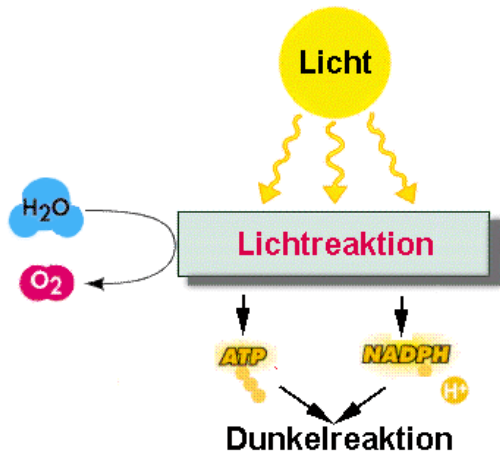


Kapitel 4 Photosynthese

4.1 Überblick

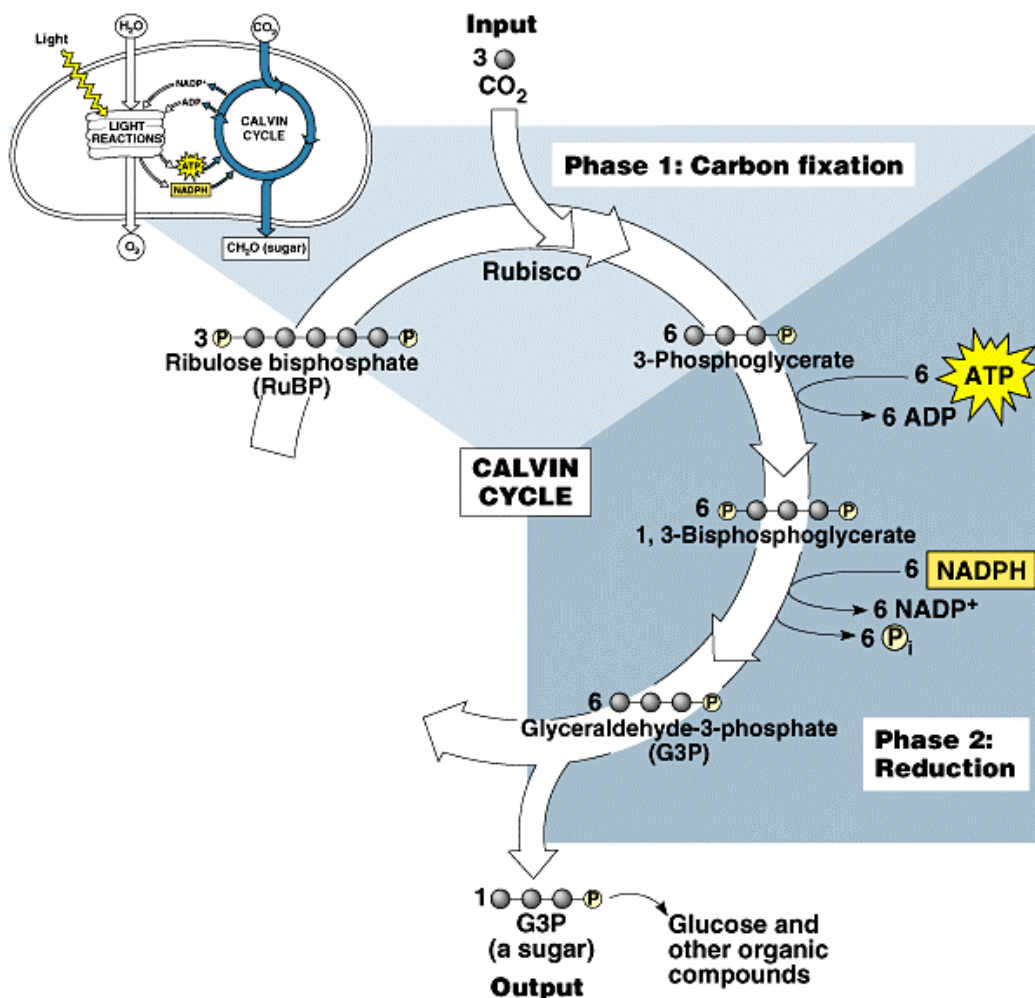


PS ist grundlegend für die Existenz höherer Lebewesen:

