

1

## RUBISCO

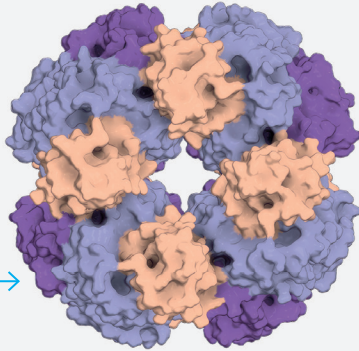
Bringt die Evolution immer „die beste“ Version eines Lebewesens / Organs / Moleküls hervor?

Das Molekül Ribulose-1,5-bisphosphatcarboxylase/-oxygenase (kurz „Rubisco“, s. Abb.) katalysiert im Calvin-Zyklus die Bindung von  $\text{CO}_2$  an ein Akzeptor-Molekül und gehört damit zu den Biokatalysatoren (Enzyme).

50 % der Proteine in einem Blatt sind Rubisco-Moleküle

Quartärstruktur mit 16 Untereinheiten

Entstand vor ca. 3 Mrd. Jahren, als die Erdatmosphäre noch anaerob war



© T. Erb / MPI Marburg

Die Effizienz der  $\text{CO}_2$ -Umsetzung ist ziemlich gering, da ein Rubisco-Molekül nur etwa fünf bis zehn  $\text{CO}_2$ -Moleküle in der Sekunde umsetzen kann. Zudem bindet Rubisco außer  $\text{CO}_2$  auch in 20 % der Reaktionen  $\text{O}_2$ , was die „Effizienz“ im Calvin-Zyklus zusätzlich verringert.

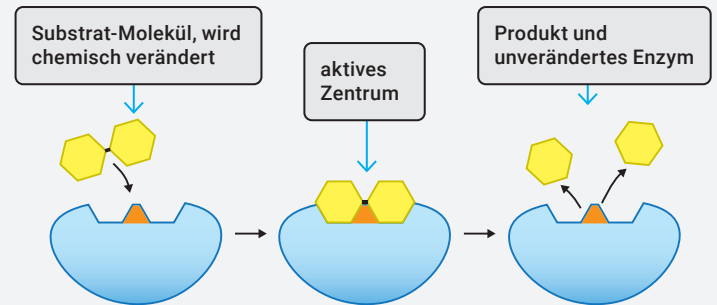
Bei der künstlichen  $\text{CO}_2$ -Fixierung werden u. a. hoch effiziente ECR-Enzyme (Enoyl-CoA Carboxylasen / Reduktasen) aus Bodenbakterien verwendet. Varianten der ECR-Enzyme (z. B. CCR) können bis zu 120  $\text{CO}_2$ -Moleküle pro Sekunde verarbeiten.

2

## ENZYME

Laufen chemische Reaktionen bei der (künstlichen) Photosynthese „einfach so“ ab?

Enzyme bzw. Biokatalysatoren gehören der Molekül-Klasse der Proteine an. Sie bestehen aus miteinander verknüpften Aminosäure-Molekülen, die sich dreidimensional im Raum anordnen (Tertiär-Struktur) und nach dem **Schlüssel-Schloss-Prinzip** funktionieren:



Enzyme ziehen mit dem **aktiven Zentrum** spezifische Substrat-Moleküle an und gehen mit ihnen einen Enzym-Substrat-Komplex ein. In diesem wird das Substrat „gespannt“, so dass sich die Aktivierungsenergie der Reaktion verringert und die Reaktion (z. B. Spaltung, Synthese) beschleunigt wird.

