

Modellkomplexe für das Photosystem II

Robert Brüninghoff

20.05.2014

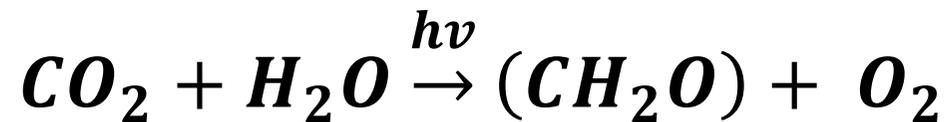
Inhalt

- Überblick
- Photosynthese
- Photosystem-II
- Sauerstoffentwickelnder Komplex (OEC)
& Modelle

Überblick

- Photosynthese

→ Reduktion von Kohlenstoffdioxid mit Hilfe von Sonnenlicht



– Pflanzen & Cyanobakterien (Blaualgen)

– $\approx 10^{11}$ t Kohlenstoff /Jahr

→ Gespeicherte Energie $\approx 10^{18}$ kJ



Photosynthese

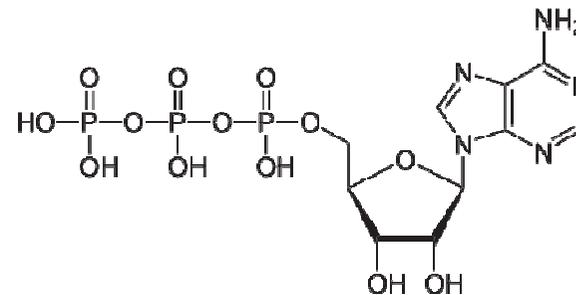
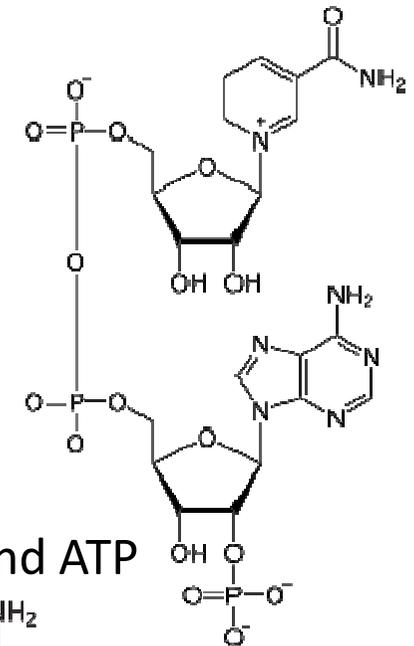
Zweistufiger Vorgang: **Lichtreaktion** und „**Dunkelreaktion**“



Lichtabhängige Reaktion: Bildung **NADPH** und **ATP**,
Sauerstoffbildung (Nebenprodukt)

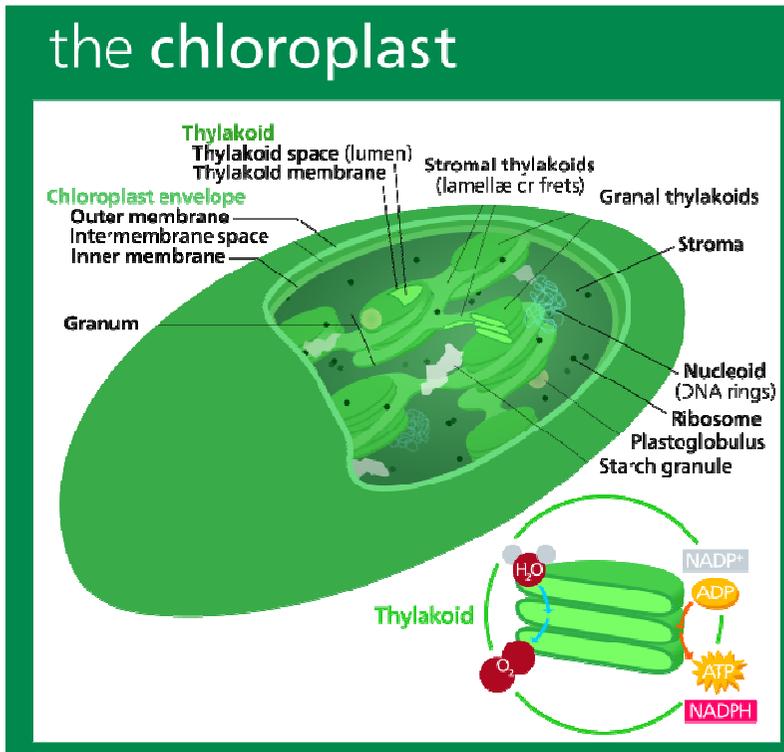
Lichtunabhängige Reaktion: **CO₂ Reduktion** mit Hilfe von NADPH und ATP