- (i) Produktion von ATP zur Erzeugung reduzierter C-Verbindungen (im Calvin-Zyklus)
- (ii) Produktion von O₂

Gekoppelt daran ist aber auch der (iii) Aufbau von wichtigen organischen Molekülen (vor allem Zucker) in **Pflanzen** aus CO₂ (CO₂-Fixierung)

Zusammenschau von Lichtreaktion und Dunkelreaktion (im Calvin-Zyklus):



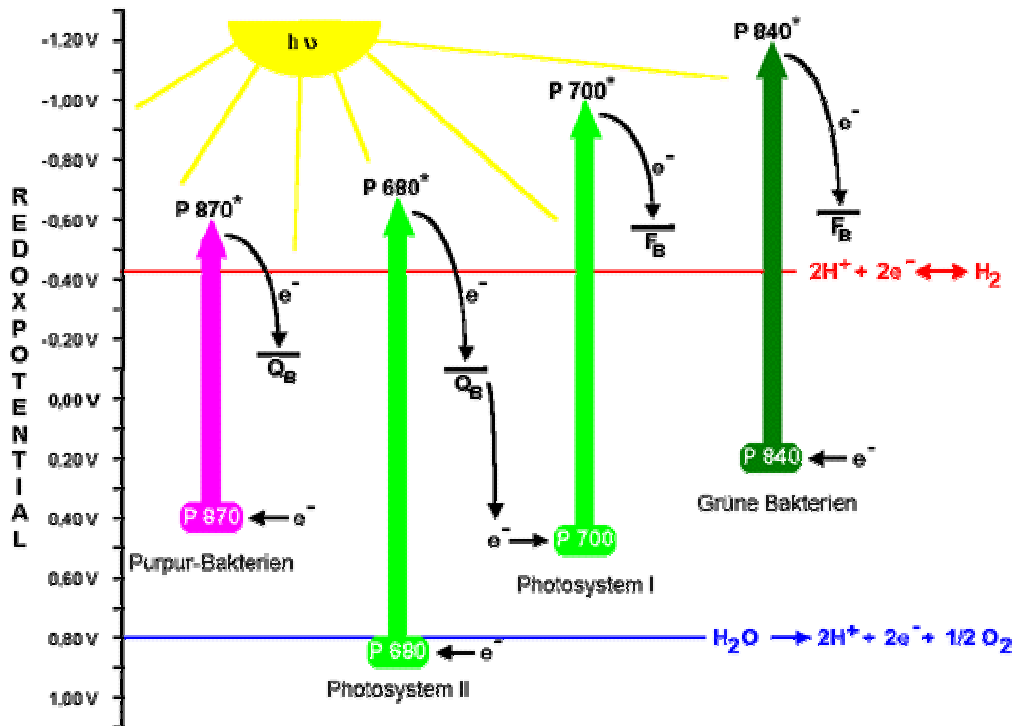
Copyright © Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings.

