

La transferencia de 2 electrones desde NADH a través de la cadena respiratoria hasta el oxígeno molecular se puede escribir como:

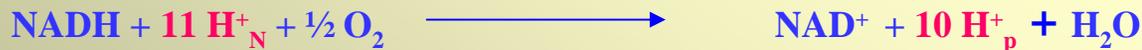


$\Delta E^{\circ'}$ para el par (NAD⁺/NADH) = -0.32 V, y para el par O₂/H₂O es $\Delta E^{\circ'} = 0.816$ V
para la reacción entonces $\Delta E^{\circ'} = 0.815 - (-0.32) = 1.14$ V

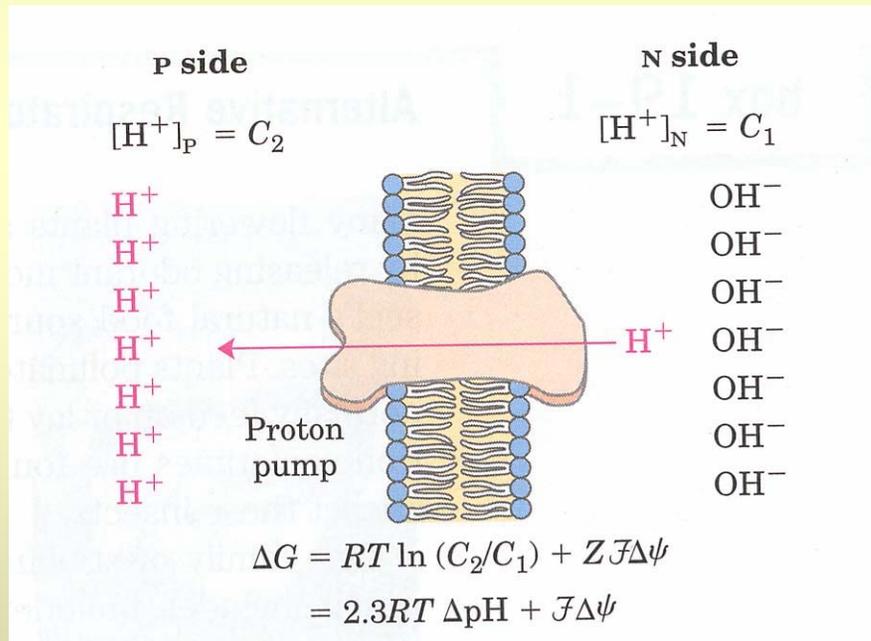
$$\Delta G^{\circ'} = -nF \Delta E^{\circ'}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -2 (96,5 \text{ kJ/Vmol})(1.14\text{V}) = -220 \text{ kJ/mol (de NADH)}$$

Gran parte de esta energía se usa para bombear protones fuera de la matriz. Por cada par de electrones que se transfieren al O₂, los complejos I y III bombean 4 protones, mientras que el complejo IV transfiere dos protones. La ecuación vectorial para el proceso es

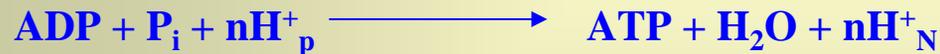


La energía electroquímica resultante de la diferencia en la concentración de protones y de la separación de carga representa una conservación temporal de parte de la energía de transferencia de electrones. La energía conservada en esta gradiente, llamada fuerza próton-motora tiene 2 componentes: (1) la energía química potencial originada por la diferente concentración de una especie química, $[H^+]$, en las dos regiones separadas por la membrana, y (2) la energía potencial eléctrica que resulta de la separación de cargas cuando un próton se mueve a través de una membrana sin un contra ión.

