

Pressemitteilung

Ruhr-Universität Bochum

Meike Drießen

16.12.2022

<http://idw-online.de/de/news806774>

Forschungsergebnisse, Wissenschaftliche Publikationen
Biologie, Chemie, Energie
überregional



Ein Gift hilft Wasserstoff produzierende Biokatalysatoren zu verstehen

In der Natur sind bestimmte Enzyme, sogenannte Hydrogenasen, in der Lage, molekularen Wasserstoff (H_2) zu produzieren. Spezielle Arten dieser Biokatalysatoren, sogenannte [FeFe]-Hydrogenasen, sind äußerst effizient und daher für die biobasierte Wasserstoffherstellung von Interesse. Obwohl die Wissenschaft bereits viel über die Funktionsweise dieser Enzyme weiß, sind einige Details noch nicht vollständig geklärt. Eine Wissenslücke konnte die Arbeitsgruppe Photobiotechnologie der Ruhr-Universität Bochum um Dr. Jifu Duan und Prof. Dr. Thomas Happe schließen. Die Forschenden zeigten, dass externes Cyanid an die [FeFe]-Hydrogenasen bindet und die Wasserstoffbildung hemmt.

Dabei konnten sie eine strukturelle Veränderung in der Protonentransportbahn nachweisen, die die Kopplung von Elektronen- und Protonentransport verstehen hilft. Sie berichten in der Zeitschrift „Angewandte Chemie“ vom 4. Dezember 2022.

Ausgeklügelter interner Katalysator

Um Wasserstoff zu erzeugen, übertragen die Biokatalysatoren Elektronen auf Protonen, wobei sie eine ausgeklügelte Struktur als internen Katalysator verwenden. Dieser sogenannte H-Cluster enthält elektronisch aktive Eisenionen, die an das gebunden sind, was die meisten Menschen als Toxine kennen: Kohlenmonoxid und Cyanid. Doch obwohl internes Kohlenmonoxid und Cyanid für die hohe Aktivität der Hydrogenasen bedeutend sind, verhindert zusätzliches externes Kohlenmonoxid, wenn es an den H-Cluster bindet, dessen H_2 -Produktion. „Interessanterweise ist auch Cyanid ein bekannter Hemmstoff für eisenhaltige Biokatalysatoren“, so Jifu Duan. „Seine Wirkung auf [FeFe]-Hydrogenasen wurde jedoch bisher kaum untersucht.“

Diese Lücke konnte das Bochumer Forschungsteam schließen. Die Forschenden zeigten, dass auch externes Cyanid an [FeFe]-Hydrogenasen bindet und diese hemmt. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Proteinkristallographie von Prof. Dr. Eckhard Hofmann konnte das Team die Struktur von H_2 produzierenden Biokatalysatoren auflösen, an die externes Cyanid gebunden war. „Die hochauflösende Struktur in Kombination mit spektroskopischen Analysen zeigt uns, dass das externe Cyanid direkt an den H-Cluster bindet, ähnlich wie bei anderen bisher untersuchten Inhibitoren“, sagt Jifu Duan. „Das erklärt, warum die Hydrogenase nach der Behandlung mit Cyanid inaktiv ist.“

Zufällig einen Übergangszustand erfasst

Als die Wissenschaftler die Struktur der mit Cyanid vergifteten Hydrogenase genauer untersuchten, erlebten sie eine Überraschung: Sie fanden strukturelle Veränderungen in der Protonentransportbahn, die notwendig ist, um die Protonen, die zu H_2 werden, zum H-Cluster zu leiten. „Diese Veränderung wurde als entscheidend für einen effizienten Protonen-Shuttle vermutet, war aber strukturell noch nie beobachtet worden. Zufälligerweise half uns die Cyanidbindung, einen solchen Übergangszustand zu erfassen“, sagt Jian Duan. „Diese Erkenntnisse sind wichtig, um die Kopplung von Elektronen- und Protonentransport zu verstehen, die nicht nur für H_2 erzeugende Enzyme, sondern auch für viele andere Biokatalysatoren von Bedeutung ist“, schließt Thomas Happe.

Förderung

Die Arbeiten wurden gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die VolkswagenStiftung und die Exzellenzstrategie des Bundes und der Länder im Rahmen des Exzellenzclusters RESOLV – EXC 2033 (Projektnummer 390677874).

wissenschaftliche Ansprechpartner:

Prof. Dr. Thomas Happe
Arbeitsgruppe Photobiotechnologie
Pflanzenbiochemie
Fakultät für Biologie und Biotechnologie
Ruhr-Universität Bochum
Tel.: +49 234 32 27026
E-Mail: thomas.happe@rub.de

Dr. Jifu Duan
Arbeitsgruppe Photobiotechnologie
Pflanzenbiochemie
Fakultät für Biologie und Biotechnologie
Ruhr-Universität Bochum
Tel.: +49 234 32 24496
E-Mail: jifu.duan@rub.de

Originalpublikation:

Jifu Duan, Anja Hemschemeier, David J. Burr, Sven T. Stripp, Eckhard Hofmann, Thomas Happe: Cyanide binding to [FeFe]-hydrogenase stabilizes the alternative configuration of the proton transfer pathway, *Angewandte Chemie*, 2022, DOI: 10.1002/anie.202216903, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.202216903>



Thomas Happe erforscht Biokatalysatoren, die auf umweltfreundlichem Weg Wasserstoff herstellen können.
© RUB, Marquard