

## Zusammenfassung

Die Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie unter Freisetzung von Sauerstoff, die oxygene Photosynthese, ist einer der grundlegenden Prozesse, die das Leben in seinen komplexen Formen auf der Erde ermöglichen. In höheren Pflanzen, Algen und Cyanobakterien werden die Primärschritte dieses Prozesses von den beiden Membranproteinen Photosystem I (PS I) und Photosystem II (PS II) katalysiert. PS I gehört zu den sog. Typ I Reaktionszentren (RZ) und PS II zu den Typ II RZ. Während mit der Röntgenstrukturanalyse des purpurbakteriellen RZ bei 2,3 Å Auflösung bereits das atomare Modell eines Typ II RZ vorliegt, existierte für PS I als Vertreter der Typ I RZ bislang nur ein Modell bei einer mittleren Auflösung von 4 Å.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kristallstruktur des PS I aus dem thermophilen Cyanobakterium *Synechococcus elongatus* bestimmt. Die Bestimmung der Phasenwinkel bis 3,0 Å Auflösung erfolgte mittels multiplem isomorphem Ersatz, von 3,0 Å bis 2,5 Å mit schrittweiser Vefinerung und Berechnung der Phasenwinkel aus den Atomkoordinaten. Damit kann erstmals das atomare Strukturmodell eines Typ I RZ präsentiert werden, vor dessen Hintergrund die Diskussion zahlreicher biochemischer und spektroskopischer Ergebnisse möglich wird.

Das Modell des monomeren Komplexes besteht aus 2243 Aminosäuren, die in 12 Untereinheiten organisiert sind. Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse konnte eine bislang nicht im Komplex identifizierte Untereinheit PsaX gefunden werden und für eine weitere Untereinheit (PsaL) wurde eine Aminosäuresequenz ermittelt, die von der aus der DNA-Sequenz abgeleiteten abweicht. Gemäß der Strukturanalyse sind an den Proteinkomplex 96 Chlorophyll *a* Moleküle, 22 Karotinoide (17 all-*trans* und 5 mit einer oder mehreren *cis*-Doppelbindungen), 4 Lipide, 3 [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Cluster, 2 Phyllochinone, vermutlich ein Ca<sup>2+</sup>-Ion und 206 Wassermoleküle gebunden.

Den Kern des PS I bildet das Elektronentransfersystem. Es setzt sich aus 5 Chlorophyll *a* und einem Chlorophyll *a*' Molekül, den beiden Phyllochinonen und den 3 [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Clustern zusammen, wobei die Kofaktoren mit Ausnahme der 3 [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Cluster in zwei Ästen organisiert sind.

Das Antennensystem, mit Hilfe dessen PS I Lichtenergie sammelt, wird von 90 Chlorophyllen und den 22 Karotinoiden gebildet. Es ist im wesentlichen in eine zentrale zylindrische Region und 2 äußere Schichten gegliedert. PS I enthält einige Antennenchlorophylle, die sich durch eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums auszeichnen. Durch Korrelation mit verschiedenen experimentellen Daten wurde eine Zuordnung dieser Chlorophylle im Strukturmodell vorgenommen, die eine Grundlage bildet, um Modelle zum Mechanismus des Excitonentransfers innerhalb der Antenne zu überprüfen und zu verbessern.

## Abstract

Photosynthesis, the conversion of solar energy to chemical energy, is one of the most important biological processes on earth. In plants, green algae and cyanobacteria, this process is driven by the cooperation of the two large protein-cofactor complexes photosystem I and II, located in the thylakoid membranes. PS I belongs to the so called type I reaction centres (RC), PS II belongs to the family of type II RCs. Whereas the detailed structures of purple bacterial RCs at 2.3 Å resolution are representative for type II RCs, structural information of PS I, being a representative of type I Rcs, was available only at medium resolution of 4.0 Å.

This work gives insight into the first structure of PS I at a high resolution of 2.5 Å, making the correlation of structural data and biochemical results feasible.

The X-ray structure of PS I, isolated from the thermophilic cyanobacterium *Synechococcus elongatus*, was solved using the method of multiple isomorphous replacement and the model was finally refined up to a resolution of 2.5 Å.

The monomeric complex comprises 2243 amino acids which are organized in 12 subunits. The structure reveals the existence of a twelfth subunit in the complex, which was unknown so far in this organism. Additionally the amino acid sequence of PsaL was found to slightly deviate from the sequence determined with DNA analysis.

96 Chl $a$  molecules, 22 carotenoids (17 all-*trans* and 5 with one or more *cis*-double bonds), 4 lipids, 3 [Fe $_4$ S $_4$ ]-clusters, 2 phyloquinones, a putative Ca $^{2+}$ -Ion and 206 water molecules are bound to the complex.

In the centre of the complex 5 Chl $a$  and a Chl $a'$  molecule, both phyloquinones and the 3 [Fe $_4$ S $_4$ ]-clusters make up the electron transfer chain. Besides the 3 [Fe $_4$ S $_4$ ]-clusters, these cofactors are arranged in two branches.

In order to collect solar energy, PS I utilizes an internal antenna system which consists of 90 Chl $a$  and all 22 carotenoids. It is subdivided into a central cylindrical region and 2 peripheral layers. PS I contains some antenna chlorophylls red-shifted absorption maxima. Correlation with biochemical data lead to an assignment of some of the Chl $a$  to those special chlorophylls. Therefore the structural model of the antenna provides a basis for validation and detailed modeling studies with regards to exciton transfer mechanisms in antenna systems.