



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Bridging the gap between natural & artificial light-harvesting : a structure-function investigation with MAS NMR

Ganapathy, S.

Citation

Ganapathy, S. (2008, November 26). *Bridging the gap between natural & artificial light-harvesting : a structure-function investigation with MAS NMR*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/13282>

Version: Corrected Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/13282>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Samenvatting

Fotosynthese is een proces waarbij zonne-energie wordt opgeslagen en geconverteerd in biochemische energie. Het fotosynthese proces bestaat uit meerdere stappen, waarvan de eerste de absorptie van licht door de fotosynthetische antenne systemen inhoudt, gevolgd door overdracht van excitatie energie naar het RC. De functie van deze antenne systemen als zonne-energie collectoren maakt van hun uitgebreide karakterisering een eerste stap naar de vervaardiging van kunstmatige systemen die de fotosynthese nabootsen in opvangen, geleiden, en toepassen van zonne-energie om duurzaam brandstof te produceren. In dit proefschrift wordt aangetoond dat Magic Angle Spinning (MAS) NMR, in combinatie met ring current shift berekeningen, kan worden aangewend en gebruikt voor de structuur opheldering van light-harvesting antennes die opgebouwd zijn uit supramoleculaire assemblages van biologische oorsprong of die chemisch gesynthetiseerd zijn. **Hoofdstuk 1** geeft een algemene introductie met betrekking tot de biologische en kunstmatige antenne systemen die zijn bestudeerd in de loop van dit onderzoek.

Hoofdstuk 2 geeft een kort theoretisch overzicht van de vaste stof MAS NMR technieken die gebruikt zijn voor het werk dat in dit proefschrift is beschreven. De methoden die gebruikt zijn voor de toekenning van de ^{13}C en ^1H chemische verschuivingen worden in het kort besproken. Het CHHC experiment, toegepast om afstanden tussen moleculen door de ruimte te bepalen, wordt eveneens beschreven in dit hoofdstuk.

De LH2 antenne is een α -helix membraan eiwit complex met BChl cofactoren. In **Hoofdstuk 3** wordt het CHHC experiment met succes toegepast op uniform en specifiek ^{13}C verrijkte LH2 preparaten. Het was mogelijk correlaties te detecteren tussen aminozuur residuen binnen een helix segment en ook tussen segmenten onderling. Ook contacten tussen aminozuren en de BChl cofactoren konden worden waargenomen. Deze experimenten werden voornamelijk gedaan om de effectiviteit van het experiment te verifiëren en een eerste schatting te verkrijgen van het polarisatie transfer bereik.

Chlorosomen zijn een klasse van BChl light-harvesting antennes afkomstig uit fototrofe bacteriën. Chlorosomen uit de *bchQRU* mutant van *C. tepidum*, die voornamelijk bestaan uit zelforganiserende 17²-farnesyl-*R*-[E,M] BChl *d* moleculen, worden bestudeerd in **Hoofdstuk 4**. Het voordeel van deze mutant is dat de chlorosomen bijzonder homogeen zijn opgebouwd. Dit vertaalt zich in goed opgeloste MAS NMR spectra en correlaties tussen moleculen in metingen aan uniform ¹³C-verrijkte chlorosoom preparaten. Deze data laten een alternerende BChl *syn-anti* stapeling zien. Samen met afbeeldingen van chlorosomen verkregen met cryo-elektronen microscopie, levert dit een structuur waarbij de chlorosomen zijn opgebouwd uit een basiselementen van twee BChl moleculen in een helix en concentrische buizen met staarten aan beide kanten van de buiswanden. Met DFT werd de *syn-anti* monomeer stapeling bevestigd. Dit model is aangewend om de suprastructurele assemblage te beschrijven van een andere mutant van *C. tepidum* in **Hoofdstuk 5**, te weten de 17²-farnesyl-*R*-[E,M] BChl *c* producerende *bchQR* mutant. Inter-moleculaire correlaties suggereren ook hier *syn-anti* stapeling van de BChl *c* moleculen. Een uitgesproken verdubbeling (1:1) van selectieve ¹³C en ¹H resonanties toont de aanwezigheid van twee niet-equivalente BChl *c* componenten aan. Berekeningen van de chemische verschuivingen suggereren dat moleculaire vervormingen die voortkomen uit de sterische hindering ten gevolge van de methyl groep op de 20-meso positie, gedeeltelijk verantwoordelijk zijn voor de verdubbeling die in de NMR spectra wordt waargenomen.

Ten slotte wordt in **Hoofdstuk 6** de overgang gemaakt van de natuurlijke pigment aggregaten van de chlorosomen naar kunstmatige antenne systemen. Aggregaten van twee semisynthetische zink chlorine verbindingen, alleen verschillend in hun 3¹ substituenten met in het ene geval een hydroxyl groep en in het andere systeem een methoxyl groep, zijn onderzocht in de vaste stof. Ring-current shift berekeningen brengen ondubbelzinnig aan het licht dat in de vaste stof beide zink chlorines zelfassembleren tot antiparallelle stapelingen. Dit betekent dat ook zonder isotoop verrijking, de proton NMR analyse van geaggregeerde zink chlorines informatie levert over de moleculen in het aggregaat.