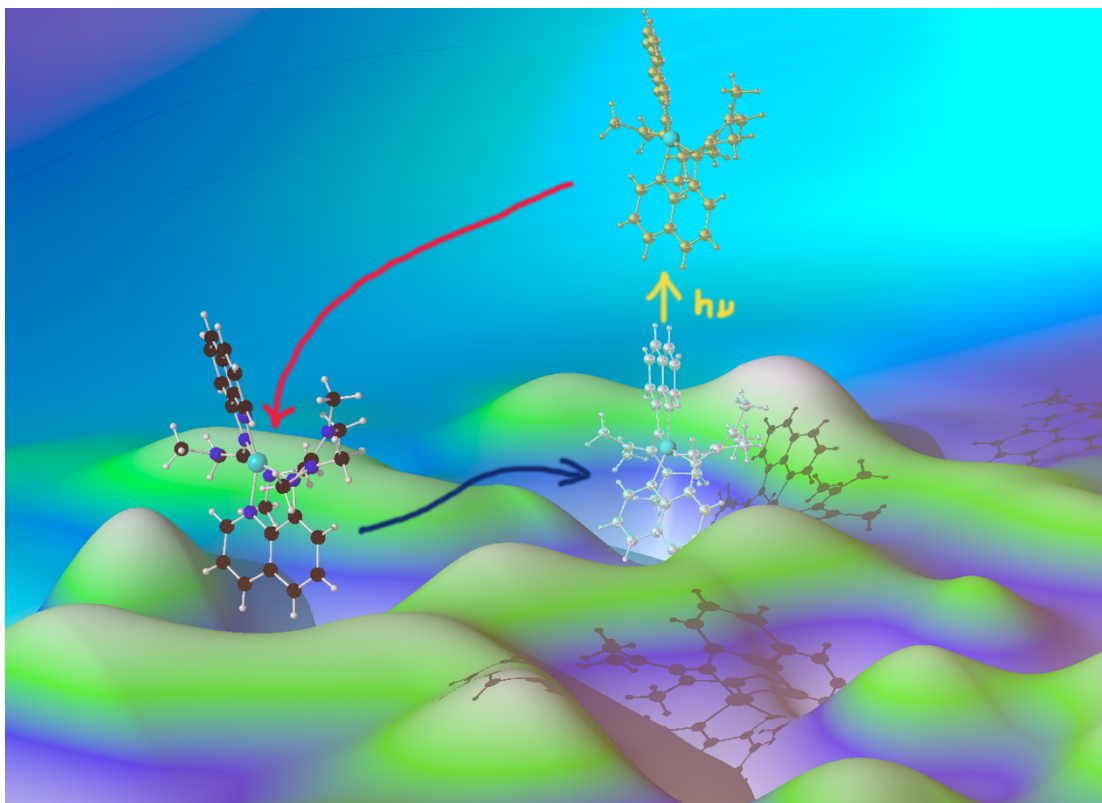


## Forscher entschlüsseln zentrales Reaktionsprinzip von Metalloenzymen

Sogenannte vorverspannte Zustände beschleunigen auch photochemische Reaktionen

Was ermöglicht den schnellen Transfer von Elektronen, beispielsweise in der Photosynthese? Ein interdisziplinäres Forscherteam hat die Funktionsweise wichtiger bioanorganischer Elektronentransfersysteme im Detail aufgeklärt. Die Wissenschaftler konnten mit einer Kombination unterschiedlichster, zeitaufgelöster Messmethoden, unter anderem an DESYs Röntgenlichtquelle PETRA III, zeigen, dass sogenannte vorverspannte Zustände photochemische Reaktionen beschleunigen oder überhaupt erst ermöglichen. Die Gruppe um Sonja Herres-Pawlis von der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen, Michael Rübhausen von der Universität Hamburg und Wolfgang Zinth von der Münchner Ludwig-Maximilians-Universität, stellt ihre Arbeit im Fachjournal „Nature Chemistry“ vor.



Bildunterschrift:

Modellkomplexe für entatischen Zustand optimieren die Energie der Start- und Endgeometrien, um schnelle Reaktionen zu ermöglichen (illustriert durch die Hügellandschaft). Wir zeigen, dass das Prinzip des entatischen Zustands auch verwendet werden kann, um die Photochemie von Kupferkomplexen zu steuern. Bild: RWTH Aachen, Sonja Herres-Pawlis