Bakterielle Photosynthese:

- vergleichsweise einfach
- ein Photosystem
- keine H₂O-Oxidation
- Struktur des Reaktionszentrums aus Purpurbakterium 1985 aufgeklärt
NP 1988 Michel, Huber, Deisenhofer)

Pflanzliche Photosynthese:

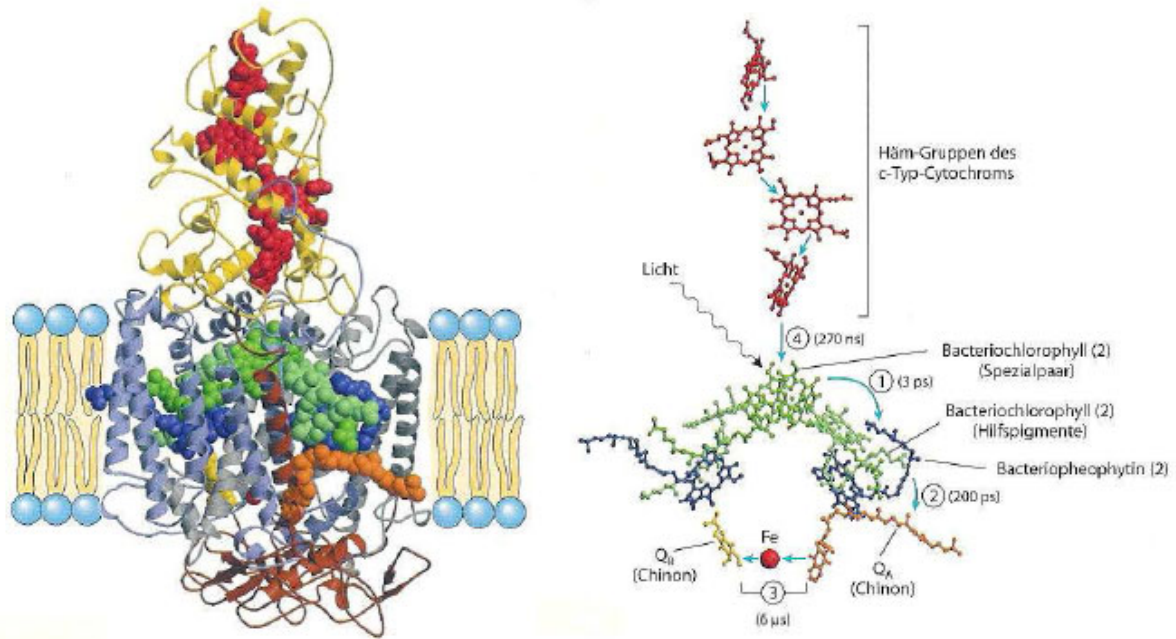
- 2 Photosysteme
- H₂O-Oxidation angekoppelt
- Struktur der PS I und PS II eines Cyanobakteriums 2001 aufgeklärt
(H.T. Witt, P. Fromme, W. Saenger et al.)



