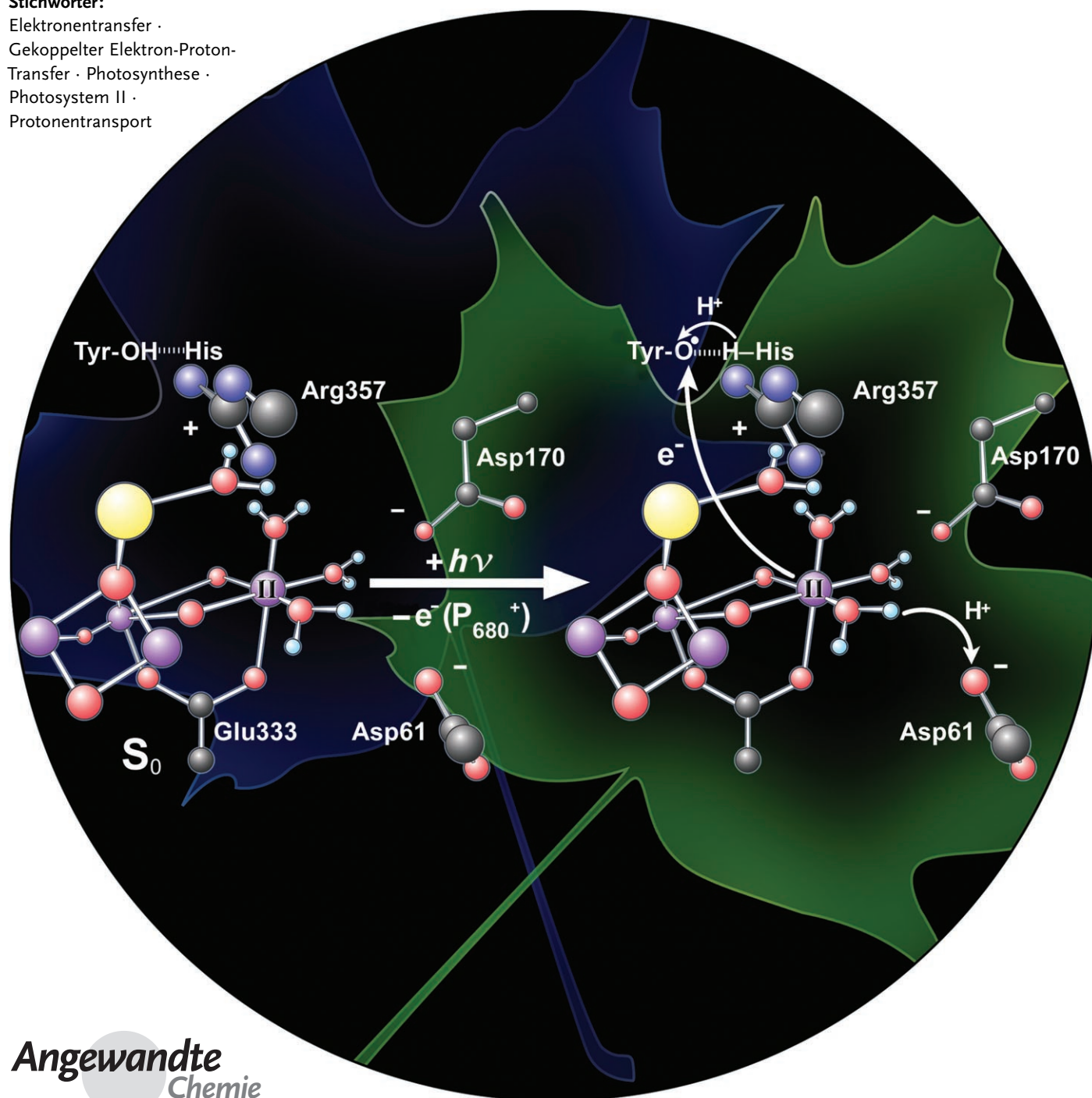


Zur möglichen Rolle des protonengekoppelten Elektronentransfers (PCET) bei der Oxidation von Wasser durch das Photosystem II

Thomas J. Meyer,* My Hang V. Huynh und H. Holden Thorp

Stichwörter:

Elektronentransfer ·
Gekoppelter Elektron-Proton-
Transfer · Photosynthese ·
Photosystem II ·
Protonentransport



Alle höheren Lebensformen nutzen Sauerstoff als primäre Energiequelle. Dieser Sauerstoff entsteht aus Wasser mithilfe von Sonnenlicht in Photosynthese-Membranen. Die Absorption von Licht im Photosystem II (PSII) grüner Pflanzen aktiviert den Elektronentransfer im Sauerstoff entwickelnden Komplex (OEC). Der Mechanismus der Wasseroxidation durch den OEC ist ein wichtiges Forschungsgebiet. Die Verfügbarkeit neuer Proteinstrukturen dank Röntgenkristallographie und EXAFS sowie die Resultate vielzähliger experimenteller und theoretischer Studien bilden nun die Grundlage für einen Vorschlag, wie Wasser am OEC oxidiert werden könnte. Eine Folge lichtgetriebener Reaktionen, die einen gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfer (EPT) nutzen, könnte der Schlüssel zur Wasseroxidation sein. Werden diese Reaktionen mit einem Transport von Elektronen über große Entfernungen (über sequenzielle lokale Protonenübertragungen) kombiniert, lässt sich der OEC als komplexe Struktur betrachten, die „für Protonen geschaltet“ wird.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	5379
2. Reaktionswege für den gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfer	5380
3. Theorie des gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfers	5381
4. PCET und EPT im Photosystem II: Thermodynamik	5382
5. Oxidationsstufen und Struktur	5383
6. MS-EPT bei der oxidativen Aktivierung des OEC	5385
7. Zusammenfassung der Reaktionen	5394
8. Zusammenfassung und Ausblick	5395

1. Einleitung

Das Photosystem II (PSII) ist ein Multipolypeptidkomplex in den Thylakoidmembranen von Chloroplasten in Pflanzen und Algen. Bei der photochemischen Oxidation von Wasser zu Disauerstoff nutzt PSII Wasser als Elektronendonator gemäß Gleichung (1). In grünen Pflanzen reduzieren die



bei dieser Reaktion erzeugten Elektronen ein Benzochinon zu Hydrochinon und übertragen dabei Reduktionsäquivalente zum Photosystem I, wo sie zur Reduktion von CO_2 in den Calvin-Zyklus eintreten.^[1–15]

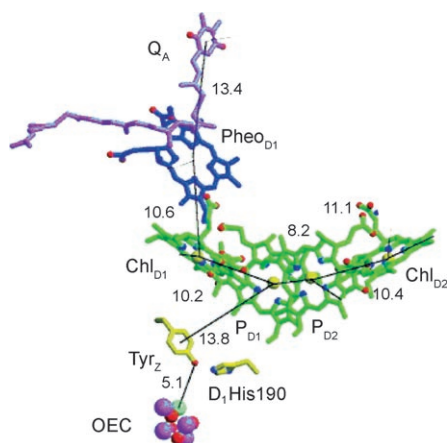


Abbildung 1. Die Molekülstruktur des Reaktionszentrums im Photosystem II aus dem Cyanobakterium *Thermosynechococcus elongates* veranschaulicht die Donor-Chromophor-Akzeptor (D-C-A)-Anordnung Tyr_Z-Chl_{D1}(P₆₈₀)-Pheo_{D1}-Q_A und die Nähe von Tyr_Z zum Sauerstoff entwickelnden Komplex (OEC); blau: Pheophytin, dunkelgrün: Chlorophyll, gelb: Y_Z, hellgrün: Ca, violett: Mn. Wiedergegeben aus Lit. [16].

Neue Befunde, vor allem aus Kristallstrukturen des PSII des Cyanobakteriums *Thermosynechococcus elongates* mit Auflösungen von 3 und 3.5 Å, gaben einen Einblick, wie O₂ im PSII gebildet wird.^[16–23] Sauerstoff entsteht nach der sequenziellen Absorption von vier Photonen (Kok-Zyklus).^[24] Die Strukturen untermauern frühere Hypothesen, denen zufolge jeder Zyklus durch Sensibilisierung von Chlorophyll P₆₈₀ – Chl_{D1} in Abbildung 1 – eingeleitet wird und nachfolgend ein schneller Elektronentransfer über Pheophytin D₁ (Pheo_{D1}) zum Benzochinon-Akzeptor Q_A stattfindet. Das oxidierte Chlorophyll, P₆₈₀⁺, oxidiert anschließend Tyrosin Tyr_Z infolge eines weitreichenden (ca. 10 Å) Elektronentransfers zu Tyr_Z[•]. Wie in Abschnitt 6 besprochen, scheint der Elektronentransfer mit einem Protonentransfer zu His190 gekoppelt zu sein. Daher ergibt die lichtgetriebene Sequenz die Nettoaktion in Gleichung (2), mit Y_Z = Tyr_Z-OH[•]His190 und Y_Z[•] = Tyr-O[•]His190.



Die Oxidation von Wasser erfolgt am Sauerstoff entwickelnden Komplex (oxygen-evolving complex, OEC) nach

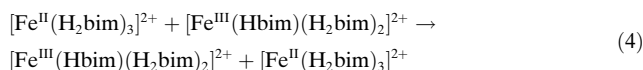
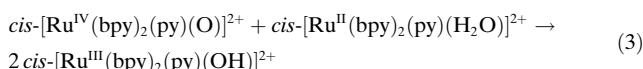
[*] Prof. Dr. T. J. Meyer, Prof. Dr. H. H. Thorp
Department of Chemistry
University of North Carolina at Chapel Hill
Chapel Hill, NC 27599 (USA)
Fax: (+1) 919-962-2388
E-Mail: tjmeyer@unc.edu
Dr. M. H. V. Huynh
Dynamic Materials Properties &
Energetic Materials Science Division
High Explosive Science and Technology Group
Los Alamos National Laboratory
Los Alamos, NM 87545 (USA)

dessen oxidativer Aktivierung durch Tyr_Z:^[1–3,16,19,20,25–39] Die O₂/H₂O-Teilreaktion stellt hohe Anforderungen: Sie erfordert den Verlust von 4e⁻ und 4H⁺ in Verbindung mit einer O...O-Kupplung.

Man geht davon aus, dass im Kok-Zyklus die Absorption jedes der vier Photonen im PSII den Verlust eines Elektrons nach sich zieht und letztlich zur Entwicklung von O₂ führt.^[24] Aktuelle Fortschritte in Experiment und Theorie ermöglichen einen Einblick in die Vorgänge bei dieser Kupplung. Ziel dieses Aufsatzes ist es, einen möglichen Mechanismus für die Wasseroxidation aufzuzeigen, bei dem Elektron-Proton-Kopplung und Protonentransfer in drei der vier Schritte des Kok-Zyklus zentrale Rollen spielen. Da eindeutige, hochaufgelöste Strukturen fehlen, bleibt dieser Mechanismus notwendigerweise spekulativ. Die Ergebnisse früherer Analysen waren allerdings bei seiner Entwicklung von großem Nutzen. Die Bedeutung der Protonenbeteiligung^[40,41] und der Kopplung von Elektronen und Protonen waren Themen früherer Publikationen.^[1,2,4,7,42] Auch haben etliche Arbeitsgruppen über viele Jahre hinweg Mechanismen für die Oxidation von Wasser am OEC vorgeschlagen.^[7,9,21,28,29,32,42–52]

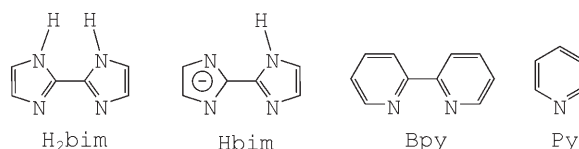
2. Reaktionswege für den gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfer

Geschwindigkeitsvergleiche, Messung von Isotopeneffekten und theoretische Überlegungen haben zu dem Vorschlag geführt, dass die Reaktionen in den Gleichungen (3),^[53,54] (4)^[55,56] und (5)^[57] alle über Redoxreaktionswege



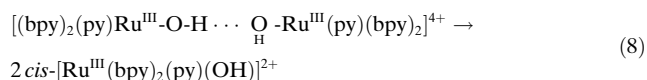
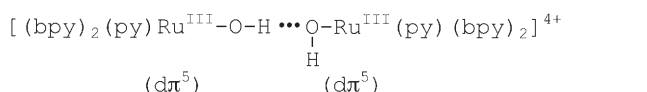
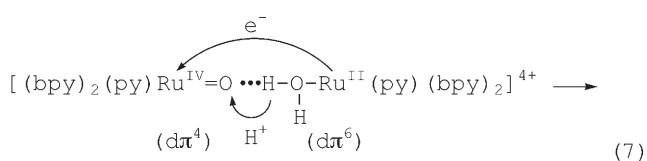
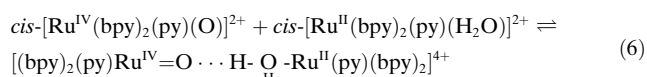
mit gleichzeitigem Transfer von Elektronen und Protonen verlaufen. Sie können als Elektronen-Protonen-Transfer- oder EPT-Reaktionswege bezeichnet werden.

In diesem Zusammenhang wird EPT als ein Redoxreaktionsweg oder ein Elementarschritt definiert, in dem Elek-



tronen und Protonen von unterschiedlichen Orbitalen des Donors in unterschiedliche Orbitale des Akzeptors übergehen. Gleichzeitig oder konzertiert bedeutet: schnell relativ zur Zeitskala gekoppelter Schwingungen (ca. 10 Femtosekunden) und kollektiver Moden des Lösungsmittels (0.2–20 Picosekunden).

Wie in den Gleichungen (6)–(8) für die Komproportion-



nierungsreaktion in Gleichung (3) gezeigt, wird wegen der kurzen Reichweite des Protonentransfers angenommen, dass diese Reaktionen durch eine H-Brückenbildung eingeleitet werden.^[58–68] In diesem Beispiel erfolgt der Elektronentransfer zwischen dπ-Orbitalen (t_{2g}-Orbital in O_h-Symmetrie), die sich weitgehend an den Ru^{II}- und Ru^{IV}-Zentren befinden, und der Protonentransfer verläuft von einem σ(O-H)-Orbital zu einem freien Elektronenpaar der Akzeptor-Oxidogruppe.

Die EPT-Terminologie ist notwendig, um diesen Reaktionsweg oder Elementarschritt zu unterscheiden von: 1) der Klasse von Nettoreaktionen wie jener in Gleichung (3), bei



Thomas J. Meyer studierte an der Ohio University sowie in Stanford bei Henry Taube. Nach einem NATO-Postdoktorat am University College, London, bei Sir Ronald Nyholm im Jahr 1967 wechselte er an die Fakultät für Chemie der University of North Carolina (UNC). Von 1994 bis 1999 war er dort Vice Chancellor for Graduate Studies and Research. Nachdem er im Jahr 2000 als Associate Director for Strategic Research an das Los Alamos National Laboratory in New Mexico gegangen war, kehrte er 2005 an die UNC at Chapel Hill als Arey Professor of Chemistry zurück. Er ist Mitglied der US National Academy of Sciences und der American Academy of Arts and Sciences.

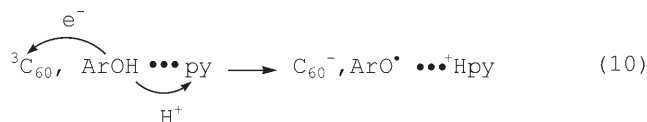
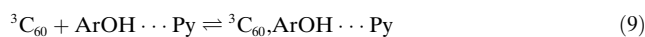


My Hang V. Huynh erhielt den BSc in Chemie und den BA in Mathematik an der State University of New York in Geneseo bei David K. Geiger und promovierte an der State University of New York in Buffalo bei Kenneth J. Takeuchi. Anschließend verbrachte sie einen Forschungsaufenthalt an der UNC at Chapel Hill und dem Los Alamos National Laboratory in New Mexico (LANL). Im LANL beschäftigt sie sich derzeit mit der Chemie stickstoffreicher Verbindungen mit dem Schwerpunkt auf Synthesen und Anwendungen von neuen organischen und anorganischen primären und sekundären Explosivstoffen. Kürzlich erhielt sie den E. O. Lawrence Award in Chemistry.

der sich der Protonengehalt zwischen Reaktanten und Produkten ändert und die als protonengekoppelter Elektronentransfer (proton coupled electron transfer, PCET) bezeichnet wird; 2) Mechanismen des sequenziellen Elektronentransfers (ET) mit nachfolgendem Protonentransfer (PT) oder umgekehrt; und 3) Reaktionswegen, in denen Elektronen und Protonen von derselben chemischen Bindung stammen, z. B. beim H-Atomtransfer (HAT)^[69-77] oder Hydridtransfer.^[78-82]

Zusätzlich gibt es gemischte Reaktionswege, in denen ein Partner EPT und der andere HAT oder Hydridtransfer eingeht.^[83] Ein Beispiel ist die Oxidation des Formiatanions durch *cis*-[Ru^{IV}(bpy)₂(py)(O)]²⁺: *cis*-[Ru^{IV}(bpy)₂(py)(O)]²⁺ + HCO₂⁻ → *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂(py)(OH)]⁺ + CO₂, bei der ein Hydridtransfer von HCO₂⁻ zu Ru^{IV}=O stattfindet.^[78]

Es gibt noch eine zweite Klasse von EPT-Reaktionswegen, in denen unterschiedliche Stellen als Elektronen- und Protonendonator oder als Elektronen- und Protonenakzeptor fungieren, wie die Reduktion des angeregten Triplettzustands von C₆₀ (³C₆₀) durch Phenole mit zugesetzten N-Basen illustriert [Gl. (9)–(11) mit Pyridin (Py) als Base].^[84-86] Da mehr



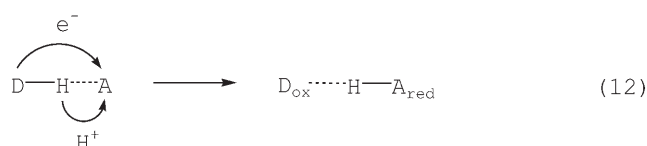
als eine Stelle beteiligt ist, können solche Reaktionswege als MS-EPT (multiple site-electron proton transfer) bezeichnet werden, bei dem 1) ein Elektronen-Protonen-Donor Elektronen und Protonen an unterschiedliche Akzeptoren abgibt oder 2) ein Elektronen-Protonen-Akzeptor Elektronen und Protonen von unterschiedlichen Donoren aufnimmt.^[83]

Wie im nächsten Abschnitt erläutert wird, ist MS-EPT – und EPT allgemein – komplexer als ET oder PT. MS-EPT konkurriert mit sequenziellen ET-PT- oder PT-ET-Mechanismen unter Vermeidung energiereicher Intermediate. Zum Beispiel ist die Oxidation von Tyrosin (Tyr) durch ET im ersten Schritt eines ET-PT-Mechanismus (³C₆₀ + ArOH →

C₆₀⁻ + ArOH⁺) ungünstig, weil das Tyr-OH^{+/·}/Tyr-OH-Paar mit E°(Tyr-OH^{+/·}/Tyr-OH) = 1.34 V (gegen NHE) ein hohes Potential aufweist. Dagegen ist ΔG° für MS-EPT mit Pyridin als Protonenakzeptor (³C₆₀ + ArOH + Py → C₆₀⁻ + ArO[·] + ⁺Hpy) mit ca. -0.51 eV günstiger. In einem PT-ET-Mechanismus beträgt ΔG° = +0.30 eV für den anfänglichen PT (Tyr-OH + Py → Tyr-O⁻ + ⁺Hpy). Alle drei Mechanismen können wirksam sein und können durch kinetische Messungen unterschieden werden.

