

VU Research Portal

Photoactivation dynamics in photosynthetic and signal transduction proteins studied by ultra-fast time-resolved spectroscopy

Bonetti, C.

2009

document version

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

citation for published version (APA)

Bonetti, C. (2009). *Photoactivation dynamics in photosynthetic and signal transduction proteins studied by ultra-fast time-resolved spectroscopy*.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

E-mail address:

vuresearchportal.ub@vu.nl

Samenvatting

Lichtprocessen zijn een van de, zo niet de belangrijkste processen op aarde die leven mogelijk maken. Levende organismen absorberen de energie, die door fotonen (lichtdeeltjes) van de zon of een andere lichtbron naar het organisme overgebracht worden. Wanneer een foton is geabsorbeerd, wordt deze energie door het organisme gebruikt, als informatiedrager in processen zoals zien, het groeien van planten naar het licht, het richten van organismen naar het licht toe, enzovoort. De energie wordt ook gebruikt in een proces, dat men fotosynthese noemt, en waarbij de lichtenergie in chemische energie (koolhydraten) wordt omgezet.

Het absorberen van het foton, vormt dan het begin van het hoofdproces voor een bepaalde biologische activiteit; dit is mogelijk door speciale pigmenten binnen de cel, die in staat zijn om fotonen in te vangen, en de energie van deze fotonen te gebruiken. Deze gebeurtenissen vinden plaats op een zeer korte tijdschaal (normaal in de orde van femto-seconden = een miljoenste van een biljoenste van een seconde). Dit proefschrift, met de titel: “*Photoactivation dynamics in photosynthetic and signal transduction proteins studied by ultra-fast time-resolved spectroscopy*”, is het resultaat van het bestuderen van de door het licht veroorzaakte reacties in enkele door licht geactiveerde eiwitten en geïsoleerde pigmenten, alsmede de rol die zij spelen binnen de lichtreacties. Daartoe is laserspectroscopie als belangrijkste meettechniek voor dit onderzoek toegepast.

In hoofdstuk 2, getiteld: “*Identification of excited-state energy transfer and relaxation pathways in the peridinin-chlorophyll complex: an ultrafast mid-infrared study*”, zijn de resultaten beschreven van de studie naar het deactiveren van energie, dat plaatsvindt onder lichtexcitatie van het peridinin-chlorofyl-*a*-eiwit, van de in zee levende algensoort *Amphidinium Carterae*. De processen van de aangeslagen toestanden, zijn met tijdsopgeloste zichtbare pomp en middeninfrarode probe spectroscopie aangetoond, waarbij het bestaan van twee afzonderlijke en lager gelegen aangeslagen toestanden van het caroteensingulet zichtbaar werden, met intermoleculaire ladingsoverdracht (ICT) en een langzame overdracht (~30ps) naar de

vibrationele gerelaxeerde toestand van S_1 ($^{cold}S_1^*$). De analyse gaf aan, dat verschillende peridinin (Per) betrokken zijn bij de vorming van de ICT en S_1 .

De energie van de aangeslagen toestand wordt overgedragen van de Per naar chlorofyl-a (Chl-a), die vervolgens een overgang ondergaat naar een triplet toestand (ISC), en zo een mengsel van Chl-a en Per modes laat zien. Interessant is dat de Per ICT en triplet toestanden een bleache van het lactone laten zien bij verschillende frequenties, wat aangeeft dat bij de twee processen verschillende routes betrokken zijn.

Hoofdstuk 3: “*Chl-a triplet quenching by peridinin in H-PCP and organic solvent revealed by step scan FTIR time-resolved spectroscopy*”, geeft de beschrijving van de identificatie van een triplet component in H-PCP, dat nauw overeenkomt met de snelle triplet component, die eerder waargenomen is in A-PCP. Verder onderzoek is uitgevoerd aan geïsoleerde Chl-a en Per, als functie van de stoichiometrie van de pigmenten en de concentraties van het preparaat. Door gebruik te maken van een target analysis, zijn infrarood spectra verkregen van de triplet Chl-a en Per. De specifieke carbonyl frequenties van ^3Per en $^3\text{Chl-a}$ in THF, bevestigen onze toewijzing van hun gelijktijdig bestaan in de infrarode spectra van H-PCP en A-PCP.

Hoofdstuk 4: “*A photoactive carotenoid protein acting as light intensity sensor*”, is toegewijd aan het onderzoek, dat met behulp van ultrasnelle zichtbare pomp en probe spectroscopie is uitgevoerd, naar de fysica van de voornaamste lichtprocessen van OCP. Dit oranje caroteïneiwit (OCP) bevat als chromofoor een caroteen, echter deze vervult de rol van fotoreceptor. Onder belichting met blauw-groen licht ondergaat het OCP een omkeerbare transformatie van zijn donkere stabiele oranje vorm naar een rode “actieve” vorm. De belichting induceert een structuurverandering, die uitwerkt op zowel het caroteen als het eiwit. Het OCP is zodoende een door licht geactiveerd eiwit, dat de lichtintensiteit kan waarnemen en de lichtbescherming van het organisme initieert.

In hoofdstuk 5, dat de titel heeft: “*Hydrogen bond switching among flavin and amino acid side chains in BLUF photoreceptor observed by ultrafast*

infrared spectroscopy “, verkennen we de fotochemie van Slr1694 in zijn natuurlijke vorm, door middel van tijdsopgeloste zichtbare pomp en middeninfrarode probe spectroscopie. Deze techniek, samen met de global analysis methode, maakte een benadering mogelijk voor de spectra, die toebehoren aan overgangsvormen van moleculaire soorten, waardoor aangetoond kon worden, dat de activering verloopt via de vorming van een radicaal paar tussen flavine en tyrosine-8.

Tot slot zijn in hoofdstuk 6, met de titel: “ *The role of key amino acids in the photoactivation pathway of the Synechocystis Slr1694 BLUF domain* “, de resultaten beschreven van de verkenning naar de rol, die een klein aantal aminozuren spelen, welke op posities nabij de flavine gelegen zijn, in het door licht geactiveerde mechanisme. Ook hierbij werd gebruik gemaakt van ultrasnelle zichtbare pomp en probe spectroscopie.