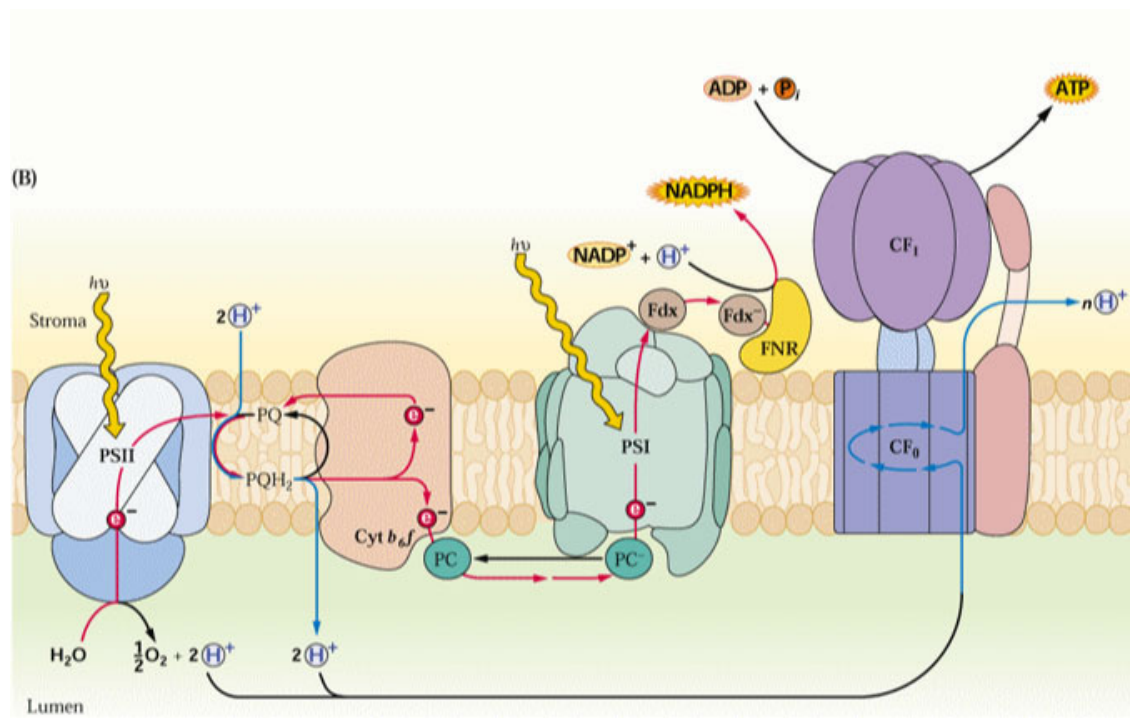
Schematische Darstellung der photosynthetischen Lichtreaktionen bei Purpur-Bakterien (violett), Cyanobakterien, Algen und Höheren Pflanzen (hellgrün) und Grünen Bakterien (dunkelgrün). $h\nu$: Lichtenergie; P : Reaktionszentren der Photosysteme; Q_B : Chinon; FB : Eisen-Schwefel-Protein; e^- : Elektronentransfer

Die einfachsten Formen der photosynthetischen Lichtreaktion finden wir bei Purpur-Bakterien und Grünen Bakterien. Hier ist jeweils nur ein Photosystem ($P 870$ beziehungsweise $P 840$) an der Umwandlung von Lichtenergie beteiligt. Die Photosysteme dieser Bakteriengruppen unterscheiden sich dabei vor allem durch ihren ersten stabilen Elektronenakzeptor. Bei den Purpur-Bakterien ist dieser Akzeptor ein Chinon (Q_B). Seine Reduktionskraft reicht nicht aus, um Elektronen über eine Hydrogenase auf Protonen zur Wasserstoffbildung zu übertragen. Die Reduktionskraft des ersten stabilen Elektronenakzeptors der Grünen Bakterien, ein Eisen-Schwefel-Protein (FB), liegt dagegen höher. Die Elektronen könnten theoretisch zur Wasserstoffbildung genutzt werden. Dennoch wurde diese Reaktion bisher noch nicht beobachtet. Bei Höheren Pflanzen, Algen und Cyanobakterien sind zwei Photosysteme in Reihe geschaltet. Das Photosystem II (PS II oder $P 680$) oxidiert nach der Lichtabsorption Wasser. Es kommt dabei zur Freisetzung von Sauerstoff, weshalb man bei diesem Vorgang auch von oxygener Photosynthese spricht. Die Reduktionskraft des Elektronenakzeptors (FB) vom Photosystem I (PS I oder $P 700$) reicht aus, um letztlich mittels Hydrogenasen Wasserstoff zu bilden (Abbildung 2). Dieser Prozess konnte bisher nur bei Algen beobachtet werden.

4.2 Strukturen und Funktionen



Struktur eines bakteriellen Photosystems. Links: Einbettung in der Zellmembran. Rechts: Lokalisierung und Funktion der Chromophore und ET-Systeme



Schema eines Pflanzen-Photosystems. PSII/PSI Photosysteme, PC Plastocyanine (für reversiblen ET), PQ Plastochinone, Fdx Ferredoxine, CF1/CF0 ATP-Synthetase

4.2.1 Photosysteme:

Allgemeines:

Jedes Photosystem besteht aus einem intramembranen Lichtsammelsystem/-Komplex (LHC/Antennenkomplex) und einem Kern-/Core-Komplex, welcher das Reaktionszentrum einschließt.