Die Forscher hatten den vorverspannten, „entatischen“ Zustand an einem Modellsystem untersucht. Als entatischen Zustand bezeichnen Chemiker die Konfiguration eines Moleküls, bei der die normale Anordnung der Atome durch äußere Bindungspartner so verändert wird, dass die Energieschwelle für die gewünschte Reaktion abgesenkt wird und deshalb die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Ein Beispiel ist das Metalloprotein Plastocyanin, das ein Kupferatom im Zentrum besitzt und für wichtige Elektronentransferschritte in der Photosynthese verantwortlich ist. Je nach Oxidationsstufe bevorzugt

das Kupferatom eine flache Konfiguration, bei der die umgebenden Atome alle in einer Ebene angeordnet sind (planare Geometrie), oder eine Tetraeder-förmige Anordnung der Nachbarmoleküle. Durch die Bindungspartner im Protein wird das Kupferatom jedoch in eine Art Zwischenanordnung gezwungen. Durch diesen stark verzerrten Tetraeder wird ein sehr schneller Wechsel zwischen den beiden Oxidationszuständen des Kupferatoms ermöglicht.

„Solche vorverspannten Zustände spielen bei vielen biochemischen Prozessen eine wichtige Rolle“, erläutert Rübhausen, der am Hamburger Center for Free-Elektron Laser Science (CFEL) arbeitet, einer Kooperation von DESY, Universität Hamburg und der Max-Planck-Gesellschaft. „Das Prinzip des entatischen Zustands hilft bei Elektronentransferreaktionen, die überall in der Natur und auch im Menschen stattfinden, zum Beispiel wenn wir atmen oder Pflanzen Photosynthese betreiben“, ergänzt Herres-Pawlis.

Bei den biochemisch relevanten vorverspannten Zuständen ist stets ein Metallatom beteiligt. Die Wissenschaftler untersuchten ein Modellsystem aus einem Kupferkomplex und maßgeschneiderten daran gebundenen Molekülen, sogenannten Liganden. Mit Hilfe eines breiten Spektrums von Beobachtungsmethoden sowie mit theoretischen Rechnungen konnten die Forscher zeigen, dass die verwendeten Liganden den Kupferkomplex in der Tat in einen vorverspannten (entatischen) Zustand versetzen, und die Reaktion nach der Lichtabsorption im Detail verfolgen.

Die Kombination von zeitabhängiger UV-, Infrarot-, Röntgen- und visueller Fluoreszenz-Spektroskopie lieferte ein detailliertes Bild der Dynamik der Strukturänderungen auf der Zeitskala von Piko- bis Nanosekunden (billionstel bis milliardstel Sekunden). „Zum ersten Mal können wir verstehen, wie vorverspannte Zustände den Ladungstransfer begünstigen“, erläutert Rübhausen. „Außerdem belegen unsere Untersuchungen, dass vorverspannte Zustände auch für photochemische Reaktionen von Bedeutung sind, also für bestimmte biochemische Prozesse, die durch Licht ausgelöst werden“, erläutert Herres-Pawlis.

Die Untersuchung zeigt im Detail, wie der Prozess abläuft: Aus dem Startzustand (Kupfer in der Oxidationsstufe +1) wird durch die optische Anregung ein Elektron vom Kupfer auf einen Liganden übertragen. Noch in Femtosekunden (billiardstel Sekunden) fällt der entstehende angeregte Zustand in einen immer noch angeregten sogenannten S1-Zustand. Hier entspannt sich in geringem Umfang die Geometrie.

Kurz danach vollführt das Elektron einen Spinwechsel. Der Spin eines Elektrons ist etwas Ähnliches wie die Drehrichtung eines Kreisels. Obwohl das eine Elektron bisher auf dem Liganden verweilte, lagen dieses Elektron und sein entsprechender Partner auf dem Kupfer in einer Spinpaarung vor. Das Elektron auf dem Liganden kehrt nun seinen Spin um. Durch diesen sehr schnellen Übergang in den sogenannten Triplett-Zustand innerhalb von nur etwa zwei Pikosekunden wird die Spinpaarung aufgehoben. Dieser  $T_1$ -Zustand existiert 120 Pikosekunden und fällt dann unter erneuter Spinumkehr in den Grundzustand zurück. Alle Zeitkonstanten sind im Vergleich zu anderen Kupferkomplexen ohne Vorverspannung deutlich verkürzt. „Das vollständige Verständnis aller ablaufenden Prozesse wurde erst durch die einzigartige Kombination der Untersuchungsmethoden möglich“, betont Zinth.

Die detaillierte Analyse des Reaktionsprinzips verbessert nicht nur das Verständnis natürlicher Prozesse. Es kann auch helfen, neue, der Natur nachempfundene bioanorganische Komplexe maßzuschneidern, deren Wirkungsspektrum über das der natürlichen hinausgeht. Diese Komplexe könnten chemische Reaktionen, die mit Elektronentransfer einhergehen, auch in anderen Bereichen beschleunigen oder ermöglichen.