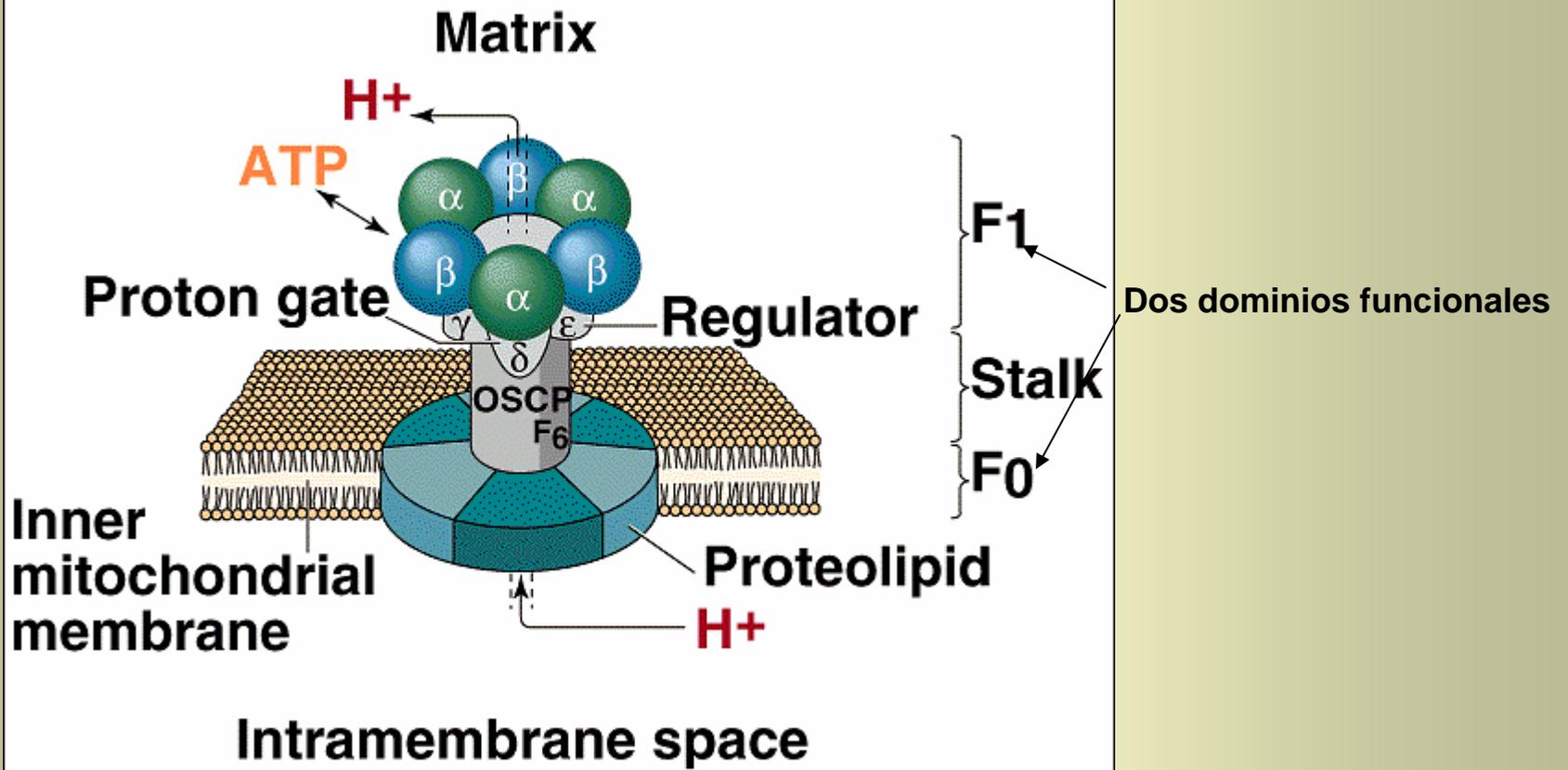


C_2/C_1 = razón de concentración del ión que se mueve.
 Z = valor absoluto de su carga (1 para un próton)
 $\Delta\psi$ = la diferencia en potencial eléctrico de transmembrana (Volts).
 $\Delta\psi \sim 0.15-0.2$ V en mitocondrias con respiración activa, el pH de la matriz es ~ 0.75 unidades más alcalino que el espacio intermembrana

La teoría quimio-osmótica, propuesta por Peter Mitchell, es el paradigma para el mecanismo por el cual el flujo de electrones está acoplado con la formación de ATP. De acuerdo a ella, la energía electroquímica inherente a la la diferencia de concentración de protones y a la separación de carga a través de la membrana interna mitocondrial, la fuerza protón-motora, permite la síntesis de ATP a medida que los protones fluyen pasivamente de regreso a la matriz a través de un poro asociado con la ATP sintetasa. Según esto, la siguiente ecuación representa la síntesis de ATP :



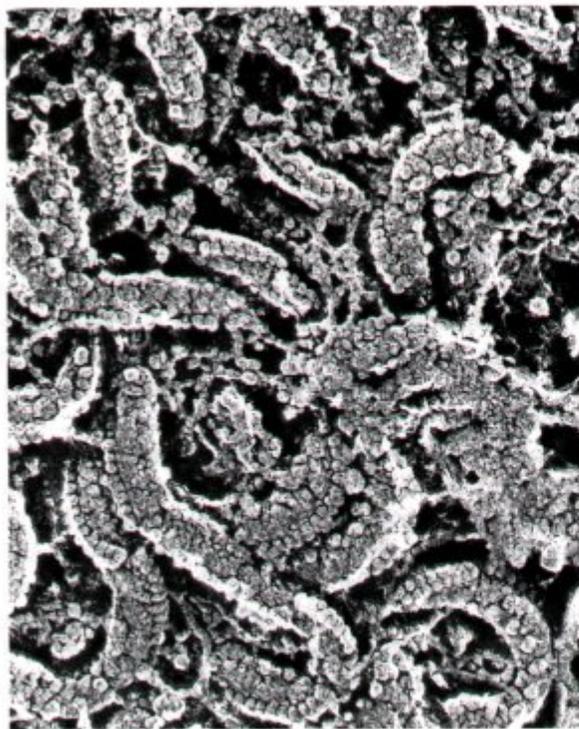
ATP sintetasa, o complejo V, tambien F1ATPasa



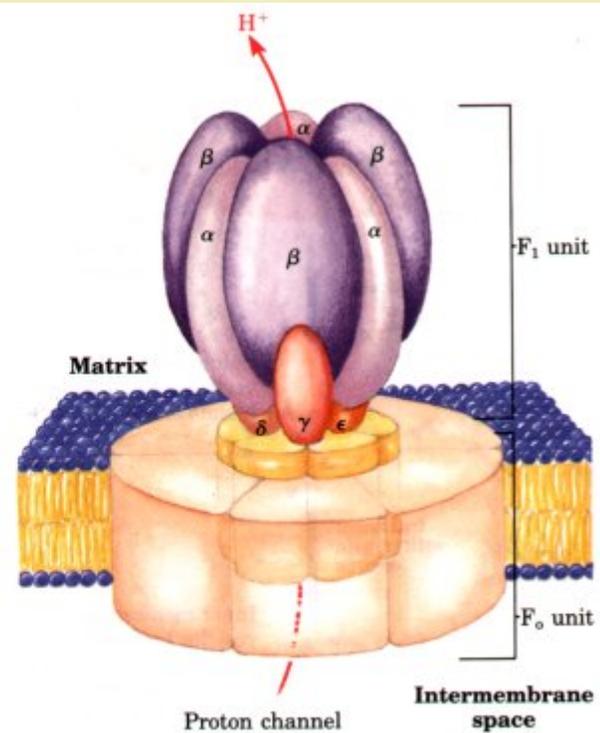
Complejo mitocondrial ATP sintetasa:

F_1 tiene 9 subunidades de 5 tipos diferentes, con la composición $\alpha_3\beta_3\chi\delta\epsilon$. Cada sub unidad beta tiene un sitio catalítico para la síntesis de ATP.