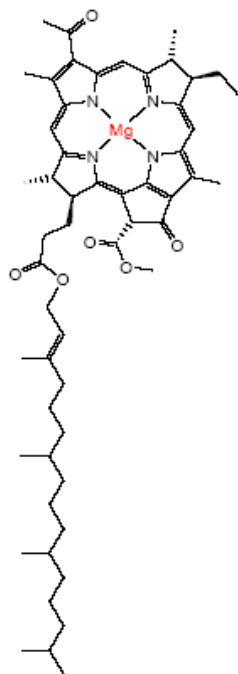
Aufbau der einzelnen Photosysteme:

- Photosystem II:
 - Lichtsammelkomplex LHC II in der Thylakoid-Membran
 - Core-Komplex
 - Wasserspaltender/Sauerstoffbildender Komplex
 - mindestens 26 verschiedene Proteine
 - P₆₈₀

Die Ladungstrennung beruht darauf, dass die vom P 680 freigesetzten Elektronen energetisch immer weiter weg vom P₆₈₀ kommen und beim reduzierten PQ landen.

Das oxidierte P₆₈₀⁺ seinerseits gleicht seinen Elektronenmangel dadurch aus, dass es von einem sekundären Elektronenlieferanten Z (einem Tyrosin des Polypeptids D1) ein Elektron aufnimmt, wodurch Z zu Z⁺ oxidiert wird. Damit liegt die höchst mögliche Potential-, d.h. Energiedifferenz zwischen P₆₈₀ und PQ vor.

- Photosystem I:
 - Transmembrankomplex aus mindestens 13 Polypeptidketten
 - P₇₀₀ = Fallenpigment

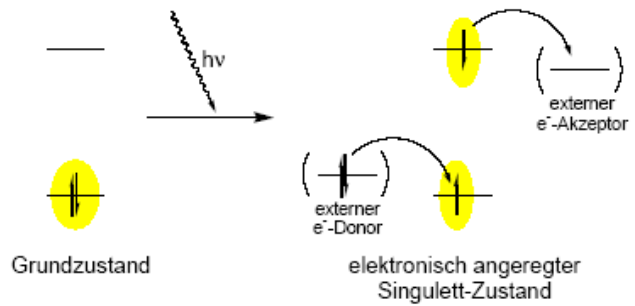
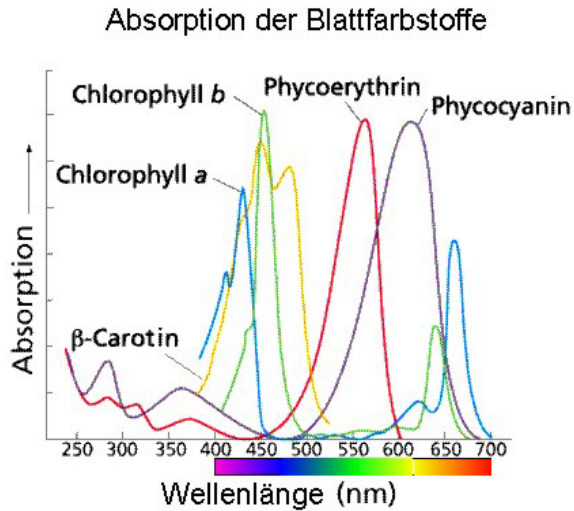


4.2.2 Lichtabsorption

Chlorophylle:

- Mg²⁺-Komplexe teilhydrierter Porphyrine mit ankondensiertem Fünfring
- Substitutionsmuster bestimmt Lage der Absorptionsbanden
- Konjugiertes Tetrapyrrol- π -System absorbiert am lang und kurzwelligen Ende des sichtbaren Lichts.
- Aliphatische Phytyl-Seitenkette zur Verankerung in der hydrophoben Phospholipid-Membran