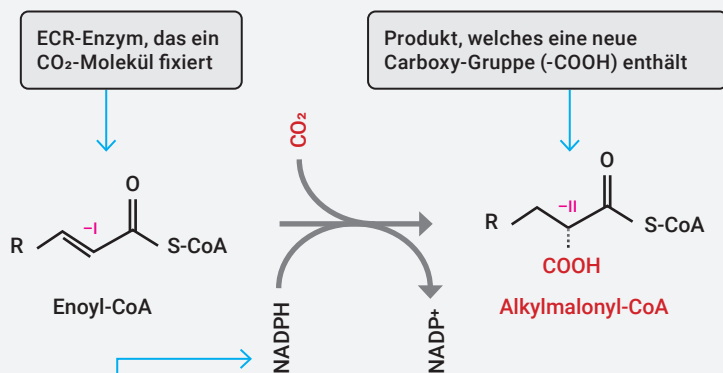
Bei der künstlichen Photosynthese wurden 17 verschiedene Enzyme aus 9 unterschiedlichen Lebewesen (z. B. Purpurbakterien, Gänseraube oder aus der menschlichen Leber) so miteinander kombiniert und teils chemisch verändert, dass sie im **CETCH-Zyklus** in 15 bis 17 Reaktionsschritten fehlerfrei  $\text{CO}_2$ -Moleküle binden.

3

## REDUKTIVE CARBOXYLIERUNG

Wie erfolgt die chemische Fixierung von  $\text{CO}_2$ -Molekülen?

Unter der reduktiven Carboxylierung versteht man eine biochemische Reaktion, bei der Kohlenstoffdioxid in eine organische Verbindung eingebaut und gleichzeitig reduziert wird. Aus dem  $\text{CO}_2$ -Molekül wird meist eine Carboxy-Gruppe gebildet. Die Oxidationszahl des C-Atoms verändert sich bei dieser Reaktion:



NADPH dient als Protonen ( $\text{H}^+$ )- und Elektronen-Donator für die Reaktion. Weitere Infos zu NADPH s. Infokarte.

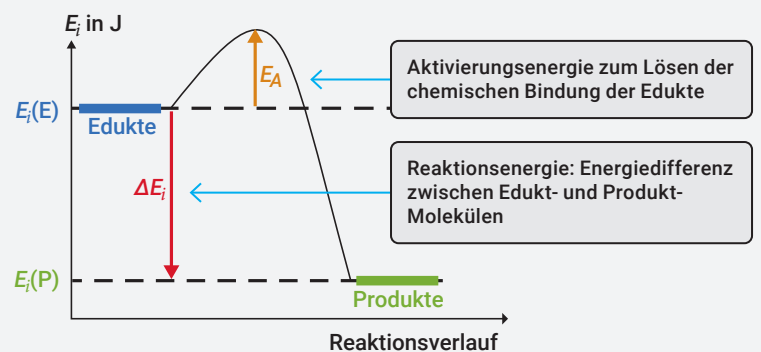
Bei der Photosynthese wird  $\text{CO}_2$  in „Biomasse“, ein komplexes Molekül-Gemisch, umgewandelt. Dieses eignet sich nicht als Rohstoff für die chemische Industrie. Bei der künstlichen  $\text{CO}_2$ -Fixierung wird durch gezielte Wahl von Enzymen aus  $\text{CO}_2$  nur eine Molekül-Sorte (z. B. Glyoxylat, s. Infokarte) aufgebaut.

4

## THERMODYNAMIK

Laufen die Reaktionsschritte bei der (künstlichen) Photosynthese spontan ab?

Chemische Reaktionen laufen dann ab, wenn sie thermodynamisch günstig sind. Hierfür wird der Energieunterschied zwischen Edukt- und Produkt-Molekülen ermittelt:



Exotherme Reaktionen (s. Abb.) geben die Energiedifferenz zwischen Edukten und Produkten z. B. in Form von Wärme an die Umgebung ab. Endothermen Reaktionen muss dauerhaft Energie von außen zugefügt werden. Sie laufen oft nicht von selbst ab.

Bei der künstlichen  $\text{CO}_2$ -Fixierung wurden Enzyme und Substrate so gewählt, dass der Energie-Überschuss der exothermen Reaktion so gering wie möglich ist und die Reaktion ohne Energieaufwand abläuft. Endotherme Reaktionsschritte sind in den Puzzle-Karten mit gestrichelten Reaktionspfeilen symbolisiert.