→ Chloroplasten



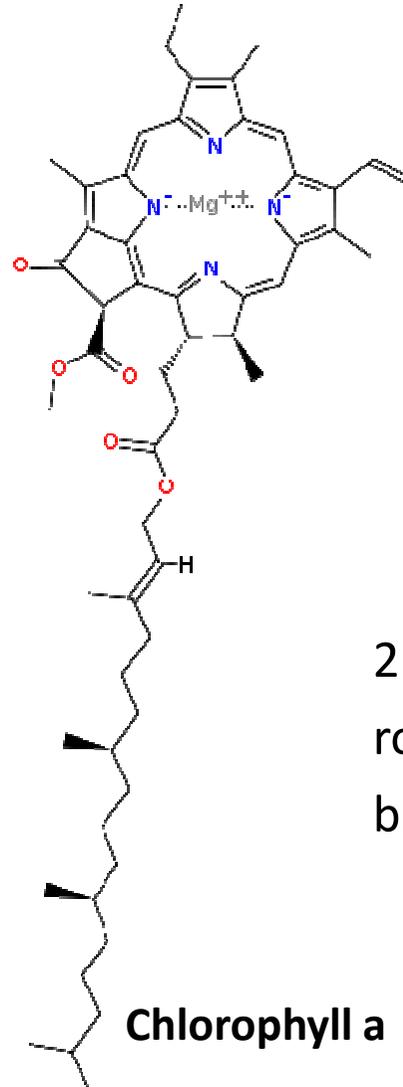
Photosynthese

Chloroplast und Chlorophyll

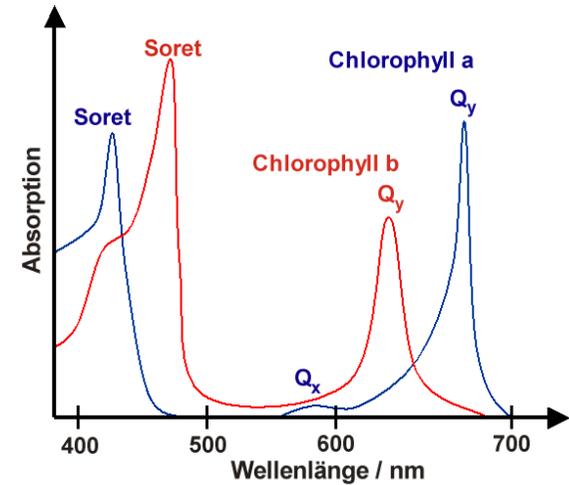


Source: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Chloroplast_II.svg

→ Thylakoidmembran



Chlorophyll a



2 Absorptionsbanden:

rot: 1. Anregungszustand

blau: 2. Anregungszustand

Photosynthese

2 Zentren-Photosynthese: Photosystem (PS) I & II