Bacteriochlorophyll a



Schema für die Lichtanregung mit anschließender (rascher und effektiver) Trennung von Elektron e^- und Loch p^+

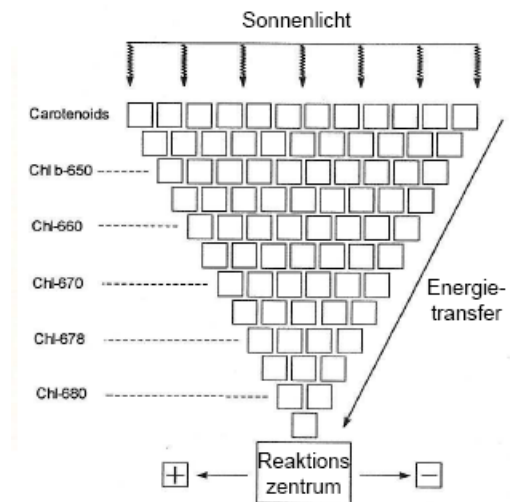
4.2.2 Lichtsammeln – Der Antenneneffekt

Der Lichtsammelkomplex LHC leitet absorbiert Strahlungsenergie an das Reaktionszentrum.

LHC II besteht aus mindestens 6 verschiedenen Chlorophyll-Protein-Komplexen (LHC IIa, IIb, IIc, IIc', IId, IIf). Die LHC II-Proteine haben immer die gleiche Grundstruktur:

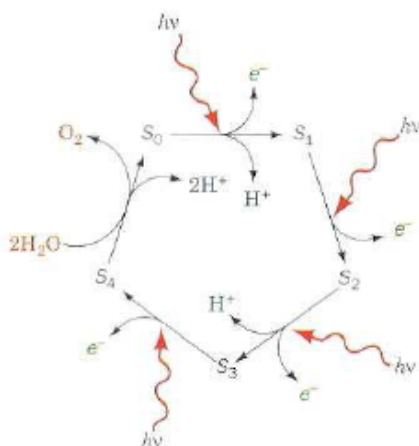
- 3 transmembrane Helices
- 1 extramembrane Helix nahe dem Carboxy-Terminus.

Die transmembranen Helices und die extramembrane Helix sind durch unterschiedliche Sequenzabschnitte voneinander getrennt.

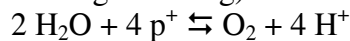


4.2.3 Wasseroxidation – Das Wasseroxidierende Zentrum WOC

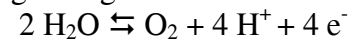
Kok-Zyklus:



Im **WOC** wird mittels 4 Löchern (aus der Ladungstrennung) Wasser oxidiert:



geläufiger schreibt man:



Die Struktur des WOC sieht nach bisheriger Erkenntnis wie folgt aus: 4 Mn-Zentren durch Oxo-Liganden verbrückt.

Ca^{2+} spielt eine wichtige Rolle.

S im Kok-Zyklus bezeichnet je einen Spinzustand des Mn_4 -Systems.

Der Mn₄-Cluster im WOC:
(Auflösung 3.8 Å)

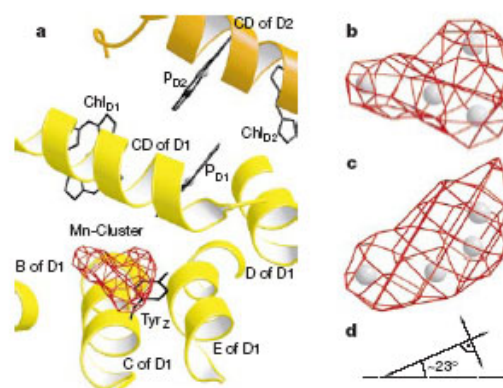


Crystal structure of photosystem II from *Synechococcus elongatus* at 3.8 Å resolution