3. Theorie des gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfers

Die Theorie zum EPT für den verallgemeinerten Elementarschritt in Gleichung (12) (D_{ox}: oxidierte Form des



Donors, A_{red}: reduzierte Form des Akzeptors) wurde von Cukier^[87-93] sowie Hammes-Schiffer und Mitarbeitern^[56,94-107] und anderen^[108-110] entwickelt. Die Theorie von Hammes-Schiffer hat sich als besonders nützlich zum Verständnis von relativen Geschwindigkeitskonstanten, Lösungsmittelleffekten, kinetischen Isotopeneffekten und anderen Parametern erwiesen. Die Elektronentransfertheorie liefert einen Ausgangspunkt, wobei der Protonentransfer als eine quantisierte, gekoppelte Schwingungsmode von hoher oder mittlerer Frequenz, ν(E-H), miteinbezogen wird. Beim Verfahren nach Hammes-Schiffer et al. verursacht die starke elektronische Kopplung zwischen den Ausgangs- und End-ν(E-H)-Schwingungszuständen einen neuen Satz von adiabatischen protonengekoppelten Zuständen.

Die elektronische Kopplung wird wie in der Elektronentransfertheorie als eine elektrostatische Störung behandelt, die eine Mischung der elektronischen Wellenfunktionen von Donor und Akzeptor zur Folge hat. Die resultierende Resonanzenergie, das Elektronentransfer-Matrixelement V_{ET}, ergibt sich aus Gleichung (13) mit Ψ_A und Ψ_D als den elektronischen Wellenfunktionen für die Akzeptor- und Donororbitale und mit **H**, dem Operator für das Mischen der Zustände.

$$V_{\text{ET}} = \langle \Psi_{\text{A}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{D}} \rangle \quad (13)$$

Die Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie führt zum Ausdruck für die EPT-Geschwindigkeitskonstante k_{EPT} in Gleichung (14). Die Summierung erfolgt über eine

$$k_{\text{EPT}} = \frac{2\pi}{\hbar \sqrt{4\pi\lambda_{\mu\nu}} k_{\text{B}} T} \sum_{\mu} P_{I\mu} \sum_{\nu} |V_{\mu\nu}|^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G_{\mu\nu} + \lambda)^2}{4\lambda_{\mu\nu} k_{\text{B}} T}\right) \quad (14)$$

Reihe von Schwingungskanälen von den gekoppelten D-H⋯A-Ausgangsschwingungsniveaus μ zu den D⋯H-A-End-



Holden Thorp forschte an der UNC at Chapel Hill bei Thomas J. Meyer über die elektrokatalytische Reduktion von Kohlenstoffdioxid und promovierte über die Photochemie von trans-Dioxidorhenium(V) am California Institute of Technology bei Harry B Gray. Als Postdoktorand untersuchte er die Redoxchemie von Photosystem-II-verwandten Oxidomangan-Clustern an der Yale University bei Gary W. Brudvig und Robert Crabtree. Seine Forschung in Chapel Hill konzentriert sich auf die Redoxchemie und Modifizierung von Nucleinsäuren. Er ist ein Packard Fellow for Science and Engineering und ein Alfred P. Sloan Fellow. Vor kurzem wurde er Dean des College of Arts and Sciences at UNC.

niveaus v . Der Schwingungsquantenabstand beträgt $\hbar\omega$. P_{μ} ist die Boltzmann-Besetzung des Schwingungsniveaus μ im Ausgangszustand D-H...A. $\lambda_{\mu\nu}$ entspricht der klassischen Reorganisationsenergie für den $\mu \rightarrow \nu$ -Schwingungskanal, die vom Lösungsmittel und von niederfrequenten Moden herührt. $V_{\mu\nu}$ ist das EPT-Matrixelement für den Kanal $\mu \rightarrow \nu$ und $\Delta G_{\mu\nu}$ die Änderung der freien Enthalpie für diesen Kanal. Sie steht gemäß Gleichung (15) in Beziehung zu ΔG_{EPT} , der Än-

$$\Delta G_{\mu\nu} = \Delta G_{\text{EPT}} + (\mu - \nu)\hbar\omega \quad (15)$$

derung der gesamten freien Enthalpie für die EPT-Reaktion. In Gleichung (14) gibt der klassische Term für die Überquerung der Barriere, $\exp(-(\Delta G_{\mu\nu} + \lambda)^2 / (4\lambda_{\mu\nu} k_B T))$, die Population der Moleküle bei der klassischen Überwindung der Barriere für das Lösungsmittel und für alle gekoppelten Moden des $\mu \rightarrow \nu$ -Kanals außer $\nu(\text{E-H})$ bei der Temperatur T an. Die Summierung über ν betrifft typischerweise eine begrenzte Zahl von Niveaus, und zwar jene, für die der Term für das Überschreiten der Barriere minimiert wird.

Wenn die Condon-Näherung gilt, durch die Kern- und Elektronenbewegung voneinander getrennt werden, dann ist $V_{\mu\nu}$ durch das Produkt aus einem Schwingungsüberlappungsintegral und dem Elektronentransfer-Matrixelement [Gl. (16)] gegeben. Gilt diese Näherung nicht, dann werden

$$V_{\mu\nu} \approx V_{\text{ET}} \langle \phi_{\mu}^I | \phi_{\nu}^{II} \rangle \quad (16)$$

die Koordinaten von austauschendem Elektron und Proton gemischt. In Gleichung (16) sind ϕ_{μ}^I und ϕ_{ν}^{II} die $\nu(\text{E-H})$ -Schwingungswellenfunktionen für die adiabatischen gemischten Ausgangs- und Endzustände des Protons. Das Quadrat des Schwingungsüberlappungsintegrals, $\langle \phi_{\mu}^I | \phi_{\nu}^{II} \rangle^2$, bietet ein quantitatives Maß dafür, in welchem Umfang die Reaktanten und Produkte räumlich entlang der Protonentransfer-Koordinate koexistieren. Ein Übergang zwischen Schwingungsniveaus wird in der Physikaliteratur als Tunneln von Kernen (nuclear tunneling) bezeichnet. Es handelt sich dabei um einen Quanteneffekt, der sich aus der wahrscheinlichkeitstheoretischen Unschärfe der räumlichen Koordinaten für Teilchen auf atomarer Ebene ergibt.

Veränderungen des Protonengleichgewichts beim Protonentransfer oder EPT sind groß, verglichen beispielsweise mit Veränderungen gekoppelter Schwingungen beim Elektronentransfer oder beim Zerfall des angeregten Zustands. Dies führt zu kleinen Schwingungsüberlagerungen mit $\langle \phi_{\mu}^I | \phi_{\nu}^{II} \rangle \ll 1$. Damit wird die Dynamik des Übergangs für einen einzelnen Schwingungskanal durch das Produkt $V_{\text{ET}} \langle \phi_{\mu}^I | \phi_{\nu}^{II} \rangle$ bestimmt. Selbst wenn V_{ET} groß ist, bleibt das Produkt klein, und der präexponentielle Term für EPT durch den Kanal $\mu \rightarrow \nu$ ergibt sich aus Gleichung (17).

$$v_{\text{EPT},\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar\sqrt{4\pi\lambda_{\mu\nu}k_B T}} V_{\text{ET}}^2 \langle \phi_{\mu}^I | \phi_{\nu}^{II} \rangle^2 \quad (17)$$

Aus dem Ausdruck für die De-Broglie-Wellenlänge, $\lambda = h/(2mE)^{1/2}$, sowie der Masse des Elektrons und des Protons resultiert, dass bei einer festgelegten Energie die Wellenlänge des Protons um einen Faktor von ca. 40 (die des Deuterons

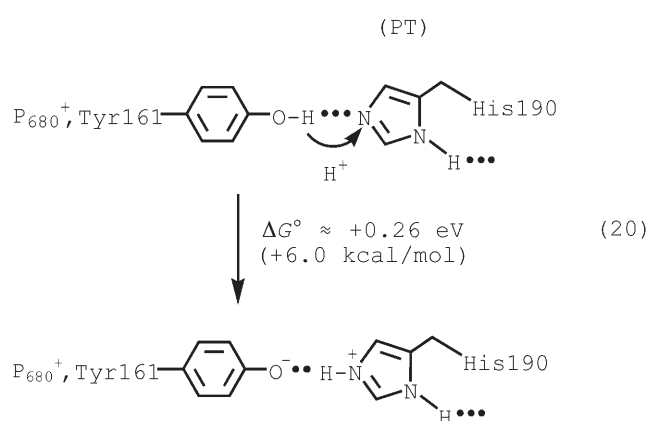
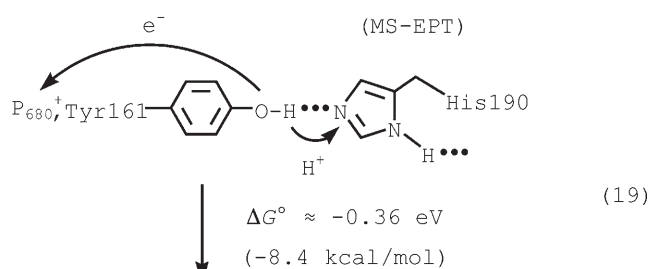
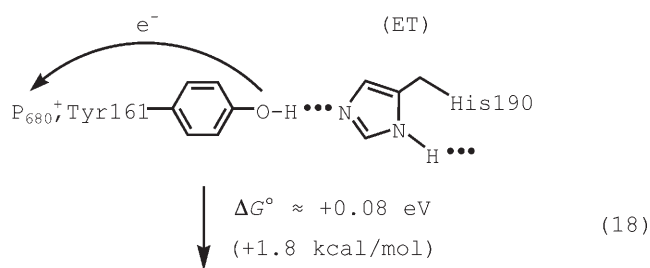
um ca. 60) kürzer ist als die Wellenlänge des Elektrons. Deswegen nehmen Schwingungswellenfunktionen weit schneller mit dem Abstand ab als elektronische Wellenfunktionen. Die für eine signifikante Überlappung von Schwingungswellenfunktionen benötigten Abstände sind viel kleiner als jene, die für eine Überlappung elektronischer Wellenfunktionen erforderlich sind. Auch kleine Änderungen der Distanz des Protonentransfers können große Änderungen in $\langle \phi_{\mu}^I | \phi_{\nu}^{II} \rangle$ bewirken und k_{EPT} signifikant beeinflussen. Daraus folgt, dass die Entfernungsabhängigkeit beim EPT durch den Protonentransfer dominiert wird, da dieser nur eine geringe Reichweite hat. Dies schließt das PSII ein, wo Protonentransfer und EPT Schlüsselemente innerhalb der katalytischen Wasseroxidation sind.

Wegen der geringen Reichweite des EPT und des Protonentransfers sind strukturelle Voraussetzungen wie eine vorherige H-Brückenbildung nötig, die die Distanz für den Protonentransfer minimieren und die Schwingungsüberlappung maximieren. Gezwungenermaßen verläuft der Transport von Protonen über große Entfernungen – angetrieben durch die freie Enthalpie oder Konzentrationsgradienten – über eine Folge diskreter, gequantelter lokaler Protonentransferschritte. Die Anforderungen für EPT und sequenzielle Protonentransfers über größere Entfernungen bringen erhebliche strukturelle Voraussetzungen mit sich. Der komplizierte Mechanismus für EPT und sequenziellen Protonentransfer im PSII könnte auf dem Konzept der „Protonenleitungen“ („proton wiring“) beruhen.

4. PCET und EPT im Photosystem II: Thermodynamik

Da MS-EPT- und EPT-Wege kombinierte Orbitale für den gleichzeitig stattfindenden Protonen- und Elektronentransfer erfordern, ist ihre Verwirklichung anspruchsvoller als die einzelner PT- oder ET-Wege. Wie in Abschnitt 3 erwähnt, konkurriert EPT durch die Vermeidung energiereicher Zwischenstufen, die die Geschwindigkeiten stark herabsetzen können, wenn sie als Teil eines Redoxmechanismus auftreten.

Dies ist für die Wasseroxidation im PSII relevant. Die einzelnen Schritte im Kok-Zyklus und die Aktivierung des OEC für die Wasseroxidation werden durch die P_{680}^{+} -Oxidation von Tyrosin Y_Z durch weitreichenden (ca. 10 Å) Elektronentransfer zu Y_Z^{\cdot} eingeleitet [Abbildung 1 und Gl. (2)]. In einer kürzlich verbesserten Abschätzung wird das Redoxpotential für das $P_{680}^{+/0}$ -Paar mit $E^{\circ}(P_{680}^{+/0}) = 1.26$ V (gegen NHE) angegeben.^[111] Mit diesem Wert sowie $E^{\circ}(\text{Tyr-OH}^{+/0}) = 1.34$ V gegen NHE, $pK_S(\text{Tyr-OH}^{+/0}) = -2$, $pK_S(\text{Tyr-OH}) = 10$ und $pK_S(^+\text{H-His}) = 5.5$ werden in den Gleichungen (18)–(20) die treibenden Kräfte für Elektronentransfer (ET), Elektronen-Protonen-Transfer (MS-EPT) und Protonentransfer (PT) an Tyr 161 verglichen. Die Änderung von ΔG für MS-EPT wurde über $\Delta G_{\text{EPT}}^{\circ}(\text{eV}, 25^{\circ}\text{C}) = -(F(E^{\circ}(P_{680}^{+/0}) - E^{\circ}(\text{Tyr-OH}^{+/0}))) - 0.059(pK_S(^+\text{H-His}) - pK_S(\text{Tyr-OH}^{+/0}))$ und die für PT über $\Delta G_{\text{PT}}^{\circ} = -0.059(pK_S(^+\text{H-His}) - pK_S(\text{Tyr-OH}))$ berechnet.^[111–116] F ist die Faraday-Konstante, 1 eV V^{-1} , in SI-Einheiten.



Die berechneten Werte in den Gleichungen (18)–(20) berücksichtigen nicht die ΔG -Differenz für die Bildung der H-Brücken-gebundenen Ausgangs- und Endaddukte, die zum Beispiel beim MS-EPT aus Tyr-O-H \cdots His190 und Tyr-O \cdots ⁺His190 bestehen. Auch sind es Werte für den gelösten Zustand und nur eine Näherung für die tatsächlichen Werte in der Photosynthese-Membran. Sie veranschaulichen jedoch die manchmal beträchtlichen energetischen Vorteile, die ein EPT-Mechanismus gegenüber einem Mechanismus mit anfänglichem ET oder PT haben kann. Wie von Babcock und Mitarbeitern^[1,2,4,7,26,27,39] und von Krishtalik^[117–119] angemerkt, kann dieser Vorteil im PSII wesentlich für die Sicherstellung einer schnellen Oxidation von Y_Z zu sein. Die Oxidation von Y_Z konkurriert mit dem Elektronenrücktransfer zwischen Q_A^- und P_{680}^+ , der bei Raumtemperatur innerhalb von ca. 200 μ s abläuft.^[120,121]

Experimenten zufolge liegt das Potential für das Y_Z/Y_Z^- -Paar zwischen 1.1 und 1.2 V. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als E° für das Tyr-OH⁺/Tyr-OH-Paar und ist eher mit $Y_Z/Y_Z^- = \text{Tyr-O}\cdots\text{H-His190}/\text{Tyr-O-H}\cdots\text{His190}$ als mit $Y_Z/Y_Z^- = \text{Tyr-OH}^+/\text{Tyr-OH}$ vereinbar. Folgt man dieser Interpretation, tritt eine Potentialerhöhung für das Tyr-O \cdots ⁺H-His190/Tyr-O-H \cdots His190-Paar von ca. 0.9 V in Lösung auf 1.1–1.2 V in der Photosynthese-Membran ein. Diese Erhöhung kann größtenteils auf die Destabilisierung der positiven Ladung in der oxidierten Form des Paares in der relativ unpolaren Membranumgebung zurückgeführt werden.

Das Standardpotential für die Wasseroxidation bei pH 7 [Gl. (21)] beträgt 0.815 V (gegen NHE) oder – wenn die freie



Lösungsenthalpie von O_2 nicht berücksichtigt wird – 0.884 V nach einer Analyse von Krishtalik.^[117–119]

Diese Potentiale lassen ein schmales Potentialfenster für die Wasseroxidation durch Y_Z^* übrig und schließen energie-reiche Intermediate wie $\cdot\text{OH}$ aus. Geschätzte Reduktionspotentiale für die S_1/S_0 - und S_2/S_1 -Paare sind 0.8 bzw. 1.0 V.^[122,123] Werte für die anderen Paare im Kok-Zyklus, die sehr über die Potentiale von 1.1–1.2 V für das Y_Z/Y_Z^- -Paar hinausgehen, würden zu höheren Barrieren für ET oder EPT führen. Die Barrieren im aktiven OEC können nicht zu hoch sein, da die Aktivierungsenergien für die einzelnen S-Zustandsübergänge niedrig sind und zwischen 0.05 und 0.4 eV (für den $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang) variieren.^[124–128] Die Umsetzung am OEC erfolgt auf der Millisekunden-Zeitskala.^[2,27,129]

Die Notwendigkeit, energiereiche Intermediate zu vermeiden, macht PCET und EPT im Kok-Zyklus erforderlich. Eine Oxidation ohne Protonenabgabe führt zur Erhöhung der positiven Ladung. Der Aufbau von Ladung in benachbarten Redoxpaaren kann zur signifikanten Zunahme der Redoxpotentiale führen. Dies geschieht beispielsweise bei der schrittweisen Oxidation von einigen Oxido- und Sulfidometallclustern, wobei E° bei jeder Stufe um 0.3–0.4 V zunimmt.^[32,130] Zum Vergleich: Die Oxidation von *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂(H₂O)₂]²⁺ zu *cis*-[Ru^{VI}(bpy)₂(O)₂]²⁺ verläuft an einer einzelnen Stelle in vier aufeinanderfolgenden Oxidationsschritten über einen Potentialbereich von nur 0.6 V. Dieser enge Potentialbereich sowie die Nivellierung der Redoxpotentiale sind sowohl auf PCET (der gekoppelte e^-/H^+ -Verlust erhöht nicht die Ladung) als auch auf die Stabilisierung der höheren Oxidationsstufen durch die Bildung von Ru=O-Bindungen zurückzuführen.^[131–133]

5. Oxidationsstufen und Struktur

Befunde aus der EPR- und Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Mn-Nahkante (XANES: X-ray absorption near edge spectroscopy) wurden dahingehend interpretiert, dass die Oxidationsstufenverteilung Mn^{III}Mn^{III}Mn^{IV}Mn^{IV} für den S_1 -Zustand von OEC favorisiert wird.^[134–140] Diese Folgerung ist in Einklang mit K β -XES-Daten^[140,141] sowie mit ⁵⁵Mn-ENDOR-Spektren von Photosystem-II-Zentren im S_2 -Zustand.^[142]

S_1 ist der stabile Ruhezustand im Dunkeln.^[21] Für S_0 wurde die Verteilung $Mn^{II}Mn^{III}Mn^{IV}Mn^{IV}$ vorgeschlagen,^[9,21,135,136,143,144] doch wurde diese Formulierung aufgrund von Messungen der Elektronenspin-Gitter-Relaxation bei niedriger Temperatur kürzlich infrage gestellt.^[145]