Reduktionskraft der lichtgetriebenen H₂O Oxidation genutzt um NADPH zu bilden

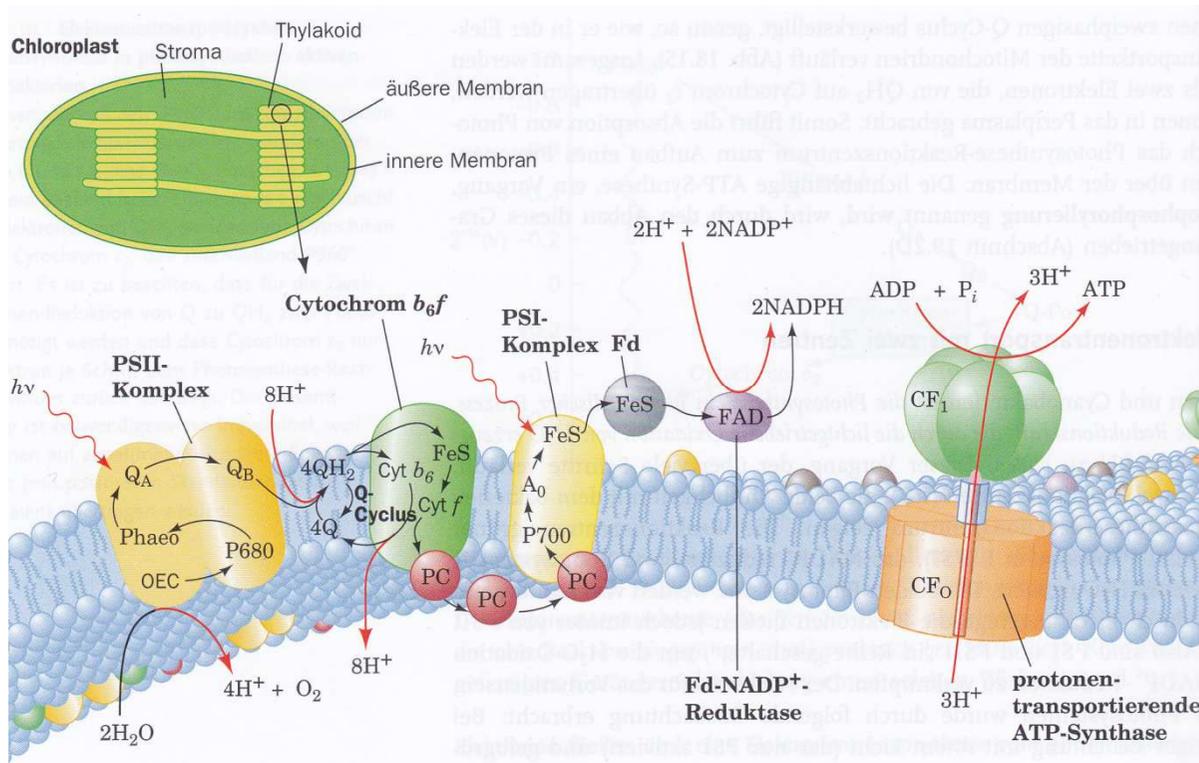


→ Elektronentransport über 3 Proteinkomplexe
entlang Thylakoidmembran:

- PS II – Komplex (Plastochinonreduktion zu Plastochinol)
- Cytochrom b₆f-Komplex (Plastocyanin)
- PS I – Komplex

→ Protonengradient entlang Thylakoidmembran

Thylakoidmembran



[aus: Lehrbuch der Biochemie, Quelle: D.R. Ort, N.E. Good, Trends Biochem. Sci. 13, 469 (1988)]

