

Ein genauerer Blick auf das Zusammenspiel von Lichtsammlung und Ladungstrennung in der Photosynthese**

Oliver Einsle*

Kristallographie · Lichtsammelkomplexe · Membranproteine · Photosynthese · Reaktionszentren

Im Jahr 1985 wurde mit der Strukturlösung eines photosynthetischen Reaktionszentrums (RZ) aus dem Purpurbakterium *Rhodospseudomonas viridis* ein wissenschaftlicher Meilenstein erreicht.^[1] Johann Deisenhofer, Robert Huber und Hartmut Michel, die nur drei Jahre später für diese Arbeit mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurden, hatten nicht nur die erste Struktur eines membranintegralen Proteins gelöst, sondern auch Einblicke in das einzigartige System erlangt, das Lichtenergie in chemische Energie umwandelt. Letztlich ist dies der einzige Primärprozess, durch den Energie in die Welt lebender Organismen eingeführt wird. Wie wir heute wissen, sind die Prinzipien der lichtgetriebenen Ladungstrennung des bakteriellen Systems in höheren Organismen – und insbesondere in den Chloroplasten der grünen Pflanzen – praktisch vollständig konserviert.

Den Kern eines Reaktionszentrums bildet ein „spezielles Paar“ von Bakteriochlorophyllmolekülen (BChl, oder Chlorophyll in Eukaryoten), das durch Absorption eines Photons ein Elektron in einen angeregten Zustand überführt. Die „spezielle“ Eigenschaft dieser Anordnung liegt in der Fähigkeit, das hochenergetische Elektron über ein weiteres BChl-Molekül und ein benachbartes Bakteriophäophytin (ein demetalliertes Chlorophyll) innerhalb von nur 200 ps an ein im Protein gebundenes Chinonmolekül, Q_A , abzugeben, wo es noch 0.8 eV der ursprünglich absorbierten Energie von 1.4 eV beinhaltet (Abbildung 1). Von Q_A wird das Elektron dann über ein Fe^{II} -Ion an ein weiteres Chinon, Q_B , übertragen, das den Komplex verlässt, um zu einer Cytochrom-*bc*₁-Chinioxidase zu gelangen und so zu der protonenmotorischen Kraft über der Membran beizutragen, die die ATP-Synthese antreibt. Während die Übertragung auf Q_A nur 6 μ s benötigt, würde es länger als eine Sekunde dauern, bis es zu einer unproduktiven Rekombination und Reduktion des

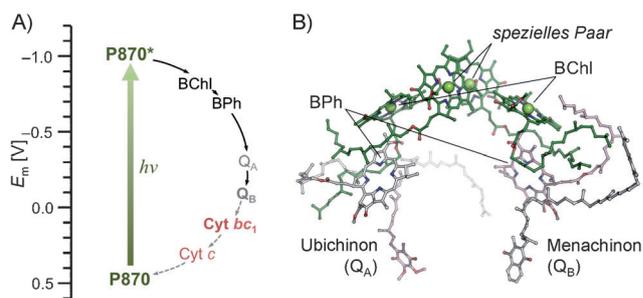


Abbildung 1. Photosynthese in phototropen Purpurbakterien. A) Zyklischer e^- -Transport, mit einem Photosystem P870, Cytochrom *bc*₁ und löslichem Cytochrom *c*.^[2] B) Die Cofaktorordnung des Reaktionszentrums. Ladungstrennung erfolgt am „speziellen Paar“ von Bakteriochlorophyllen, und das Elektron wird dann schnell über Bakteriochlorophyll (BChl) und Bakteriophäophytin (BPh) zu einem gebundenen Chinon (Q_A) abgeführt. Der Transfer von Q_A zu einem weiteren, austauschbaren Chinon (Q_B) ist langsamer, aber immer noch stark bevorzugt gegenüber einer Rekombination (PDB-ID 1WMM).

speziellen Pairs kommt. Diese beeindruckende Effizienz und Direktionalität des Elektronentransfers im RZ ist für das Funktionieren der Photosynthese entscheidend und resultiert aus einer evolutionär optimierten, präzisen Anordnung der Cofaktoren, wie sie mit chemischen Katalysatoren zur lichtgetriebenen Ladungstrennung kaum zu imitieren sein wird. Im Formalismus der Marcus-Theorie des Elektronentransfers führt die Donor-/Akzeptoranordnung des RZ in einen Marcus-invertierten Bereich, in dem die Aktivierungsenergie der Vorwärtsreaktion (Ladungstrennung) verschwindet, während die Rückreaktion (Rekombination) energetisch sehr ungünstig wird.^[3]

Ein Nachteil liegt hier darin, dass produktive Ladungstrennung nur dann erreicht wird, wenn die Absorption des Photons an den Chlorophyllen des speziellen Pairs erfolgt. Während also die Synthese der RZ-Komplexe viel Energie erfordert, ist der effektive Absorptionsquerschnitt des Systems sehr klein. Phototrophe Organismen setzen daher zusätzlich akzessorische Antennen- oder Lichtsammelkomplexe (LHC) ein. Sie nutzen Cofaktoren, um Photonenenergie zu absorbieren und einer begrenzten Zahl von RZ-Komplexen zuzuleiten. In Cyanobakterien und den Chloroplasten eukaryotischer Zellen führte dies zu den großen Photosystem-Komplexen I und II, während phototrophe Bakterien weitaus einfachere Komponenten einsetzen, die gleichwohl zu

[*] Prof. O. Einsle
Institut für Biochemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
und
BIOS Centre for Biological Signalling Studies
Hebelstraße 25, 79104 Freiburg (Deutschland)
E-Mail: einsle@bio.chemie.uni-freiburg.de
Homepage: <http://www.xray.uni-freiburg.de>

[**] Der Autor dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Europäischen Forschungsrat für Unterstützung.

