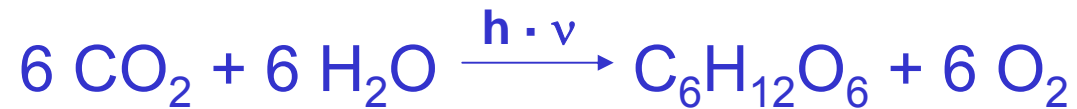


Manganenzyme und Photosystem II

von Gang Wang & Raimar Broser
Steinfurt, den 17. November 2004

1. Bedeutung der Photosynthese
2. Ort und Organelle der Photosynthese
3. Ablauf der Photosynthese
4. Bedeutung der Manganenzyme

1. Bedeutung der Photosynthese



- Photosynthese ist Existenzgrundlage für alle Lebewesen
- Heutige Energieversorgung hängt größtenteils von den photosynthetischen Vorgängen früherer Epochen ab

Fazit: liefert Nahrung, Energie und Sauerstoff für alle Lebewesen

1. Bedeutung der Photosynthese

Daten einer 100 jährigen Buche:

- 200 000 Blätter
- 1200 m² Blattfläche
- 1 m² Blattfläche liefert ca. 1 g Zucker pro Stunde
→ der ganze Baum ca. 12 kg pro Tag
- 9400 l CO₂ wird gebunden
- 9400 l O₂ erzeugt ≈ Sauerstoffgehalt von 45.000 l Luft
- 400 l Wasser verdunstet

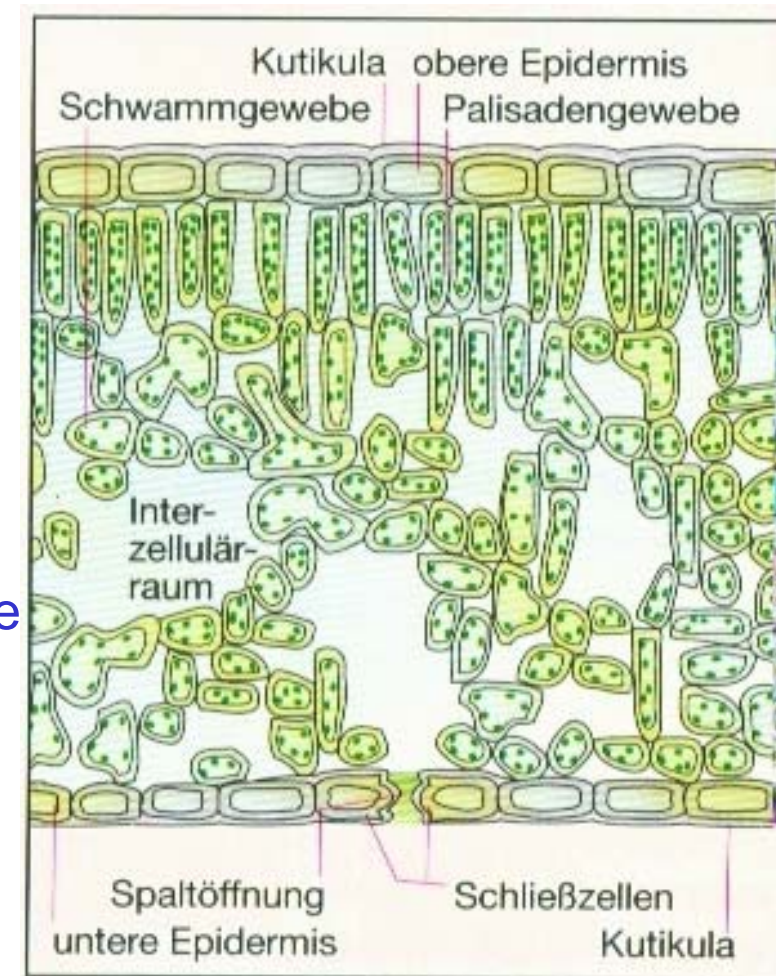
2. Ort und Organelle der Photosynthese

Aufbau eines typischen Laubblattes:

- Kutikula
- Epidermis
- Palisadengewebe
- Schwammgewebe
- Spaltöffnungen auf Blattunterseite

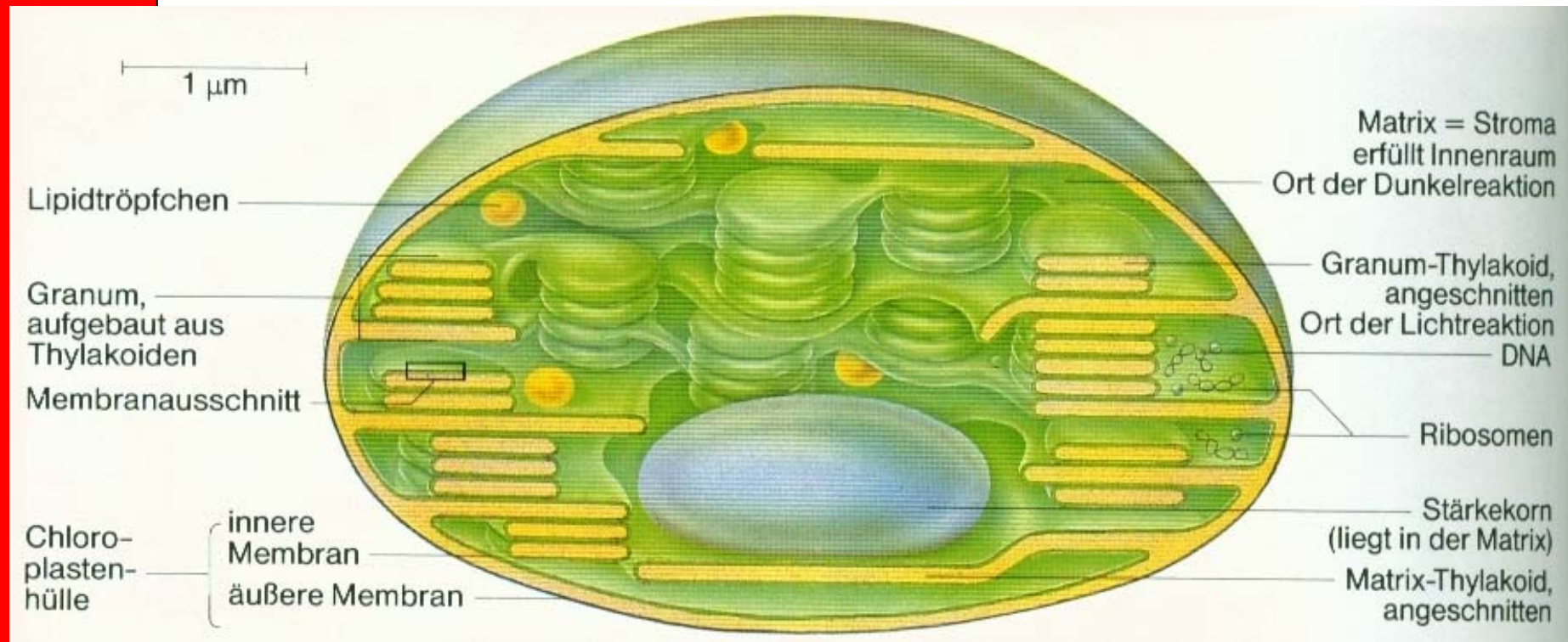
Palisadengewebe:

enthält etwa 80 % der Chloroplasten eines Blattes und ist der Hauptort der Photosynthese