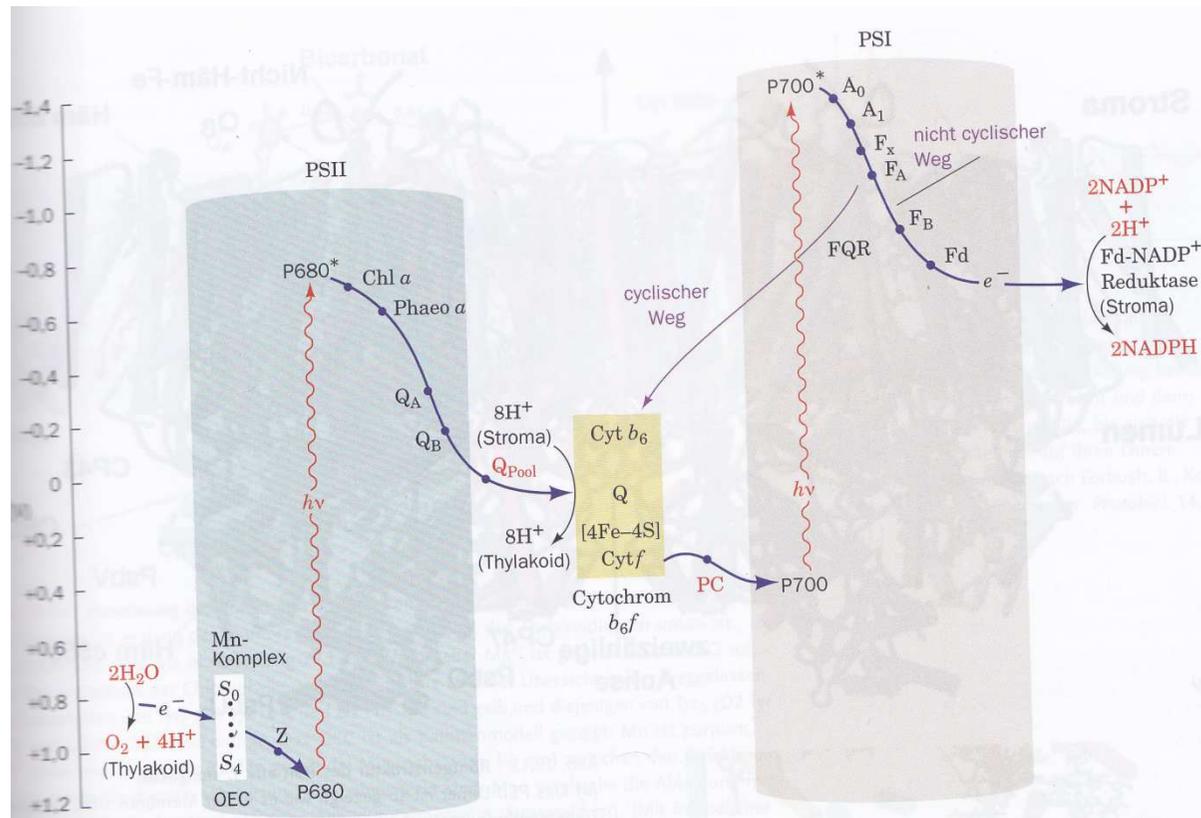
Lichtreaktion:

- PS II – Komplex:
 $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$
- Cytochrom b_6f -Komplex
- PS I – Komplex:
 $2 \text{NADP}^+ + 2 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{NADPH}$
- **ATP Synthese**

Dunkelreaktion: $4 [\text{H}\cdot] + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$ „Calvin-Zyklus“

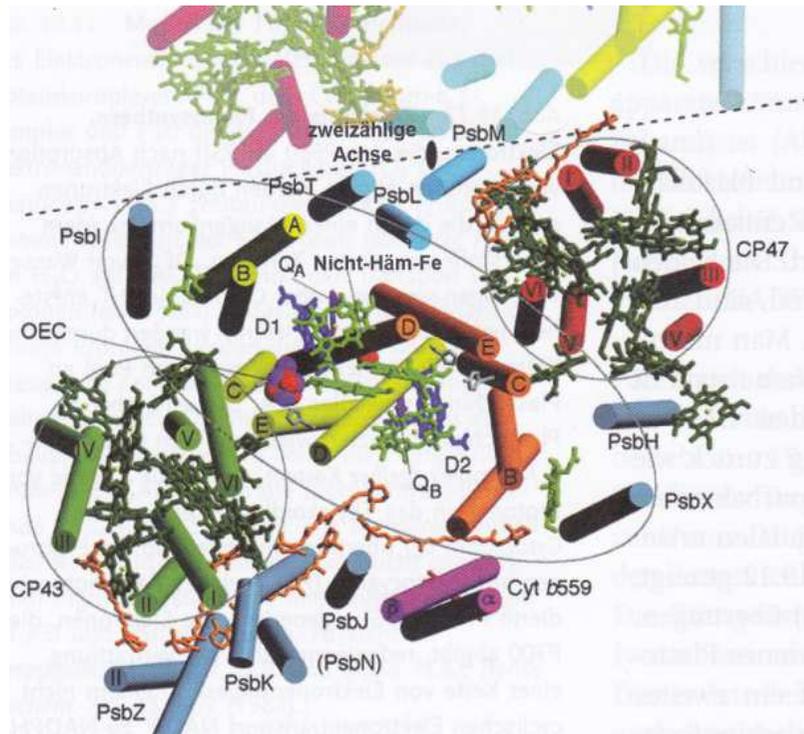
NADPH: Reaktionsäquivalent / ATP: Energiespeicher