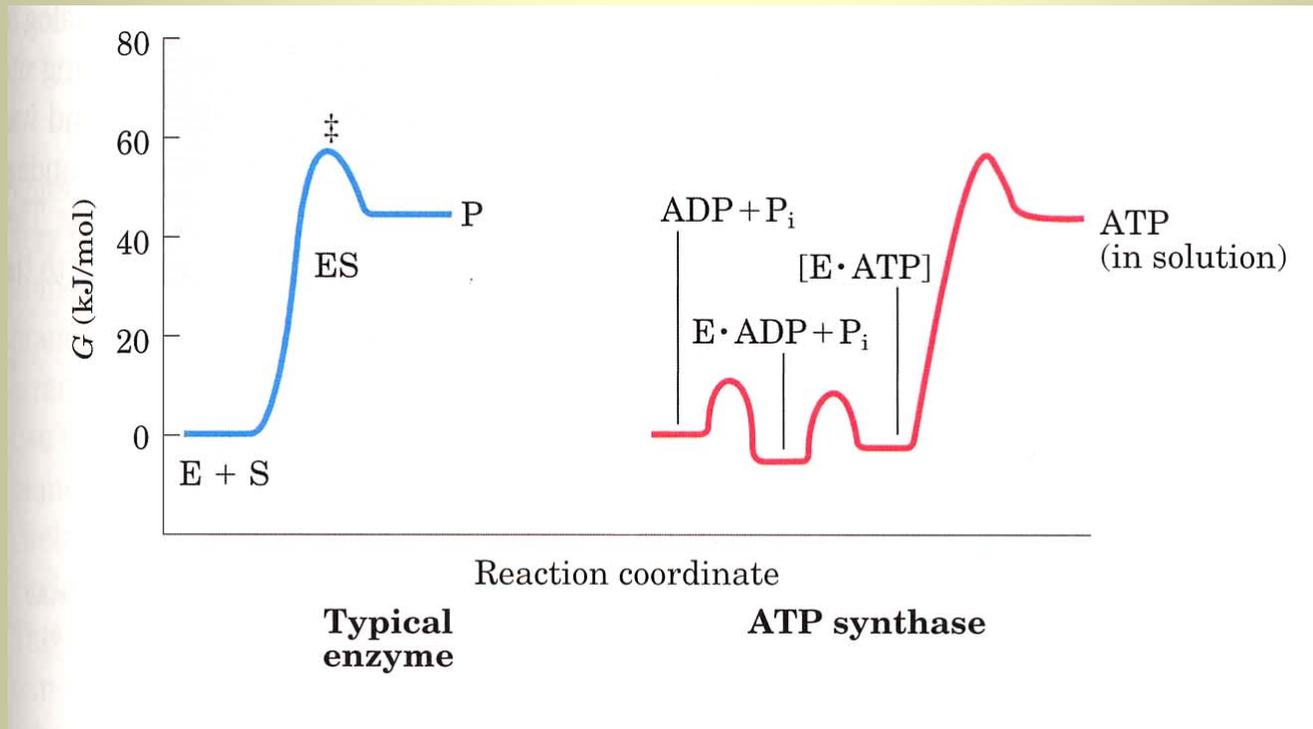
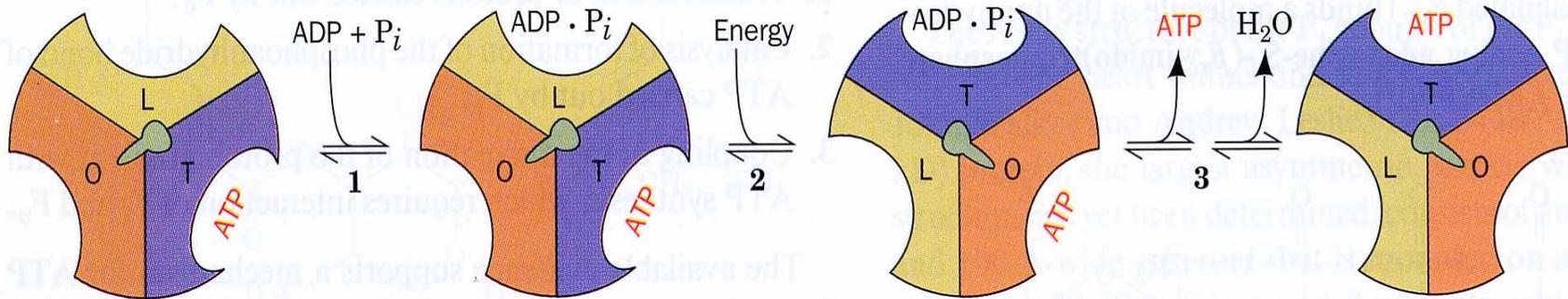
El complejo F_o es el poro para protones. Está formado por 3 subunidades: abc, en la proporción ab_2c_{10-12} .



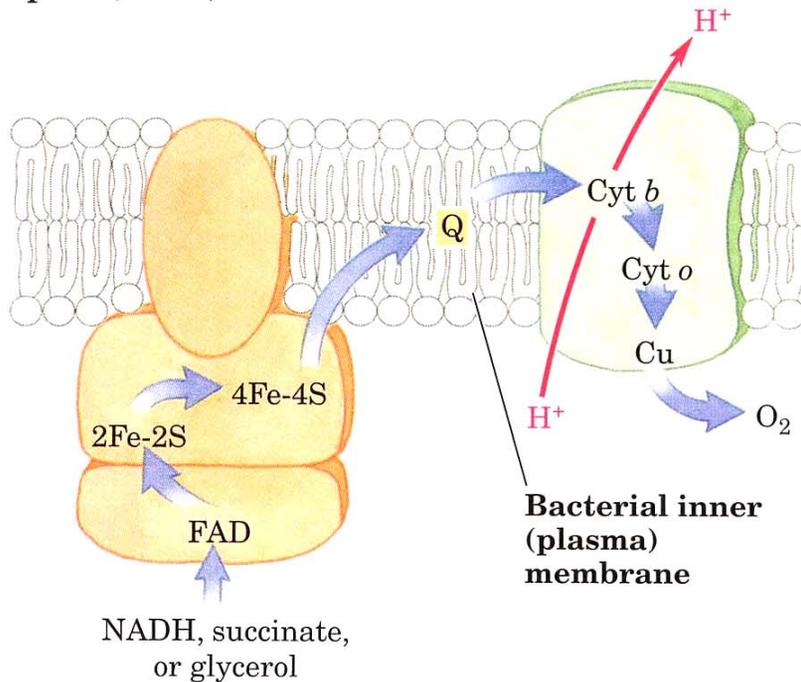
(a)



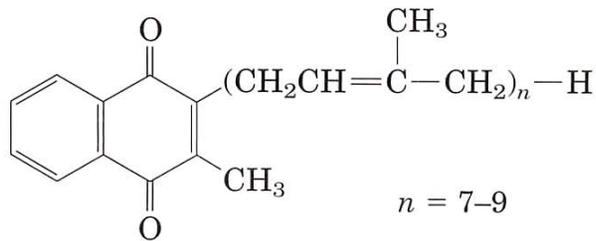
(b)



