

UNTERSCHÄTZTES WASSER

Mit Licht Protonen pumpen

Bakterien können Sonnenlicht nutzen, um Protonengradienten an den sie umhüllenden Membranen aufzubauen. Die dazu nötigen Pumpen sind in der Membran eingelagerte Proteine, lichtgetriebene Protonenpumpen wie das Bakteriorhodopsin. Am Transport der Protonen ist Wasser im Innenraum der Proteine entscheidend beteiligt [1].

Die Protonenpumpe Bakteriorhodopsin ist ein Transmembranprotein aus sieben α -Helices. Obwohl es schon seit langem untersucht wird, war insbesondere die protonenabgebende Gruppe bislang noch nicht identifiziert. Im Inneren des Membranproteins ist das Chromatophor Retinal über eine protonierte Schiff-Base an Lysin-216 gebunden. Licht induziert eine Strukturänderung von *all-trans*-Retinal zum *13-cis*-Isomer, die den protonenpumpenden Photozyklus in Gang setzt.

Die an der Protonenleitung beteiligten Aminosäuren, zwei Asparaginsäuren, sind seit langer Zeit identifiziert. Die Biophysiker fanden jetzt heraus, dass ein protonierter Wassercluster nahe der Proteinoberfläche durch die geänderte Konformation einer Aminosäureseitenkette destabilisiert wird [2]. Beim Kontakt mit extrazellulärem Wasser gibt dieser protonierte Wasserkomplex das Proton ab. Der entstehende Protonengradient treibt eine ATP-Synthase an. Auf diese Weise wandelt das Bakterium Sonnenlicht in chemisch verfügbare Energie, das ATP.

Es wurde berechnet, wie der Wassercluster aufgebaut ist. Dafür wurden die Ergebnisse von Röntgenstrukturanalyse und FTIR mit den Computersimulationen kombiniert. Neben der Analyse des Bakteriorhodopsin-Wildtyps wurden auch Mutanten untersucht. Deren Röntgenstrukturen lösten die verschiedenen Schritte des Protonentransfers auf. Im freien Wasser induzieren spontane Fluktuationen der Wasserstoffbrücken in der das Eigen-Kation (H_3O^+) umhüllenden zweiten Hydrathülle einen ungerichteten Protonentransfer. Im Protein hingegen ersetzen konformativ fixierte Aminosäuren die beweglichen Wassermoleküle und bilden stattdessen diese zweite Hydrathülle.

Bewegt sich kontrolliert eine Seitenkette dieser zweiten Aminosäure-Hydrathülle, in diesem Fall das Arg82, verschiebt sich der protonierte Wassercluster gerichtet zu den Glutamat 193 und 204 an der Oberfläche und schwächt die Wasserstoffbrücke zum Serin-193. Im Grundzustand schirmt Serin-193 das extrazelluläre Wasser wie ein Tor ab. Bricht

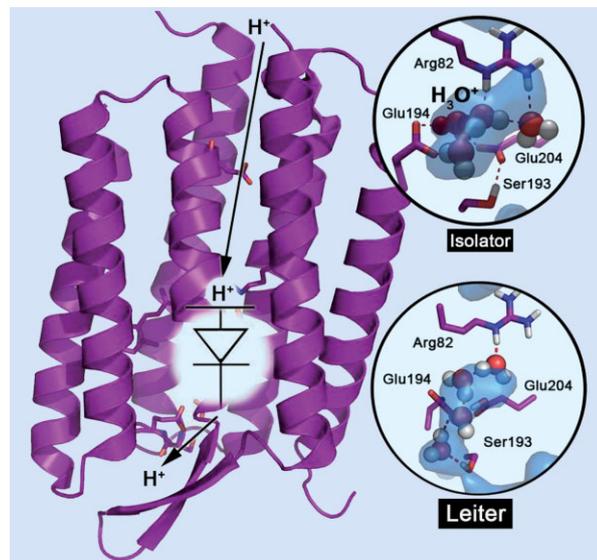


Abb.: Bakteriorhodopsin wirkt als lichtgetriebene Protonenpumpe. Die Vergrößerungen zeigen oben den geschlossenen (isolierenden) Zustand und unten den geöffneten (leitenden) Zustand der „Protonendiode“.

die Wasserstoffbrücke zwischen Glu204 und Ser193, dreht sich die Serin-Seitenkette leicht und öffnet das Tor. Die Wassermoleküle leiten das Proton gerichtet nach außen ab. Ein niedriger $\text{p}K_s$ -Wert der Abgabegruppe verhindert den Rückstrom.

Die Abgabegruppe verhält sich dabei analog zu einer Elektronendiode: Wird sie durch Licht deprotoniert, entspricht dies einer Spannung in Durchlassrichtung, das Tor öffnet sich. Ohne Licht verhält sich die Pumpe wie ein Isolator, das Tor bleibt geschlossen. Da auch andere Membranproteine interne Wassermoleküle enthalten, könnte es eine große Zahl derartiger „Protonendioden“ geben.

[1] F. Garczarek, K. Gerwert *Nature* **2006**, 439, 109–112.

[2] S. Wolf, E. Freier, M. Potschies, E. Hofmann, K. Gerwert *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7041–7046.

Sylvia Feil, Burgdorf