Z-Schema der Photosynthese



[aus Lehrbuch der Biochemie]

PS II - Komplex



Vereinfachte Darstellung der Röntgenstruktur des PSII aus *T. elongatus* [aus Lehrbuch der Biochemie, Quelle: J.Barber, S.Iwata, Imperial College London. PDBid 1S5L]

- **PS II: Protomer**

- Ca. 25 Untereinheiten
- 1000 kDa (Da = u)

Superkomplex:

- Lichtsammelpigmente (Chlorophyll-Moleküle)
- Zentrum: „special pair“ P680
- **OEC**

Oxygen envolving complex

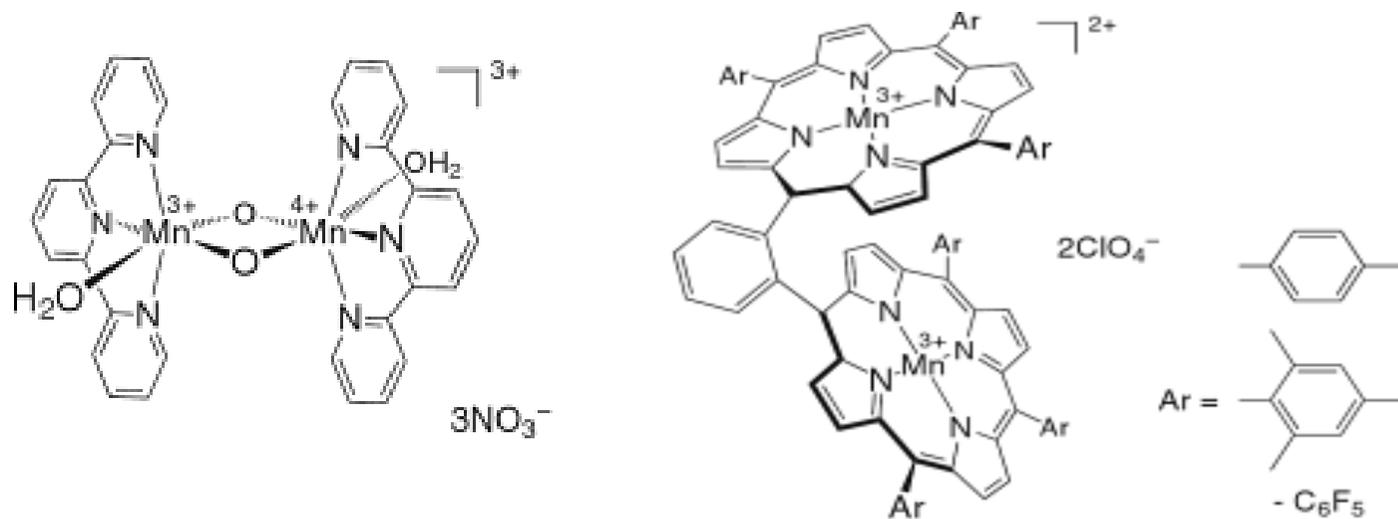
- Bestandteil PS II – Systems
- vierkerniger Mangankomplex: **Mn₄Ca-Cluster**
- „wasserspaltendes Enzym“: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
 - Elektronen: Reduktion von photooxidiertem Chlorophyll
 - $\approx 50 \text{ O}_2 \text{ Moleküle/s}$ ($\approx 200 \text{ e}^-/\text{s}$)