Röntgenbeugung (XRD) an PSII mit Auflösungen von 3^[23] und 3.5 Å^[16] hat Informationen über die Struktur des OEC geliefert. Die Abbildungen 2, 3 und 6 zeigen unterschiedliche Ansichten. Strahlungsschäden und dadurch verursachte Strukturänderungen, Fehlordnung sowie eine Reduktion von Mn^{III} und Mn^{IV} zu Mn^{II} durch die von der Röntgenstrahlung erzeugten Radikale können die Interpretation der XRD-Ergebnisse allerdings erschweren.^[146–147]

Die OEC-Struktur bei einer Auflösung von 3 Å ist in Abbildung 3 gezeigt,^[23] Abbildung 2 ist die modifizierte Ver-

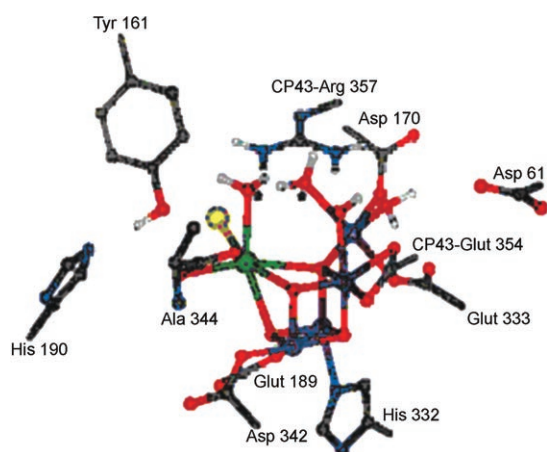


Abbildung 2. Struktur des PSII-OEC aus Lit. [16], modifiziert wie in Lit. [35]; C dunkelgrau, O rot, N dunkelblau, Mn purpurfarben, Ca grün. Wasserstoffatome sind in der veröffentlichten Struktur nicht aufgeführt. Aminosäurereste sind nach der Reihenfolge in *Thermosynechoccus elongatus* nummeriert. Die abgebildeten Reste gehören zur D₁-Untereinheit von PSII, und E354 gehört zu CP43. Die an ein Mn-Ion gebundenen Reste werden als verkürzte Seitenketten gezeigt, mit Ausnahme von Ala 344, das vollständig abgebildet ist. Zwei H₂O-Liganden, die in der Struktur nicht gefunden wurden, aber als Stellen für die O...O-Kupplung vorgeschlagen wurden, sind mit einem Stern gekennzeichnet.

sion einer Stereoansicht der 3.5-Å-Struktur.^[35] Die modifizierte Abbildung 2 enthält Details zur möglichen Koordinationsumgebung der Ca- sowie der Mn(3)- und Mn(4)-Clusterpositionen, was für die folgende Diskussion des Mechanismus hilfreich ist.^[35] Keine der beiden Strukturen lieferte Informationen über die gezeigten, an das Mn(4)-Zentrum koordinierten Wassermoleküle – sie wurden aufgenommen, weil unsere PCET-Analyse darauf hindeutet, dass diese Positionen in EPT- und PT-Schritten entscheidend für die oxidative Aktivierung des OEC und die Wasseroxidation sind.

Weitere für den Mechanismus wichtige Merkmale in beiden Strukturen sind: 1) die Anordnung von Tyr_Z und seiner assoziierten Histidinbase relativ zum OEC, 2) die Existenz eines {CaMn₃}-Clusters im Innern des OEC und 3) ein strukturell gebundenes Mn(4)-Zentrum, das nahe bei

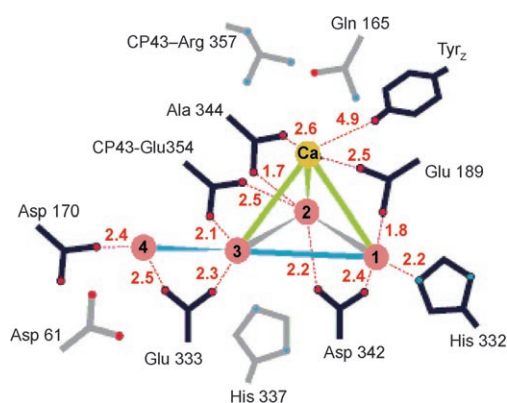


Abbildung 3. {CaMn₄}-Cluster im OEC mit Abständen in Å, entnommen aus Lit. [23]; Ca orange, Mn rosa, N blau, O rot. Die durch die Verbindungslinien hervorgehobenen Abstände zwischen Mn (rot) und Ca (orange) betragen 2.7 (grau), 3.3 (blau) und 3.4 Å (grün). Schwarz gezeichnete Aminosäuren befinden sich in der ersten Koordinations-sphäre und grau gezeichnete außerhalb.

Asp170 liegt und Asp61 in seiner zweiten Koordinations-sphäre enthält.

Die Strukturen in den Abbildungen 2 und 3 sind verwandt, zeigen aber auch wesentliche Unterschiede. In der höher aufgelösten Struktur wirken Asp 342, Glu 189 und Glu 333 anscheinend eher als verbrückende denn als terminale Liganden. In dieser Struktur ist auch Ala 344 eher an das Mn(2)- als an das Ca-Zentrum gebunden, was in Einklang mit FTIR-spektroskopischen Daten ist.

Anhand früher EXAFS-Daten zum S_1 -Zustand wurde vorgeschlagen, dass der OEC aus zwei bis drei di- μ -oxido-verbrückten Mn-Einheiten mit Mn-Mn-Abständen von 2.7 Å zusammengesetzt ist.^[9,13,148–151] Eine aktuelle Range-Extended-EXAFS-Studie am S_1 -Zustand lässt auf drei kleine Mn-Mn-Abstände im {CaMn₃}-Cluster, zwei bei 2.7 Å und einen bei 2.8 Å, sowie einen oder zwei größere Mn-Mn-Abstände bei 3.3 Å schließen.^[152]

Unlängst wurde die Struktur des S_1 -Zustands mit EXAFS-Messungen an Einkristallen ohne Strahlungsschäden untersucht.^[153] Die EXAFS-Daten waren in Einklang mit drei unterschiedlichen, aber topologisch verwandten Strukturen für den OEC. Die unter Berücksichtigung der XRD-Daten bevorzugte Struktur ist in Abbildung 4 gezeigt.

Zwischen der Struktur in Abbildung 3 und der favorisierten EXAFS-Struktur in Abbildung 4 bestehen beträchtliche Unterschiede in Orientierung und Struktur, aber das grundlegende Cluster- und Ligandengerüst ist in beiden beibehalten. Bemerkenswert sind die Di- μ -oxido-Verbrückung zwischen jedem Mn-Mn-Paar, eine einzelne Tri- μ -oxido-Brücke zwischen Ca, Mn(2) und Mn(3) sowie der große Mn(4)...O-Abstand zwischen dem Mn(4)-Zentrum und Asp170.

Eine schematische Zeichnung des OEC, die auf der EXAFS-Struktur in Abbildung 4 basiert, ist in Abbildung 5 gezeigt. Sie enthält wichtige Elemente, die in der folgenden Diskussion des Mechanismus von Bedeutung sind:

- 1) Die koordinative Stabilisierung des Mn(4)-Zentrums durch dreifache Verbrückung zum Mn(3)-Zentrum.

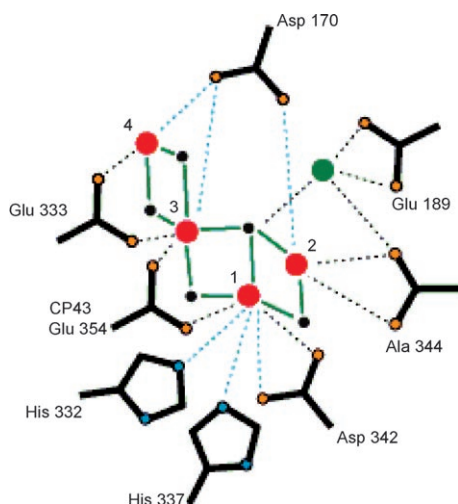


Abbildung 4. Strukturdiagramm der bevorzugten EXAFS-Struktur für den OEC im S_1 -Zustand; Ca grün, Mn rot, N blau, O orange. Mn-Oxido-Bindungen sind als durchgezogene grüne Linien dargestellt. Bindungen zu anderen möglichen Ligandenatomen sind als gepunktete Linien eingezeichnet; schwarz: Abstände $< 3.0 \text{ \AA}$, blau: Abstände $> 3.0 \text{ \AA}$. Wiedergabe aus Lit. [153].

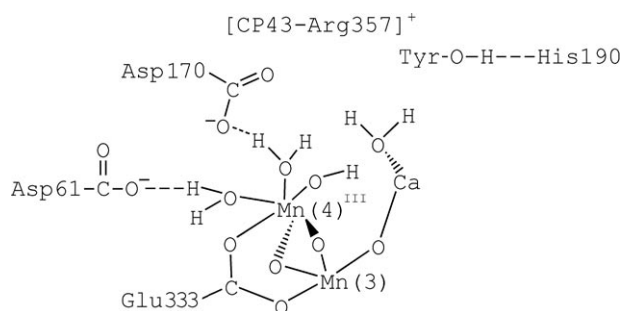


Abbildung 5. Mögliche Strukturmerkmale am OEC, basierend auf den EXAFS- und XRD-Strukturen in den Abbildungen 3 und 4. Die gezeigten Wassermoleküle werden weder in der EXAFS- noch in der XRD-Struktur beobachtet.

- 2) Das Vorhandensein von drei koordinierten Wassermolekülen am Mn(4)-Zentrum im S_0 -Zustand sowie von zwei Wassermolekülen und einem Hydroxid im S_1 -Zustand. Im vorgeschlagenen Mechanismus sind alle drei am entscheidenden Protonentransfer und den EPT-Schritten beteiligt, die zur oxidativen Aktivierung und Oxidation des Wassers führen. Das Vorhandensein der koordinierten Wassermoleküle wird angenommen, sie wurden aber in den 3.0- oder 3.5-Å-Strukturen nicht nachgewiesen.
- 3) Die vorgeschlagene Wasserstoffbrücke zwischen Mn(4)-OH₂ und Asp 61.
- 4) Der Vorschlag, dass Asp 170 eher über eine H-Brücke an ein koordiniertes Wassermolekül gebunden ist als direkt an das Mn(4)-Zentrum.

6. MS-EPT bei der oxidativen Aktivierung des OEC

6.1. Oxidation von Y_Z durch P_{680}^+

In ihrem ursprünglichen Konzept des gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfers im PSII schlugen Babcock und Mitarbeiter einen „H-Abstraktions“-Mechanismus vor, der auf der günstigen Thermodynamik für EPT [siehe Gl. (18)–(20)] beruhte. [1,2,4,7,26,117–119,154,155] Dies könnte auch als $1e^-/1H^+$ -MS-EPT bezeichnet werden [siehe Gl. (19)]. Der Elektronentransfer erfolgt vom Tyrosinrest Tyr_Z zu P_{680}^+ mit gleichzeitigem Protonentransfer von Tyr_Z-OH zu His 190 über eine vorher gebildete H-Brücke.

Der für die Y_Z -Oxidation in den Gleichungen (18)–(20) gezeigte $1e^-/1H^+$ -MS-EPT-Weg ist analog zur Oxidation von ArOH in Gleichung (10), außer dass der weitreichende (ca. 10 Å) Elektronentransfer von Tyr_Z zu P_{680}^+ zwischen fixierten (nichtdiffundierenden) Stellen in der Photosynthese-Membran verläuft.

6.2. Die oxidative Aktivierung des OEC

6.2.1. Einführung in den Mechanismus

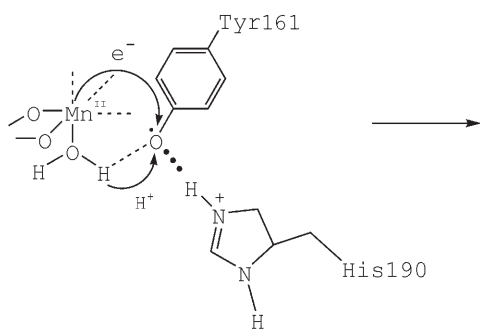
Wie in der Einleitung erwähnt, wurden bereits mehrere Modelle zum Mechanismus der Wasseroxidation im OEC publiziert. [7,9,21,28,29,32,42–52] Angeregt durch die kürzlich veröffentlichten XRD- und EXAFS-Strukturen des OEC setzten wir uns zum Ziel, ein Modell für die Wasseroxidation zu entwickeln, das in Einklang mit den experimentellen und theoretischen Daten ist.

Wie bei jedem Mechanismus komplexer Systeme handelt es sich beim hier vorgestellten Mechanismus um eine Hypothese. Zwar sind allgemeine Struktureigenschaften des OEC bekannt, wichtige mikroskopische Details (koordinierte H₂O-Moleküle, μ -Oxido-Brücken, Einzelheiten der Koordinationssphären) fehlen aber noch. Aus dieser Tatsache resultieren Mehrdeutigkeiten und Unsicherheiten, die in der folgenden Diskussion ebenfalls besprochen werden sollen. Die gezogenen Schlussfolgerungen sollten dementsprechend mit einer gewissen Vorsicht bewertet werden.

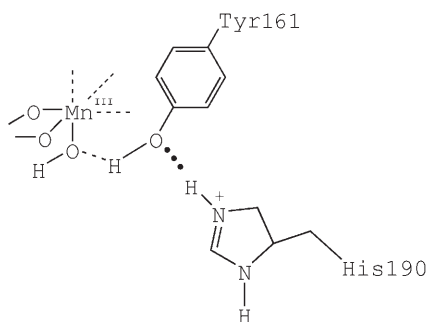
6.2.2. Der H-Abstraktions-Mechanismus

Babcock und Mitarbeiter schlugen vor, dass auch bei der oxidativen Aktivierung des OEC durch Y_Z' eine „H-Abstraktion“ stattfindet. [1,3,4,7,26,27,39] Für den Elektronentransfer wurde angenommen, dass er von Mn^{II} zu Tyr-O[•] verläuft und von einem H⁺-Transfer von Mn-OH₂ zu Tyr-O[•] begleitet wird, wie in Gleichung (22) für den $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang veranschaulicht wird.

Diese Hypothese scheint angesichts der Strukturen in den Abbildungen 2–4 nicht haltbar zu sein: Diese zeigen, dass Tyr_Z-OH vom nächsten Mn-Ion im {CaMn₄}-Cluster ca. 6 Å weit entfernt ist. In Anbetracht der kurzen Reichweite des Protonentransfers beim EPT würde diese Entfernung einen solchen Transfer ausschließen. Ein weitreichender EPT über mehrere überbrückende H₂O-Moleküle scheint ebenso unwahrscheinlich. [90,93,98–100] Es gibt Hinweise, dass der Oxidati-



(22)



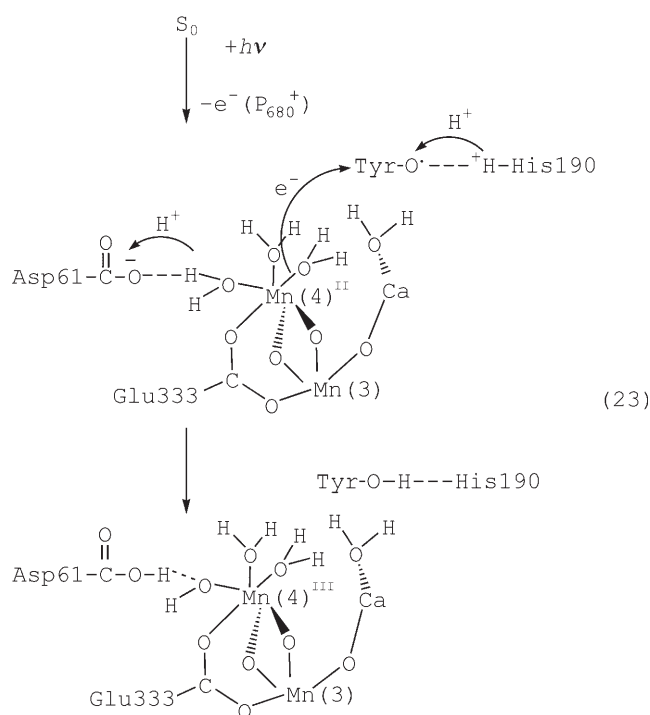
on von Mn die Freisetzung eines Protons vorausgehen könnte, eventuell induziert durch Oxidation/Deprotonierung von Y_Z ($\text{Tyr}_Z\text{-O-H}\cdots\text{His190}$);^[156] die OEC-Strukturen in den Abbildungen 2–4 lassen aber auch andere mögliche EPT-Wege erkennen.

6.2.3. $1e^-/2H^+$ und schrittweiser MS-EPT

MS-EPT-Wege erfordern wegen der kurzen Reichweite des Protonentransfers die vorherige Bildung von H-Brücken^[157–162]. In Abbildung 5 lassen sich mögliche MS-EPT-Reaktionswege erkennen, die die mutmaßliche Mn(4)- $\text{OH}_2\cdots\text{Asp61}$ -Wasserstoffbrücke nutzen. Die Bedeutung von Asp61 wird durch Punktmutationsstudien an Asp61 in Zellen und Sauerstoff entwickelnden Core-Präparationen des Wildtyps von *Synechocystis* sp. PCC 6803 belegt. Punktmutation bei Asp61 senkt die Geschwindigkeit der Sauerstofffreisetzung um einen Faktor von 9–10. Gleichzeitig werden die $S_1\rightarrow S_2$ - und $S_2\rightarrow S_3$ -Übergänge um das 2–3fache verlangsamt, während die Reduktion von P_{680}^+ durch Y_Z nicht beeinflusst wird.^[163]

$1e^-/2H^+$ -MS-EPT: Bei dem in Gleichung (23) gezeigten MS-EPT-Weg ist die Mn(4)- $\text{OH}_2\cdots\text{Asp61}$ -H-Brücke am $1e^-/2H^+$ -MS-EPT beteiligt. Der Elektronentransfer erfolgt hier vom Mn(4)-Zentrum zum Tyr_Z -Rest bei gleichzeitigem zweifachem Protonentransfer: Ein Proton wird von Mn(4)- OH_2 auf Asp61 übertragen und gleichzeitig das $^+\text{H-His190}$ -Proton auf Tyr-O^{\cdot} .

