

QUANTENCHEMIE

Ein Kosmos im Kleinen

WIE AUS LICHT CHEMISCHE ENERGIE WIRD.

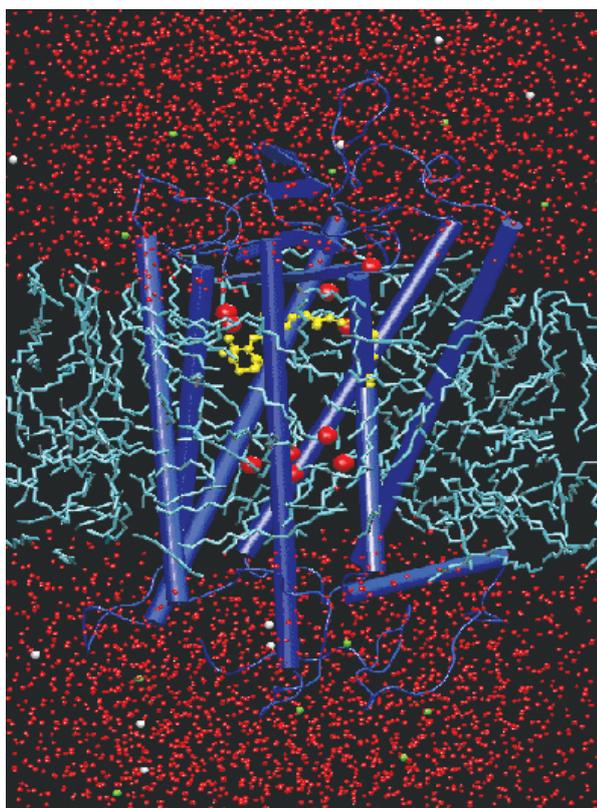


Abb. 1:
Modell von Rhodopsin, stabilisiert durch eine Umgebung, die die Verhältnisse in einer biologischen Membran imitiert (24000 Atome).

VON IRMGARD FRANK

Wenn Licht auf die Netzhaut fällt, wird dadurch ein Signal ausgelöst, das an das Gehirn weitergegeben wird. Die eigentliche Aufnahme des Lichts geschieht dabei durch die Photorezeptoren, Stäbchen und Zapfen, wobei die Stäbchen für das Hell-Dunkel-Sehen und die Zapfen für das Farbsehen zuständig sind. Innerhalb der Stäbchen wird das Licht von Rhodopsin, dem Sehpurpur, aufgenommen. Bei dieser Substanz handelt es sich um ein Membranprotein, also um ein Protein, das in seiner biologisch

aktiven Form nur innerhalb einer speziellen Membranumgebung stabil ist. Rhodopsin setzt sich zusammen aus dem Proteinanteil Opsin, sowie aus Retinal, das im Körper aus dem strukturell sehr ähnlichen Vitamin A gebildet werden kann. Dieses an Opsin gebundene Retinal ist in der Lage, Licht im sichtbaren Bereich zu absorbieren, und wird daher als Chromophor, also als ‚Farbträger‘, bezeichnet. (Größenverhältnisse: Netzhautdicke: einige 100 Mikrometer, Rhodopsin: rund 10 Nanometer, Retinal: rund 1 Nanometer).

Die Eigenschaft, Licht zu absorbieren, teilt die Substanz mit vielen anderen farbigen Materialien. Während von Farbstoffen absorbiertes Licht aber meist wieder abgestrahlt oder in Wärme umgewandelt wird, wird in Retinal eine gerichtete Bewegung ausgelöst, die zu einem Nervensignal führt. Erstaunlich ist dabei die hohe Effizienz dieses von der Natur optimierten Prozesses: Von drei Photonen sind zwei ‚erfolgreich‘, ein sehr hoher Anteil der Lichtenergie wird als chemische Energie gespeichert.

Grundlage ist die Photoreaktion von Retinal von der sogenannten *11-cis-* zur *all-trans-Form*. Das System führt dabei eine Rotation um eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aus. Eine solche Isomerisierung, also eine Reaktion ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung, tritt in Folge von Lichtenregung in vielen

ungesättigten Verbindungen auf, allerdings ist erstaunlich, dass sie in Rhodopsin derart zielgerichtet und schnell abläuft: Die Reaktionszeit liegt unterhalb 200 Femtosekunden und zählt damit zu den schnellsten chemischen Reaktionen. Die Proteinumgebung ist auf dieser extrem kurzen Zeitskala weitgehend unbeweglich und kaum in der Lage, für die Reaktion Platz zu machen, die den chemischen Strukturformeln zufolge sehr raumgreifend sein sollte. Überraschenderweise findet man aber, dass die Proteinumgebung aber keineswegs ein Hindernis darstellt, vielmehr beschleunigt sie die Reaktion verglichen mit der Reaktion des freien Chromophors in Lösung.

Bewegung nach physikalischen Gesetzen

Das Staunen über die Komplexität und Effizienz dieser biochemischen Prozesse führt auf die Frage, ob eine Erklärung auf der Grundlage physikalischer Gleichungen möglich ist. Die Beschreibung von Prozessen auf der Piko- und Nanometerskala ist prinzipiell mit den Gesetzen der Quantenmechanik möglich. Mit Hilfe moderner Rechnersysteme werden gegenwärtig immer komplexere chemische und biochemische Prozesse einer quantenmechanischen Simulation zugänglich.