**ENZYME**



**RUBISCO**



**THERMODYNAMIK**



**REDUKTIVE  
CARBOXYLIERUNG**

5

Wie erfolgt die chemische Umwandlung von CO<sub>2</sub>-Molekülen?

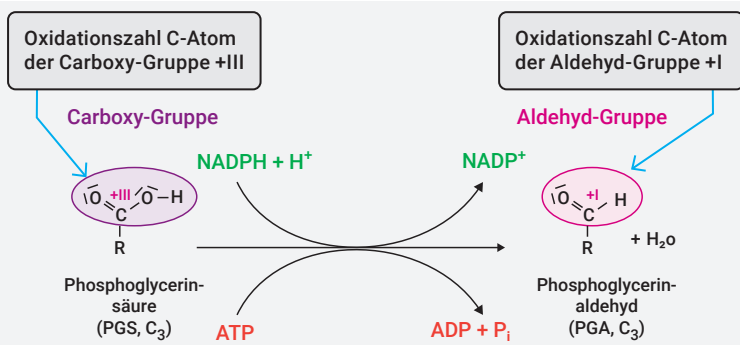
## REDUKTIONSREAKTION

Oxidationszahlen sind anhand der Bindungspartner des C-Atoms ermittelte Zahlenwerte. Der Vergleich der Oxidationszahl des gleichen C-Atoms im Edukt- und Produkt-Molekül gibt an, ob das C-Atom reduziert oder oxidiert wurde:

Erniedrigung der Oxidationszahl = **Reduktionsreaktion**

Erhöhung der Oxidationszahl = **Oxidationsreaktion**

Zentraler Schritt des Calvin-Zyklus ist der Umbau von **Phosphoglycerinsäure** zu **Phosphoglycerinaldehyd** in der Reduktionsphase:



PGA (C<sub>3</sub>-Körper) stellt den Ausgangsstoff u. a. zur Synthese von Glucose (C<sub>6</sub>-Körper), Stärke oder Fetten dar.

Bei der künstlichen CO<sub>2</sub>-Fixierung gibt es ebenfalls einen Reduktionsschritt. Bei der Fixierung der CO<sub>2</sub>-Moleküle durch ECR-Enzyme werden diese zur Carboxy-Gruppe reduziert und ins Akzeptor-Molekül eingebaut (s. Infokarte Rubisco).

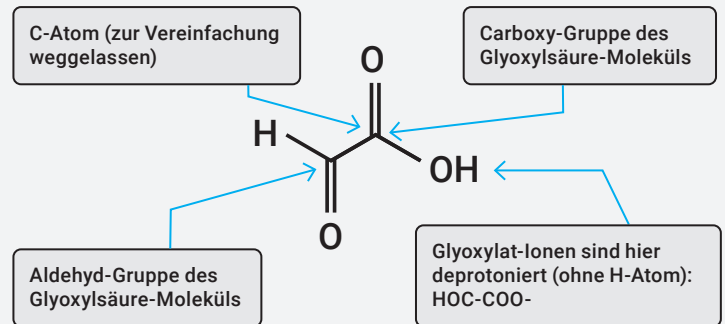
6

Welche Produkte gibt es bei der (künstlichen) Fixierung von CO<sub>2</sub>?

## GLYOXYLAT

Grüne Pflanzen wandeln CO<sub>2</sub>-Moleküle bei der Photosynthese zu größeren Mehrfach-Kohlenstoff-Verbindungen um. Bei der natürlichen Photosynthese entsteht dabei Glucose, welches der Pflanze als Ausgangsstoff für alle weiteren Synthesen dient.

Pflanzenkeimlinge stellen Glyoxylat in einer Variante des Citratzyklus her, indem sie die im Samen gespeicherten Fett-Moleküle in Glyoxylsäure umwandeln.



Aus Glyoxylat-Ionen bildet der Keimling dann größere Kohlenstoffhydrat-Moleküle, z. B. Glucose, die er zum Wachstum benötigt.