Athina Zoumi*, Horst-Tobias Witt*, Jan Kern*, Petra Fromme*, Norbert Krauß†, Wolfram Saenger†, Peter Orth†

*Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie und Biochemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-10623, Berlin, Germany
†Institut für Chemie, Kristallographie, Freie Universität Berlin, Takustrasse 6, D-14195 Berlin, Germany

Oxygenic photosynthesis is the principal energy converter on earth. It is driven by photosystems I and II, two large protein-cofactor complexes located in the thylakoid membrane and acting in series. In photosystem II, water is oxidized; this event provides the overall process with the necessary electrons and protons, and the atmosphere with oxygen. To date, structural information on the architecture of the complex has been provided by electron microscopy of intact, active photosystem II at 15–30 Å resolution¹, and by electron crystallography on two-dimensional crystals of D1-D2-CP47 photosystem II fragments without water oxidizing activity at 8 Å resolution². Here we describe the X-ray structure of



NATURE | VOL 409 | 8 FEBRUARY 2004 | www.nature.com

Neueste Nachrichten:

Science

Published online 5 February 2004

Architecture of the Photosynthetic Oxygen-Evolving Center

Kristina N. Ferreira¹, Tina M. Iverson², Karim Maghlaoui¹, James Barber^{1*}, So Iwata^{3*}

¹ Department of Biological Sciences, Imperial College London, London, SW7 2AZ, UK.

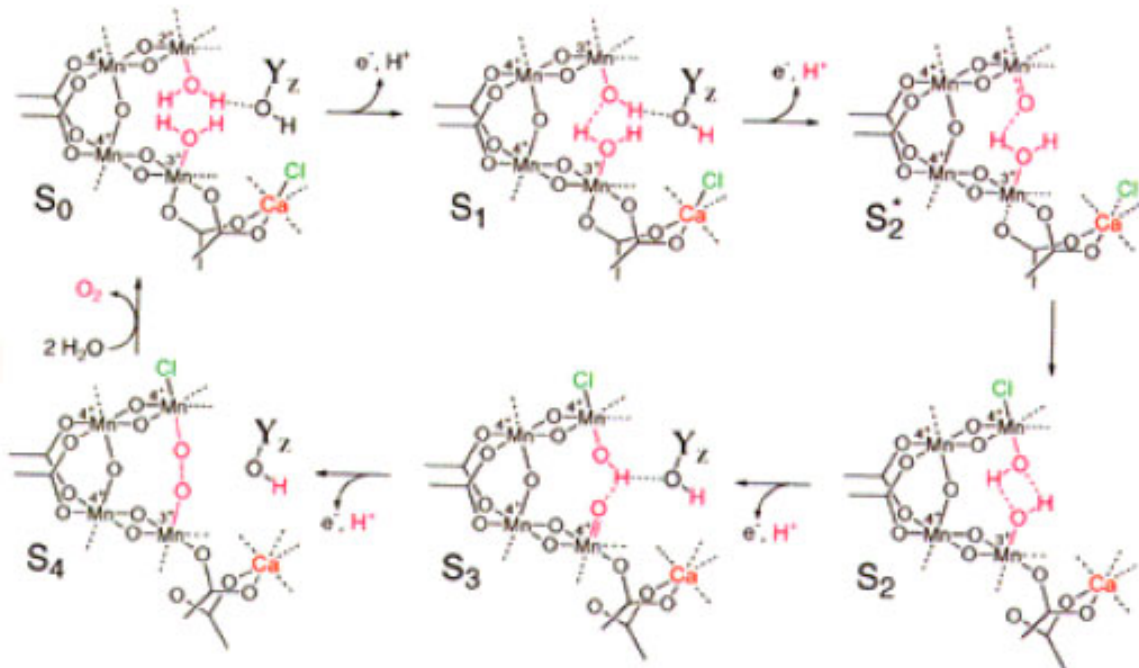
² Division of Biomedical Sciences, Imperial College London, London, SW7 2AZ, UK.