Es muss keine strukturelle Grundlage für die Wechselwirkung zwischen Protonen während des Transfers in Gleichung (23) angeführt werden. Wie sich aus Gleichung (17) ergibt, ist EPT eine wahrscheinlichkeitstheoretische Konsequenz des Unschärfeprinzips, ebenso wie der Elektronen- oder Protonentransfer. Der EPT wird durch das Elektronentransfer-Matrixelement induziert und hängt vom Grad



(23)

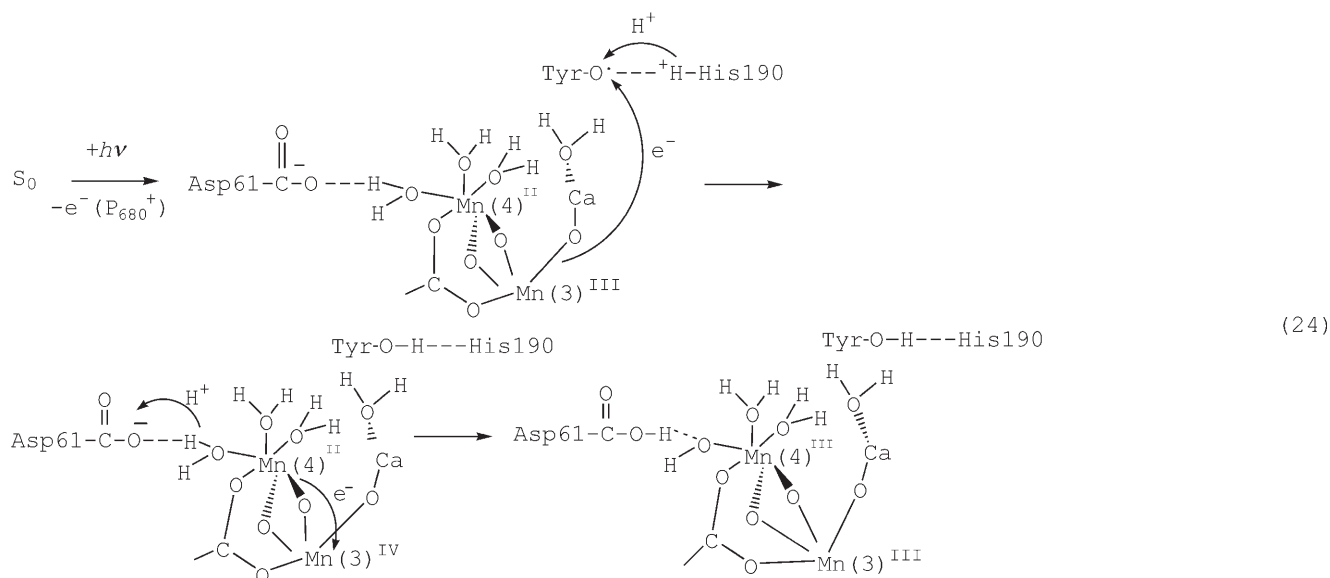
der Schwingungsüberlagerung zwischen den Ausgangs- und Endzuständen der beiden übertragenen Protonen ab.

Schrittweiser $1e^-/1H^+$ -MS-EPT: Die MS-EPT-Oxidation des Mn(4)-Zentrums kann auch als schrittweiser $1e^-/1H^+$ -MS-EPT ablaufen, beginnend mit der Oxidation des Mn(3)-Zentrums [Gl. (24)]. Die Oxidation an einer Stelle des Clusters oder einem delokalisierten Clusterorbital scheint beim $S_1\rightarrow S_2$ -Übergang stattzufinden (siehe Abschnitt 6.4).

In den Gleichungen (23) und (24) wird vorausgesetzt, dass im S_0 -Zustand die Verteilung der Oxidationsstufen als $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ vorliegt. Von dieser Annahme geht man allgemein aus,^[9,21,135,136,143,144] aber wie schon in Abschnitt 5 erwähnt, scheint sie unvereinbar mit den neueren Niedertemperatur-EPR-Daten von Kulik et al. zu sein.^[145] Möglicherweise ist die Verteilung der Oxidationsstufen im S_0 -Zustand allerdings temperaturabhängig, und bei Raumtemperatur ist Mn^{II} im aktiven OEC vorhanden.

In den Gleichungen (23) und (24) sind zwei Paare am EPT beteiligt: $\text{Tyr-O}^{\cdot}\cdots^+\text{H-His190}/\text{Tyr-O-H}\cdots\text{His190}$ (Y_Z/Y_Z) sowie $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}\cdots\text{HOOC-Asp61}/\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2\cdots\text{OOC-Asp61}$. Diese beiden Paare fungieren als „EPT-Module“, die beim $1e^-/2H^+$ -MS-EPT zusammenwirken, um so den gleichzeitigen Transfer von Elektronen und Protonen zu ermöglichen.

Beim Tyr_Z -Paar wird das in Gleichung (18) von Tyr-OH zum His190 übertragene Proton in Gleichung (23) oder (24) zurücktransferiert. Dieser „Protonenschaukel“-Mechanismus („proton rocking“ mechanism) wurde zuerst von Renger und Eckert^[164] vorgeschlagen und seither von mehreren Arbeitsgruppen ausgearbeitet.^[165–168] Eine wichtige Konsequenz des Protonenschaukelns ist, dass es die Oxidationsstärke von Tyr-O^{\cdot} erhöht. Die Zunahme von ca. 0.3 V im Vergleich zum Wert für das $\text{Tyr-O}^{\cdot}/\text{Tyr-O}^-$ -Paar ist erforderlich, damit die Wasseroxidation stattfindet. Das Protonenschaukeln stellt auch



die Tyr-O-H...His190-Bindung für weitere MS-EPT-Zyklen wieder her (siehe Abschnitte 6.5 und 6.6).

Ebenso wie bei der Oxidation von Tyr_z durch P₆₈₀⁺ besteht ein energetischer Vorteil für EPT gegenüber ET. Eine theoretische Analyse ergibt $\Delta G^\circ = +9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ für einen ET über $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-OH}_2 \cdots \text{Tyr-O} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}\text{-OH}_2 \cdots \text{Tyr-O}^-$.^[39,154,155] Die treibende Kraft ist ungünstig für den ET, weil die primären Produkte in energiereichen Protonenumgebungen gebildet werden, was aus den pK_S-Werten abgeleitet werden kann: $\text{p}K_{\text{S},1}([\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) = 0.2$ ^[169] und $\text{p}K_{\text{S}} = 10$ für Tyr-OH.^[116]

6.3. Übergänge zwischen S-Zuständen: S₀ → S₁

Da der S₁-Zustand der stabile Ruhezustand für den OEC im Dunkeln ist, beginnt der dunkelangepasste, lichtgetriebene Kok-Zyklus eigentlich mit dem Übergang S₁ → S₂. Im Anschluss an die Photoanregung von S₃ wird Sauerstoff gebildet, und das vierte Photoanregungsereignis wandelt S₀ in S₁ um. Für die Diskussion des Mechanismus ist es günstig, mit dem S₀ → S₁-Übergang zu beginnen und dem sequenziellen Aufbau von Redoxäquivalenten im fortschreitenden Zyklus zu folgen.

Nach EXAFS-Messungen hat der {CaMn₄} Cluster im S₁- und im S₂-Zustand im Wesentlichen die gleiche Struktur; hingegen ist im S₀-Zustand einer der Mn-Mn-Abstände um ca. 0.15 Å größer. Diese Vergrößerung ist in Einklang mit der Protonierung einer μ-Oxidobrücke oder mit der Gegenwart eines Mn^{II}-Zentrums im S₀-Zustand.^[150,151]

6.3.1. MS-EPT-Oxidation des OEC

Die 1e⁻/2H⁺- und 1e⁻/1H⁺-MS-EPT-Wege in den Gleichungen (23) und (24) liefern eine energiearme Alternative für die oxidative Aktivierung des OEC. Die wesentlichen Strukturelemente sind die Wasserstoffbrücken Tyr-O...H-His190 und Mn^{II}-OH₂...OOC-Asp61, die EPT an jeder Stelle ermöglichen. Der Reaktionsweg über MS-EPT zieht

Vorteil aus dem Elektronentransfer über relativ große Entfernungen,^[170,171] während er zugleich die Anforderungen des Protonentransfers bezüglich der kurzen Reichweite erfüllt.^[58-68, 70, 90, 93, 98-100, 172, 173]

Die aktive Stelle für die Wasseroxidation scheint das Mn(4)-Zentrum zu sein.^[16,35] Diese Schlussfolgerung beruht auf seiner Nähe zum Protonenausgangskanal bei Asp61 und seiner Ausrichtung zum Ca²⁺-Ion des {CaMn₃} Clusters, wo die O...O-Kupplung stattzufinden scheint (siehe Abschnitt 6.5.2).

6.3.2. Weitreichender H⁺-Transfer zum Lumen

Im Anschluss an den Verlust des Elektrons in den Gleichungen (23) oder (24) – dem ersten von vier im Kok-Zyklus – ist der Transfer eines Protons in das Chloroplast-Lumen erforderlich, um die Entstehung eines lokalen Protonengradienten zu vermeiden. Dadurch wird auch die MS-EPT-Kontaktstelle bei Asp61 wiederhergestellt.

Die Protonenabgabe nach außen wird durch die Verwendung von Asp61 als EPT-Akzeptor erleichtert. Wie in Abbildung 6 zu erkennen, befindet sich Asp61 im Zugangsbereich zu einem hydrophilen Protonen-Ausgangskanal zum Lumen auf der Außenseite der PSII-Membran. Es ist bekannt, dass die im Kok-Zyklus freigesetzten Protonen in weniger als 12 μs auf der Lumenoberfläche ankommen.^[163-165] Der pK_S-Wert von Asp61 liegt nahe beim pH-Wert des Lumens. Letzterer kann nicht höher sein als pH 5^[165], wodurch $\text{p}K_{\text{S}}(\text{Asp61}) < 5$ festgelegt ist.

Es wurde vorgeschlagen, dass ein Cluster aus titrierbaren Resten am Protonen-Ausgangskanal beteiligt ist, beginnend mit Asp61 und abschließend mit einer Reihe von PsbO-Resten.^[174-176] Wesentliche pK_S-Werte und mögliche Ausgangskanäle wurden durch Lösen der linearisierten Poisson-Boltzmann-Gleichung mit Atomkoordinaten aus der Kristallstruktur bei 3.0 Å Auflösung und CHARMM analysiert, um die Positionen der Wasserstoffatome zu optimieren.^[177] Diese Rechnungen sagen eine gleichförmige pK_S-Zunahme

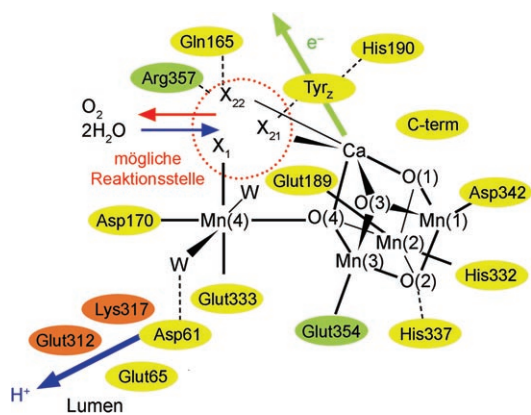
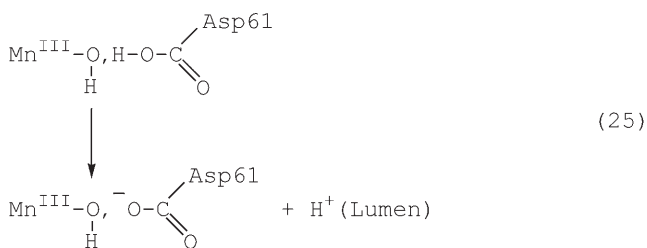


Abbildung 6. Schematische Darstellung des OEC, die Folgendes veranschaulicht: a) mögliche H-Brücken-Wechselwirkungen zwischen Tyr₂ und His 190 und zwischen Mn^{II}(4)-OH₂ (W = H₂O) und Asp 61, dargestellt als gepunktete blaue Linien; b) den hydrophilen Ausgangskanal für Protonentransfer vom Zugang bei Asp 61 zum Chloroplast-Lumen (blauer Pfeil); c) mögliche Substratwasser bindende Positionen an Mn(4) (X₁) und Ca (X₂₁ und X₂₂). Die vorgeschlagenen O₂-Ausgangs- und H₂O-Eintrittskanäle werden durch den roten bzw. blauen Pfeil und die Richtung des Elektronentransfers zu P₆₈₀⁺ durch den grünen Pfeil angezeigt. Reste in den D₁, D₂- und CP43-Untereinheiten sind gelb, orange bzw. grün markiert. Ein weiteres möglicherweise koordiniertes Wassermolekül, das aber bei einer Auflösung von 3.5 Å nicht zu identifizieren war, ist ebenfalls mit W gekennzeichnet. Wiedergabe aus Lit. [16].

entlang des Ausgangskanals voraus und identifizieren einen Ersatzkanal von Asp 61 zum Lumenausgangsbereich im PsbO. Sie erkennen auch einen möglichen Wassereintrittskanal über eine Kette, die bei CP43-Arg 357 beginnt und bei D₁His 92 auf der luminalen Oberfläche endet.

In diesen Rechnungen war der Aufbau von Ladung auf dem {CaMn₄}-Cluster eher zugelassen als Protonenverlust und Redoxpotentialausgleich. Dies führt zu stark erhöhten Aciditäten für Reste in der Nähe des Clusters; diese Reste gelten als vermutliche Quelle für die freigesetzten Protonen.^[178]

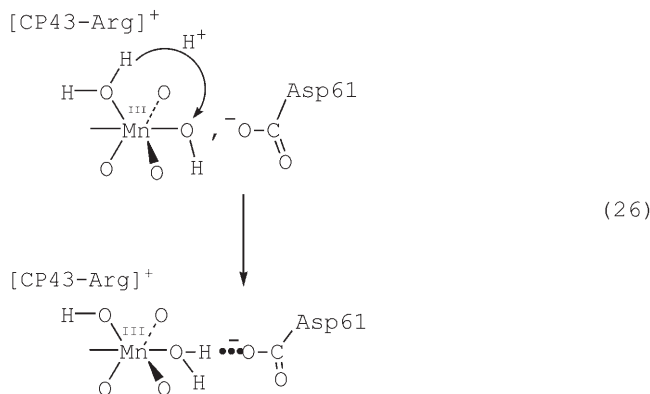
Der Protonen-Ausgangskanal ermöglicht einen Mechanismus für die schnelle Protonenabgabe an das Lumen (Gleichung (25)). Dieser Schritt vervollständigt den Verlust des jeweils ersten von vier Elektronen und von vier Protonen, die für die Wasseroxidation benötigt werden.



6.3.3. H⁺-Transfer in der inneren Koordinationssphäre

Nach dem Protonentransfer zum Lumen bleibt Mn^{III}-OH an der Grenzfläche mit Asp 61 zurück. Ein anschließender

Protonentransferschritt in der inneren Koordinationssphäre [Gl. (26)] hätte den Vorteil, dass er die Mn(4)-OH₂-Asp 61-Konstellation zurückbildet und sie für weitere 1 e⁻/2 H⁺-MS-EPT-Zyklen zugänglich macht. Ohne diesen Schritt würden durch MS-EPT inhibierend wirkende, energiereiche Mn(4)-O⁻-Intermediate erzeugt werden.



Ein Protonentransfer in der inneren Koordinationssphäre wurde in Metallkomplexen^[131,132,179] nachgewiesen, und es gibt einige Faktoren, die ihn im OEC zu fördern scheinen. In Gleichung (26) wird die abstoßende Wechselwirkung Mn-OH⁻...OC(O)-Asp 61 entfernt und die stabilisierende H-Brücke Mn^{III}-OH₂-Asp 61 gebildet. Der Transfer von OH⁻ an die Position X₁ in Abbildung 6 scheint auch durch eine elektrostatische Wechselwirkung mit positiv geladenen Seitenketten -N(H)C(NH₂)₂⁺ von CP43-Arg 357⁺ begünstigt zu sein.

6.3.4. Die zweite Koordinationssphäre: ⁻OOC-Asp 170

Das experimentelle Muster der Protonenfreisetzung während des Kok-Zyklus entspricht 1:0:1:2^[45,165,180-186] und nicht 1:1:1:1, obwohl letzteres in Core-Partikeln von Spinat beobachtet wurde.^[187,188] Das Protonenfreisetzungsmuster ist auch pH-abhängig.^[185,189,190]

Wie in Abschnitt 6.6 besprochen wird, kann die abschließende Abgabe von zwei Protonen in einem 1:0:1:2-Muster erklärt werden, wenn angenommen wird, dass Aspartat Asp 170 – das in den Abbildungen 2, 3 und 6 als an das Mn(4)-Zentrum koordiniert gezeigt wird (ebenso in Abbildung 4, aber dort mit einem Abstand von > 3 Å) – sich im aktiven OEC tatsächlich, wie in den Abbildungen 4 und 5, in der zweiten Koordinationssphäre befindet. Asp 170 kann vor der O...O-Kupplung als innere Base zur Deprotonierung von Ca-OH₂ wirken (Abschnitt 6.5.2).

Nach Mutagenese-Studien ist Asp 170 an der Bildung des {Mn₄}-Clusters beteiligt, indem es an der Hochaffinitätsstelle einen Liganden zur Verfügung stellt, der das erste Mn-Ion bindet.^[191,192] FTIR-Messungen der symmetrischen und un-symmetrischen Carboxylatmoden von Asp 170 haben zu dem Vorschlag geführt, dass nach dem S₀-Zustand die Oxidation ohne Beteiligung des Mn(4)-Zentrums verläuft. Ein Vergleich der Verschiebungen der IR-Banden der S-Zustände bei PSII-Partikeln des Wildtyps mit denen der Asp 170His-Mutante ergab keine Verschiebungen der Asp 170-IR-Banden

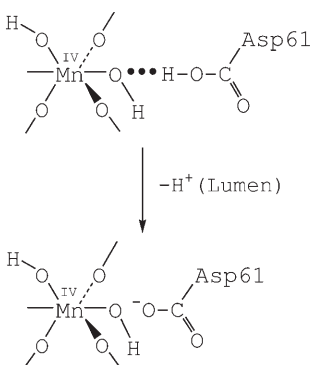
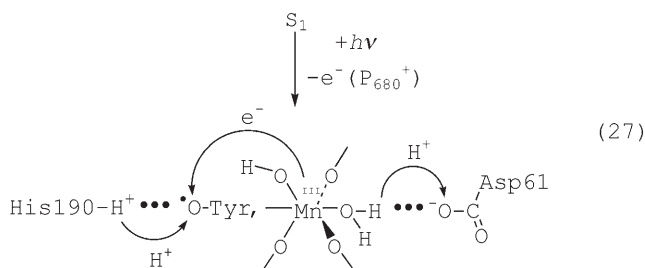
durch Oxidation des OEC; es ist aber bekannt, dass verwandte Clustermoden auf solche Änderungen ansprechen.^[21,124,146,193,194]

Die FTIR-Daten lassen sich, wenigstens bis zum S_3 -Zustand, damit erklären, dass das Mn(4)-Zentrum nicht an den Redoxvorgängen am OEC beteiligt ist. Eine andere Erklärung in Einklang mit den FTIR-Daten und der Struktur in Abbildung 4 ist, dass Asp170 im aktiven OEC nicht an das Mn(4)-Zentrum koordiniert ist.^[194] Dieser Interpretation folgend enthält die zweite Koordinationssphäre nahe beim OEC eher anionisches Asp170 ($^-$ OOC-Asp170) als koordiniertes Asp170.