Periplasmic space (P side)



Cytosol (N side)



Menaquinone

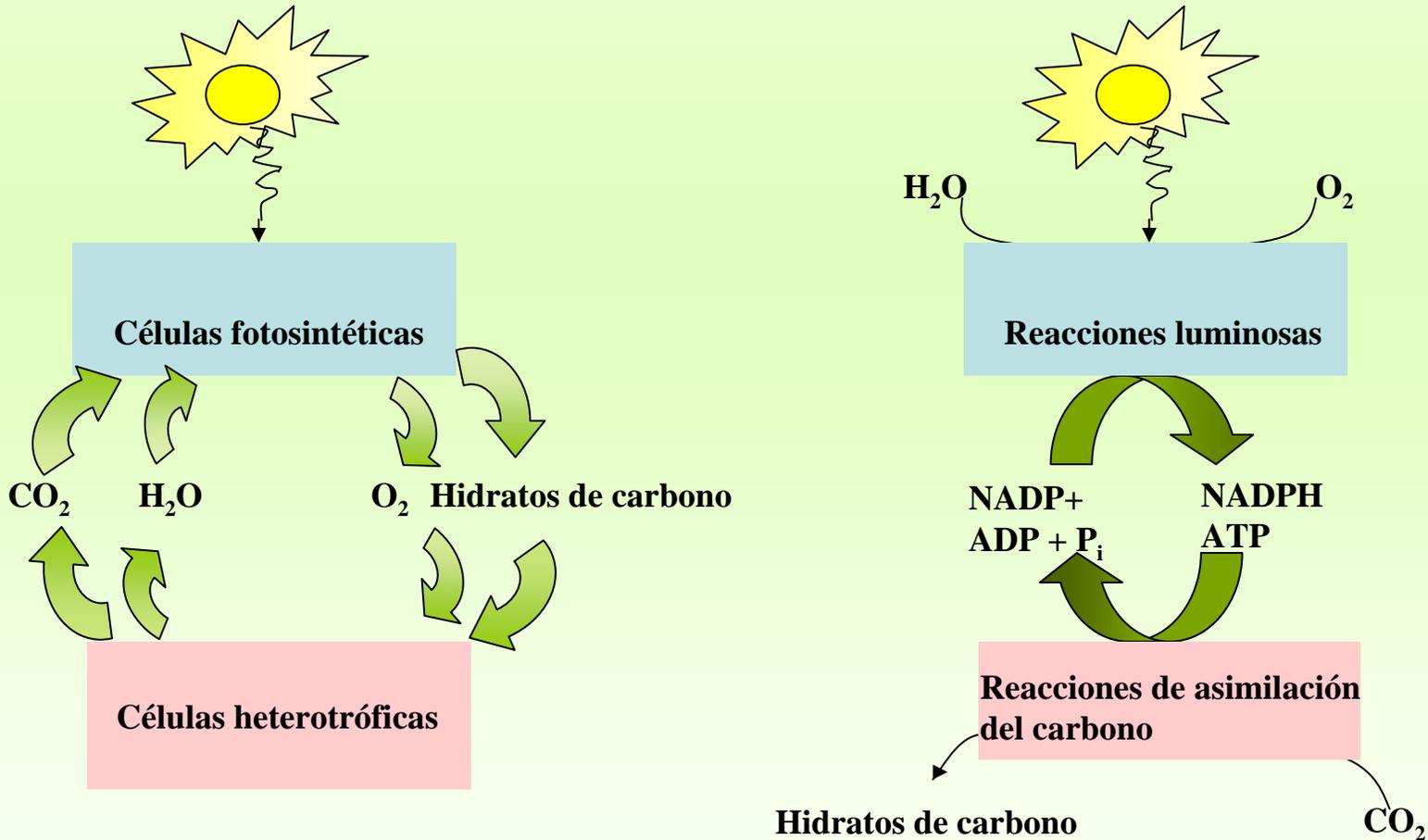
Cadena respiratoria bacteriana (E.coli), contiene una forma mínima del complejo I. Este tipo de bacterias tienen complejos FoF1 en la membrana plasmática. La porción F1 sobresale hacia el citosol.

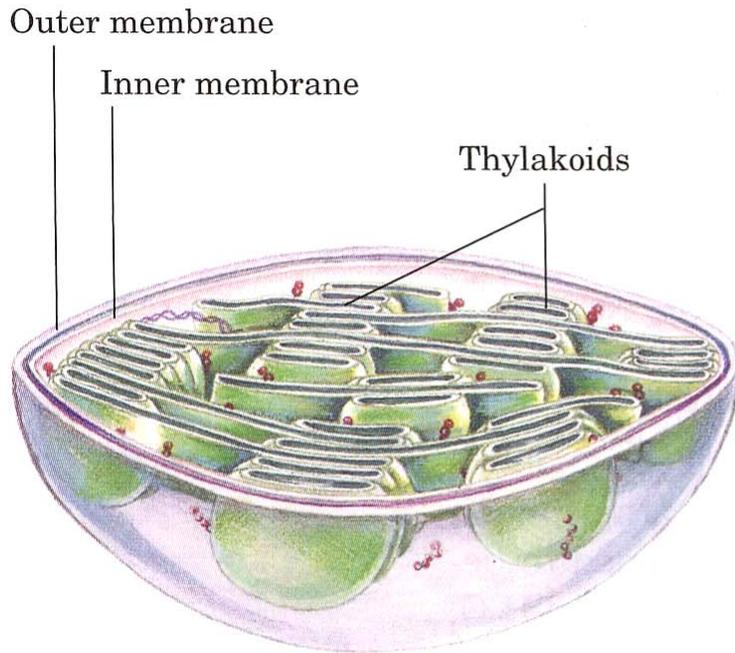
La teoría sobre el origen endosimbiótico de las mitocondrias, sostiene que algunos procariontes fueron los primeros organismos capaces de metabolismo aeróbico, incluyendo la producción de ATP ligada a la respiración. Algunos eucariontes primitivos, que vivían anaeróbicamente (por fermentación), pudieron realizar fosforilación oxidativa cuando establecieron una relación simbiótica con ese tipo de bacterias que vivían en su citosol.

