

Abstract

Oxygenic photosynthesis was first developed by ancestors of present-day cyanobacteria, harbouring two multi-subunit protein-pigment complexes, Photosystem II (PSII) and Photosystem I (PSI), that act in series. Cyanobacteria further evolved to chloroplasts of higher photosynthetic organisms, particularly green algae and plants. Development of oxygenic photosynthesis provided the primeval reducing atmosphere with oxygen, essential for all presently existing higher forms of heterotrophic life including human beings.

PSII is a multi-subunit protein-cofactor complex located in the photosynthetic thylakoid membrane. It catalyses the unique light-induced oxidation of water to atmospheric oxygen and provides reducing equivalents for the production of NADPH that is used to reduce CO₂ to carbohydrates.

In the here described crystal structure of PSII from the cyanobacterium *Thermosynechococcus elongatus* at 3.2 Å resolution (compared to the earlier 3.8 Å resolution structure), besides the central transmembrane-spanning regions, loop domains of the principal protein subunits are now defined. Head groups and side chains of the organic cofactors of the electron transfer chain have been modelled, coordinating and hydrogen bonding amino acids identified and the nature of the binding pockets derived. The orientations of these cofactors resemble those of the reaction centre from anoxygenic purple bacteria, but differences in hydrogen bonding and protein environment modulate their properties and provide the unique high redox potential of the primary electron donor (1.17 V). Coordinating amino acids of the manganese cluster, where oxidation of water to oxygen is catalysed and of redox-active Tyr_Z and non-haem Fe²⁺ have been determined. An all-trans β-carotene connects cytochrome *b*-559, chlorophyll *z* (Chl_z) and primary electron donor and might be involved in secondary electron transfer during light-induced stress conditions. The 16 and 13 chlorophyll *a* molecules located in antenna proteins CP47 and CP43, respectively, form two layers close to the cytoplasmic and luminal sides of the membrane. In the cytoplasmic layer they are related by a twofold rotation axis normal to the membrane and found in similar positions as in the antenna domains of PSI, and not Chl_z but two other chlorophyll *a* appear to transfer excitons to the photochemical reaction centre.

Zusammenfassung

Oxygene Photosynthese wurde vor Urzeiten von den Vorläufern der heutigen Cyanobakterien entwickelt, die zwei Protein-Pigment-Komplexe beherbergen. Photosysteme II (PSII) und Photosystem I (PSI) sind in Reihe geschaltet. PSII katalysiert die einzigartige licht-induzierte Oxidation von Wasser zu atmosphärischem Sauerstoff. Cyanobakterien haben sich später zu Chloroplasten höherer Organismen wie Grünalgen oder Pflanzen entwickelt, die Photosynthese treiben. Die Entwicklung der oxygenen Photosynthese lieferte Sauerstoff, der die ursprünglich reduzierende Atmosphäre auf unserem Planeten mit Sauerstoff anreicherte, der für alle höheren Formen heterotrophen Lebens existentiell wichtig ist. PSII ist in der Thylakoid Membran lokalisiert und setzt sich aus mehreren Protein-Untereinheiten zusammen, die zum Teil Kofaktoren binden. Die Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff wird von PSII katalysiert und sorgt für Reduktions-Äquivalente zur Synthese von NADPH, welches wiederum genutzt wird, um CO₂ in Kohlenhydrate umzuwandeln.

In der hier beschriebenen Kristallstruktur von PSII bei einer Auflösung von 3.2 Å sind - im Gegensatz zur bisherigen Struktur bei 3.8 Å - nicht nur die zentralen membranständigen Untereinheiten klar definiert, sondern auch deren Schlaufenregionen. Die Kopfgruppen und Seitenketten der organischen Kofaktoren der Elektronen-Transportkette sind modelliert, als auch Aminosäuren die Kofaktoren koordinieren oder Wasserstoffbrücken ausbilden. Hierdurch wurde zum ersten Mal die genaue Proteinumgebung der einzelnen Kofaktoren definiert. Die Orientierung der Kofaktoren spiegelt die der Purpurbakterien wider, wobei Unterschiede bei den Wasserstoffbrücken und in der Proteinumgebung die Eigenschaften der Kofaktoren modulieren und das einmalig hohe Oxidationpotential (1.17 V) des primären Elektronen Donors P680, der aus zwei benachbarten Chlorophyll *a* (Chl*a*) besteht ermöglichen. Zudem konnte die Koordinationssphäre des Mangan-Clusters bestimmt werden. Ein *trans*-Karotenoid verbindet Cytochrom *b*-559, Chlorophyll *z* (Chl*z*) und den primären Elektronen Donor und ist möglicherweise in einen alternativen Elektronenübertragungsweg unter Lichtstress Bedingungen einbezogen. In den Antennen Proteinen CP43 und CP47 konnten 13 bzw. 16 Chl*a* identifiziert werden, die in zwei Schichten an der cytoplasmatischen und lumenalen Membranseite angeordnet sind. In der cytoplasmatischen Schicht lassen sich die meisten Chl*a*, die ähnlich wie im PSI angeordnet sind, durch eine senkrecht zur Membran stehende zweifache Rotationsachse ineinander überführen. Es scheint, dass nicht Chl*z* die Anregungsenergie von den Antennen in das Reaktionszentrum überführt, sondern zwei Chlorophyll Moleküle in den Antennen.