2. Ort und Organelle der Photosynthese

Aufbau eines Chloroplasten:



Isolierte Chloroplasten enthalten alle für die Photosynthese erforderlichen Enzyme

3. Ablauf der Photosynthese

3.1 Überblick

Lichtreaktion:

- Photolyse des Wassers: $2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$
- Bildung von NADPH/H⁺:
 $\text{NADP}^+ + 2 \text{e}^- + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{NADPH/H}^+$
- Photophosphorylierung: $\text{ADP} + \text{P} \longrightarrow \text{ATP}$

Dunkelreaktion:

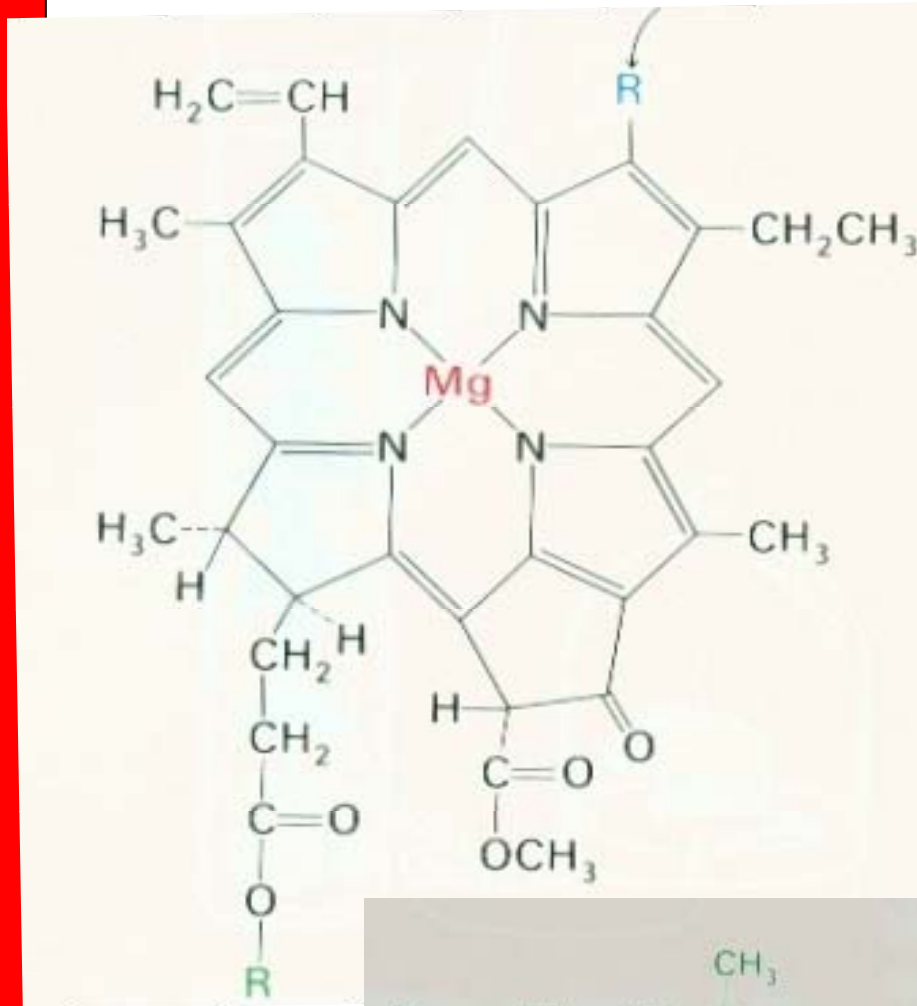
- aus dem aufgenommenen CO₂ und Wasserstoff des NADPH/H⁺ wird Zucker aufgebaut
- die dafür notwendige Energie liefert das bei den Lichtreaktionen gebildete ATP

3.2 Photosystem I und Photosystem II

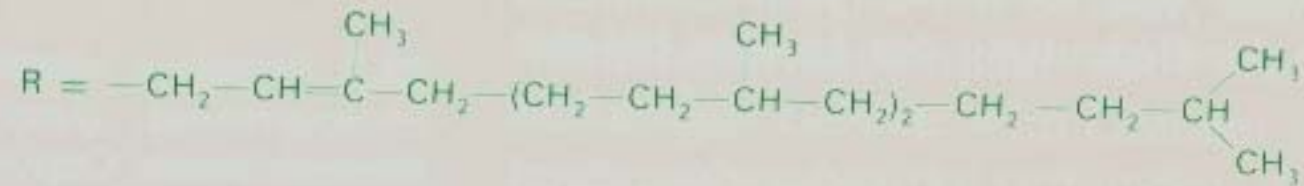
die Blattfarbstoffe:

- Chlorophyll a und b
- Carotinoide (Carotine und Xanthophylle)
- Chlorophyll a wichtigster Photorezeptor in den Chloroplasten der grünen Pflanzen