6.4. Der $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang

Die geschätzte Zunahme der Reduktionspotentiale zwischen den S_1/S_0 - und S_2/S_1 -Paaren liegt bei ca. 0.2 V,^[122,123,195] was für Koordinationskomplexe wenig ist, verglichen mit den Unterschieden zwischen sequenziellen Paaren.^[196,197] S_1 und S_2 haben typischen EXAFS-Messungen zufolge im Wesentlichen die gleiche Struktur.^[150,152] Man nimmt allgemein an, dass bei diesem Übergang eine Oxidation von Mn^{III} zu Mn^{IV} stattfindet, es finden sich jedoch Belege für das Vorhandensein von Mn^{III} in EPR- und Nah-IR-Spektren aus Photolyse- und spektroskopischen Messungen bei -269°C .^[198]

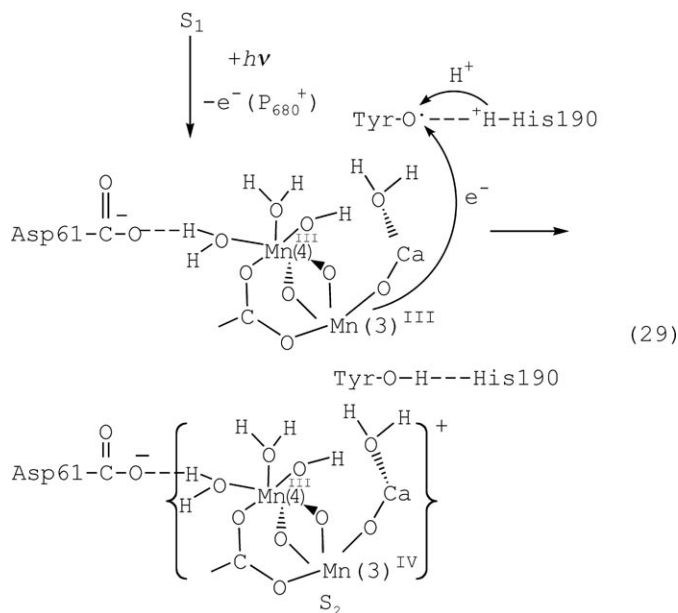
Um das in Core-Partikeln des Spinats gefundene 1:1:1:1-Protonenfreisetzungsmuster zu erklären, könnten sowohl die Sequenz in den Gleichungen (27) und (28) als auch ein schrittweiser MS-EPT wie in Gleichung (24) herangezogen werden. Das Muster im aktiven OEC ist jedoch 1:0:1:2; auch gibt es Hinweise, dass das Mn(4)-Zentrum beim $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang nicht oxidiert wird.^[138,140,199–201]



RIXS-Messungen (RIXS = resonant inelastic x-ray scattering measurements) lassen darauf schließen, dass das beim $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang abgegebene Elektron von einem delokalisierten Orbital stammt.^[157,202] Verschiebungen der Bandenergien für $\nu(^-\text{OOC})$ -Carboxylatmoden um $1340\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ wurden sowohl bei $S_1 \rightarrow S_2$ - als auch bei $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergängen beobachtet,^[203–207] aber signifikante Verschiebungen der α -OOC-Ala344-Moden kommen nur beim $S_1 \rightarrow S_2$ - und nicht beim $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang vor.^[207] Da Ala344 koordinativ an das Mn(2)-Zentrum gebunden ist (Abbildung 3), weist dies auf einen Beitrag des Mn(2)-Zentrums – und rückschließend des $\{\text{CaMn}_3\}$ -Clusters – zum Redoxorbital im $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang hin. Wie oben erwähnt, belegen FTIR-Daten, dass Asp170 nicht beeinflusst wird.^[21,124,193,194]

Die Oxidation zum S_2 -Zustand hat elektrochrome Bandenverschiebungen zur Folge. Diese werden einer positiven Ladung zugeschrieben, die vor dem Lösungsmittel tief in einer Umgebung geringer Dielektrizität verborgen ist.^[208,209] Diese elektrochromen Verschiebungen geschehen nur während des $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergangs und sind mit Konformationsänderungen des Proteins verbunden.^[21]

Eine Erklärung für diese Beobachtungen besteht darin, dass die Oxidation des S_1 -Zustands am $\{\text{CaMn}_3\}$ -Cluster unter Bildung einer nicht kompensierten positiven Ladung erfolgt und damit die formale Oxidationszahl im Cluster von $Mn_3^{III,IV,IV}$ auf $Mn_3^{IV,IV,IV}$ erhöht wird [Gl. (29)]. Ohne Ladungsausgleich durch Protonenabgabe oder Anlagerung eines Anions würde die Oxidation in der OEC-Membran mit niedriger Dielektrizitätskonstante eine positive Ladung erzeugen, die den elektrochromen Effekt erklären würde.^[27,210–212]



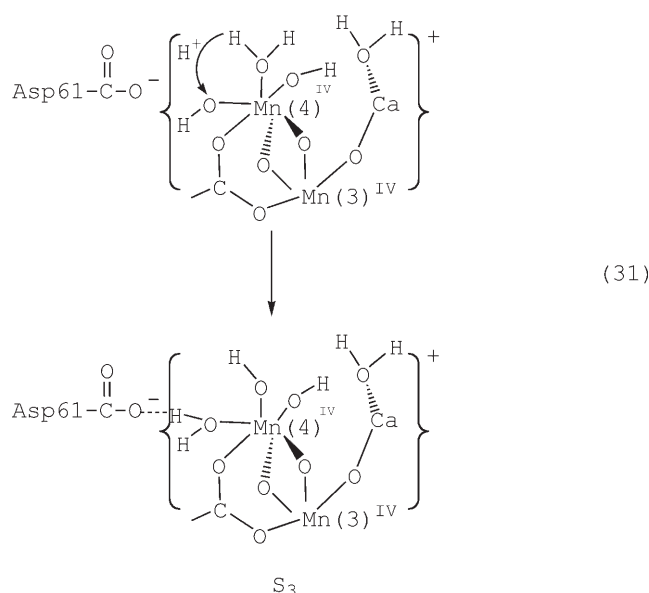
6.5. Der $S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_3'$ -Übergang

Es wurde vorgeschlagen, dass die O...O-Kupplung im Anschluss an die Oxidation vom S_2 - zum S_3 -Zustand abläuft.^[15,19,21,32,35,129,213] K-Kanten-Differenzspektren (K-edge difference spectra) aus XANES-Messungen zufolge unterscheiden sich die Strukturänderungen beim $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang, wo Mn^{III} zu Mn^{IV} oxidiert wird, signifikant von den Änderungen beim $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang.^[140,214] Auch EXAFS-Daten deuten auf eine Strukturänderung vom S_2 - zum S_3 -Zustand hin,^[20,42,49,203,215-218] allerdings wurden unterschiedliche Resultate aus unterschiedlichen Studien veröffentlicht. Renger schlug ein Gleichgewicht zwischen mindestens zwei Zuständen in S_3 vor.^[42,129] Die Aktivierungsenergie von 0.4 eV für den $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang ist die höchste der vier S-Zustandsübergänge.^[126-128,219]

6.5.1. MS-EPT und PT beim $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang: der Zwischenzustand S_3

Mit der Formulierung des S_2 -Zustands wie in Gleichung (29) würde die weitere lichtgetriebene $1e^-/2H^+$ -MS-EPT-Oxidation mit Asp61 als Protonenakzeptor $Mn(4)^{IV}$ in seiner Dihydroxidoform, $Mn^{IV}(OH)_2$, ergeben [Gl. (30)]. Dieser Vorschlag ist in Einklang mit den Befunden vergleichender XANES-Messungen an PSII- und Mn-Modellverbindungen. Diese lassen auf das Fehlen von höher oxidierten Mn=O-Intermediaten in allen S-Zuständen von S_0 bis S_3 schließen.^[220] Aus EPR- und Nah-IR-spektroskopischen Messungen in flüssigem Helium gibt es Anzeichen für das Auftreten von Mn^{III} auf dieser Stufe, man beachte jedoch die Diskussion unten.^[156,198,221,222]

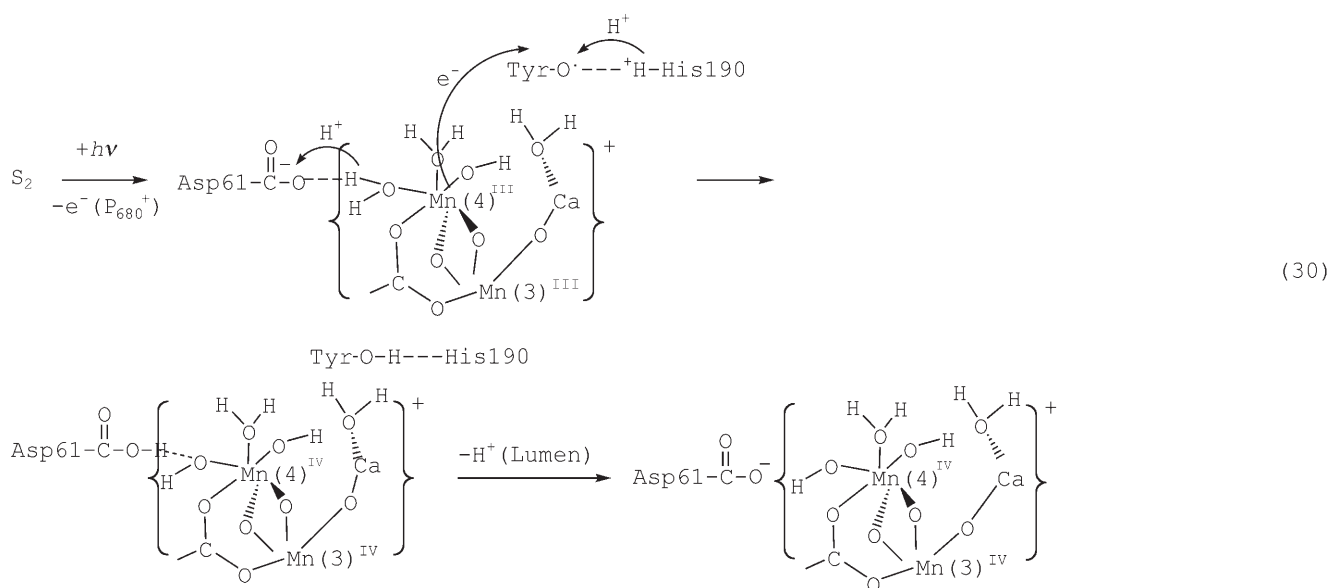
Es wird diskutiert, ob die Oxidation in diesem Schritt auf Mangan^[49,135,138,170] oder einem Liganden basiert.^[136,140,144,223] Oxidation an einem Liganden, besonders jene an einer endständigen oder verbrückenden Oxido-Gruppe zu $Mn(O^{\cdot})$, ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass das Redoxorbital (HOMO) eher Ligand- als Metallcharakter hat.



Mit einer auf Mangan basierenden Oxidation und Protonenabgabe an das Lumen wie in Gleichung (30) würde ein nachfolgender Protonentransfer in der inneren Koordinationssphäre nach Gleichung (31) die $Mn(4)-OH_2 \cdots Asp61$ -MS-EPT-Kontaktstelle wiederherstellen. Der in Gleichung (31) gezeigte lokale Protonentransferkanal nutzt das vermutete dritte an das $Mn(4)$ -Zentrum koordinierte Wassermolekül (siehe Abbildungen 5 und 6). Der Protonentransfer innerhalb der inneren Koordinationssphäre ergibt die Zwischenstufe, die in Gleichung (31) mit S_3 gekennzeichnet ist. Sie wird als die erste der beiden von Renger vorgeschlagenen S_3 -Formen angesehen.^[42]

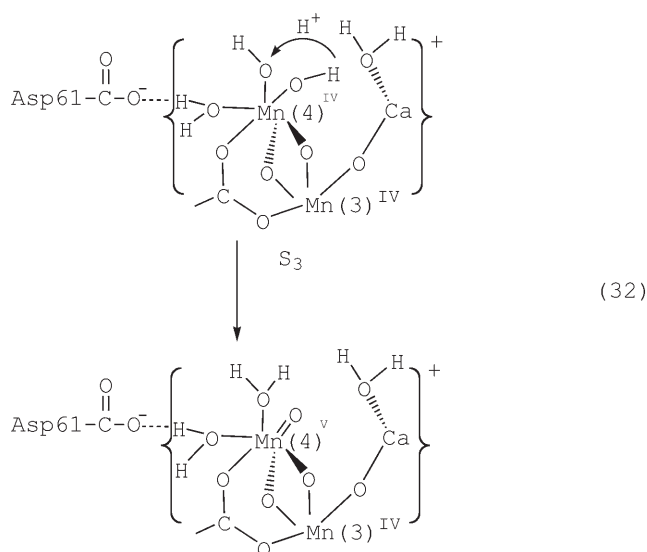
6.5.2. O...O-Kupplung: der $S_3 \rightarrow S_3'$ -Übergang

Eine Verarmung an Calcium inhibiert bekanntlich die Photosynthese durch Blockieren des $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergangs, was



für seine Beteiligung an der O...O-Kupplung spricht.^[224–226] Die Details der koordinativen Umgebung des Ca-Zentrums in den OEC-Strukturen in den Abbildungen 2–6 sind mit den Auflösungen von 3 oder 3.5 Å nicht gesichert. Dennoch ist es möglich, wie in den Abbildungen 2 und 6 vorgeschlagen, ein mit Calcium koordiniertes Wassermolekül an der in Abbildung 6 als X₂₁ gekennzeichneten Position unterzubringen. Basierend auf den relativen Positionen dieser mutmaßlichen Ca-OH₂-Gruppe und der Mn(4)^{IV}-OH-Gruppe an der Position X₁ in Abbildung 6 wurde dies als Ort für die O...O-Kupplung vorgeschlagen.^[23,35]

Die Oxidofom von Mn(4)^{IV}, Mn^{IV}=O, wird als die bei der O...O-Kupplung reaktive Form angenommen.^[25,26,32] Sie ist über das in Gleichung (32) dargestellte Dihydroxido-Oxido-

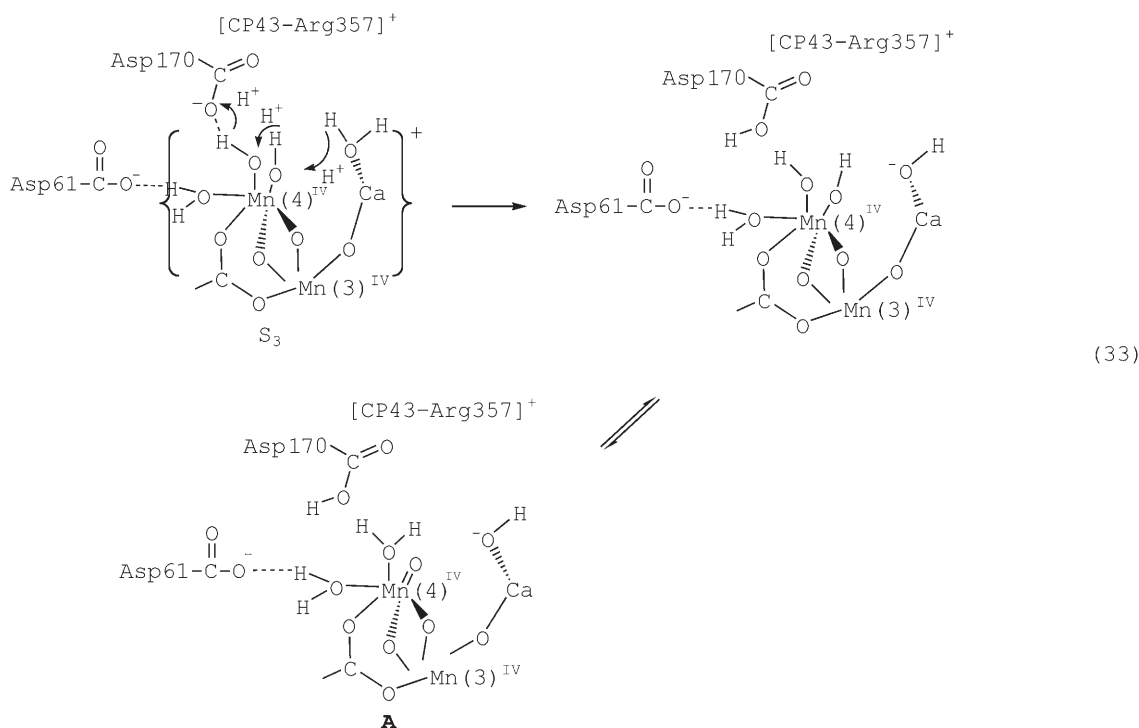


Gleichgewicht, Mn^{IV}(OH)₂ ⇌ Mn^{IV}(O)(H₂O), zugänglich. Es gibt frühere Beispiele für verwandte Gleichgewichte in Metallkomplexen.^[131–133]

Auch mit Zugang zu Mn^{IV}=O würde die O...O-Kupplung zwischen Mn(4)=O und Ca-OH₂(X₂₂) ohne vorherige Protonenabgabe durch den Aqua-Liganden ein energiereiches, protoniertes Peroxido-Intermediat, (H₂OO)Mn(H₂O), liefern. Energetisch günstiger ist der Vorschlag, dass der Kupplung eine Deprotonierung zu Ca-OH⁻(X₂₁) vorausgeht,^[32] wozu aber eine innere Base benötigt wird. Als solche könnte Asp170 fungieren, das in den Abbildungen 4 und 5 eine Position in der zweiten Koordinationssphäre um Mn(4) einnimmt. Gleichung (33) zeigt, wie Asp170 über einen lokalen Protonentransferkanal bei der Protonenabgabe von Ca-OH₂(X₂₁) als innere Base wirken kann.

Es könnten auch andere Protonenübertragungskanäle aufgebaut werden, die Ca-OH₂ mit ⁻OOC-Asp170 verbinden und die Wassermoleküle der zweiten Koordinationssphäre (in den Kristallstrukturen nicht zu sehen) miteinbeziehen, indem sie eines oder mehrere verbrückende Wassermoleküle nutzen.^[173] Die Verwendung von H₂O als Säure, z. B. Mn(4)-OH...H-OH → Mn(4)OH₂⁺...OH⁻, oder Base, Ca-OH₂...OH₂ → Ca-OH⁻...⁺H₂O, in einer Protonenübertragungssequenz ist jedoch in Anbetracht von pK_S(H₂O) = 15.7 und pK_S(H₃O⁺) = -1.74 energetisch ungünstig.^[157,202,203]

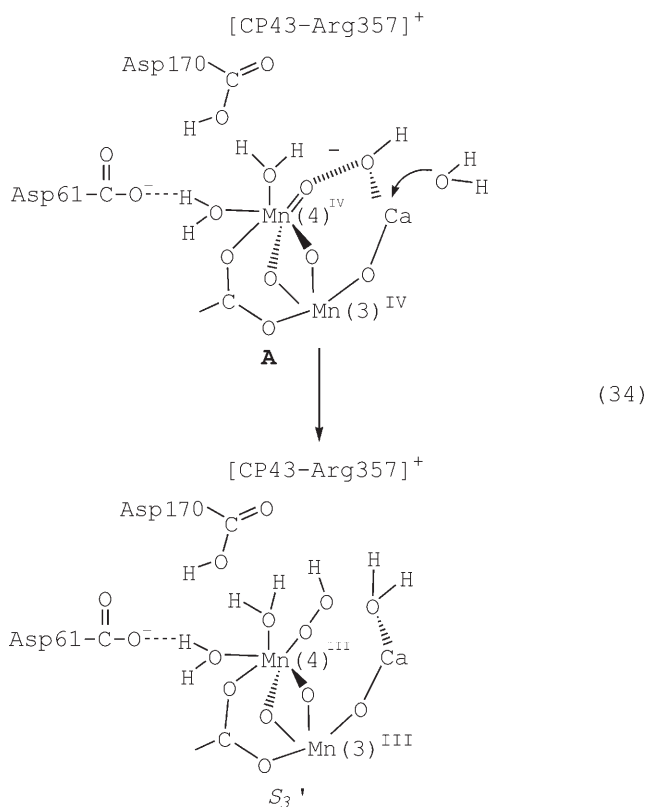
Protonenverlust von Ca-OH₂ und Mn^{IV}(O)(H₂O)-Bildung liefern die Zwischenstufe **A**, die als die unmittelbare Vorstufe zur O...O-Kupplung angesehen wird. XANES- und FTIR-Daten zufolge ist sie energetisch ungünstig und bildet sich nicht als detektierbares Intermediat. Sowohl das Mn^{IV}(OH)₂ ⇌ Mn^{IV}(O)(H₂O)-Gleichgewicht als auch der Protonentransfer nach Gleichung (33) können ungünstig sein. Auf letzteres deuten die relativen pK_S-Werte für Ca²⁺_(aq) (9.7) und HOOC-Asp170 (4–5) hin. Die beiden vorgelagerten



Gleichgewichte können maßgeblich zur hohen Aktivierungsenergie (0.4 eV) für den $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang beitragen.