An der Untersuchung waren Forscher der Universität Hamburg, der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, der Ludwig-Maximilians-Universität München, von DESY, der Universität Paderborn, des europäischen Forschungszentrums ELI Beamlines an der Tschechischen Akademie der Wissenschaften, der Universität Uppsala, der Technischen Universität Göteborg, von European XFEL und der Dänischen Technischen Universität beteiligt. Die Studie wurde durch die Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen der dislozierten Forschergruppe FOR1405 (Dynamics of Electron Transfer Processes within Transition Metal Sites in Biological and Bioinorganic Systems) sowie dem SFB749 (Dynamics and Intermediates of Molecular Transformations) und dem Exzellenzcluster CIPSM ermöglicht.

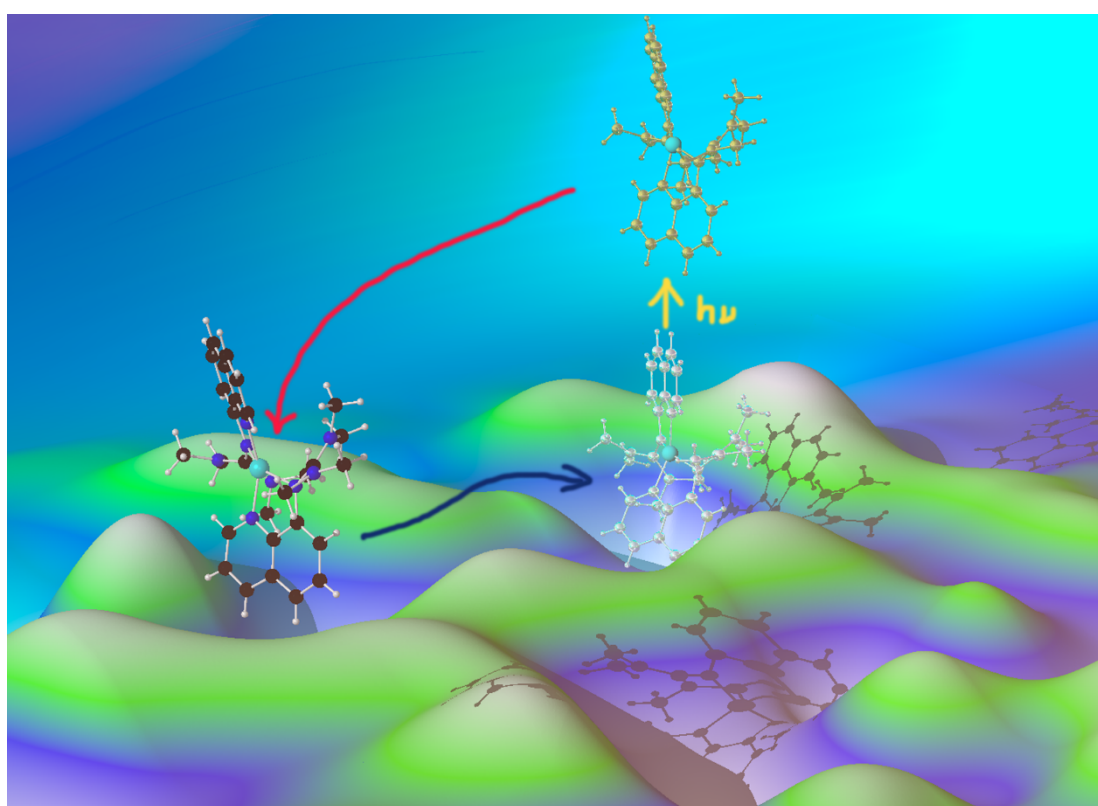
**Originalarbeit:**

Transferring the entatic state principle into copper photochemistry; B. Dicke, A. Hoffmann, J. Stanek, M. S. Rampp, B. Grimm-Lebsanft, F. Biebl, D. Rukser, B. Maerz, D. Göries, M. Naumova, M. Biednov, G. Neuber, A. Wetzel, S. M. Hofmann, P. Roedig, A. Meents, J. Bielecki, J. Andreasson, K. Beyerlein, H. N. Chapman, C. Bressler, W. Zinth, M. Rübhausen and S. Herres-Pawlis; „Nature Chemistry“, 2017; <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.2916>

## Scientists decipher key principle behind reaction of metalloenzymes

So-called pre-distorted states accelerate photochemical reactions too

What enables electrons to be transferred swiftly, for example during photosynthesis? An interdisciplinary team of researchers has worked out the details of how important bioinorganic electron transfer systems operate. Using a combination of very different, time-resolved measurement methods at DESY's X-ray source PETRA III and other facilities, the scientists were able to show that so-called pre-distorted states can speed up photochemical reactions or make them possible in the first place. The group headed by Sonja Herres-Pawlis from the RWTH Aachen University (RWTH) Michael Rübhausen from the University of Hamburg and Wolfgang Zinth from Munich's Ludwig Maximilian University, is presenting its findings in the journal *Nature Chemistry*.