Struktur des Chlorophyll-Moleküls

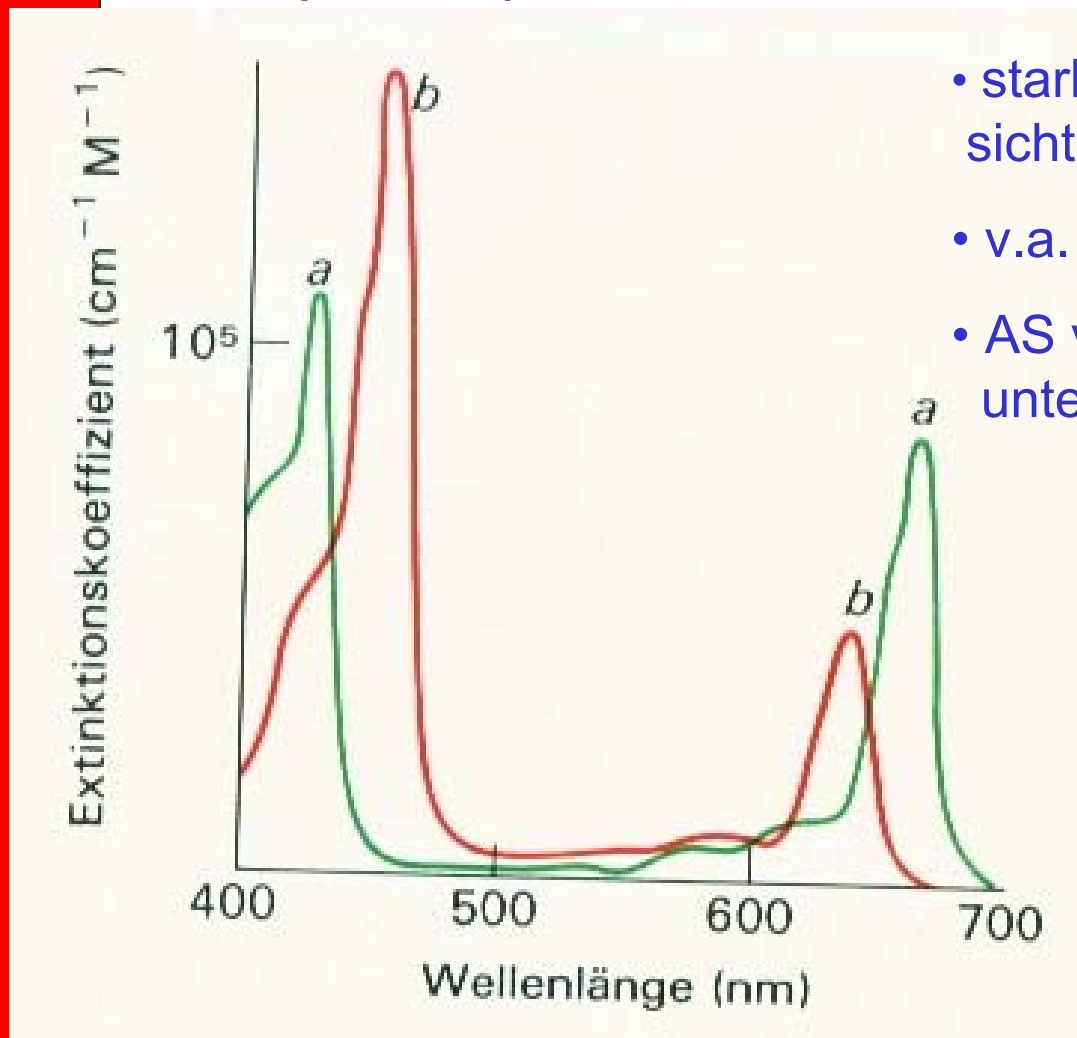


- Porphyrin mit einem koordinierten Magnesium-Ion
- Pyrrolringe mit 4 Stickstoffatomen
- Phytol, hydrophober Alkohol mit 20 C-Atomen
- Chlorophyll a: Methylgruppe CH₃
- Chlorophyll b: Aldehydgruppe CHO
- Netzwerk von alternierenden Einfach- und Doppelbindungen
→ gute Photorezeptoren



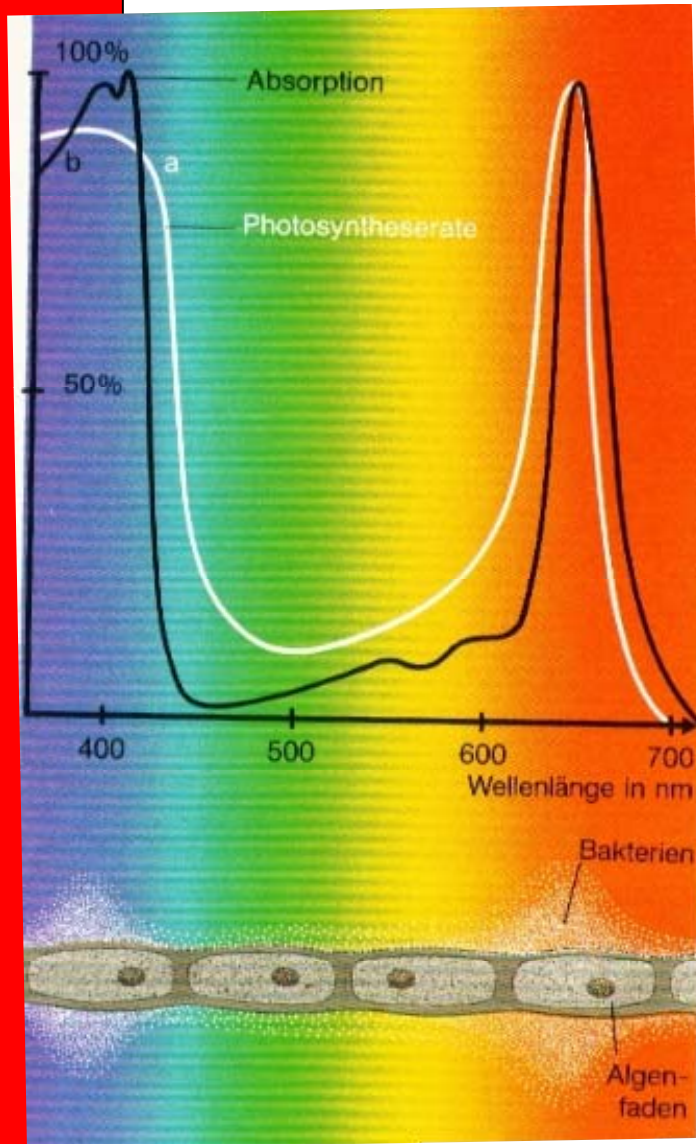
3.2 Photosystem I und Photosystem II

Absorptionsspektren:



- starke Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums
- v.a. im roten und blauen Bereich
- AS von Chlorophyll a und b unterscheiden sich