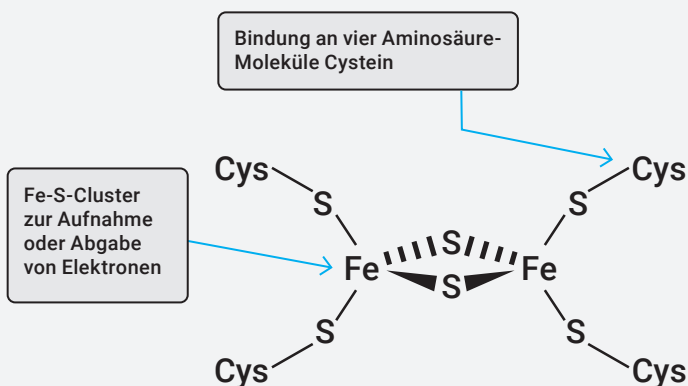
Bei der künstlichen CO<sub>2</sub>-Fixierung kann u. a. **Glyoxylat**, das Salz der Glyoxylsäure, gebildet werden. Dieses kann als Edukt für die Synthese von größeren Molekülen verwendet werden.

7

Welche Hilfsmoleküle gibt es zur Übertragung von Elektronen bei der CO<sub>2</sub>-Fixierung?

## Fd – FERREDOXIN

Ferredoxin besteht u. a. aus Eisen- und Schwefel-Atomen sowie 4 Aminosäure-Molekülen. Es dient als Elektronenüberträger bei Stoffwechselreaktionen. Bei der Photosynthese spielt das Molekül eine Rolle beim zyklischen und nicht-zyklischen Elektronentransport.



Ferredoxin dient ebenso einigen anaeroben Bakterien dazu, Kohlenstoffdioxid in organische Verbindungen einzubauen. Sauerstoff (O<sub>2</sub>) oxidiert die Eisen-Atome und setzt dadurch Eisen-Ionen frei, was das Cluster für die CO<sub>2</sub>-Fixierung unbrauchbar macht.

Bei der künstlichen CO<sub>2</sub>-Fixierung wird Ferredoxin trotz seiner guten CO<sub>2</sub>-Bindungsfähigkeit wegen der Sauerstoffempfindlichkeit nicht verwendet. Eine sauerstofffreie Versuchsdurchführung erfordert einen hohen experimentellen Aufwand.

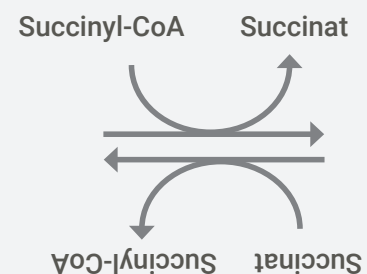
8

Wie wird die Bildung neuer chemischer Verbindungen gesteuert?

## COENZYM A

Coenzym A (CoA) ist ein wichtiges Coenzym, das Acyl-Gruppen (vereinfacht: „C=O“) überträgt. Durch die Bindung an Carbonsäure-Moleküle (z. B. Essigsäure) werden diese „aktiviert“ (→ Acetyl-CoA) und in verschiedenen Reaktionen, wie dem Citratzyklus, weiterverarbeitet.

Aktiviertes Succinat-Molekül



Coenzym A aktiviert die Bindungspartner durch die Bildung einer energiereichen Esterbindung. Dadurch können die aktivierten Moleküle bestimmte chemische Reaktionen im Körper in ausreichender Geschwindigkeit eingehen.

Bei der künstlichen CO<sub>2</sub>-Fixierung werden verschiedene Moleküle ebenso mit Coenzym A aktiviert, damit sie weiterverarbeitet werden können. Die Aktivierung durch Coenzym A ist vergleichbar mit der Aktivierung durch eine Phosphat-Gruppe aus ATP.