³ Department of Biological Sciences, Imperial College London, London, SW7 2AZ, UK; Division of Biomedical Sciences, Imperial College London, London, SW7 2AZ, UK; ATP System Project, ERATO, Japan Science and Technology Corporation, 5800-3 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-0026, Japan.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: j.barber@imperial.ac.uk, s.iwata@imperial.ac.uk.

Photosynthesis uses light energy to drive the oxidation of water at an oxygen-evolving catalytic site within photosystem II (PSII). We report the structure of PSII of the cyanobacterium *Thermosynechococcus elongatus* at 3.5 Å resolution. We have assigned most of the amino acid residues of this 650 kDa dimeric multisubunit complex and refined the structure to reveal its molecular architecture. Consequently we are able to describe details of the binding sites for cofactors and propose a structure of the oxygen-evolving center (OEC). The data strongly suggest that the OEC contains a **cubane-like Mn₃CaO₄ cluster linked to a fourth Mn by a mono-μ-oxo bridge**. The details of the surrounding coordination sphere of the metal cluster and the implications for a possible oxygen-evolving mechanism are discussed.

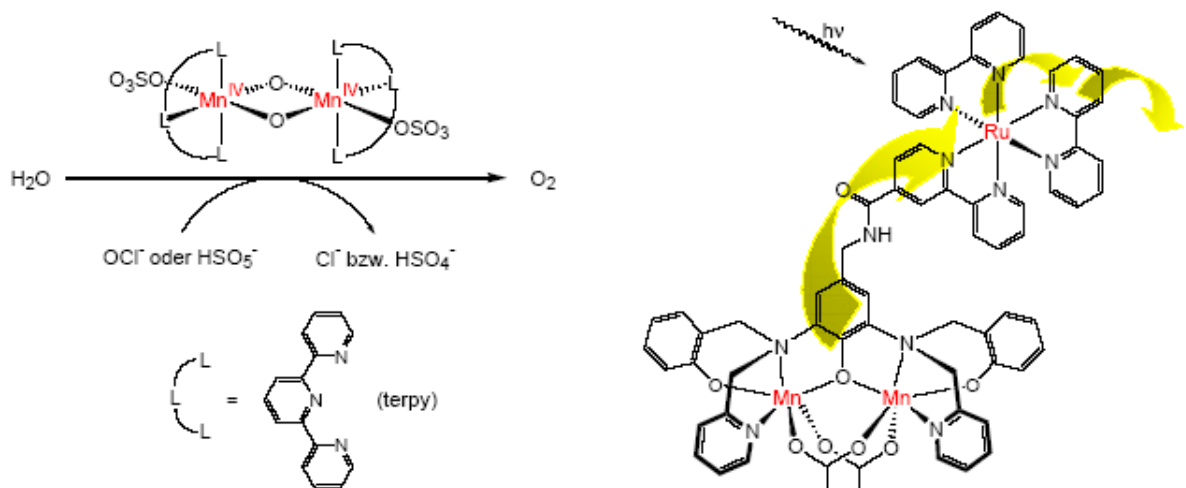
4.2.4 Mechanismus der Wasseroxidation (anhand eines Modellsystems)



4.3 Modellsysteme (für das WOC):

(Lit.: K. Wieghardt, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1179-1198;
 W. Rüttinger, G.C. Dismukes, *Chem. Rev.* 1997, 97, 1-24; L. Sun et al., *Chem. Soc. Rev.* 2001, 30, 36-49.)

Ziel: lichtgetriebene Wasseroxidation



Schema für Koordinationsverbindungen zur Modellierung der WOC-Funktion (links) sowie der WOC-Funktion gekoppelt mit einer Antennen-Funktion $[(bpy)_2Ru(bpy')]^{2+}$ (rechts).