutants







Simulation of the processes in Lumen

Взаимодействие между Pc и cytf



Kovalenko, I.B., Abaturova, A.M., Gromov, P.A., Ustinin, D.M., Grachev, E.A., Riznichenko, G.Y. and Rubin, A.B. (2006) Phys. Biol. **3**, 121-129

Simulation of Pc-cyt f interactions in solution and in lumen



Membrane 1



Membrane 2

Rate constant of the reaction of complex Pc-Cyt *f* formation in thylakoid lumen as a function on the distance *z* between the membranes



Фотосинтетический электронный транспорт. Комплексы и подвижные переносчики



Фрагмент Тилакоида

PC transfers electrons from cytochrome complex to PSI



Electron transition by Pc molecule from cytochrome complex to PSI



Model scene: The number of protein and multienzime complexes



 margin – take about 40% of the grana surface;

 stroma takes 20% of the tylakoid membrane surface

PSI-Photosystem

cytb6f –cytochrome b6f comples (dimer)

pc - plastocyanin

Electrostatic potential calculation

Poisson-Bolzmann equation:

$$\nabla(\varepsilon(\vec{r})\nabla\varphi(\vec{r})) = -\frac{1}{\varepsilon_0}\sum_i c_i^{bulk} e_0 z_i e^{\frac{-z_i e_0\varphi(\vec{r})}{kT}} - \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\rho_{prot} + \rho_{memb}\right)$$

 φ - potential, ε - dielectrical constant, ρ_{prot} - protein charge density, ρ_{memb} - membrane charge density, e_o - electron charge, I - ion strength of solution, z_i - charge number, c_i^{bulk} - volume chatge concentration



Elecrostatical surface potential of cytb₆f complex, *pH*=7, *I*=100 M/m³





Equipotential surfaces (6.5 mV) in lumen of chloroplast thylakoid, *pH*=7, *I*=100 mM, σ=-47.5 mQ/m²

Cytochrome f oxidation after the shot light pulse



T₁ ~ 101–190 mks, T₂ ~ 635–1240 mks, Lag-period 30–50 mks (Haehnel 1980) T₁ ~ 241 mks, T₂ ~ 1030 mks, Lag-period 25-30 mks simulation

$$Pc^{ox} + Cytf^{red} \xrightarrow{kon} \{Pc^{ox} \cdot Cytf^{red}\} \xrightarrow{ket} \{Pc^{red}Cytf^{ox}\}$$

ket=26.103[1/c] (Hope 2000)

Kovalenko, Knyazeva et al.

Взаимодействие Рс и PSI

PS I potential (according to Puasson-Bolzman equation)



Ионная сила - 100 mM, pH=7, ε_{p-pa} =80; $\varepsilon_{белка}$ =2; красный цвет -6.5 мВ, синий + 6.5 мВ; кружочками обозначены атомы молекул

PSI interaction with donor and acceptor in plants and cyanobacteria



Kovalenko, Knyazeva et al.

Dependence of the rate constants for Pc-Cytf and Pc-PSI complex formation in solution on the ion strength for plants and cyanobacteria



 $I = \frac{1}{2} \sum_{B=1}^{n} C_{B} Z_{B}^{2}$

Coupling of Drownian and Molecular Dynamics





1-3 Multiparticle 4,6 – Brownian Molecular dynamics dynamics

> 5-Quantum mechanics

Мезоскопический подход

- Описание процессов внутри комплексов с помощью уравнений для вероятностей состояний
- Многочастичная Броуновская Динамика для подвижных переносчиков
- Уравнения в частных производных для распространения электрохимического потенциала в люмене.

Фотосинтеттическая мембрана зеленых растений и водорослей



Profile of proton concentration on membrane surface



Proton concentration in lumen



Proton concentration in lumen, ATP-formation,



Общая схема процессов