Plantas y cianobacterias secuestran químicamente la energía de la luz mediante la fotosíntesis, un proceso sustentado por la luz en el cual el CO₂ es fijado para producir carbohidratos.

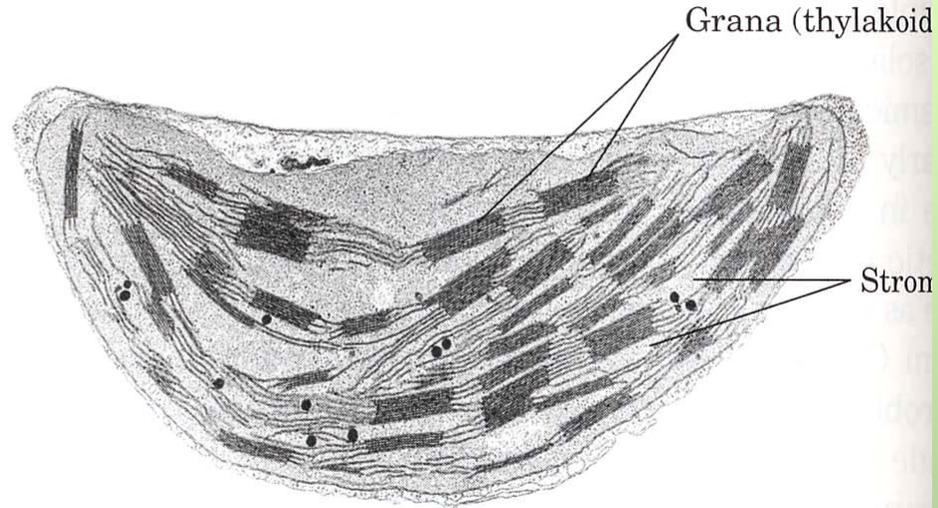


Anualmente la fotosíntesis fija 10¹¹ toneladas de carbón ~10¹⁸ kJ de energía. Mas aún, la fotosíntesis, a lo largo del tiempo ha generado el O₂ de la atmósfera terrestre.





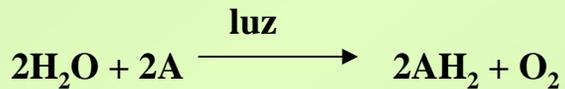
(a)



(b)

En 1937, Robert Hill observó al iluminar extractos de hojas con cloroplastos:

1) que se desprendía O_2 y 2) que se reducía un aceptor de electrones no biológico agregado al sistema.