Oxygen envolving complex

- Vermutl. Reaktionszyklus mit 5 Zuständen ($S_0 - S_4$)
 - $S_0 - S_4$: Freisetzung 4 e^-
 - $S_4 - S_0$: Freisetzung O_2 , Bindung 2 neuer H_2O Moleküle
- Oxidationsstufen Mn(II), Mn(III), Mn(IV) und Mn(V)
- Triebkraft: Angeregte PS II Reaktionszentrum (P680*)
- Struktur und Mechanismus nicht vollständig bekannt!
- Röntgenstrukturanalysen PS II: schwach aufgelöst
 - Zerstörung OEC durch Röntgenstrahlen!

OEC Modelle

- Funktionale Modelle für O₂ Entwicklung: a)

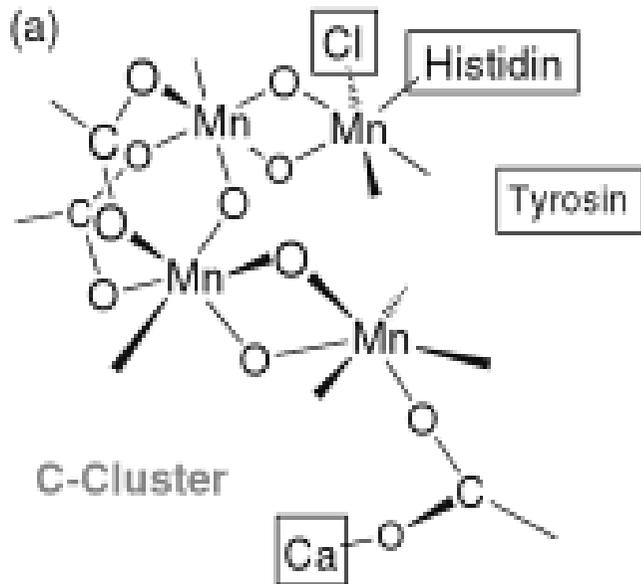


- $[\text{H}_2\text{O}(\text{terpy})\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{terpy})\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ -Komplex
- Phenylen-verbrücktes Mn(III)-Porphyrin-Dimer

a) Riedel, Moderne Anorganische Chemie

OEC Modelle

- Mn_4Ca -Modell: C-Cluster („Berkeley Modell“) a)