Die Guanidiniumseitenkette $-N(H)C(NH_2)_2^+$ von CP43-Arg357⁺ erstreckt sich über die aktive Seite des $\{CaMn_3\}$ -Clusters und „umklammert“ die $Ca-OH_2(X_{21})$ -Koordinationsstelle. Mutagenesestudien belegen, dass CP43-Arg357⁺ für die O_2 -Entwicklung erforderlich ist.^[227] Seine Funktion könnte darin bestehen, durch seinen elektrostatischen Einfluss den pK_S -Wert für $Ca-OH_2$ abzusenken, was den ΔG -Unterschied zwischen **A** und S_3 verringern würde.

Der vorgeschlagene O...O-Kupplungsschritt in **A** wird in Gleichung (34) veranschaulicht. In dieser Reaktion erfolgt



der nucleophile Angriff von $Ca-OH^-$ auf $Mn=O$. Es werden entweder nacheinander oder gleichzeitig zwei Elektronen übertragen, eines auf $Mn(4)^{IV}$ und das andere auf den $\{Mn_3^{IV,IV,IV}\}$ -Cluster. Das mutmaßliche Produkt der O...O-Kupplung in Gleichung (34) ist eine Mn^{III} -Hydroperoxid-Zwischenstufe: $Mn^{III}-OOH$. Sie wird als S_3' bezeichnet und als die zweite der beiden von Renger vorgeschlagenen S_3 -Formen angesehen.

Siegbahn und Crabtree berechneten unter der Annahme von $Mn^V=O$ als aktiver Zwischenstufe den O...O-Kupplungsschritt.^[28] Für die Rechnungen verwendeten sie die Dichtefunktionaltheorie und das B3LYP-Funktional zur Energieminimierung. Die Ergebnisse dieser Rechnung machen deutlich, wie wichtig der Oxyradikalcharakter ($Mn^{IV}(O^\cdot)$) für die Auslösung der O...O-Kupplung ist.^[25] Sie deuten auch darauf hin, dass sich $Mn^{III}-OOH$ in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit einer aktivierten $Mn^V=O$ -Vorstufe befindet. Ganz ähnlich hat Renger ein schnelles Redoxgleichgewicht zwischen Mn-gebundenem Peroxid und zwei terminalen Hydroxidoliganden vorgeschlagen.^[42]

Der Ansatz, dass zwei S_3 -Intermediate – hier als S_3 und S_3' bezeichnet – auftreten, könnte eine Erklärung für die widersprüchlichen EXAFS-Befunde bieten, sofern die Messungen an zwei unterschiedlichen Formen durchgeführt wurden. Die Auswertung eines EXAFS-Datensatzes ergab eine Vergrößerung der 2.7-Å-Abstände im S_3 -Zustand auf 2.8 und 3.0 Å, was mit einem reduzierten Cluster und S_3' in Einklang ist.^[217] Die Auswertung des zweiten Datensatzes war im Einklang mit einer Mn-zentrierten Oxidation von Mn^{III} zu Mn^{IV} und den damit verbundenen Strukturänderungen. Diese Beobachtungen passen zu S_3 vor der O...O-Kupplung.^[214]

Die Resultate von Wasseraustauschstudien weisen auf eine O...O-Kupplung zwischen unterschiedlichen Stellen hin, von denen eine in schnellem Austausch mit dem äußeren Lösungsmittel steht und die andere in langsamem.^[21, 48, 228–231] Die schnell austauschende Stelle ist vermutlich $Ca-OH_2$, und der Austausch erfolgt im S_3 -Zustand entweder vor der O...O-Kupplung oder – wenn ein schnelles Gleichgewicht zwischen S_3 und S_3' vorliegt – danach.

Die Stelle für den langsamen Austausch ist vermutlich das $Mn(4)$ -Zentrum. Ein wahrscheinlicher Mechanismus für den Lösungsmittelaustausch am Mn-Zentrum würde das Gleichgewicht $Mn^{IV}(OH)_2 \rightleftharpoons Mn^{IV}(O)(H_2O)$ in Gleichung (32) einbeziehen, mit einem Nettoaustausch nach der folgenden Sequenz: 1) $HO-Mn-O^*H \rightarrow O=Mn-O^*H_2$ (Oxido-Dihydroxido-Gleichgewicht), 2) $O=Mn-O^*H_2 + H_2O \rightarrow O=Mn-OH_2 + H_2O^*$ (Wasseraustausch), 3) $O=Mn-OH_2 \rightarrow HO-Mn-OH$.^[131, 132, 179]

Cl^- wurde in der 3.5-Å-Struktur nicht lokalisiert, ist jedoch ein Cofaktor für die Wasseroxidation, auch wenn chloridarme Proben durch Zugabe unterschiedlicher Anionen wieder in katalytisch aktive Formen überführt werden konnten.^[232–234] Die Ergebnisse einer neuen EPR-FTIR-Studie sind in Einklang mit einer N_3^- -Bindung in der unmittelbaren Nähe des Mn-Clusters und zeigen, dass die Bindung von Cl^- mit der von N_3^- an dieser Stelle konkurriert.^[235]

Wie von Brudvig und McEvoy^[35] vorgeschlagen, könnte die Aktivierung durch Bindung eines Cl^- -Ions an das $Mn(4)$ -Zentrum über eine Koordinationserweiterung oder über die Bildung einer Cl^- -Brücke zwischen dem Ca- und dem $Mn(4)$ -Zentrum geschehen. In jedem Fall könnte ein koordiniertes Anion infolge seines elektronischen Einflusses auf pK_S -Werte und den intermolekularen Protonentransfer eine indirekte Rolle spielen. Beispielsweise würde der Anionentransfer vom Ca- zum $Mn(4)$ -Zentrum die Acidität von $Ca-OH_2$ erhöhen und damit den Protonentransfer von $Ca-OH_2$ zu $^-OOC-Asp170$ in Gleichung (33) fördern.

Die Rolle des Spinaustauschs beim Elektronentransfer und bei der O...O-Kupplung bleibt noch zu bewerten. Matsukawa et al. beschrieben als erste das EPR-Spektrum des S_3 -Zustands und lieferten auch eine phänomenologische Simulation.^[236]

6.6. $S_3 \rightarrow S_4 \rightarrow S_0 + O_2$: O_2 -Entwicklung

Die Zustände S_0 – S_3 wurden alle abgefangen und spektroskopisch untersucht. Die photochemische Anregung des S_3 -Zustands führt zur Bildung von O_2 unter gleichzeitigem

Auftreten des S_0 -Zustands. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Reduktion von Y_Z . Über den Nachweis eines S_4 -Übergangszustands mit transientser EPR-Spektroskopie ist berichtet worden.^[237] Bei Cyanobakterien wurde kürzlich unter hohen O_2 -Drücken eine mit Veränderungen im UV-Spektrum verbundene Hemmung der O_2 -Entwicklung beobachtet – ein weiterer Hinweis auf ein Intermediat nach dem S_3 -Zustand.^[51,238] Zeitaufgelöste Messungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy, XAS) haben den Nachweis für das Auftreten eines Intermediats im Anschluss an die photochemische Anregung des S_3 -Zustands geliefert.^[215] Nach der Laserblitzlichtphotolyse erfolgt die Oxidation von Mangan durch Elektronentransfer zu Y_Z bei ca. 1.1 ms, etwas abhängig vom Probenotyp.^[163] Im transienten XAS-Experiment findet die Reduktion an Mangan nach einer Verzögerung um 250 μ s statt. Dieser kurzlebige Vorgang ist entropisch getrieben, betrifft nicht $Mn=O$ und beeinflusst nicht die Oxidationsstufen von Mangan oder Y_Z .

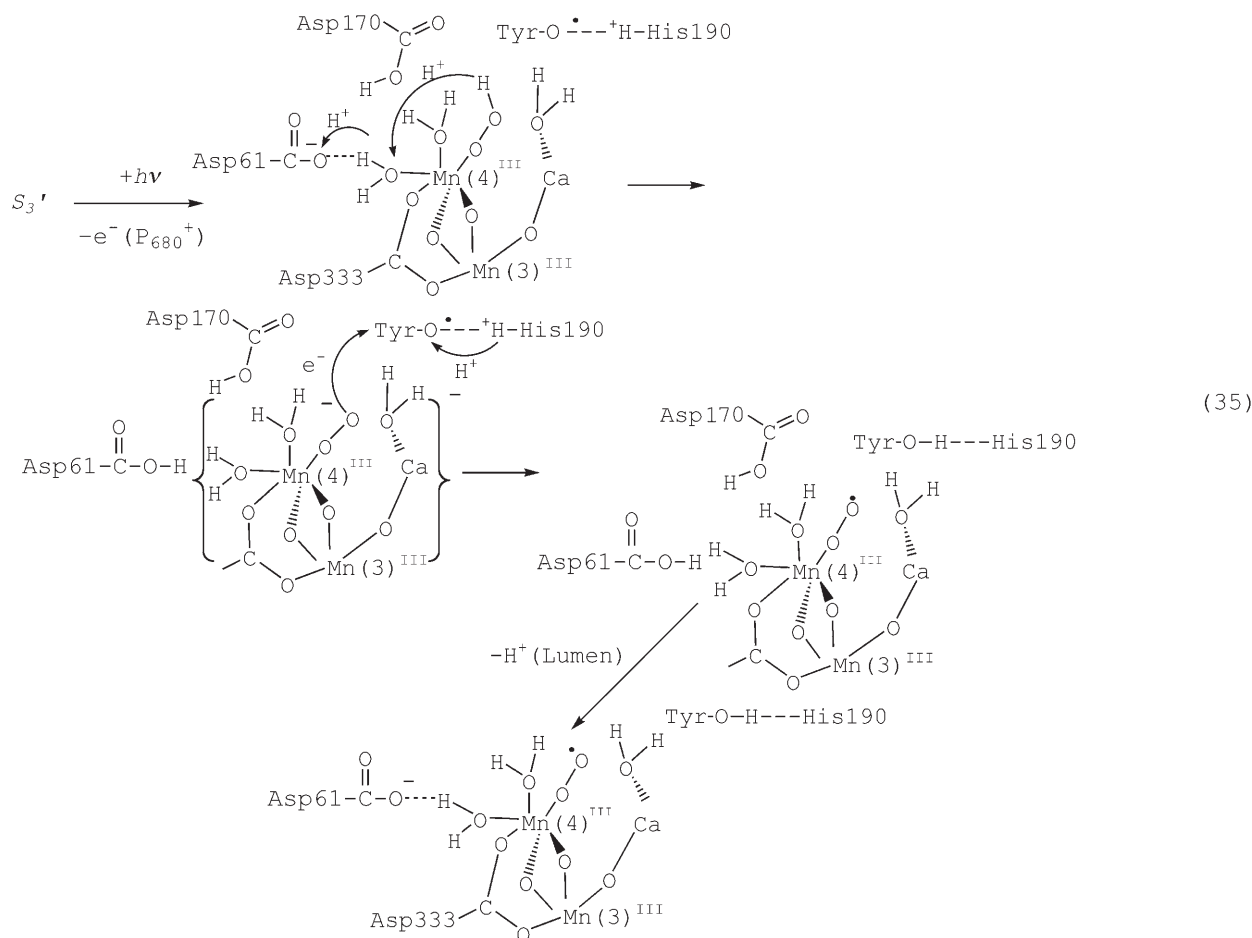
Es wurde gefolgert, dass die Verzögerung am wahrscheinlichsten wegen eines Protonentransferschrittes auftritt.^[215] Dass dem Elektronentransfer ein Protonentransfer vorausgeht, wurde ursprünglich von Rappaport et al. vorgeschlagen.^[209] Die Kinetiken der Y_Z -Reduktion durch den OEC sowie der O_2 -Freisetzung im Anschluss an die Anregung des S_3 -Zustands sind als sehr ähnlich bekannt und laufen beide im Bereich von Millisekunden ab.^[237]

Mangels detaillierter experimenteller Informationen ist jede mechanistische Auslegung des Übergangs $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0 + O_2$ zwangsläufig spekulativ. Basierend auf einer Reihe von Reaktionen, die über EPT und schrittweisen PT verlaufen, ist es dennoch möglich, eine Verzögerung und letztlich die O_2 -Entwicklung zu begründen. Der im Folgenden beschriebene Mechanismus ist nur ein Vorschlag, bietet aber eine fundierte Beschreibung der Endschritte, die zur O_2 -Entwicklung führen können.

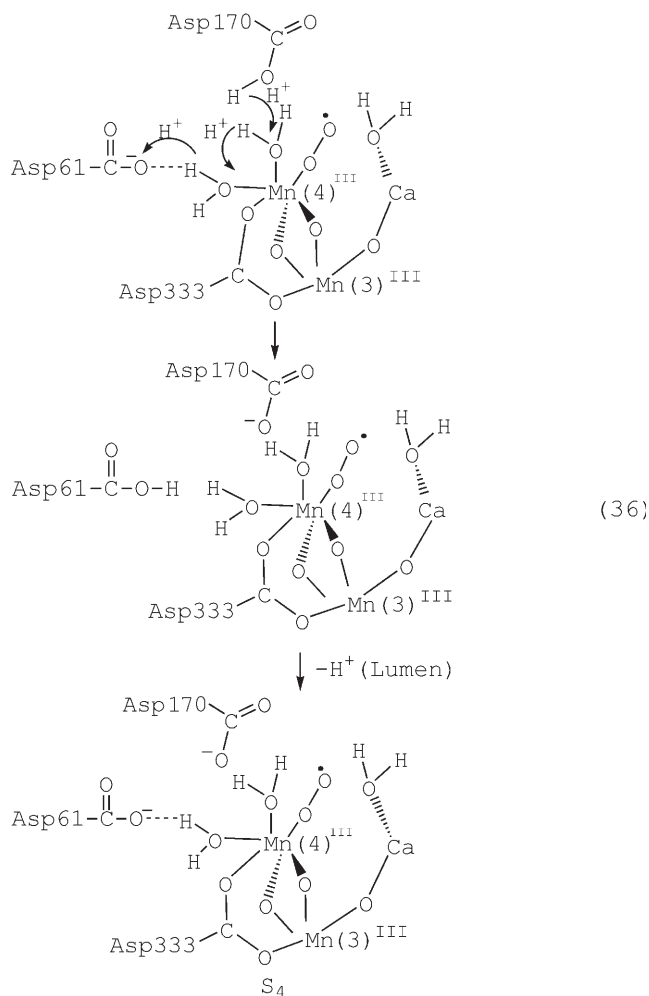
Der erste Schritt in diesem Mechanismus ist die lichtgetriebene $1e^-/1H^+$ -MS-EPT-Oxidation von Y_Z , wie in Gleichung (35) dargestellt. Nach diesem einleitenden Redoxschritt wird ein interner Protonentransfer vom gebundenen Peroxid zu Asp61 angenommen, der vermutlich die Verzögerung um 250 μ s bei den XAS-Messungen verursacht.

Die Abgabe des Peroxidprotons würde das koordinierte Peroxid für einen Elektronentransfer zu Y_Z aktivieren. Diese Reaktion wird ebenfalls in Gleichung (35) gezeigt, aber sie kann auch schrittweise über eine anfängliche Oxidation des $Mn(4)$ -Zentrums ($Mn^{III}(OO^2-), Y_Z \rightarrow Mn^{IV}(OO^2-), Y_Z$) mit nachfolgendem intramolekularem Elektronentransfer ($Mn^{IV}(OO^2-), Y_Z \rightarrow Mn^{III}(OO^-), Y_Z$) ablaufen. Nach experimentellen Befunden erfolgen alle Schritte im Anschluss an den Elektronentransfer schnell bei ca. 1 ms.

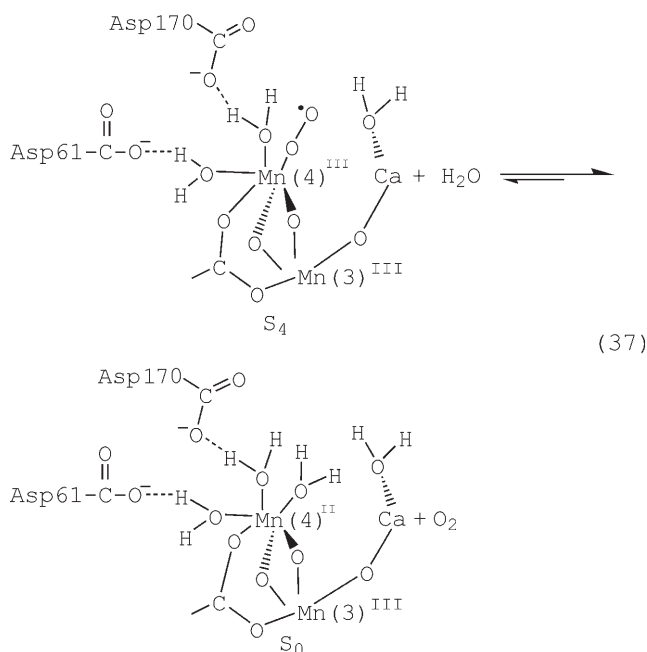
Im letzten Schritt der Gleichung (35) wird ein Proton von Asp61 in das Lumen abgegeben. Dies würde den Kanal für einen schrittweisen, weitreichenden Protonentransfer von



HOOC-Asp170 zu Asp61 [Gl. (36)] öffnen. Die anschließende Abgabe dieses zweiten Protons in das Lumen würde das 1:0:1:2-Freisetzungsmuster und die Abgabe von zwei Protonen im Übergang $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0 + O_2$ erklären.