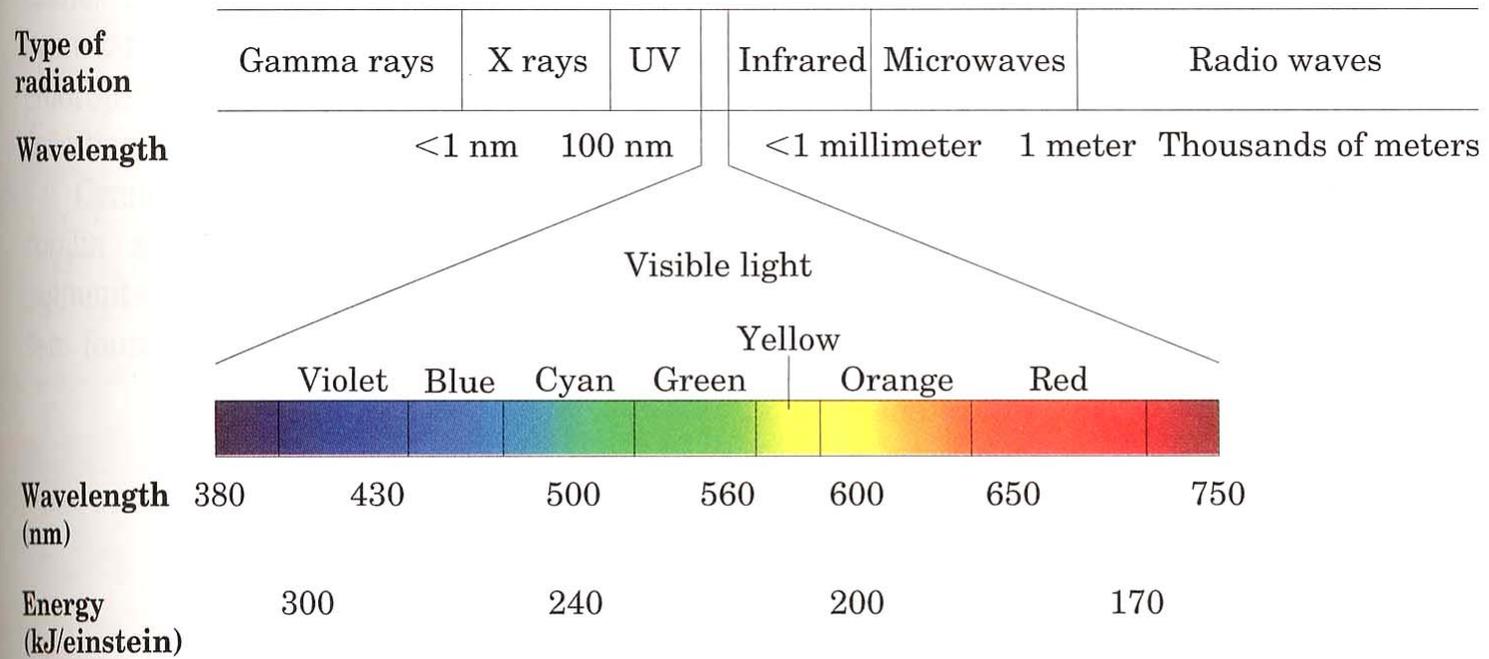


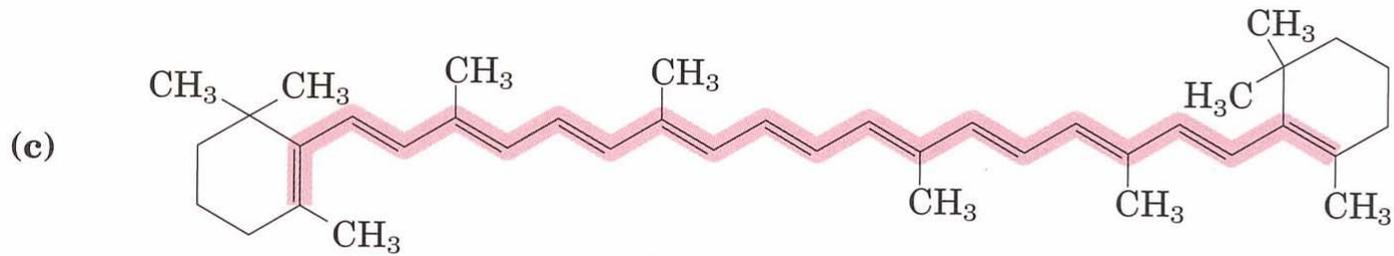
Reacción de Hill

A= aceptor de electrones, reactivo de Hill

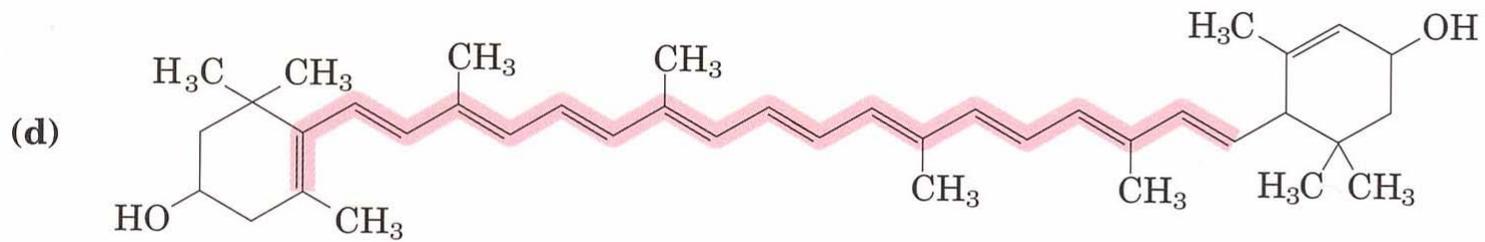


NADP = aceptor fisiológico

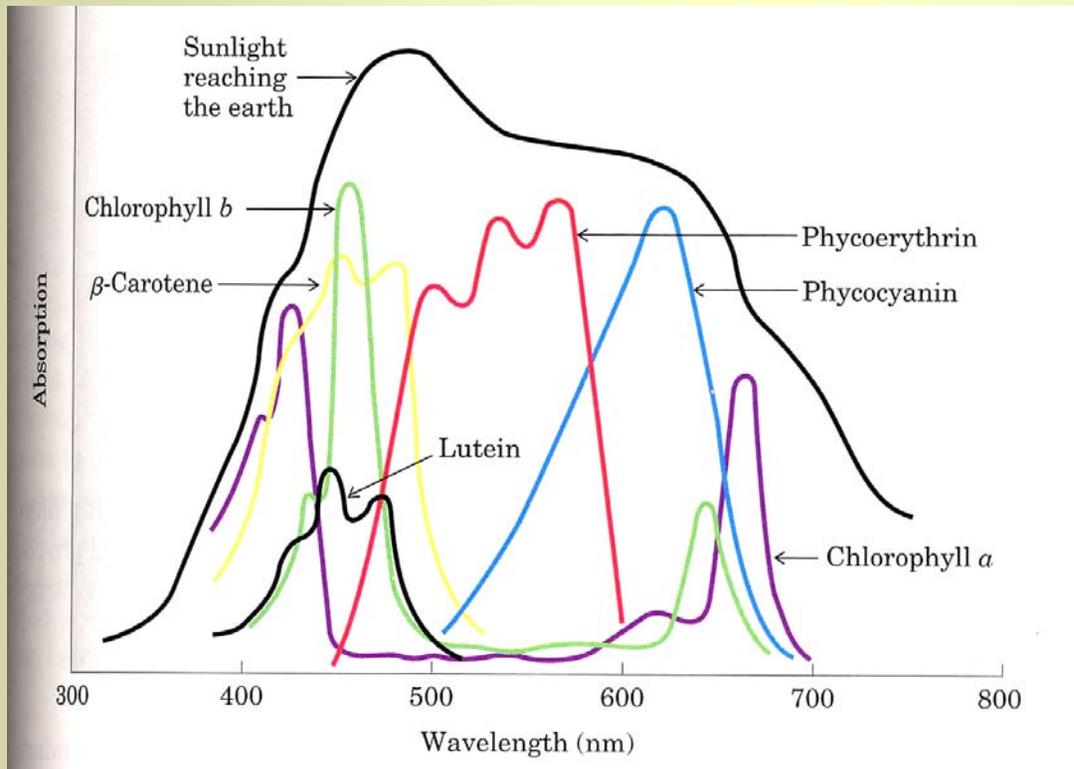




β -Carotene



Lutein (xanthophyll)



λ = longitud de onda (en el rango visible 400-700 nm).

La luz roja tiene $\lambda = 700$ nm

$E = 171$ kJ/einstein

1 einstein = 1 mol de fotones

La cantidad de luz absorbida por una sustancia a una longitud de onda dada se describe por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \log I_0 / I = \epsilon \cdot C \cdot l$$