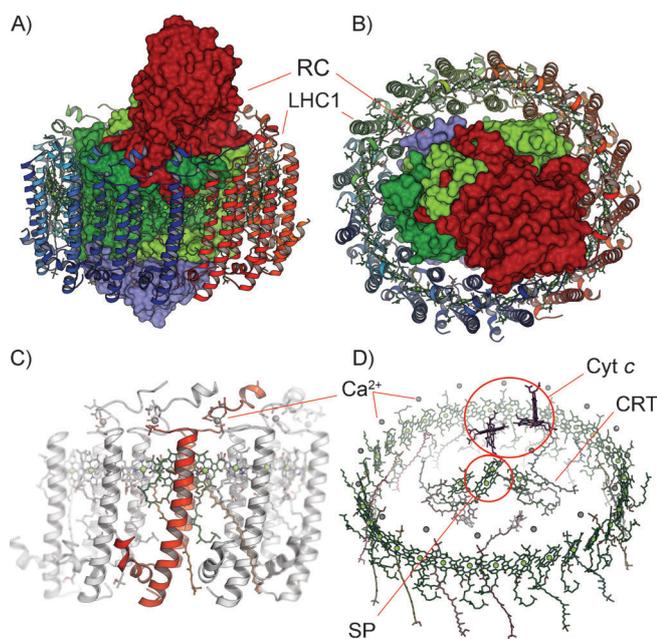


Abbildung 2. Der LH1-RZ-Komplex aus *Thermochromatium tepidum* (PDB-ID 3WMM). A) LHC1 bildet einen Ring der Stöchiometrie $\alpha_{16}\beta_{16}$ um das RZ mit den Untereinheiten H (blau), L (dunkelgrün) und M (hellgrün) sowie eine extramembranäre Tetrahäm-Cytochromdomäne, C (rot). B) Von oben betrachtet lässt der Komplex die leichte Verzerrung des LHC1-Rings um das RZ erkennen. C) Die α - und β -Peptide eines Monomers des LHC1-Rings bilden einzelne Transmembranhelices, die zwei B915- und zwei Spirilloxanthin-Cofaktoren (Spx) binden. Ein Ca^{2+} -Ion verbindet jede $\alpha\beta$ -Einheit mit der nächsten. D) Der Ring aus B915- und Spx-Cofaktoren umgibt das RZ, und ein einzelnes Carotinmolekül (CRT) stellt einen möglichen Leitungspfad für Excitonen vom LHC1 zum RZ dar.

Arrangements von beeindruckender Effizienz führen (Abbildung 2). Lichtsammlung ist *kein* Elektronentransferprozess, sondern ein strahlungsloser resonanter Energietransfer in Form von Excitonen nach Förster. Dies maximiert die Erhaltung der Energie und ermöglicht gleichzeitig, dem Transfer durch Cofaktoren mit unterschiedlichen Absorptionsmaxima eine Richtung zu geben. Voraussetzung ist eine dichte Packung der Cofaktoren, da die Transfereffizienz mit der sechsten Potenz des Abstands abnimmt.

Nicht-Schwefel-Purpurbakterien nutzen einen zyklischen Photosyntheseprozess, der nur ein einziges RZ sowie Cytochrom bc_1 erfordert und kein O_2 freisetzt (Abbildung 1 A). Die Reaktionszentren sind in globulären Einstülpungen der Cytoplasmamembran lokalisiert, wo sie von Lichtsammelkomplexen umgeben sind. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, dass hierbei ein ringförmiges LHC1 das RZ vollständig umgibt. Die Struktur eines LHC1-RZ-Komplexes aus *Rhodospseudomonas palustris* wurde 2003 bei 4,8 Å bestimmt, aber die begrenzte Auflösung ermöglichte keine Analyse molekularer Details.^[4] Kunio Miki und Mitarbeiter legen nun die erste detaillierte Struktur eines LHC1-RZ-Komplexes aus dem thermophilen Bakterium *Thermochromatium tepidum* bei einer Auflösung von 3,0 Å vor.^[5] Die Konformation des RZ ist weitgehend unverändert gegenüber einer früheren Beschreibung in Abwesenheit des LHC1, mit