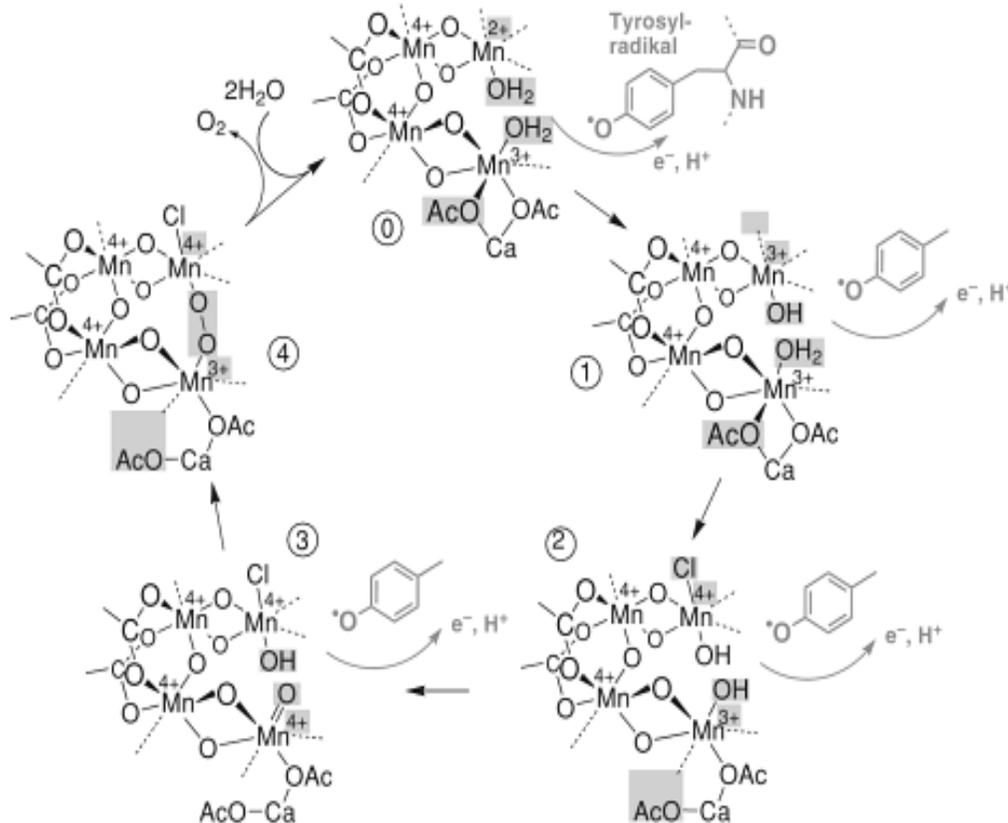
- Mn: C-förmiger Cluster
- Zahl verbrückter Carboxylatgruppen unbekannt
- Spektroskopische Hinweise für Histidin sowie für die Cofaktoren Ca^{2+} und Cl^-
→ relative Positionen zueinander unbekannt

O_2 Entwicklung zwischen terminalen Mn-Ionen vermutet

a) Riedel, Moderne Anorganische Chemie

OEC Modelle

- Mn_4Ca -Modell: C-Cluster („Berkeley Modell“) a)



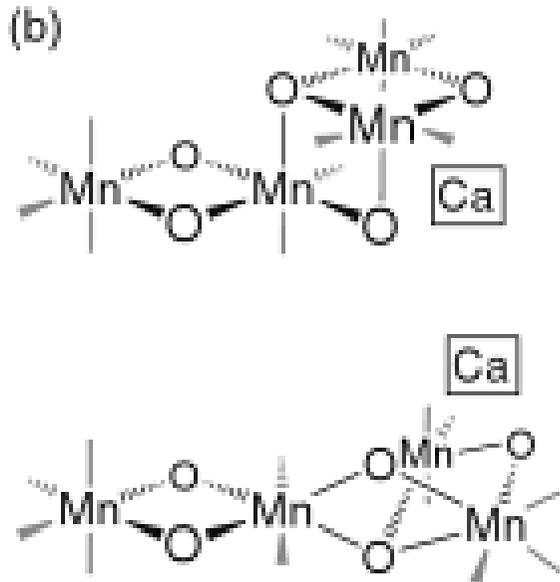
a) Riedel, Moderne Anorganische Chemie

Mechanistisches Modell: Sauerstoffentwicklung

- 5 Zustände: $S_0 - S_4$
-> Oxidationsstufen +II, +III, +IV
- Tyrosylradikal: h^+ - & e^- - Akzeptor
-> Cluster-Elektroneutralität
- $S_4 - S_0$: $O_2 \uparrow$; Koordination 2 H_2O an terminalen Mn-Ionen
- S_4 : Mn-Peroxido-Bindung
→ Kein Beweis für Existenz

OEC Modelle

- Neue Strukturvorschläge: Gestreckte Mn_4Ca -Grundstruktur ^{a)}



Kombination: Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) + kristallographische Daten