3.2 Photosystem I und Photosystem II

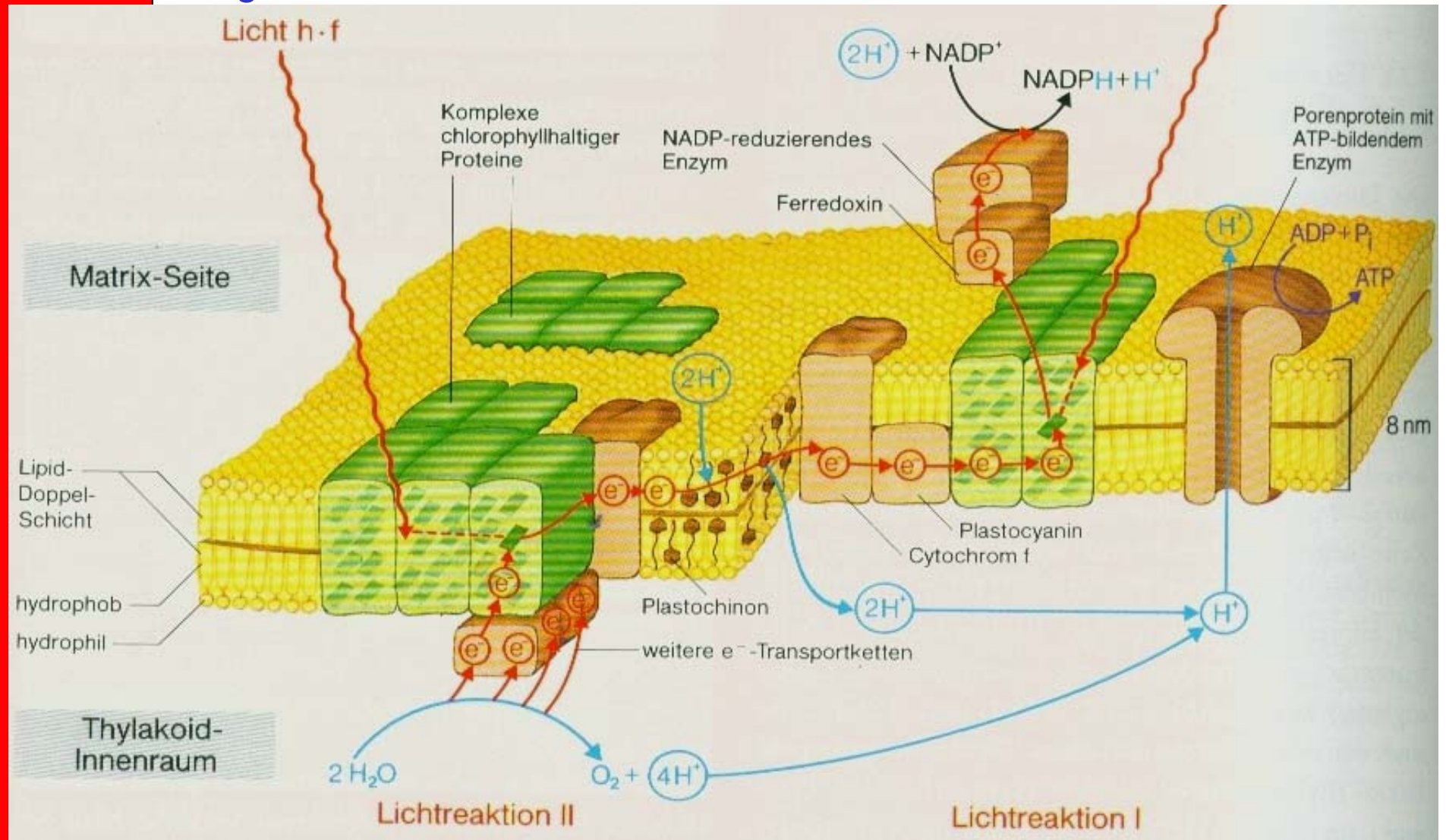


Vergleich: Absorptionsspektren der Farbstoffe und Wirkungsspektrum der Photosynthese

- Beide Chlorophylle die wesentlichen absorbierenden Farbstoffe
 - Emerson-Versuch:
→ 2 miteinander verknüpfte Lichtreaktionen:
Photosystem I und Photosystem II
- Photosystem I: Absorption bis 700 nm (P 700)
Photosystem II: Absorption bis 680 nm (P 680)

3.2 Photosystem I und Photosystem II

Weg der Elektronen ein Überblick:



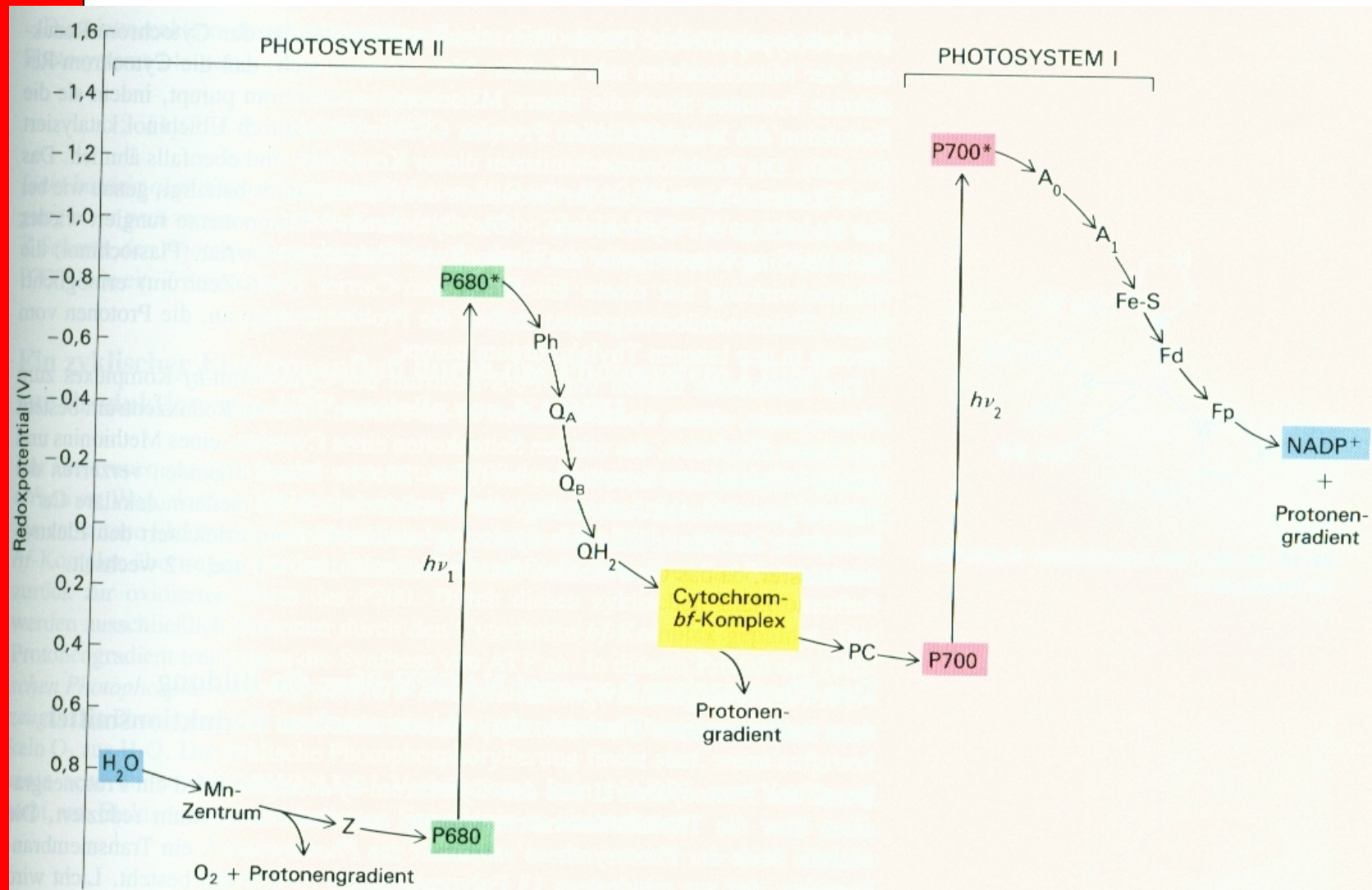
3.2 Photosystem I und Photosystem II

Die einzelnen Schritte:

- Photosystem II absorbiert Licht der Wellenlänge 680 nm und gibt zwei Elektronen auf hohem Energieniveau ab
- diese gelangen über Elektronentransportkette zum Grundzustand des Photosystem I
- dort werden sie durch erneute Lichtadsorption von 700 nm auf einen noch höheren Energiezustand gebracht
- eine Transportkette bringt die Elektronen ins Stroma zu NADP^+ , mit dem sie unter zwei Protonen zu NADPH/H^+ reagieren
- das Photosystem zwei erhält die abgegebenen Elektronen durch die Wasserspaltung zurück
- Entstehendes Konzentrationsgefälle der Protonen zw. Stroma und Thylakoidraum ist Ursache für ATP Bildung

3.2 Photosystem I und Photosystem II

Redoxpotential und Elektronentransportketten:



3.2 Photosystem I und Photosystem II

Redoxpotential und Elektronentransportketten:

- Bei der Wasserspaltung werden Elektronen vom Wasser (positiveres Redoxpotential) auf NADP^+ (negativeres Redoxpotential) übertragen → erfordert Energie (Licht)

- Elektronentransportketten:
 - P I: Eisenhaltiges Ferredoxin (Akzeptor)
Kupferhaltiges Plastocyanin (Donator)
 - P II: Plastochinon (Akzeptor)
Mangankomplex (Donator)