**GLYOXYLAT**



**REDUKTIONSREAKTION**



**COENZYM A**



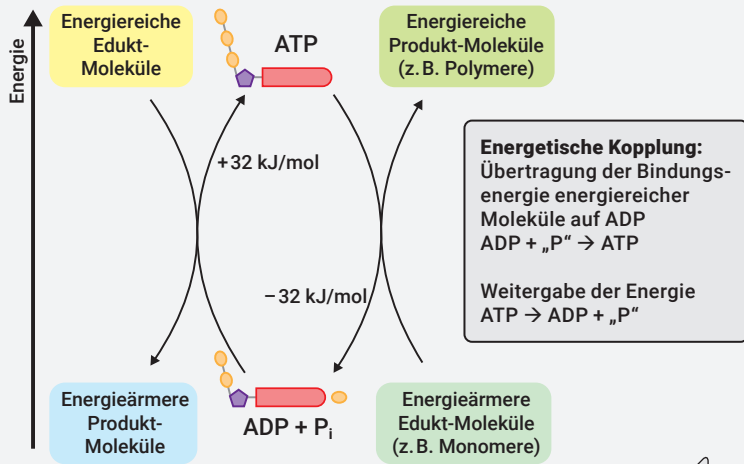
**Fd – FERREDOXIN**

9

Woher kommt die Energie für die künstliche Photosynthese?

ATP

Adenosin**tr**iphosphat-Moleküle sind energiereich. Die Energie „steckt“ in der Elektronenpaar-Bindung zwischen den Phosphat-Resten und dem Adenosin-Molekül. Die enzymatische Abspaltung einer Phosphat-Gruppe setzt Energie frei, die zum Aufbau neuer Bindungen in anderen Molekülen verwendet wird. Bei der energetischen Kopplung erfolgt auch die Regeneration von Adenosin**d**iphosphat-Molekülen:



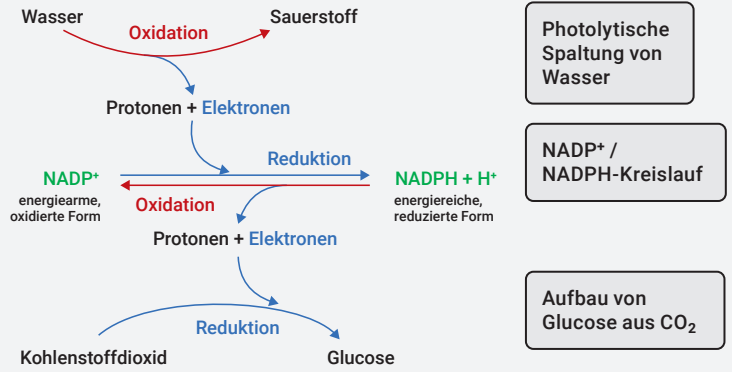
Bei der künstlichen CO<sub>2</sub>-Fixierung wird ebenfalls Energie aus der Spaltung von ATP benötigt, um die CO<sub>2</sub>-Moleküle chemisch an die Akzeptor-Moleküle zu binden.

10

Woher stammen die Wasserstoff-Atome und Elektronen zum Aufbau von Glucose aus CO<sub>2</sub>?

NADPH

NADPH-Moleküle werden in pflanzlichen Chloroplasten bei der Primärreaktion der Photosynthese als energiereicher Zwischenspeicher gebildet und dienen im Calvin-Zyklus als Reduktionsmittel. Als Elektronendonatoren geben sie Elektronen an andere Moleküle ab und werden dabei zu energieärmeren NADP<sup>+</sup>-Molekülen. Durch Aufnahme von Elektronen und Protonen aus der Photolyse von Wasser werden NADP<sup>+</sup>-Moleküle wieder zu NADPH regeneriert:



Auch die Moleküle FAD und FADH<sub>2</sub> fungieren als Elektronen- und Protonen-Akzeptoren bzw. Elektronen- und Protonen-Donatoren.