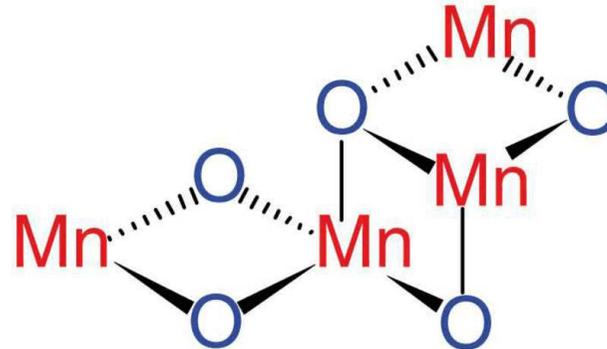
- benachbarte Mn-Ionen durch 2 Sauerstoffatome oder Carboxylatbrücken verbunden

→ kein mechanistisches O₂-Entwicklungsmodell

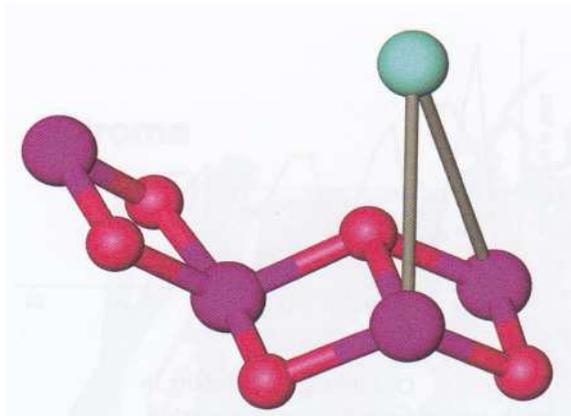
a) Riedel, Moderne Anorganische Chemie

OEC Modelle

- Mn_4CaO_5 -Komplex a)



b)



- Mn-Ionen: Magenta
- Ca^{2+} : Türkis
- Sauerstoff: Rot
- > graue Bindung: Unbestimmte Ca^{2+} Position
- Vermutlich weitere Koordinationen durch Proteinseitenketten und H_2O Moleküle

a) J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra
Where Water is Oxidized to Dioxygen: Structure of the Photosynthetic Mn_4Ca Cluster, Science, 3. November 2006

b) Lehrbuch der Biochemie: Modell von V. Yachandra, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley

OEC Modelle

- Forschung:
 - Orientierung und Koordinierung des Mn-Komplexes im PS II
 - Oxidationsmechanismus des Wassers
- Ausblick: Potential zur Katalysatorentwicklung für die regenerative Wasserstoffherzeugung (Energieträger)

Referenzen

- Lehrbuch der Biochemie, D. Voet, J.G. Voet, Ch.W. Pratt, 2. Auflage, Wiley-VCH
- Riedel, Moderne Anorganische Chemie, Ch. Janiak, H.J. Meyer, D. Gudat, R. Alsfasser, 4. Auflage, De Gruyter
- http://www.mpg.de/522476/pressemitteilung200610301?filter_order=LT&research_topic=MT-CH
- Chemgapedia.de
- Wikipedia.org

Modellkomplexe für das Photosystem II

Robert Brüninghoff

20.05.2014

Modellkomplexe für das PS II

Mn: [Ar]3d⁵4s² → 7 Valenzelektronen

Oxidationsstufen +II, +III, +IV, +V, +VI, +VII

Ionenradius: 25 pm (⁷⁺₄); 83 pm (²⁺₆)

Recht unedel: $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ($E^0 = -1,19 \text{ V}$)

Mn^{2+} (d⁵): in saurer Lösung stabilste Oxidationsstufe,
(kein Reduktionsmittel: $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$ [$E^0 = 1,5 \text{ V}$, pH = 0])
→ labile Komplexe; KZ = 6 (oktaedrisch); KFSE = 0 Dq

Mn^{4+} (d³): in alkalischer Lösung stabilste Oxidationsstufe,
 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist in saurer Lsg. ein starkes Oxidationsmittel
→ kinetisch stabile Komplexe; KFSE = -12 Dq, bevorzugte
Koordination: O₆

Nur mit sehr starken Liganden (CN; NO) bilden sich low-spin Komplexe
(stark gefärbt)

Prof. Dr. T. Jüstel, Skript Anorganische Chemie II, Koordinationschemie; Skript Bioanorg. Chemie