Bildunterschrift:

Entatic state model complexes optimize the energies of starting and final configuration to enable fast reaction rates (illustrated by the hilly ground). We demonstrate that the entatic state principle can be used to tune the photochemistry of copper complexes. Credit: RWTH Aachen, Sonja Herres-Pawlis

The scientists had studied the pre-distorted, “entatic” state using a model system. An entatic state is the term used by chemists to refer to the configuration of a molecule in which the normal arrangement of the atoms is modified by external binding partners such that the energy threshold for the desired reaction is lowered, resulting in a higher speed of reaction. One example of this is the metalloprotein plastocyanin, which has a copper atom at its centre

and is responsible for important steps in the transfer of electrons during photosynthesis. Depending on its oxidation state, the copper atom either prefers a planar configuration, in which all the surrounding atoms are arranged in the same plane (planar geometry), or a tetrahedral arrangement of the neighbouring ligands. However the binding partner in the protein forces the copper atom to adopt a sort of intermediate arrangement. This highly distorted tetrahedron allows a very rapid shift between the two oxidation states of the copper atom.

“Pre-distorted states like this play an important role in many biochemical processes,” explains Rübhausen, who works at the Centre for Free-Electron Laser Science (CFEL) in Hamburg, a cooperation between DESY, the University of Hamburg and the Max Planck Society. “The principle of the entatic state helps the electron transfer reactions that occur everywhere in nature and also in human beings, for example when we breathe or a plant photosynthesises,” adds Herres-Pawlis.

Biologically relevant, pre-distorted states always involve a metal atom. The scientists examined a model system consisting of a copper complex with specially tailored molecules bound to it, so-called ligands. Using a wide range of observation methods as well as theoretical calculations, the scientists showed that the ligands used did indeed put the copper complex into a pre-distorted (entatic) state and were then able to observe the details of the reaction that occurred when light was absorbed.

The combination of time-dependent UV, infra-red, X-ray and visual fluorescence spectroscopy produces a detailed picture of the dynamics of the structural changes on a timescale of pico- to nanoseconds (trillionths to billionths of a second). “We are now able for the first time to understand how pre-distorted states favour charge transfer,” explains Rübhausen. “Also, our studies demonstrate that pre-distorted states are important for photochemical reactions, in other words for certain biochemical processes which are triggered by light,” explains Herres-Pawlis.

The study shows in detail how the process proceeds: from the initial state (copper in an oxidation state of +1) an electron is transferred from the copper to one of the ligands, by optical excitation. Within femtoseconds (trillionths of a second) the excited state created decays into another, still excited state, known as the S1 state. In this configuration, the geometry is slightly relaxed.

Shortly afterwards, the electron undergoes a change in spin. The spin of an electron is comparable to the direction in which a top rotates. Although one of the electrons has so far remained on the ligand, this electron and its corresponding partner on the copper were spin-coupled. The spin of the electron on the ligand now reverses, and this very rapid transition to the so-called triplet state, within just about two picoseconds, removes the spin coupling. This T1 state exists for 120 picoseconds and drops back into the original state again after once again reversing its spin. All the time constants are distinctly shorter compared with other copper complexes. “A complete understanding of all the processes taking place has only become possible through the unique combination of different methods of study,” emphasises Zinth.

The detailed analysis of the reaction principle not only improves our understanding of natural processes. It can also help to customise new bioinorganic complexes that imitate nature but whose range of reactions extend beyond those of natural molecules. These complexes could

also accelerate or make possible chemical reactions associated with electron transfers in other areas, too.

Scientists from the University of Hamburg, RWTH Aachen University, the Ludwig Maximilian University in Munich, DESY, the University of Paderborn, the European research facility ELI Beamlines, the Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, the University of Uppsala, the Chalmers University of Technology in Göteborg, European XFEL and the Danish Technical University were all involved in the research. The study received grants from Deutsche Forschungsgemeinschaft as part of the dislocated research group FOR1405 (Dynamics of Electron Transfer Processes within Transition Metal Sites in Biological and Bioinorganic Systems) and the SFB749 (Dynamics and Intermediates of Molecular Transformations) and the cluster of excellence CIPSM.

**Reference:**

*Transferring the entatic state principle into copper photochemistry*; B. Dicke, A. Hoffmann, J. Stanek, M. S. Rampp, B. Grimm-Lebsanft, F. Biebl, D. Rukser, B. Maerz, D. Göries, M. Naumova, M. Biednov, G. Neuber, A. Wetzel, S. M. Hofmann, P. Roedig, A. Meents, J. Bielecki, J. Andreasson, K. Beyerlein, H. N. Chapman, C. Bressler, W. Zinth, M. Rübhausen and S. Herres-Pawlis; *Nature Chemistry*, 2017; <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.2916>