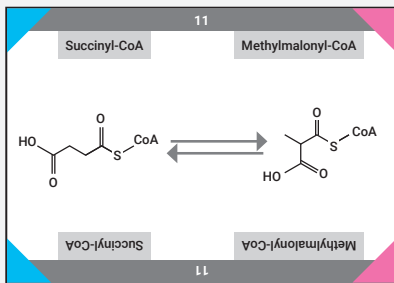
Auch bei der künstlichen CO<sub>2</sub>-Fixierung gibt es Reaktionsschritte, die Elektronen und Protonen von NADPH-Molekülen aufnehmen bzw. Elektronen und Protonen an NADP<sup>+</sup>-Moleküle abgeben.

11

Wieso reagieren manche Moleküle zu einem anderen Teilchen ohne Fremdbeteiligung?

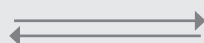
ISOMERISIERUNG

Durch isomere Umwandlung lagert sich ein Molekül in ein anderes Isomer mit derselben Summenformel, aber unterschiedlicher Atomverknüpfung oder räumlicher Anordnung (Konstitution) um. Dieser Prozess kann spontan, thermisch, fotochemisch oder katalytisch durch Enzyme (Isomerasen) ausgelöst werden:



Zwischen beiden Molekül-Formen stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein: Wird ein Isomer aus dem Gleichgewicht entfernt (z. B. durch Weiterreaktion), verschiebt sich das Gleichgewicht so, dass das entfernte Isomer vermehrt nachgebildet wird, um das Gleichgewicht wiederherzustellen.

Auch bei der künstlichen CO<sub>2</sub>-Fixierung im Reagenzglas werden manche Moleküle in isomere Strukturformeln umgewandelt und reagieren in dieser Form weiter. Die Umwandlung zwischen beiden Strukturformeln ist als Gleichgewichtspfeil dargestellt:

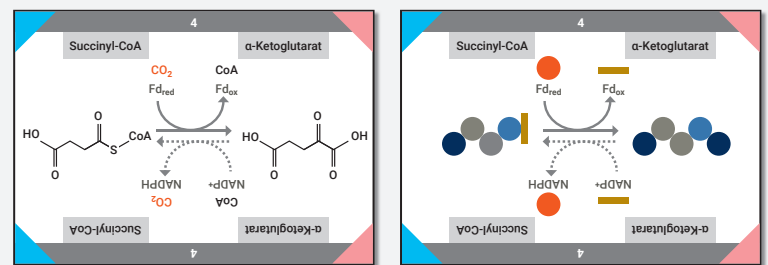


12

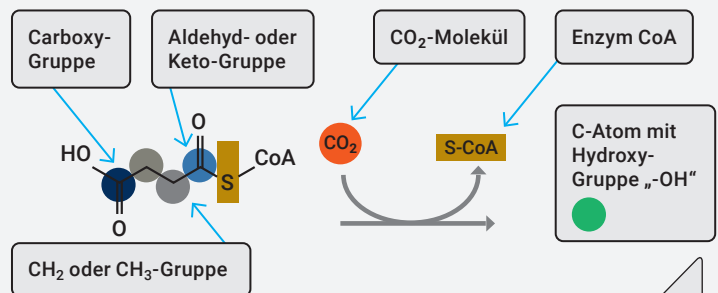
Die „KUGEL-MOLEKÜLE“ – vereinfachte Karten ohne Strukturformeln

ERKLÄRUNG KARTENVARIANTEN

Wenn du mit den Skelett-Strukturformeln (links) nicht zurecht kommst, kannst du die jeweiligen Reaktionsschritte auch anhand der Kugel-Darstellung der Moleküle (rechts) nachvollziehen:



Ein C-Atom wird dabei als Kugel dargestellt. Je nachdem welche Bindungspartner das C-Atom besitzt, erhält es eine andere Farbe:



Ändert sich durch eine Reaktion die Farbe einer Kugel, so ändern sich die Bindungspartner dieses C-Atoms.



**NADPH**



**ATP**



**ERKLÄRUNG  
KARTENVARIANTEN**



**ISOMERISIERUNG**