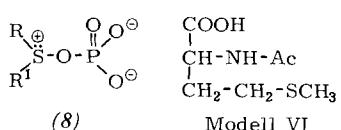
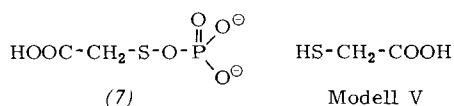
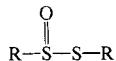


der Thioglykolsäure^[6] (Modell V, 34% ATP). Als energiereiche phosphorylierte Verbindung wird dabei das gemischte Anhydrid (7) zwischen Sulfensäure und Phosphorsäure angenommen. Von Lambeth und Lardy^[7] wurde im gleichen System ein Thioäther, *N*-Acetylmethionin (Modell VI) verwendet (36% ATP). Vermutlich ist (8) die energiereiche phosphorylierte Zwischenstufe.



Als Modell für die Cytochrome konnte Hämin^[8] erfolgreich als Oxidationsmittel der Thioglykolsäure eingesetzt werden (15% ATP), die unter weiteren geprüften Mercaptoverbindungen am besten die ATP-Bildung vermittelte^[9]. Thiole sind bessere Mediatoren^[1] als H₂S oder Thioäther.

Unsere Untersuchungen in lipophilem Milieu zeigten, daß die ATP-Ausbeute bei der Oxidation von Thioglykolsäure mit Hämin in Gegenwart ihres Disulfids, der Dithioglykolsäure, erheblich ansteigt^[9] (22% ATP). Überraschenderweise führte auch die Oxidation des Disulfids allein (in Gegenwart von ADP und Phosphat) zu einer ATP-Synthese (13.7%). Als erstes Produkt dieser oxidativen Phosphorylierung muß das Thiosulfinat, das „Disulfidmonoxid“



angenommen werden.

Vergleichsversuche unter Sauerstoff- oder Stickstoffatmosphäre zeigten bei allen untersuchten Häminansätzen eine eindeutige Sauerstoffabhängigkeit der ATP-Bildung^[10]. Demnach weisen unsere Ergebnisse eher auf die Cytochrome-c-Oxidase (mit ihrer wahrscheinlich quartären Struktur) als Ort der Redoxreaktion zwischen Mercapto-gruppen- und zwei Gruppen von Häminverbindungen (Cytochrom a und a₃) verschiedenen Redoxpotentials als auf das monomere Cytochrom c hin.

[Vortrag im Max-Planck-Institut für Ernährungsphysiologie, am
25. Januar 1971 in Dortmund] [VB 297]

Reaktionen an koordinativ ungesättigten Oberflächenverbindungen

Von *H. L. Krauss*^[*]

Ausgehend vom Phänomen der Bildung von Oberflächenverbindungen bei der Absättigung „reiner“ Oberflächen und dem speziellen Beispiel der Absättigung von SiO_2 mit den Bestandteilen des Wassers (Silicagel \equiv Polykiesel säure) wurde die Reaktion dieser Polykiesel säure mit anderen Säuren zu gemischten Säureanhydriden am Beispiel der Chromsäure näher untersucht. In günstigen Fällen werden unter Bildung von Bichromat-Brücken etwa 85% der SiOH -Gruppen verbraucht. Je nach Oberfläche und nach Anzahl der verfügbaren OH-Gruppen ist diese Anhydrid-Bildung, d. h. die Bildung der Oberflächenverbindungen, nach oben hin begrenzt; in günstigen Fällen kommt man zu Verbindungen mit einem Chromgehalt von etwa 6,5%.

Das Chromsäure-Polykieselsäure-Anhydrid ist bis zu ca. 1000°C stabil, gegenüber Reduktion jedoch empfindlich; z. B. lässt es sich durch H₂, CO oder Kohlenwasserstoffdämpfe quantitativ zu Cr(II)-Verbindungen reduzieren. CO ist hierbei optimal wirksam, da kein H₂O als Reaktionsprodukt auftritt. Die entstandene Cr(II)-Oberflächenverbindung ist koordinativ ungesättigt und ähnlich reaktionsfähig und energiereich wie eine „nackte“ Oberfläche. Sie ist daher bestrebt, entweder durch Reoxidation oder durch zusätzliche Koordination in einen energetisch günstigeren Zustand zu gelangen.

Die Reoxidation – sie tritt ein mit O₂, Halogenen, NO usw. – führt zu Cr(vi)-Verbindungen zurück, wobei im Falle der Reoxidation mit Sauerstoff eine auffallende orangefarbene Chemilumineszenz (616 nm) auftritt. Die Verbindung ist ein außerordentlich guter Sauerstoff-Fänger; der Sauerstoff-Gleichgewichtsdruck beträgt 10⁻²⁷ Atmosphären. (Analog reagiert Cl₂ über eine Chrom(iv)-Verbindung, aus der schließlich Chromylchlorid abgespalten wird.) Entsprechende Reaktionen werden bei fast allen Übergangsmetallen beobachtet.

Als „nackte Oberflächen“ versuchen die reduzierten Oberflächenverbindungen auch durch Adsorption zusätzlicher Koordinationspartner ihre Energie zu erniedrigen. Die Cr(II)-Verbindung reagiert z.B. mit N₂, CO, NH₃, HCl, Aromaten-Dämpfen, Olefinen usw. unter Komplexbildung. Diese Addukte wurden mit optischen und gravimetrischen Methoden genauer untersucht.

Olefine reagieren über die Komplexbildung hinaus unter Polymerisation, Acetylene unter Bildung der 1,3,5-substituierten PhenylDerivate.

Für die Polyreaktionen wird das Vorhandensein von drei freien Koordinationsstellen am Metall postuliert. Die Äthylenpolymerisation könnte sich dann im Sinne eines σ/π -Wechselmechanismus abspielen; an die primäre π -Komplex-Bildung mit zwei Olefinen würde sich ein Disproportionierungsschritt (Äthyl- oder H—Cr- σ -Bindung) anschließen. In diese Arbeitshypothese fügen sich alle experimentellen Daten zwanglos ein, so z.B. die Bildung von ataktischem Polypropylen, das Auftreten von α -Methylketonen bei Verwendung von Äthylen als Reduktionsmittel etc.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 4. Februar 1971] [VB 296]

[*] Unter Mediatoren versteht man Reaktionsvermittler.

- [1] Th. Wieland u. E. Bäuerlein, Naturwissenschaften 54, 80 (1967).
 - [2] Th. Wieland u. R. Lambert, Chem. Ber. 89, 2476 (1956).
 - [3] Th. Wieland u. E. Bäuerlein, Monatsh. Chem. 98, 1381 (1967).
 - [4] Th. Wieland u. E. Bäuerlein, Chem. Ber. 100, 3869 (1967).
 - [5] Th. Wieland u. H. Aquila, Chem. Ber. 101, 3031 (1968).
 - [6] Th. Wieland u. E. Bäuerlein, Angew. Chem. 80, 915 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 893 (1968).
 - [7] D. O. Lambeth u. H. A. Lardy, Biochemistry 8, 3395 (1969).
 - [8] E. Bäuerlein u. Th. Wieland, Chem. Ber. 103, 648 (1970).
 - [9] E. Bäuerlein u. Th. Wieland, Proceedings of the Colloquium on Bioenergetics, Bari, Sept. 1970: "Energy transduction in respiration and photosynthesis".
 - [10] E. Bäuerlein, Th. Wieland u. M. Klingensüß, noch unveröffentlicht.

[*] Prof. Dr. H. L. Krauss

Prof. Dr. H. L. Krauss
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36