Im Forschungsgebiet der Quantenchemie werden Methoden entwickelt, die zwar nicht die exakte, wohl aber die effiziente, näherungsweise Lösung solcher Probleme erlauben. Der Erfolg dieser Näherungsmethoden drückt

sich unter anderem in der Vergabe des Nobelpreises 1998 an Pople und Kohn aus. Speziell auf Kohns Arbeiten bauen die Methoden auf, mit denen heute im Rahmen der sogenannten *Car-Parrinello-Moleküldynamik* bzw. *First-Principles-Moleküldynamik* chemische Reaktionen simuliert werden können. Damit ist es möglich, ein chemisches System aufzusetzen, also Atome in gewünschter Weise anzuordnen, und den Computer die Frage beantworten zu lassen, welche chemischen Bindungen hier auf kürzesten Zeitskalen gebildet oder gebrochen werden, also welche chemischen Prozesse ablaufen werden, wenn sich diese Atome nun bei endlicher Temperatur bewegen und nach quantenmechanischen Gesetzen wechselwirken.

Simulation 'from first principles'

Die Simulation des ersten Schrittes des Sehprozesses, also der cis-trans-Isomerisierung von Rhodopsin, stellt eine besondere Herausforderung für einen First-Principles-Moleküldynamikansatz dar. In einer Kooperation zwischen der LMU München und der ETH Zürich gelang die Simulation der Photoreaktion von Rhodopsin auf dem Höchstleistungsrechner in Bayern (HLRB) am Leibniz-Rechenzentrum (s. Abb. 1).

Es zeigt sich, dass die Proteinumgebung bereits vor der Lichtanregung den Chromophor bis zu einem gewissen Grad deformiert. Die Struktur der Chromophors wird also durch zweidimensionale Strukturformeln nur höchst unvollständig beschrieben. Im angeregten Zustand sind dann nur noch minimale Bewegungen nötig, um eine Drehung um die Doppelbindung zu bewirken. Während der gesamten Photoreaktion bewegt sich keines der Atome über größere Distanzen als 0,15 nm, das entspricht lediglich der Länge

einer einzelnen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Der Chromophor ist flexibel genug, um dennoch durch eine Verdrillung die Isomerisierung zu ermöglichen. Allerdings wird dadurch das System gleich einer Feder gespannt. Diese Spannung wird dann in dem System sukzessive durch Umlagerungen reduziert, was schließlich eine rasche Abfolge weiterer Prozesse auslöst, die sogenannte Sehkaskade, die letzten Endes zu einem Nervensignal führt.

Lichtgetriebene Nanorotoren

Biologische Phänomene, wie die Isomerisierung von Rhodopsin, lassen sich als Grundlage für die Entwicklung von Nano-Funktionseinheiten bzw. Nanodevices nutzen. Charakteristisch für Rhodopsin ist die lichtgetriebene, unidirektionale Rotation um 180 Grad um eine Bindung. Danach ist ein komplexer biologischer Prozess notwendig, um die ursprüngliche 11-cis-Form wiederherzustellen. Wenn man an die Konstruktion von lichtgetriebenen Nanorotoren oder – im



nächsten Schritt – Nanomotoren denkt, wäre aber eine wiederholte unidirektionale Rotation um volle 360 Grad wünschenswert. Mit anderen Worten, das Molekül sollte sich fortgesetzt im immer gleichen Drehsinn (oder zumindest in einer Vorzugsrichtung) um eine feste Achse drehen.

Feringa und Mitarbeitern gelang vor einigen Jahren erstmals die Synthese eines Systems, für das unidirektionale 360-Grad-Rotation in einem vierstufigen Prozess nachgewiesen werden konnte. Wie auch der Rhodopsin-Chromophor ist dieses Molekül nicht planar, sondern besitzt eine dreidimensionale Struktur (s. Abb. 3) und ist chiral, d.h. es ist nicht identisch mit seinem Spiegelbild. Während es von vornherein naheliegend war, anzunehmen, dass das Fehlen einer Spiegelebene im Molekül mit der Unidirektionalität der Rotation zusammenhängt, war doch zunächst völlig unklar, warum genau dieses Molekül im Gegensatz zu anderen chiralen Molekülen diese bemerkenswerten Rotationsseigenschaften aufweist. Mit Moleküldynamiksimulationen gelang es, das Phänomen auf physikalischer Grundlage zu verstehen.

Hochkomplexe Chemie im Dreidimensionalen

Sowohl Rhodopsin als auch der lichtgetriebene Nanorotor stellen Beispiele für chemische Reaktionen dar, die in ihren Einzelheiten so komplex sind, dass die Intuition des Chemikers hier an ihre Grenzen stößt. Mit First-Principles-Moleküldynamik-Simulationen kann die Intuition unterstützt und ein chemischer Zusammenhang mit physikalischen Gesetzen erklärt werden. Begrenzt wird dieser Ansatz durch den Rechenaufwand. Der Anstieg der Rechenkapazitäten hat aber in den letzten Jahren diese Grenzen enorm erweitert und faszinierende Einblicke in die Welt der Moleküle ermöglicht.

Die Autorin ist Privatdozentin am Department Chemie, Bereich Physikalische Chemie, der Ludwig-Maximilians-Universität München



Abb. 2: Der molekulare Rotor. Gezeigt ist die Elektronendichte, die in den Simulationen den Zusammenhalt der Atomkerne bewirkt.