Abgabe und die Koordination von H_2O , um das katalytische System wieder zu S_0 zurückzuführen. Diese Reaktion [Gl. (37)] wird als reversibel angenommen, was mit Clausens und Junges Befunden bei hohem Druck in Einklang ist.^[238]



7. Zusammenfassung der Reaktionen

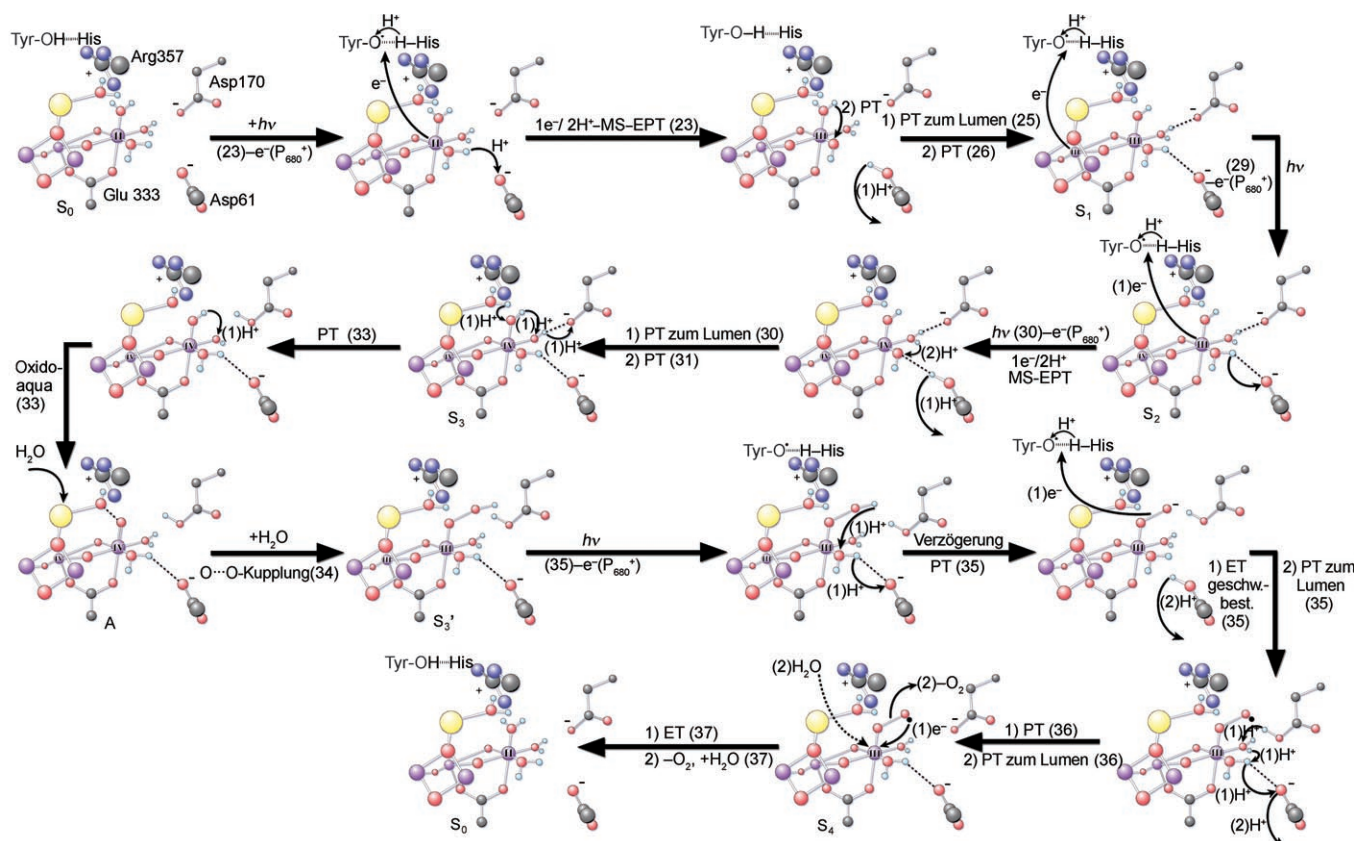
Die vorgeschlagenen Reaktionen und Zwischenstufen sowie die Identitäten der S-Zustände im Kok-Zyklus sind alle in der Reaktionsübersicht in Schema 1 zusammengefasst. Perspektiven, Orientierung und Positionen von Schlüsselgruppen beruhen auf der EXAFS-Struktur in Abbildung 4. Die Zusammenfassung basiert auf den Analysen der individuellen Übergänge der S-Zustände im Text. In einigen Fällen gibt es Unklarheiten im Detail, und man sollte dazu die Diskussion in den einzelnen Abschnitten hinzuziehen. Der Zusammenfassung liegen folgende Annahmen zugrunde:

- 1) Asp 170 bleibt in allen S-Zuständen unkoordiniert.
- 2) Die Oxidation im $S_1 \rightarrow S_2$ -Übergang erfolgt am $\{CaMn_3\}$ -Cluster unter Erhöhung seiner formalen Oxidationsstufe von $Mn_3^{III,IV,IV}$ auf $Mn_3^{IV,IV,IV}$ und Bildung einer lokalen positiven Ladung.
- 3) Die Oxidation im $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang geschieht am Mn(3)-Zentrum und ergibt $Mn^{IV}(OH)_2$, das erste von zwei Intermediaten im S_3 -Zustand. Das erste Intermediat, S_3 , geht der O...O-Kupplung voraus; das zweite, S_3' , ist das vermutete Kupplungsprodukt $Mn(4)^{III}-OOH$.
- 4) $^-OOC-Asp170$ fungiert als innere Base für die Deprotonierung vor dem Elektronentransfer im $S_2 \rightarrow S_3$ -Übergang. Die Freisetzung des Asp170-Protons im Übergang $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0 + O_2$ liefert ein zweites Proton, das das 1:0:1:2-Protonenfreisetzungsmuster erklärt.
- 5) Beim Übergang $S_3 \rightarrow [S_4] \rightarrow S_0 + O_2$ erfolgt im Anschluss an die geschwindigkeitsbestimmende Deprotonierung von

Wie in Gleichung (36) gezeigt, würde ein anschließender Protonentransfer in der inneren Koordinationssphäre Mn(4)-OH₂ an der Asp61-Grenzfläche regenerieren. Das Endprodukt der in den Gleichungen (35) und (36) vorgeschlagenen Reaktionsfolgen ist ein Mn^{III}-Superoxid-Komplex, Mn^{III}(OO⁻). Er wird vorläufig als S₄ bezeichnet und entspricht vermutlich dem Intermediat, das Clausen und Junge bei stark erhöhten O₂-Partialdrücken beobachtet und als intermediäres Peroxid formuliert haben.^[238]

Die Nettoreaktion der Gleichungen (35) und (36) umfasst den Elektronentransfer vom koordinierten ⁻OOH zu Y_Z; gekoppelt mit einem Protonentransfer in das Lumen, Y_Z;Mn^{III}-OOH → Y_Z;Mn^{III}-O₂ + H⁺(Lumen). Die Mn-Oxidationsstufe ändert sich dabei nicht, und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Protonentransfer in der inneren Koordinationssphäre.

Im letzten Schritt des von uns vorgeschlagenen Katalysezyklus findet der intramolekulare Elektronentransfer von O₂⁻ auf das Mn^{III}-Zentrum statt. Darauf folgen die O₂-



Schemata 1. Zusammenfassung der Reaktionen. Das Ca im {CaMn₃}-Cluster ist gelb, Mn purpurfarben, O rot, N blau und C grau. Die Nummern in Klammern dienen als Führung und weisen auf die dazugehörigen Gleichungen im Text hin. Die relevanten Oxidationsstufen von Mangan sind in römischen Ziffern angegeben.

Mn(4)^{III}-OOH die Oxidation durch Y₂[•] unter Bildung des S₄-Zustands. Für den S₄-Zustand wird das Vorliegen von Mn^{III}-OO[•] angenommen, einem Mn^{III}-Superoxid-Komplex, der sich bei hohen O₂-Partialdrücken reversibel aus dem S₀-Zustand bildet.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Bemerkenswert bei dieser Analyse des protonengekoppelten Elektronentransfers (PCET) im Photosystem II (PSII) sind die entscheidenden Rollen des Protonentransfers (PT) und des gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfers (EPT). Beide scheinen wesentliche Elemente der Wasseroxidation durch den Sauerstoff entwickelnden Komplex (OEC) zu sein. Der strukturelle Fokus auf dem Protonentransfer ist eine Konsequenz aus dessen kurzer Reichweite im Verhältnis zum Elektronentransfer. In der PSII-Struktur scheint der Elektronentransfer erst nachträglich bedacht worden zu sein, dominiert von den Anforderungen des Protonentransfers kurzer Reichweite, was zum Konzept der „Protonenleitungen“ („proton wiring“) führt. Dabei sind lokale Protonentransferkanäle, die aus Folgen von schrittweisen Protonenübertragungen kurzer Reichweite bestehen, ein entscheidendes Element im OEC. Freigesetzte Protonen können auf diese Weise über große Entfernungen zu einem Protonenausgangskanal transportiert werden. Sie ermöglichen auch die

Aktivierung wichtiger funktioneller Gruppen für die O⋯O-Kupplung und den Elektronentransfer.

Ein Schlüsselement bei der Einstellung des lokalen Protonengleichgewichts ist die Protonenübertragung in der inneren Koordinationssphäre zwischen H₂O- und OH⁻-Liganden am Mn(4)-Zentrum, das im OEC nicht zum {CaMn₃}-Cluster gehört und wo die O⋯O-Kupplung abzulaufen scheint. Diese Übertragungen richten eine Oxidogruppe am Mn(4)-Zentrum für die O⋯O-Kupplung aus und halten auch Mn(4)-OH₂ an einer Grenzfläche mit Asp61, dem Zugang zum Protonenausgangskanal in das Lumen. Ein zweites Schlüsselement ist Asp170. Obwohl anscheinend nicht koordiniert, kann es als innere Base für die Deprotonierung von Ca-OH₂ vor der O⋯O-Kupplung und dem intramolekularen Elektronentransfer wirken.

EPT bietet einen Weg für die lichtgetriebene Oxidation des OEC in jeder Phase des Kok-Zyklus. Der Schlüssel ist die Nutzung einer Reihe von Multiple-Site-EPT (MS-EPT)-Wegen, in denen der Elektronentransfer mit Protonentransfer gekoppelt wird. Diese Wege nutzen den weitreichenden Elektronentransfer, während sie gleichzeitig die Strukturanforderungen für den Protonentransfer kurzer Reichweite erfüllen. EPT-Wege setzen die Reaktionsbarrieren herab, indem sie energiereiche Intermediate vermeiden, die bei einem anfänglichen Elektronen- oder Protonentransfer allein entstehen.

Der Mechanismus der Wasseroxidation am OEC ist komplex, eine Konsequenz der vielen beteiligten Elektronen und Protonen. Die Nutzung von EPT sowie von lokalem und weitreichendem Protonentransfer ist ein Merkmal, das dieser Mechanismus mit anderen biologischen PCET-Reaktionen teilt.^[68,239,240] Der OEC verwendet allgemeine Reaktionswege, die auch in anderen biologischen PCET-Reaktionen zum Einsatz kommen.

Die hier vorgeschlagenen mechanistischen Einzelheiten sind weitgehend in Einklang mit experimentellen Daten. Wie bei jedem chemischen Mechanismus bleiben die Details offen für eine weitere experimentelle und theoretische Aufklärung. Wir hoffen, dass unser Aufsatz einen nützlichen Rahmen zur weiteren Erforschung der Wasseroxidation im OEC bereitstellt.

Wir danken Aimee Worden für die Hilfe bei den Illustrationen, Warwick Hillier von ANU, Canberra, für hilfreiche Diskussionen und die Bereitstellung eines Nachdrucks von Lit. [21] sowie der US National Science Foundation und dem US Department of Energy für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 9. März 2006,

veränderte Fassung am 19. Dezember 2006

Übersetzt von Dr. Margit Knauer, Bensheim

- [1] C. Tommos, G. T. Babcock, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 18–25.
- [2] C. W. Hoganson, G. T. Babcock, *Science* **1997**, *277*, 1953–1956.
- [3] A. Remy, K. Gerwert, *Nat. Struct. Biol.* **2003**, *10*, 637–644.
- [4] G. T. Babcock, M. Espe, C. Hoganson, N. Lydakis-Simantiris, J. McCracken, W. J. Shi, S. Styring, C. Tommos, K. Warncke, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 533–540.
- [5] D. A. Proshlyakov, M. A. Pressler, G. T. Babcock, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 8020–8025, zit. Lit.
- [6] J. Barber, *Q. Rev. Biophys.* **2003**, *36*, 71–89.
- [7] B. A. Diner, G. T. Babcock, *Advances in Photosynthesis: The Light Reactions, Vol. 4* (Hrsg.: D. R. Ort, C. F. Yocum), Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **1996**, S. 213–247.
- [8] B. A. Diner, F. Rappaport, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2002**, *53*, 551–580.
- [9] V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2927–2950.
- [10] W. Ruttiger, G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1–24.
- [11] R. D. Britt, D. R. Ort, C. F. Yocum in *Advances in Photosynthesis, Vol. 4*, Kluwer Academic Publisher, **1996**, S. 137.
- [12] J. Barber, *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, *1365*, 269–277.
- [13] J. E. Penner-Hahn, *Met. Sites Proteins Models* **1998**, *90*, 1–36.
- [14] J. H. A. Nugent, *Biochim. Biophys. Acta* **2001**, *1503*, 288–298.
- [15] B. Ke in *Photosynthesis-Photobiochemistry and Photobiophysics*, Kluwer Academic, Dordrecht, **2001**.
- [16] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831–1838.
- [17] A. Zouni, H. T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauss, W. Saenger, P. Orth, *Nature* **2001**, *409*, 739–743.
- [18] N. Kamiya, J. R. Shen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2003**, *100*, 98–103.
- [19] C. Goussias, A. Boussac, A. W. Rutherford, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **2002**, *357*, 1369–1381.
- [20] K. Sauer, V. K. Yachandra, *Biochim. Biophys. Acta* **2004**, *1655*, 140–148.
- [21] „Photosystem II: The Water/Plastoquinone Oxido-Reductase of Photosynthesis“: W. Hillier, J. Messinger, V. K. Yachandra in *The Catalytic Manganese Cluster* (Hrsg.: T. Wydrzynski, K. Satoh) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2005**, S. 567–608.
- [22] J. Biesiadka, B. Loll, J. Kern, K.-D. Irrgang, A. Zouni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4733–4736.
- [23] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*, 1040–1044.
- [24] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* **1970**, *11*, 457–475.
- [25] F. Himo, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2421–2456.
- [26] G. T. Babcock, M. Wikström, *Nature* **1992**, *356*, 301–309.
- [27] C. Tommos, C. W. Hoganson, M. Di Valentin, N. Lydakis-Simantiris, P. Dorlet, K. Westphal, H. A. Chu, J. McCracken, G. T. Babcock, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1998**, *2*, 244–252.
- [28] P. E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 117–127.
- [29] J. S. Vrettos, J. Limburg, G. W. Brudvig, *Biochim. Biophys. Acta* **2001**, *1503*, 229–245.
- [30] M. Haumann, W. Junge, *Biochim. Biophys. Acta* **1999**, *1411*, 86–91.
- [31] J. H. A. Nugent, R. J. Ball, M. C. W. Evans, *Biochim. Biophys. Acta* **2004**, *1655*, 217–221.
- [32] V. L. Pecoraro, M. J. Baldwin, M. T. Caudle, W. Y. Hsieh, N. A. Law, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 925–929.
- [33] A. Ehrenberg, *Biochim. Biophys. Acta* **2004**, *1655*, 231–234.
- [34] P. E. M. Siegbahn, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 227–235.
- [35] J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4754–4763.
- [36] H. T. Witt, *Ber. Bunsen-Ges.* **1996**, *100*, 1923–1942.
- [37] R. J. Debus, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1102*, 269–352.
- [38] M. L. Gilchrist, J. A. Ball, D. W. Randall, R. D. Britt, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 9545–9549.
- [39] C. W. Hoganson, N. Lydakis-Simantiris, X. S. Tang, C. Tommos, K. Warncke, G. T. Babcock, B. A. Diner, J. McCracken, S. Styring, *Photosynth. Res.* **1995**, *46*, 177–184.
- [40] H. H. Thorp, J. E. Sarneske, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9249–9250.
- [41] M. J. Baldwin, N. A. Law, T. L. Stemmler, J. W. Kampf, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4801–4809.
- [42] G. Renger, *Biochim. Biophys. Acta* **2004**, *1655*, 195–204.
- [43] G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1986**, *83*, 4586–4588.
- [44] A. G. Volkov, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1989**, *21*, 3–24.
- [45] E. Schlodder, H. T. Witt, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 30387–30392.
- [46] G. Renger, *Mech. Physiol. Plant* **1997**, *100*, 828–841.
- [47] J. Dasgupta, R. T. van Willigen, G. C. Dismukes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4793–4802.
- [48] J. Messinger, M. Badger, T. Wydrzynski, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 3209–3213.
- [49] H. Dau, L. Iuzzolino, J. Dittmer, *Biochim. Biophys. Acta* **2001**, *1503*, 24–39.
- [50] J. Limburg, J. S. Vrettos, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Science* **1999**, *283*, 1524–1527.
- [51] J. Messinger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4764–4771.
- [52] P. E. M. Siegbahn, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2923–2935.
- [53] R. A. Binstead, B. A. Moyer, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2897–2899.
- [54] R. A. Binstead, M. E. McGuire, A. Dovletoglou, W. K. Seok, L. E. Roecker, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 173–186.
- [55] J. P. Roth, S. Lovell, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5486–5498.
- [56] N. Iordanova, H. Decornez, S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3723–3733.
- [57] J. M. Mayer, D. A. Hrovat, J. L. Thomas, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11142–11147.