A = absorbancia

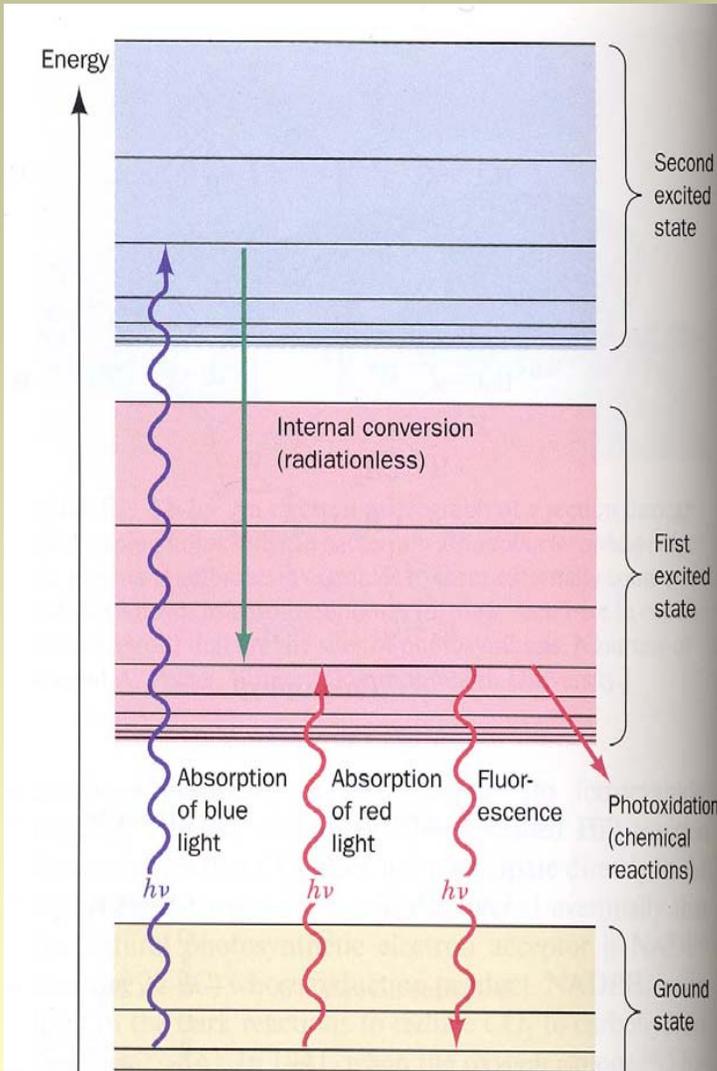
I_0 e I, intensidad de la luz incidente y transmitida, respectivamente

C = concentración

l = largo del paso de la luz

ϵ = coeficiente de extinción molar.

Por lo tanto un gráfico de absorbancia versus λ para una molécula dada, su espectro de absorción, es indicativo de su estructura electrónica.



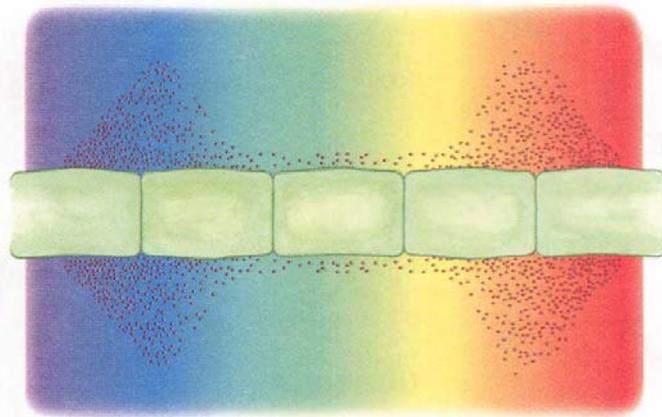
Una molécula excitada electrónicamente puede disipar su energía de excitación de varias maneras. Las con mayor significado fotosintético son:

1) Conversión interna, la energía interna se convierte en energía cinética (movimiento molecular o calor). Ocurre aproximadamente en 10^{-11} segundos.

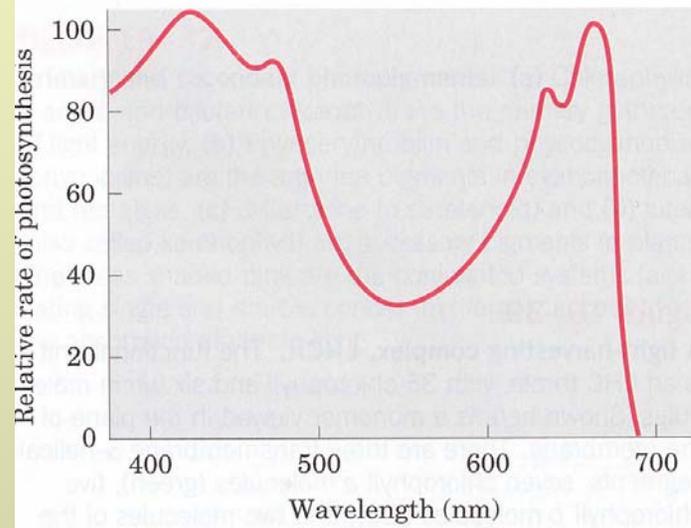
2) Fluorescencia, la molécula decae hasta su nivel basal emitiendo un fotón. Requiere 10^{-8} segundos. El fotón emitido generalmente tiene $> \lambda$ que el absorbido. Este fenómeno puede dar cuenta del 3-6 % de la energía disipada por las plantas.

3) Transferencia de excitón (o transferencia de energía de resonancia). La molécula transfiere directamente su energía de excitación a moléculas vecinas (basales), con propiedades electrónicas semejantes. Es particularmente importante para canalizar la energía luminosa a los centros de reacción fotosintéticos.