3.2 Photosystem I und Photosystem II

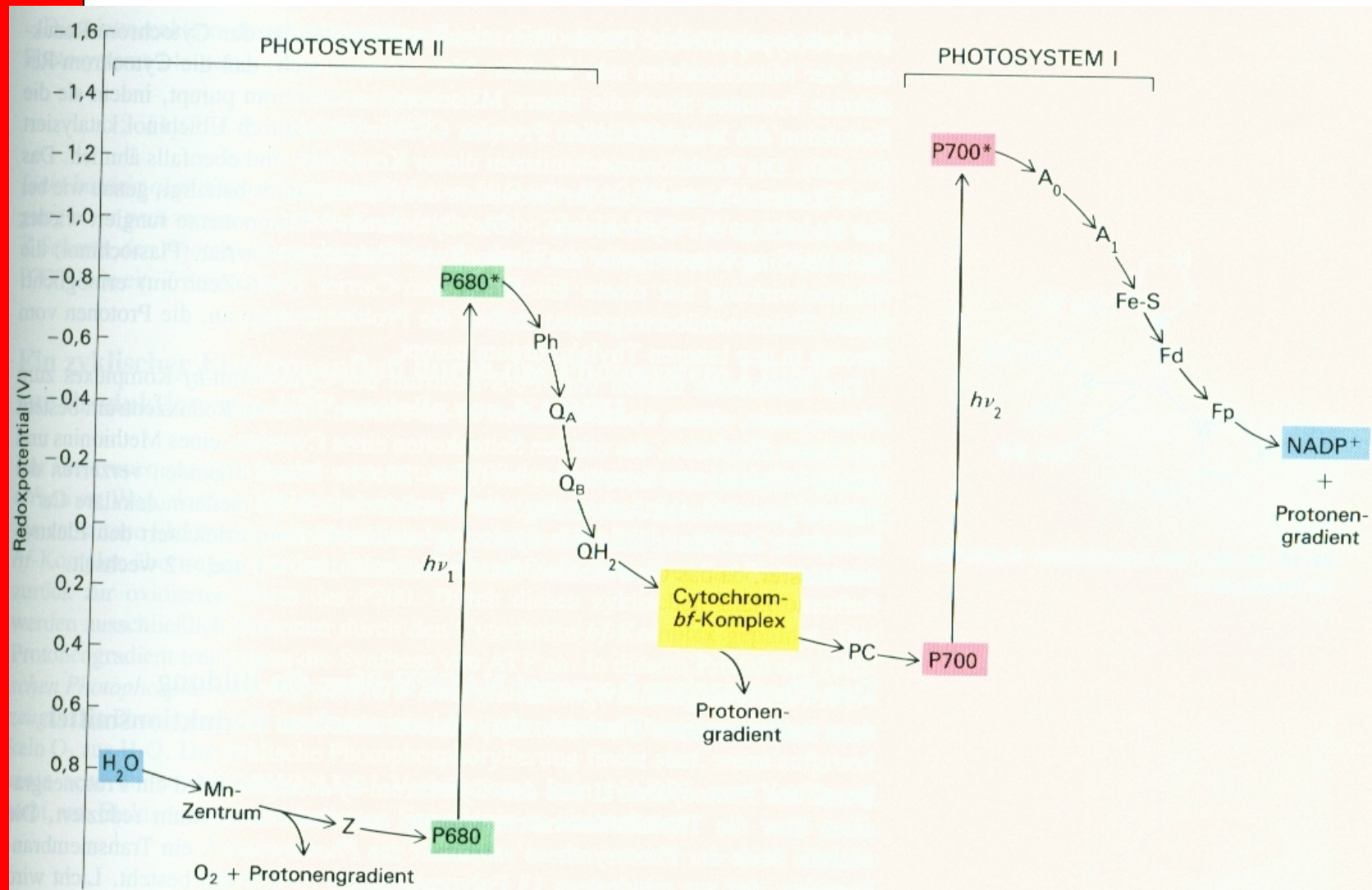
Fazit:

- P I: erzeugt Reduktionsäquivalente in Form von NADPH
- P II: überträgt Elektronen des Wassers auf ein Chinon und entwickelt gleichzeitig O₂
- Der Elektronenfluss zw. den Photosystemen erzeugt einen transmembralen Protonengradienten, der zum Antrieb der ATP-Synthese genutzt wird
- Ausgangsstoffe:
 - Wasser
 - NADP⁺
 - ADP u. Phosphat
- Endprodukte:
 - O₂
 - NADPH/H⁺
 - ATP

Lichtenergie ist jetzt chemisch in ATP u. NADPH gebunden !

3.2 Photosystem I und Photosystem II

Redoxpotential und Elektronentransportketten:



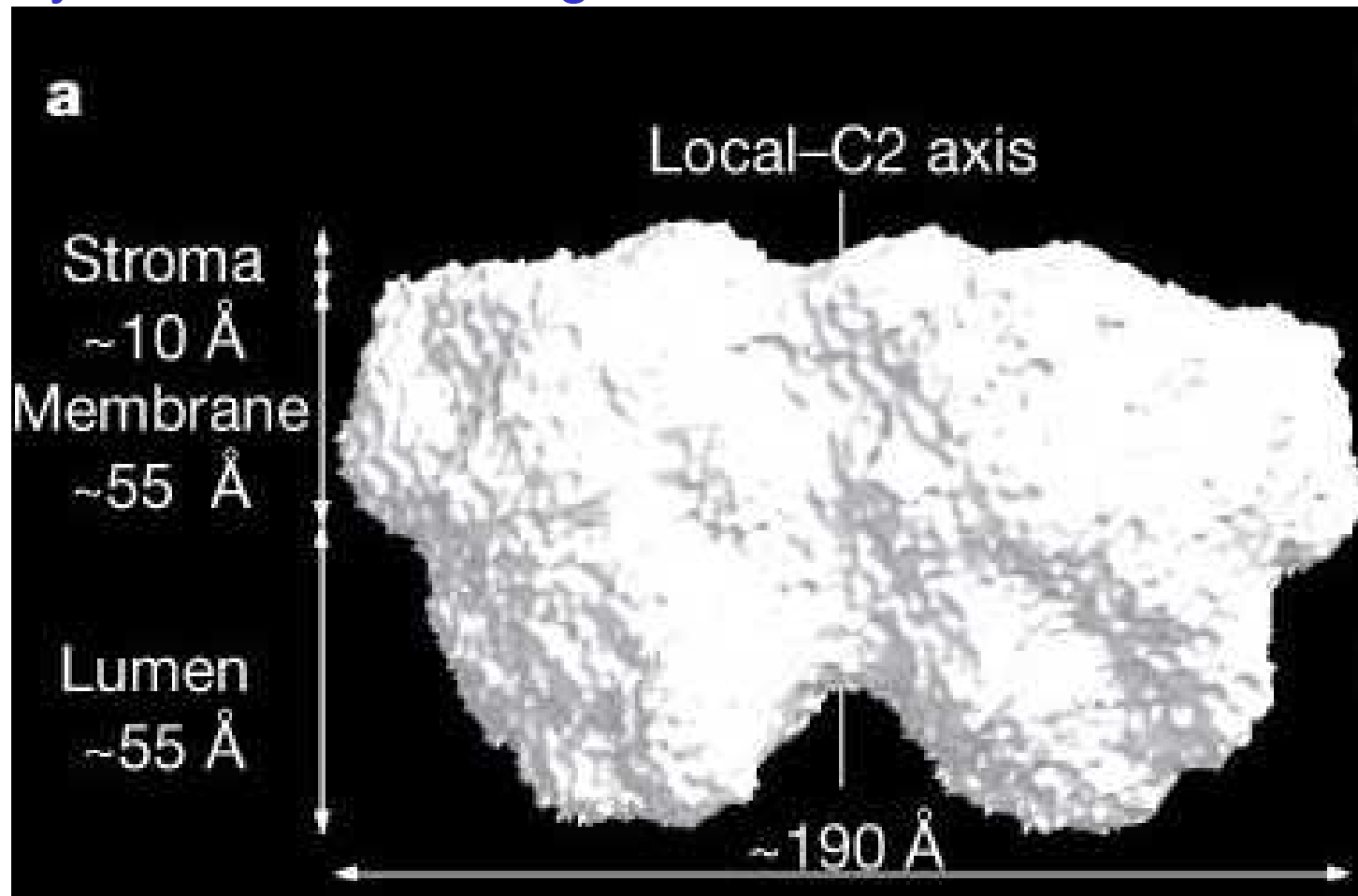
4 Bedeutung der Manganenzyme

4.1 Mangan in Metalloproteine

- In Metalloproteinen (ca. 30% der Enzyme) spielen v.a. Übergangsmetalle eine wichtige Rolle
- Mangan ist ein essentielles Spurenelement, das in fast allen Organismen vorkommt
- Ursache für Häufigkeit: Vielfalt an stabilen Oxidationsstufen
+2, +3, +4 (und +5)
- Physikalische Untersuchungsmethoden:
 - Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)
 - Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES, EXAFS)
- Beispiele:
 - Katalasen
 - Arginase, Phosphotransferasen
 - sauerstoffentwickelnde Cluster im PS II (OCE: Oxygen-Evolving Center)

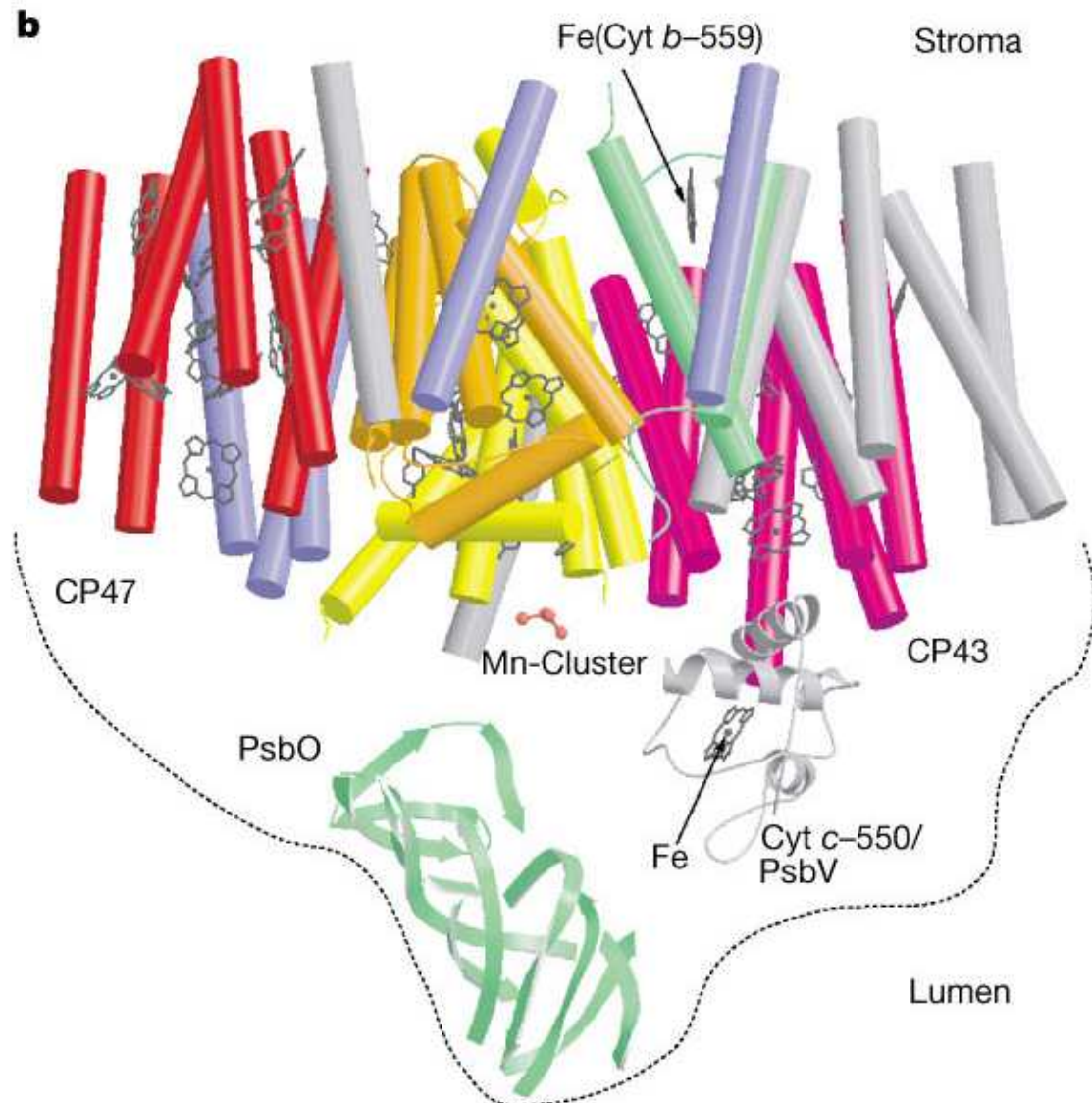
4.2 Aufbau des Manganclusters im PS II

Elektronendichte an der Oberfläche des PS II:
PS II – Präparation aus dem Cyanobakterium
Synechococcus elongatus



4.2 Aufbau des Manganclusters im PS II

Lage des OEC innerhalb eines Monomers des PS II:

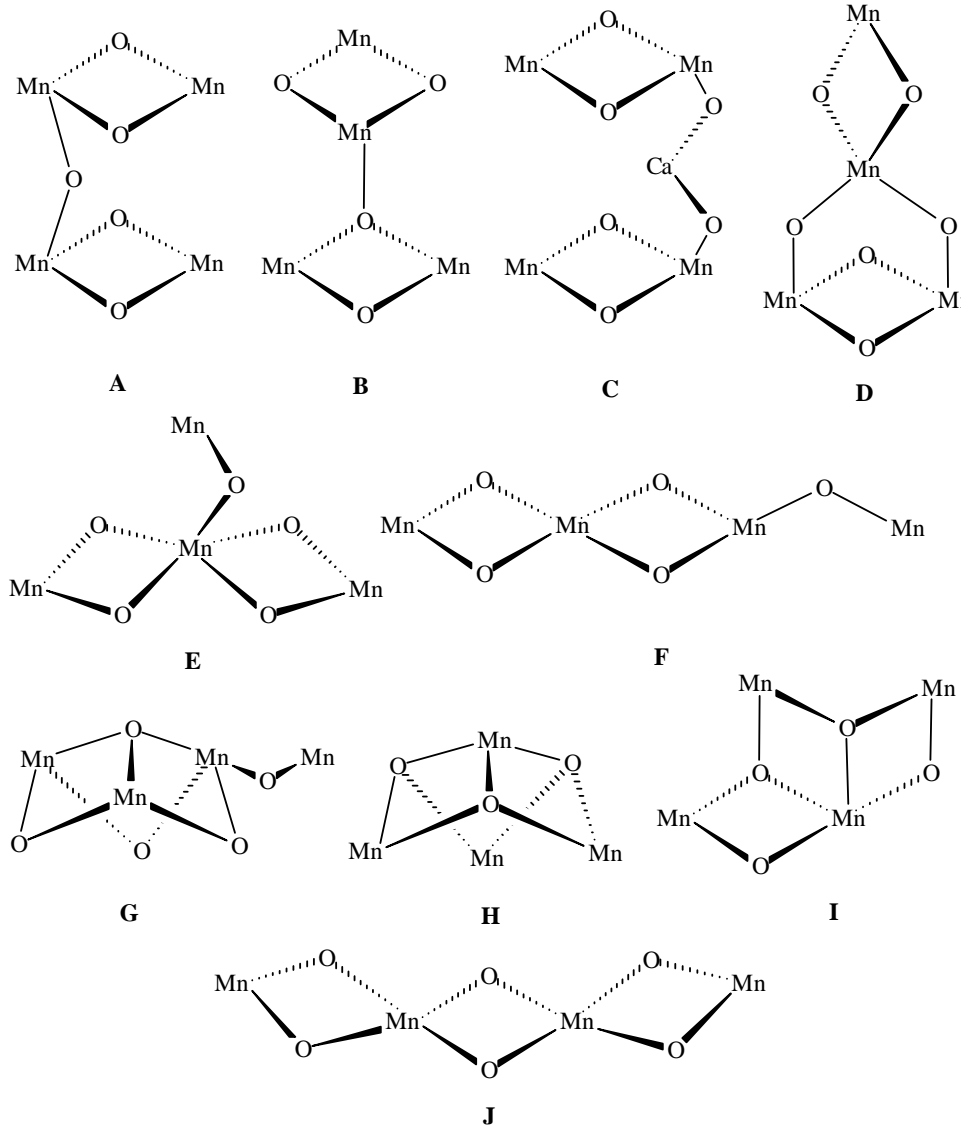


4.2 Aufbau des Manganclusters im PS II

- Photolytische Oxidation des Wassers wird vom Sauerstoff entwickelnden Cluster (OEC) des PS II katalysiert
- Cluster enthält vier Manganionen
- außerdem Ca^{2+} und Cl^- (konnten nicht lokalisiert werden)
- vielfältige Spektroskopische Untersuchungen zeigen:
 - 2 Mn-Mn-Abstände von 2,7 Å
 - 1 Mn-Mn-Abstand von 3,3 Å
 - mehrere Strukturen denkbar
- wahre Struktur bis heute nicht ermittelt

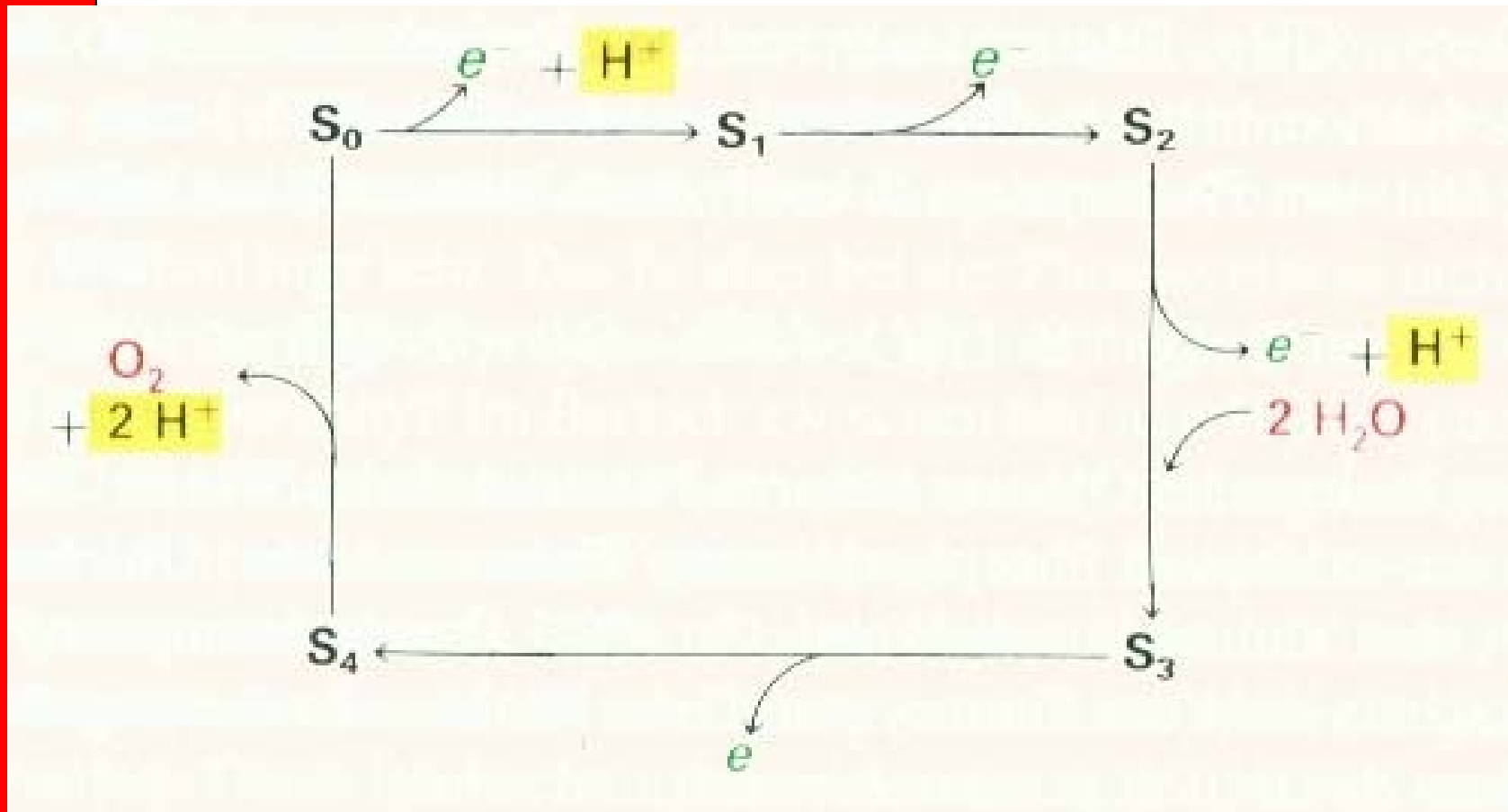
4.2 Aufbau des Manganclusters im PS II

Aufgrund von Messergebnissen denkbare Strukturen:

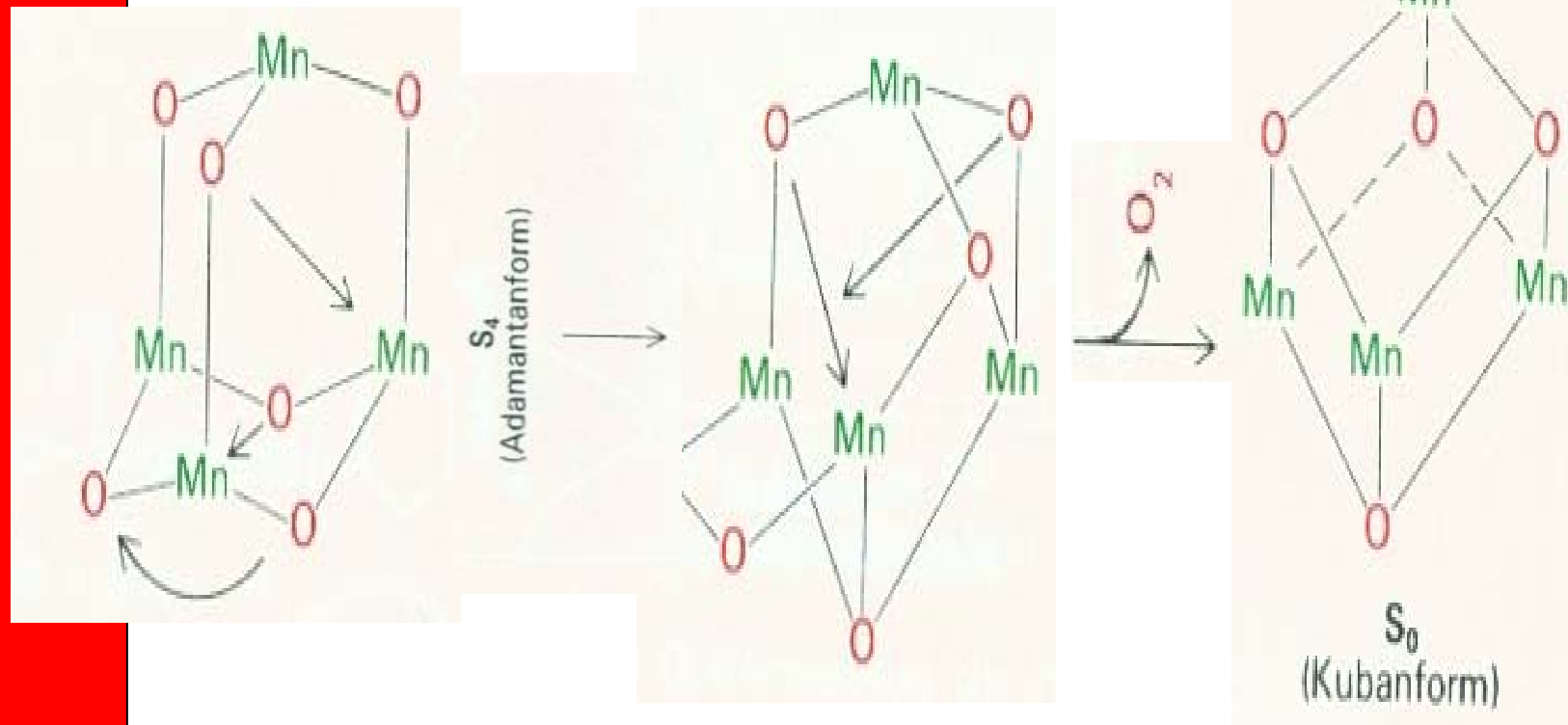


4.3 Wirkungsweise des Manganenzym

- Sequenz von fünf Oxidationszuständen: Kok- Zyklus



4.3 Wirkungsweise des Manganclusters



4.3 Wirkungsweise des Manganclusters

KOK-Zyklus (S-Zyklus):

- fünf verschiedene Oxidationsstufen (S_0 bis S_4)
- Oxidation erfolgt nach Anregung des Reaktionszentrums P680 zu $P680^*$
- aus $P680^*$ bildet sich durch Elektronenabgabe an Plastochinon das kationische Radikal $P680^{\bullet+}$
- $P680^{\bullet+}$ entzieht seinerseits mittels Tyrosinrest Tyr_z dem OEC ein Elektron

4.3 Wirkungsweise des Manganclusters

KOK-Zyklus (S-Zyklus):

- S2 verliert ein Proton und Elektron
- Aufnahme v. 2 Wassermolekülen und Umlagerung zu S3
- Verlust eines weiteren Elektrons ergibt S4 , das sich unter Austritt v. O₂ zu S0 wieder umlagert
- Absolute Oxidationstufen sind nicht bekannt

4.4 Stand der Forschung

- Stadium der Grundlagenforschung
- Durch physikalische Messmethoden gilt es Struktur aufzuklären
- Ziel: synthetische Herstellung von katalytischen Zentren
- Bsp. Mangankatalase
- Fazit: Forschung steht erst am Anfang
→ Genug Arbeit für nachkommende Forschergenerationen

Danksagung und Literaturverzeichnis

Besonders bedanken möchten wir uns an dieser Stelle bei:

- Holger Hülers für technischen Support (Scanner)
- Dip.-Ing. Michael Kloskowski: Doktorand an dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster, AK Rompel

Literaturverzeichnis:

Bayhuber, Horst (Hrsg.): Linder Biologie – Lehrbuch für die Oberstufe, 20. Aufl.,
Hannover 1989

Stryer, Lubert: Biochemie, Heidelberg 1990

Natura 12, Biologie für Gymnasien in Bayern, Stuttgart 1995

Pursche, Daniel Matthias: Mono- und Polynukleare Modellverbindungen für
Manganhaltige Enzyme, Dissertation am Institut für Anorganische Chemie, Münster 2003

Barber, James: Architecture of the Photosynthetic Oxygen-Evolving Center, in : Scienceexpress
5 February 2004

Abbildungsverzeichnis

- Abb. S. 5: Aufbau eines typischen Laubblattes
- Abb. S. 6: Aufbau eines Chloroplasten
- Abb. S. 9: Struktur des Chlorophyll-Moleküls
- Abb. S. 10: Absorptionsspektren von Chlorophyll a und b
- Abb. S. 11: Vergleich von Absorptionsspektren der Farbstoffe und Wirkungsspektrum der Photosynthese
- Abb. S. 12: Ausschnitt aus der Thylakoidmembran und Vorgänge bei den Lichtreaktionen
- Abb. S. 14: Der Weg des Elektronenflusses bei der Photosynthese
- Abb. S. 17: Der Weg des Elektronenflusses bei der Photosynthese
- Abb. S. 19: Elektronendichte an der Oberfläche des PS II
- Abb. S. 20: Lage des OEC innerhalb eines Monomers des PS II
- Abb. S. 22: Denkbare Strukturen des Manganclusters
- Abb. S. 23: Der Kok-Zyklus
- Abb. S. 24: Ausschnitt aus dem Kok-Zyklus

Ende

Danke für Ihre Aufmerksamkeit !!