- [58] D. Borgis, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1118–1128.
- [59] R. I. Cukier, J. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7180–7190.
- [60] R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman and Hall, London, **1980**.
- [61] D. Borgis, J. T. Hynes, *Chem. Phys.* **1993**, *170*, 315–346.
- [62] S. G. Christov, *Chem. Phys.* **1992**, *168*, 327–329.
- [63] A. Warshel, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 385–395.
- [64] L. I. Krishtalik, *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, *1458*, 6–27.
- [65] J. T. Hynes, *Nature* **1999**, *397*, 565–567.
- [66] K. Ando, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10464–10478.
- [67] K. Ando, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10398–10408.
- [68] P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter, M. Parrinello, *Science* **2001**, *291*, 2121–2124.
- [69] J. M. Mayer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 441–450.
- [70] K. Ando, J. T. Hynes, *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 381–430.
- [71] K. A. Gardner, L. L. Kuehnert, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2069–2078.
- [72] L. R. Mahoney, M. A. Darooge, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4722–4731.
- [73] K. U. Ingold, G. A. Russell in *Free Radicals* (Hrsg.: J. K. Kochi), Interscience, New York, **1973**, S. 275.
- [74] Landolt-Börnstein, *Radical Reaction Rates in Liquids*, New Series, Vol. II/13, Springer, New York, **1984**; Landolt-Börnstein, *Radical Reaction Rates in Liquids*, New Series, Vol. II/18, Springer, New York, **1994**.
- [75] J. M. Tedder, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 433–442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 401–410.
- [76] J. M. Mayer, *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes* (Hrsg.: B. Meunier), Imperial College Press, London, **2000**, S. 1–43.
- [77] K. Wang, L. L. Kuehnert, J. M. Mayer, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4248–4252.
- [78] L. Roecker, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4066–4073.
- [79] K. A. Gardner, J. M. Mayer, *Science* **1995**, *269*, 1849–1851.
- [80] P. K. Agarwal, S. P. Webb, S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4803–4812.
- [81] J. P. Klinman, *Crit. Rev. Biochem.* **1981**, *10*, 39–78.
- [82] G. Pettersson, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **1987**, *21*, 349–389.
- [83] M. H. V. Huynh, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2007** eingereicht.
- [84] L. Biczok, N. Gupta, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12601–12609.
- [85] L. Biczok, H. Linschitz, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1843–1845.
- [86] D. Shukla, R. H. Young, S. Farid, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10386–10394.
- [87] R. I. Cukier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16101–16115.
- [88] R. I. Cukier, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2377–2381.
- [89] X. G. Zhao, R. I. Cukier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 945–954.
- [90] R. I. Cukier, D. G. Nocera, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 337–369.
- [91] R. I. Cukier, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15428–15443.
- [92] R. I. Cukier, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1746–1757.
- [93] R. I. Cukier, *Biochim. Biophys. Acta* **2004**, *1655*, 37–44.
- [94] H. Decornez, S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9370–9384.
- [95] J.-Y. Fang, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5727–5739.
- [96] J.-Y. Fang, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8933–8939.
- [97] J.-Y. Fang, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 8442–8454.
- [98] S. Hammes-Schiffer, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 273–281.
- [99] S. Hammes-Schiffer, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 33–42.
- [100] S. Hammes-Schiffer, N. Iordanova, *Biochim. Biophys. Acta* **2004**, *1655*, 29–36.
- [101] A. Soudackov, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4672–4687.
- [102] I. Rostov, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 285–296.
- [103] A. Soudackov, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2385–2396.
- [104] E. Hatcher, A. Soudackov, S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18565–18574.
- [105] S. Hammes-Schiffer, S. R. Billeter, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *20*, 591–616.
- [106] „Proton-Coupled Electron Transfer.“: S. Hammes-Schiffer in *Electron Transfer in Chemistry: Principles, Theories, Methods, and Techniques, Vol. I* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [107] A. Soudackov, E. Hatcher, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 014505.
- [108] Y. Georgievskii, A. A. Stuchebrukhov, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10438–10450.
- [109] G. Villani, *Chem. Phys.* **2004**, *302*, 309–322.
- [110] S. Shin, S. I. Cho, *Chem. Phys.* **2000**, *259*, 27–38.
- [111] F. Rappaport, M. Guergova-Kuras, P. J. Nixon, B. A. Diner, J. Lavergne, *Biochemistry* **2002**, *41*, 8518–8527.
- [112] C. Carra, N. Iordanova, S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10429–10436.
- [113] M. Sjödin, S. Styring, B. Akermark, L. Sun, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3932–3936.
- [114] E. J. Land, G. Porter, J. Y. Fang, E. Strachan, *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1885–1893.
- [115] Diese Werte sind nur Näherungen der Membranpotentiale und vernachlässigen ΔG -Unterschiede für die Bildung der Tyr-O \cdots H–His und Tyr-O–H \cdots His-H-Brücken-Komplexe.
- [116] M. Sjödin, S. Styring, H. Wolpher, Y. Xu, L. Sun, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3855–3863.
- [117] L. I. Krishtalik, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1990**, *23*, 249–264.
- [118] L. I. Krishtalik, *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, *849*, 162–171.
- [119] L. I. Krishtalik, *Biochim. Biophys. Acta* **2003**, *1604*, 13–21.
- [120] G. Renger, C. Wolff, *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, *423*, 610–614.
- [121] J. Haveman, P. Mathis, *Biochim. Biophys. Acta* **1976**, *440*, 346–355.
- [122] I. Vass, S. Styring, *Biochemistry* **1991**, *30*, 830–839.
- [123] M. H. Vos, H. J. Vangorkom, P. J. Vanleeuwen, *Biochim. Biophys. Acta* **1991**, *1056*, 27–39.
- [124] W. Hillier, T. Wydrzynski, *Biochim. Biophys. Acta* **2001**, *1503*, 197–209.
- [125] M. Karge, K. D. Irrgang, G. Renger, *Biochemistry* **1993**, *32*, 9772–9780.
- [126] H. Koike, B. Hanssum, Y. Inoue, G. Renger, *Biochim. Biophys. Acta* **1987**, *893*, 524–533.
- [127] G. Renger, B. Hanssum, *FEBS Lett.* **1992**, *299*, 28–32.
- [128] M. Haumann, O. Bogershausen, D. Cherepanov, R. Ahlsbrink, W. Junge, *Photosynth. Res.* **1997**, *51*, 193–208.
- [129] G. Renger, *Biochim. Biophys. Acta* **2001**, *1503*, 210–228.
- [130] A. Gelasco, M. L. Kirk, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1829–1837.
- [131] J. Bernadou, B. Meunier, *Chem. Commun.* **1998**, 2167–2173.
- [132] A. Dovletoglou, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 215–223.
- [133] T. J. Meyer, M. H. V. Huynh, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8140–8160.
- [134] M. P. Klein, K. Sauer, V. K. Yachandra, *Photosynth. Res.* **1993**, *38*, 265–277.
- [135] T.-A. Ono, T. Noguchi, Y. Inoue, M. Kusunoki, T. Matsushita, H. Oyanagi, *Science* **1992**, *258*, 1335–1337.
- [136] T. A. Roelofs, W. C. Liang, M. J. Latimer, R. M. Cinco, A. Rompel, J. C. Andrews, K. Sauer, V. K. Yachandra, M. P. Klein, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 3335–3340.
- [137] M. J. Latimer, H. Dau, W. C. Liang, J. C. Andrews, T. A. Roelofs, R. M. Cinco, A. Rompel, K. Sauer, V. K. Yachandra, M. P.

- Klein, *Synchrotron Radiat. Tech. Ind. Chem. Mater. Sci.* **1996**, 141–148.
- [138] L. Iuzzolino, J. Dittmer, W. Dörner, W. Meyer-Klaucke, H. Dau, *Biochemistry* **1998**, *37*, 17112–17119.
- [139] H. Schiller, J. Dittmer, L. Iuzzolino, W. Dörner, W. Meyer-Klaucke, V. A. Sole, H. F. Nolting, H. Dau, *Biochemistry* **1998**, *37*, 7340–7350.
- [140] J. Messinger, J. H. Robblee, U. Bergmann, C. Fernandez, P. Glatzel, H. Visser, R. M. Cinco, K. L. McFarlane, E. Bellacchio, S. A. Pizarro, S. P. Cramer, K. Sauer, M. P. Klein, V. K. Yachandra, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7804–7820.
- [141] U. Bergmann, M. M. Grush, C. R. Horne, P. DeMarois, J. E. PennerHahn, C. F. Yocum, D. W. Wright, C. E. Dube, W. H. Armstrong, G. Christou, H. J. Eppley, S. P. Cramer, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8350–8352.
- [142] J. M. Peloquin, K. A. Campbell, D. W. Randall, M. A. Evanchik, V. L. Pecoraro, W. H. Armstrong R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10926–10942.
- [143] P. J. Riggs, R. Mei, C. F. Yocum, J. E. Pennerhahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10650–10651.
- [144] V. K. Yachandra, *Structure of the Manganese Complex in Photosystem II: Insights from X-ray Spectroscopy*, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **2002**, *357*, 1347–1358.
- [145] L. V. Kulik, W. Lubitz, J. Messinger, *Biochemistry* **2005**, *44*, 9368–9374.
- [146] M. A. Strickler, L. M. Walker, W. Hillier, R. J. Debus, *Biochemistry* **2005**, *44*, 8571–8577.
- [147] J. Yano, J. Kern, K. D. Irrgang, M. J. Latimer, U. Bergmann, P. Glatzel, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, K. Sauer, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 12047–12052.
- [148] V. K. Yachandra, V. J. DeRose, M. J. Latimer, I. Mukerji, K. Sauer, M. P. Klein, *Science* **1993**, *260*, 675–679.
- [149] R. M. Cinco, J. H. Robblee, J. Messinger, C. Fernandez, K. M. L. Holman, K. Sauer, V. K. Yachandra, *Biochemistry* **2004**, *43*, 13271–13282.
- [150] J. H. Robblee, R. M. Cinco, V. K. Yachandra, *Biochim. Biophys. Acta* **2001**, *1503*, 7–23.
- [151] J. H. Robblee, J. Messinger, R. M. Cinco, K. L. McFarlane, C. Fernandez, S. A. Pizarro, K. Sauer, V. K. Yachandra, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7459–7471.
- [152] J. Yano, Y. Pushkar, P. Glatzel, A. Lewis, K. Sauer, J. Messinger, U. Bergmann, V. K. Yachandra, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14974–14975.
- [153] J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. K. Yachandra, *Science* **2006**, *314*, 821–825.
- [154] G. T. Babcock in *Photosynthesis from Light to Biosphere*, Vol. 2 (Hrsg.: P. Mathis), Kluwer, Dordrecht, **1995**, S. 209.
- [155] C. Tommos, X. S. Tang, K. Warncke, C. W. Hoganson, S. Styring, J. McCracken, B. A. Diner, G. T. Babcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10325–10335.
- [156] N. Ioannidis, J. H. A. Nugent, V. Petrouleas, *Biochemistry* **2002**, *41*, 9589–9600.
- [157] K. B. Schowen, H. H. Limbach, G. S. Denisov, R. L. Schowen, *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, *1458*, 43–62.
- [158] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**.
- [159] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [160] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding. Theoretical Perspectives*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [161] R. F. W. Bader, *Atom in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**.
- [162] S. J. Grabowski, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, *17*, 18–31.
- [163] M. Hundelt, A.-M. A. Hayes, R. J. Debus, W. Junge, *Biochemistry* **1998**, *37*, 14450–14456.
- [164] H. J. Eckert, G. Renger, *FEBS Lett.* **1988**, *236*, 425–431.
- [165] W. Junge, M. Haumann, R. Ahlbrink, A. Mulikdjanian, J. Clausen, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **2002**, *357*, 1407–1418.
- [166] G. Christen, G. Renger, *Biochemistry* **1999**, *38*, 2068–2077.
- [167] M. J. Schilstra, F. Rappaport, J. H. A. Nugent, C. J. Barnett, D. R. Klug, *Biochemistry* **1998**, *37*, 3974–3981.
- [168] A.-M. A. Hays, I. R. Vassiliev, J. H. Golbec, R. J. Debus, *Biochemistry* **1999**, *38*, 11851–11865.
- [169] C. F., Baes, Jr., R. E. Messmer, *The Hydrolysis of Metal Cations*, R. E. Kreiger, Malabar, FL, **1986**.
- [170] H. B. Gray, J. R. Inkler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 3533.
- [171] C. C. Oser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Utton, *Nature* **1992**, *355*, 796.
- [172] P. M. Kiefer, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11809–11818.
- [173] D. P. Mohammed, J. Dreyer, E. Pines, E. T. J. Nibbering, *Science* **2005**, *310*, 83–86.
- [174] S. Iwata, J. Barber, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2004**, *14*, 447–453.
- [175] J. Barber, K. Ferreira, K. Maghlaoui, S. Iwata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4737–4742.
- [176] J. De Las Rivas, J. Barber, *Photosynth. Res.* **2004**, *81*, 329–343.
- [177] H. Ishikita, W. Saenger, B. Loll, J. Biesiadka, E.-W. Knapp, *Biochemistry* **2006**, *45*, 2063–2071.
- [178] H. Ishikita, E.-W. Knapp, *Biochemistry* **2005**, *44*, 14772–14783.
- [179] D. W. Pipes, M. Bakir, S. E. Vitols, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5507–5514.
- [180] S. Saphon, A. R. Crofts, *Z. Naturforsch. C* **1977**, *32*, 617–626.
- [181] C. F. Fowler, *Biochim. Biophys. Acta* **1977**, *462*, 414–421.
- [182] V. Förster, W. Junge, *Photochem. Photobiol.* **1985**, *41*, 183–190.
- [183] J. Lavergne, W. Junge, *Photosynth. Res.* **1993**, *38*, 279–296.
- [184] M. Haumann, W. Junge, *Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions* (Hrsg.: D. R. Ort, C. F. Yocum), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1996**, S. 165–192.
- [185] F. Rappaport, J. Lavergne, *Biochemistry* **1991**, *30*, 10004–10012.
- [186] F. Rappaport, J. Lavergne, *Biochim. Biophys. Acta* **2001**, *1503*, 246–259.
- [187] U. Wacker, E. Haag, G. Renger, *Curr. Res. Photosynth* **1990**, *1*, A869–A872.
- [188] K. Lübbbers, W. Junge, *Curr. Res. Photosynth* **1990**, *1*, 877–880.
- [189] M. Haumann, W. Junge, *Biochemistry* **1994**, *33*, 864–872.
- [190] G. Renger, *Photosynthetica* **1987**, *21*, 203–224.
- [191] B. A. Diner, P. J. Nixon, J. W. Farchaus, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1991**, *1*, 546–554.
- [192] K. A. Campbell, D. A. Force, P. J. Nixon, F. Dole, B. A. Diner, R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3754–3761.
- [193] S. Styring, Y. Fezyiyev, F. Mamedov, W. Hillier, G. T. Babcock, *Biochemistry* **2003**, *42*, 6185–6192.
- [194] R. J. Debus, M. A. Strickler, L. M. Walker, W. Hillier, *Biochemistry* **2005**, *44*, 1367–1374.
- [195] A. Boussac, A. L. Etienne, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1982**, *109*, 1200–1205.
- [196] D. A. Buckingham, A. M. Sargeson, F. P. J. Dwyer, D. P. Mellor, *Chelating agents and metal chelates*, New York, Academic Press, **1964**, Kap. 6.
- [197] G. A. Heath, K. A. Moock, D. W. A. Sharp, L. J. Yellowlees, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1503–1505.
- [198] V. Petrouleas, D. Koulougliotis, N. Ioannidis, *Biochemistry* **2005**, *44*, 6723–6728.
- [199] G. C. Dismukes, Y. Siderer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 274–278.
- [200] K. A. Åhring, S. Peterson, S. Styring, *Biochemistry* **1997**, *36*, 13148–13152.
- [201] J. Messinger, J. H. Robblee, W. O. Yu, K. Sauer, V. K. Yachandra, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11349–11350.

- [202] W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, New York, **1969**, S. 172.
- [203] In Wasser ist das Gleichgewicht, das die Acidität bestimmt, $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$, mit $K_S(\text{HA}) = (a_{\text{H}^+}/a_{\text{H}^+\text{O}}) (a_{\text{A}^-}/a_{\text{HA}})$, worin a_{H^+} usw. die Aktivitäten der Komponenten im Gleichgewicht und $a_{\text{H}^+\text{O}}$ usw. die Aktivitäten der Komponenten in ihren Standardzuständen sind. In verdünnter Lösung unter idealen Bedingungen gilt: $K_S(\text{HA}) = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$. Für die Acidität von H_3O^+ in H_2O gilt: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$, $K=1$. Um die Acidität von H_3O^+ mit der von HA zu vergleichen, ist es notwendig, die Konzentration von Wasser in Wasser aufzunehmen: 55.5 M bei 25 °C mit $K_S(\text{H}_3\text{O}^+) = K[\text{H}_3\text{O}^+] = 55.5 \text{ M}$ und $\text{p}K_S(\text{H}_3\text{O}^+) = -1.74$. Eine entsprechende Argumentation führt über das Gleichgewicht $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ und $K_w = 10^{-14}$ zu $\text{p}K_S(\text{H}_2\text{O}) = 15.7$.
- [204] T. Noguchi, M. Sugiura, *Biochemistry* **2001**, *40*, 1497–1502.
- [205] Y. Kimura, T. A. Ono, *Biochemistry* **2001**, *40*, 14061–14068.
- [206] H. A. Chu, W. Hillier, R. J. Debus, *Biochemistry* **2004**, *43*, 3152–3166.
- [207] Y. Kimura, N. Mizusawa, T. Yamanari, A. Ishii, T.-A. Ono, *J. Biol. Chem.* **2004**, *280*, 2078–2083.
- [208] O. Saygin, H. T. Witt, *FEBS Lett.* **1985**, *187*, 224–226.
- [209] F. Rappaport, M. Blanchard-Desce, J. Lavergne, *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, *1184*, 178–192.
- [210] P. R. Rich, I. D. S. Bendall in *Protein Electron Transfer* (Hrsg.: D. T. Richens), BIOS Scientific Publishers, Oxford, **1997**, S. 217–248.
- [211] J. G. Mohanty, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1561–1563.
- [212] J. E. Penner-Hahn, C. F. Yocum, *Science* **2005**, *310*, 982–983.
- [213] A. S. Denisenko, A. K. Kukushkin, *Biofizika* **2005**, *50*, 833–842.
- [214] H. Dau, P. Liebisch, M. Haumann, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *376*, 562–583.
- [215] M. Haumann, P. Liebisch, C. Muller, M. Barra, M. Grabolle, H. Dau, *Science* **2005**, *310*, 1019–1021.
- [216] W. G. Gregor, R. M. Cinco, H. Yu, V. K. Yachandra, R. D. Britt, *Biochemistry* **2005**, *44*, 8817–8825.
- [217] W. C. Liang, T. A. Roelofs, R. M. Cinco, A. Rompel, M. J. Latimer, W. O. Yu, K. Sauer, M. P. Klein, V. K. Yachandra, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3399–3412.
- [218] R. D. Guiles, J.-L. Zimmermann, A. E. McDermott, V. K. Yachandra, J. L. Cole, S. L. Dexheimer, R. D. Britt, K. Wiegardt, U. Bossek, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochemistry* **1990**, *29*, 471–485.
- [219] M. Karge, K.-D. Irrgang, G. Renger, *Biochemistry* **1997**, *36*, 8904–8913.
- [220] M. Haumann, C. Muller, P. Liebisch, L. Iuzzolino, J. Dittmer, M. Grabolle, T. Neisius, W. Meyer-Klaucke, H. Dau, *Biochemistry* **2005**, *44*, 1894–1908.
- [221] D. Koulougliotis, J. R. Shen, N. Ioannidis, V. Petrouleas, *Biochemistry* **2003**, *42*, 3045–3053.
- [222] A. Boussac, M. Sugiura, D. Kirilovsky, A. W. Rutherford, *Plant Cell Physiol.* **2005**, *46*, 837–842.
- [223] J. Messinger, J. H. Robblee, U. Bergmann, C. Fernandez, P. Glatzel, H. Visser, R. M. Cinco, K. L. McFarlane, E. Bellacchio, S. A. Pizarro, S. P. Cramer, K. Sauer, M. P. Klein, V. K. Yachandra, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7804–7820.
- [224] L. E. Andreasson, I. Vass, S. Styring, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, *1230*, 155–164.
- [225] A. Boussac, J. L. Zimmermann, A. W. Rutherford, *Biochemistry* **1989**, *28*, 8984–8989.
- [226] N. Lydakis-Simantiris, P. Dorlet, D. F. Ghanotakis, G. T. Babcock, *Biochemistry* **1998**, *37*, 6427–6435.
- [227] N. Knoepfle, T. M. Bricker, C. Putnam-Evans, *Biochemistry* **1999**, *38*, 1582–1588.
- [228] W. Hillier, J. Messinger, T. Wydrzynski, *Biochemistry* **1998**, *37*, 16908–16914.
- [229] W. Hillier, T. Wydrzynski, *Biochemistry* **2000**, *39*, 4399–4405.
- [230] G. Hendry, T. Wydrzynski, *Biochemistry* **2002**, *41*, 13328–13334.
- [231] W. Hillier, T. Wydrzynski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4882–4889.
- [232] K. Hasegawa, Y. Kimura, T. A. Ono, *Biochemistry* **2002**, *41*, 13839–13850.
- [233] P. M. Kelley, S. Izawa, *Biochim. Biophys. Acta* **1978**, *502*, 198–210.
- [234] K. Lindberg, L. E. Andreasson, *Biochemistry* **1996**, *35*, 14259–14267.
- [235] H. Yu, C. P. Aznar, X. Xu, R. D. Britt, *Biochemistry* **2005**, *44*, 12022–12029.
- [236] T. Matsukawa, H. Mino, D. Yoneda, A. Kawamori, *Biochemistry* **1999**, *38*, 4072–4077.
- [237] R. Razeghifard, R. J. Pace, *Biochemistry* **1999**, *38*, 1252–1257.
- [238] J. Clausen, W. Junge, *Nature* **2004**, *430*, 480–483.
- [239] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 221–249.
- [240] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 421–437.