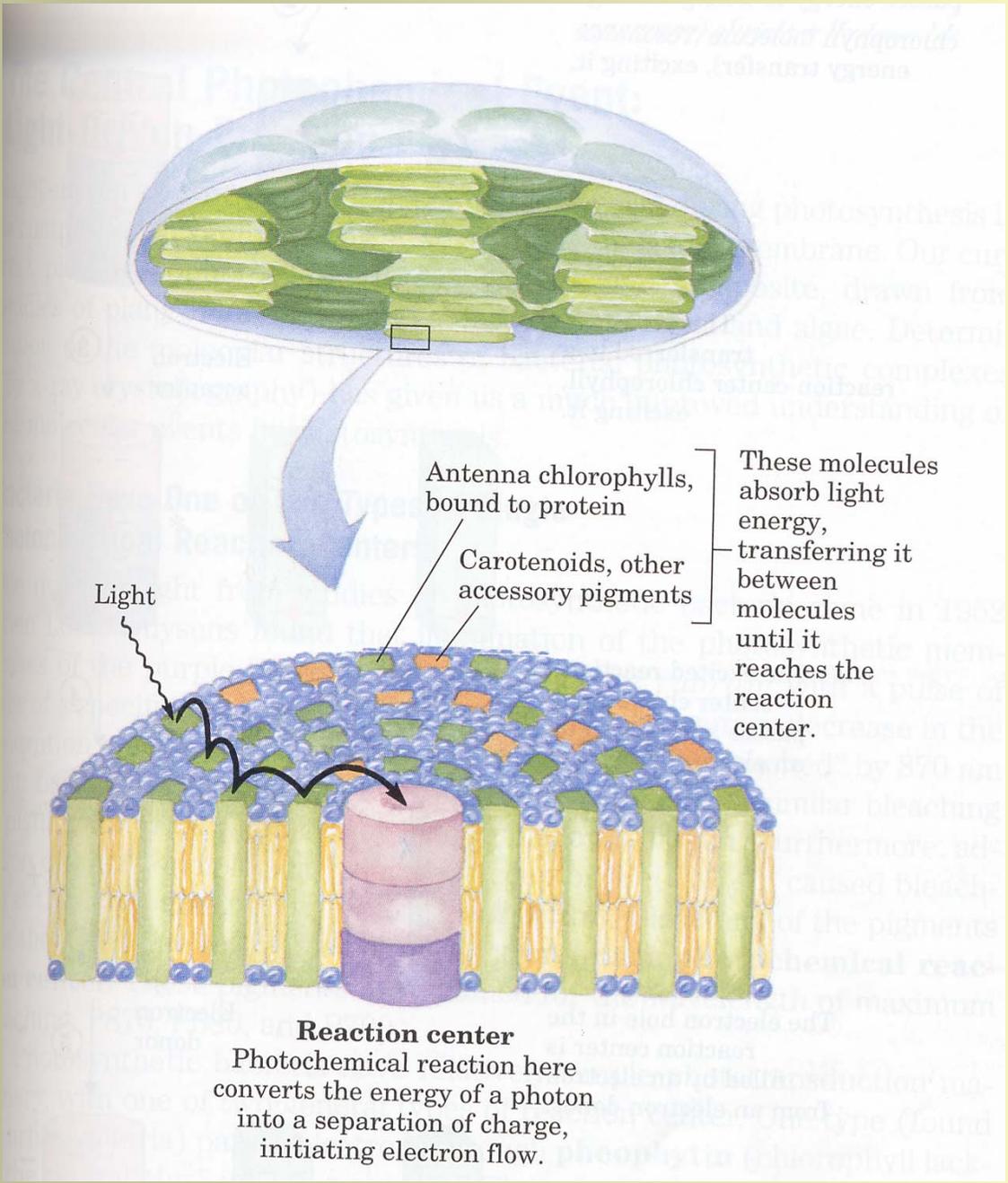
4) Foto oxidación, una molécula dadora, excitada por la luz, se oxida transfiriendo un electrón a un aceptor que se reduce. La energía del fotón absorbido es transferido químicamente al sistema de reacción fotosintético.

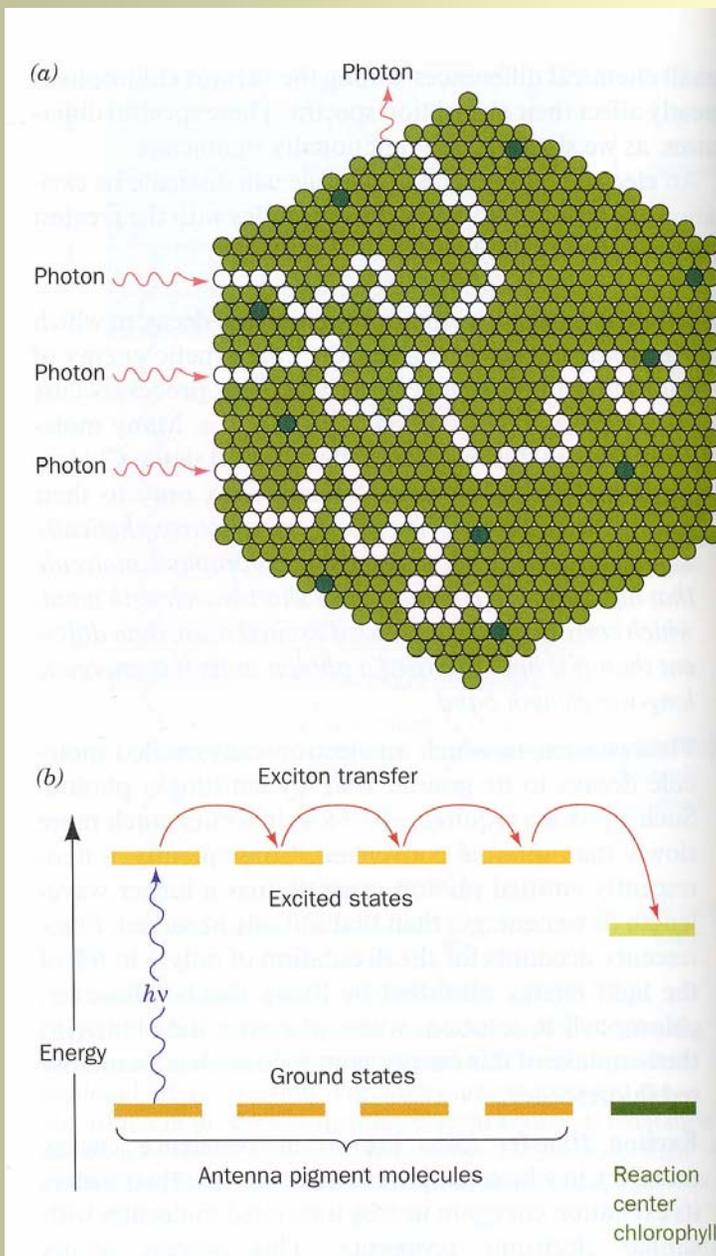


(a)



(b)





Ya hemos visto que una molécula excitada electrónicamente puede disipar su energía de excitación de varias maneras. El diseño molecular en los complejos colectores de luz (LHC) o antena, evita al máximo la conversión interna (conversión de la energía interna en energía cinética) y la fluorescencia (en la que la molécula decae hasta su nivel basal emitiendo un fotón).

La antena colecta la energía luminosa y la transfiere como excitón (o transferencia de energía de resonancia). Hay transferencia directa de la energía de excitación a moléculas vecinas (basales), con propiedades electrónicas semejantes.