den membranintegralen Untereinheiten H, L und M und einer Tetrahäm-Cytochrom-c-Domäne, die in das bakterielle Periplasma reicht (Abbildung 2 A,B).^[6] Diese Untereinheit wird durch ein lösliches Cytochrom reduziert und kann dann ein Elektron an das spezielle Paar übertragen, um einen neuen Zyklus der Ladungstrennung einzuleiten. In der neuen Struktur sind beide Chinonbindestellen besetzt, wobei Ubichinon an die Q_B -Stelle bindet (Abbildung 1 B). Der Aufbau von LHC1 ist so einfach wie effizient: Es besteht aus zwei Peptidketten, α und β , die mit zwei Molekülen des Bakteriochlorophylls B915 und zwei Kopien des Carotinoids Spirilloxanthin (Spx) assoziiert sind. Dieses LHC1-Protomer bildet dann einen hexadekameren Ring um das RZ, verbunden und stabilisiert durch Ca^{2+} -Ionen zwischen benachbarten α - und β -Einheiten (Abbildung 2 C,D). Hier unterscheidet sich die Struktur von derjenigen aus *R. palustris*, in der nur 15 LHC1-Protomere assemblieren, mit einer Lücke, die durch ein zusätzliches Peptid, die PufX-homologe Kette W, gefüllt wird.^[4] Dies ist im Hinblick auf die Funktion eines LHC-Komplexes bemerkenswert, in dem alle 32 B915-Cofaktoren dicht gepackt vorliegen, im idealen Abstand für direkte π -Stapelung und optimiert für schnellen Excitontransfer (Abbildung 2 B,D). Die Struktur weckt daher Assoziationen mit einem Speicherring, in dem – nicht unähnlich den Elektronenspeicherringen an Synchrotronstrahlungsquellen – die Lebensdauer des angeregten Zustands verlängert wird, bis erneut ein reduziertes spezielles Paar im Grundzustand zur Verfügung steht.

Im Unterschied zur Struktur aus *R. palustris* ist der Speicherring bei *T. tepidum* vollständig geschlossen (Abbildung 2 D), und durch die verbesserte Auflösung wurde zudem ein weiterer Cofaktor sichtbar. Dieses Carotinoid liegt asymmetrisch im Komplex und ermöglicht dort den Transfer von Excitonen vom Ring zum speziellen Paar. Ein Problem eines geschlossenen Rings liegt jedoch im weiteren Verbleib der Elektronen nach der Ladungstrennung. Das reduzierte Ubichinol Q_B muss das RZ verlassen, um an Cytochrom bc_1 reoxidiert zu werden. Miki und Mitarbeiter haben kleine Kanäle identifiziert, die sich zwischen den Protomeren des LHC1-Rings bilden und schlagen vor, dass diese den Durchgang des Chinols ermöglichen.^[5] Durch den asymmetrischen Aufbau des RZ wird dies tatsächlich nur an wenigen Stellen

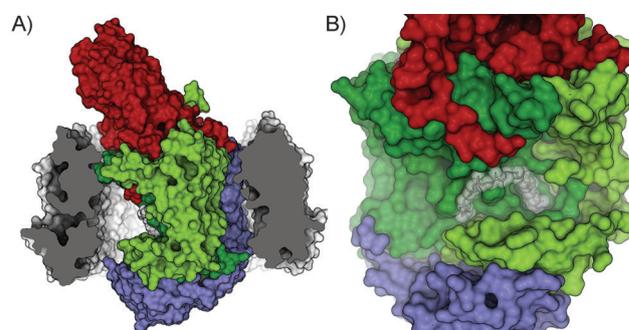


Abbildung 3. Chinonzugang und -bindung im LH1-RZ-Komplex von *T. tepidum* (PDB-ID 3WMM). A) Der geschlossene LHC1-Ring enthält Kanäle für Chinon (links). B) Die Q_B -Bindestelle in der L-Kette des RZ (dunkelgrün) enthält ein gebundenes Ubichinon (weiß).

nahe der Q_B -Stelle in der L-Untereinheit der Fall sein, wobei die Kristallstruktur an dieser Stelle bemerkenswert viel Raum lässt (Abbildung 3A). Obwohl dieser Platz leer erscheint, wird er in der Zelle natürlich eine Reihe von Phospholipidmolekülen enthalten, die durch ihre konformationelle Flexibilität in der Kristallstruktur nicht definiert sind.

Eingegangen am 21. Mai 2014

Online veröffentlicht am 27. Juni 2014

-
- [1] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature* **1985**, *318*, 618–624.
 - [2] W. Hillier, G. T. Babcock, *Plant Physiol.* **2001**, *125*, 33–37.
 - [3] C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Dutton, *Nature* **1992**, *355*, 796–802.
 - [4] A. W. Roszak, T. D. Howard, J. Southall, A. T. Gardiner, C. J. Law, N. W. Isaacs, R. J. Cogdell, *Science* **2003**, *302*, 1969–1972.
 - [5] S. Niwa, L. J. Yu, K. Takeda, Y. Hirano, T. Kawakami, Z. Y. Wang-Otomo, K. Miki, *Nature* **2014**, *508*, 228–232.
 - [6] T. Nogi, I. Fathir, M. Kobayashi, T. Nozawa, K. Miki, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, *97*, 13561–13566.
-