

Es ist allerdings zu beachten, daß die durch den Störungs-term in (1) bewirkte Verbesserung der Korrelation, d. h. die signifikante Reduktion der Restvarianz, im hier beschriebenen Fall geringer ist als für die in der vorhergehenden Arbeit untersuchten kleineren π -Systeme^[1]. Dies war zu erwarten, da mit zunehmender Ausdehnung des π -Systems die durch die Wegnahme eines Elektrons bedingten Störungen der π -Bindungslängen kleiner werden.

Die in Abbildung 1 wiedergegebene Regression stützt die Annahme, daß in den PE-Spektren der Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$ die ersten sechs Banden (vier Banden bei TR) π -Orbitalen zugeordnet werden müssen. Diese Zuordnung ist auch mit den Bandenformen und Intensitätsverhältnis-

sen im Einklang, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Eingegangen am 6. März 1972 [Z 639]

[1] 36. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds. – 35. Mitteilung: F. Brogli u. E. Heilbronner, Theoret. Chim. Acta, im Druck.

[2] G. Binsch, E. Heilbronner u. J. N. Murrell, Mol. Phys. 11, 305 (1966); G. Binsch u. E. Heilbronner in A. Rich u. N. Davidson: Structural Chemistry and Molecular Biology. Freeman, San Francisco 1968, S. 815.

[3] H. Götz u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 44, 1365 (1961).

[4] D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. A 307, 15 (1968).

[5] A. Streitwieser Jr. u. J. I. Brauman: Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations. Pergamon Press, Oxford 1965, Bd. I.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Energiekopplung und Elektronentransport

Von Britton Chance^[*]

In den letzten Jahren konnte durch Titrations der Redoxpotentiale der Redoxsysteme der Atmungskette (Flavoproteine, Ubichinone, Cytochrome) ein neues Ordnungskonzept der Atmungskettenkomponenten erkannt werden. Man unterscheidet demnach vier Gruppen von Redoxsystemen mit annähernd gleichem und fixiertem Potential:

1. Flavoproteine und Eisen-Schwefel-Proteine im Bereich von -300 mV,
2. Flavoproteine, Eisen-Schwefel-Proteine, Ubichinone und Cytochrom b_L im Bereich von 0 mV,
3. die Cytochrome c_1 , c und a sowie Kupfer- und Eisen-Schwefel-Proteine im Bereich von $+240$ mV,
4. Sauerstoff im Bereich von $+840$ mV.

Zwischen diesen Gruppen werden Elektronen von Elektronentransportkomponenten mit alternierendem Redoxpotential übertragen. Sie passen ihre Potentiale an die der Acceptor- oder Donorgruppe der potential-fixierten Redoxsysteme an, die als Redoxpuffer fungieren; der Energieverlust ist minimal^[1]. Man nennt die Übertragungssysteme Energietransducerkomponenten. Während die Natur der Transducerkomponente zwischen der ersten und zweiten Gruppe unklar ist, konnte Cytochrom b_L als Transducerkomponente zwischen der zweiten und dritten Gruppe sowie Cytochrom a_{3T} als Verbindungsglied zwischen der dritten Gruppe und dem Sauerstoff spektrophotometrisch, durch Redoxpotentialtitrationen sowie kinetisch identifiziert werden.

Dieses Ordnungskonzept wurde durch Analyse der kinetischen Modelle durch Computersimulation sowie Optimierung von kinetischen Konstanten an passende Mechanismen unterbaut. Insbesondere gelang es, die Cytochrome a und a_{3T} durch Messung der Reaktionskinetik mit Sauerstoff bei tiefen Temperaturen (in Gegenwart von

Äthylenglykol bis zu -30°C) zu differenzieren^[2]. In diesen Experimenten wurde die Reaktion des Atmungssystems intakter Mitochondrien mit Sauerstoff durch einen Laserblitz zur Zerlegung einer vorgegebenen kohlenmonoxid-gesättigten Präparation gestartet. Es gelang, die Initialreaktion von Cytochrom a_3 mit Sauerstoff durch das übliche Verschwinden der Absorption bei 444 nm und darüber hinaus durch ein bisher nicht beobachtetes Verschwinden der Absorption bei 600 nm zugleich mit dem Erscheinen einer kleinen, signifikanten Absorptionsbande bei 428 nm direkt zu messen^[3]. Dabei wurde eine außerordentlich rasch entstehende neue Zwischenverbindung von Sauerstoff und Cytochrom a_3 identifiziert, deren spektrale Eigenschaften auf die Anwesenheit einer oxygenierten Cytochrom- a_3 -(Fe^{2+})-Verbindung hinweisen. Die Untersuchung der Reaktionskinetik bei Zimmertemperatur, Redox-titrations sowie eine Computeranalyse der Reaktionskinetik ergaben, daß diese Verbindung von Cytochrom a_3 mit hohem Potential ein Potential einnehmen kann, das negativer als das Redoxpotential von Cytochrom a ist. Unter diesen Bedingungen werden Elektronen zwischen Cytochrom a und Cytochrom ($a_3^{2+} \cdot \text{O}_2$) ausgetauscht. In Analogie zum Verhalten von Hämoglobin ist zu vermuten, daß mit der Änderung des Redoxpotentials der Komponenten sowie der spektralen Eigenschaften drastische Änderungen der Konformation im Häm-in-be-reich zu erwarten sind.

[Kolloquium im Max-Planck-Institut für Ernährungsphysiologie, am 22. Februar 1972 in Dortmund] [VB 337]

[1] D. F. Wilson u. P. L. Dutton, Biochem. Biophys. Res. Commun. 39, 59 (1970); Arch. Biochem. Biophys. 136, 583 (1970); B. Chance, D. F. Wilson, P. L. Dutton u. M. Erecinska, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 66, 1175 (1970); D. F. Wilson u. P. L. Dutton in T. E. King u. M. Klingenberg: Electron and Coupled Energy Transfer in Biological Systems. Dekker, New York 1971, Bd. 1, S. 221; D. F. Wilson, P. L. Dutton, M. Erecinska, J. G. Lindsay u. N. Sato, Accounts Chem. Res., im Druck; T. Ohnishi, D. F. Wilson, T. Asakura u. B. Chance, Biochem. Biophys. Res. Commun. 46, 1631 (1972); M. Erecinska, B. Chance u. D. F. Wilson, FEBS-Lett. 16, 284 (1971); M. Erecinska, D. F. Wilson, Y. Mukai u. B. Chance, Biochem. Biophys. Res. Commun. 41, 386 (1970); P. L. Dutton, D. F. Wilson u. C. P. Lee, Biochemistry 9, 5077 (1970); B. Chance, FEBS-Lett., im Druck; D. DeVault, Biochim. Biophys. Acta 225, 193 (1971).

[2] B. Chance u. M. Erecinska, Fed. Proc. 31, 416 (1971), Abstr. 1113; M. Erecinska u. B. Chance, Arch. Biochem. Biophys., im Druck.

[3] D. F. Wilson, J. G. Lindsay u. J. Brocklehurst, Biochim. Biophys. Acta, im Druck.

[*] Prof. Dr. B. Chance
Johnson Research Foundation, University of Pennsylvania,
Medical School
Philadelphia, Pennsylvania (USA)