

Sauerstofftransport über Eisen

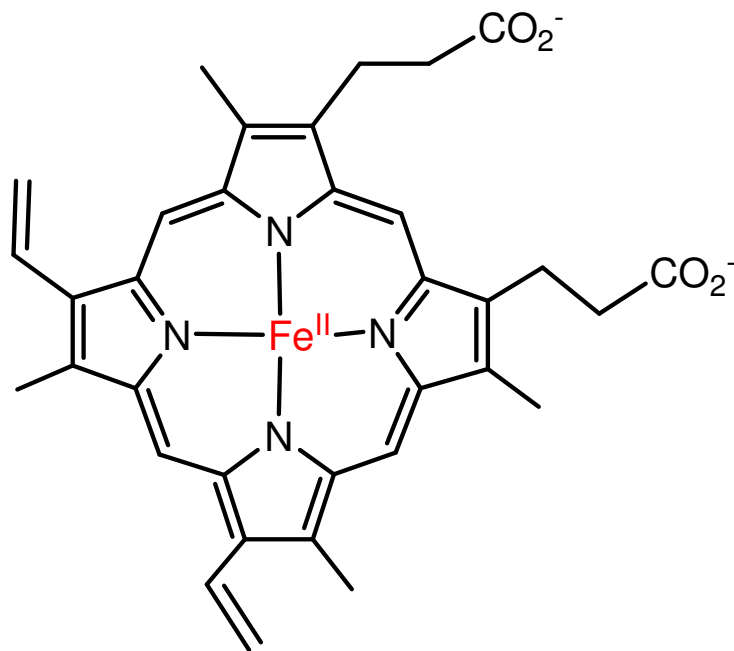
Myoglobin:

O₂-bindend, im Muskelgewebe

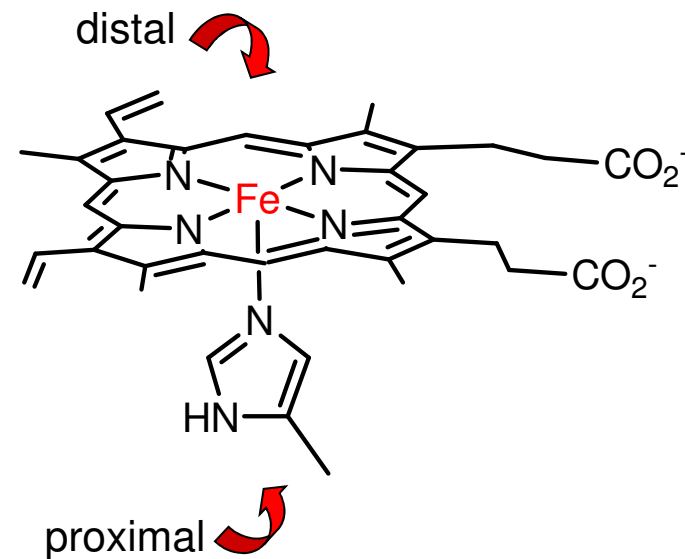
153 Aminosäuren: Globin

Prostetische Gruppe:

Eisenprotoporphyrin IX



Verankerung im Globin über ein Histidin



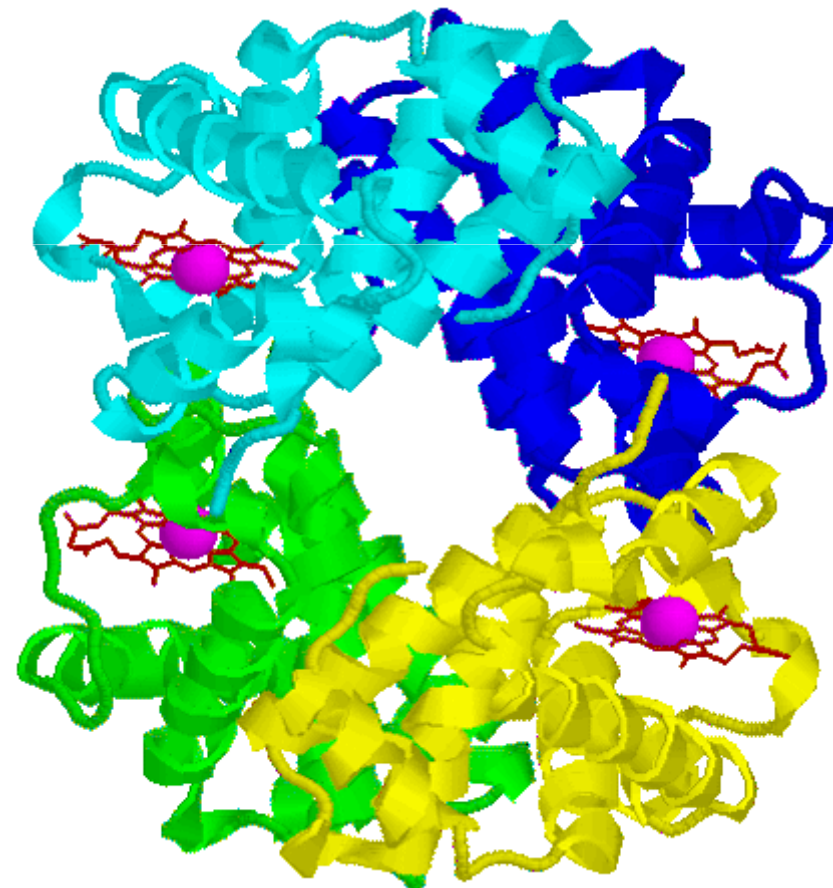
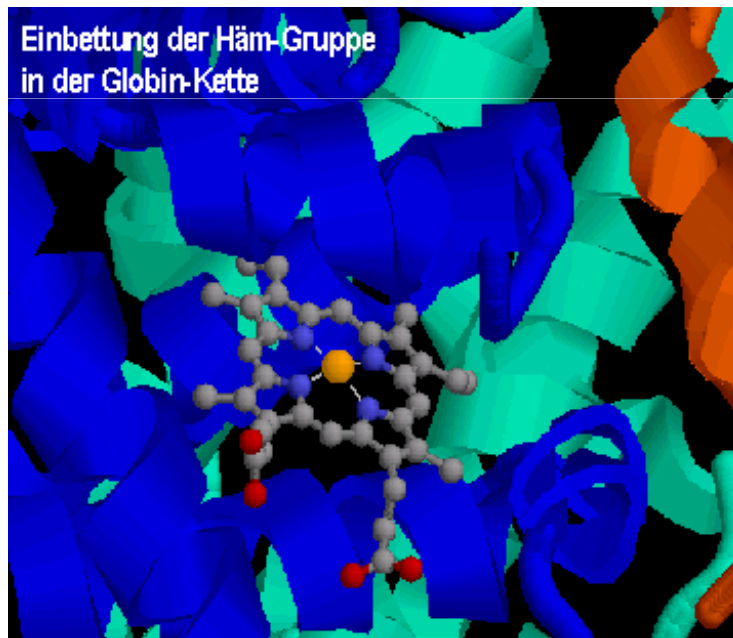
Sauerstofftransport über Eisen

Hämoglobin:

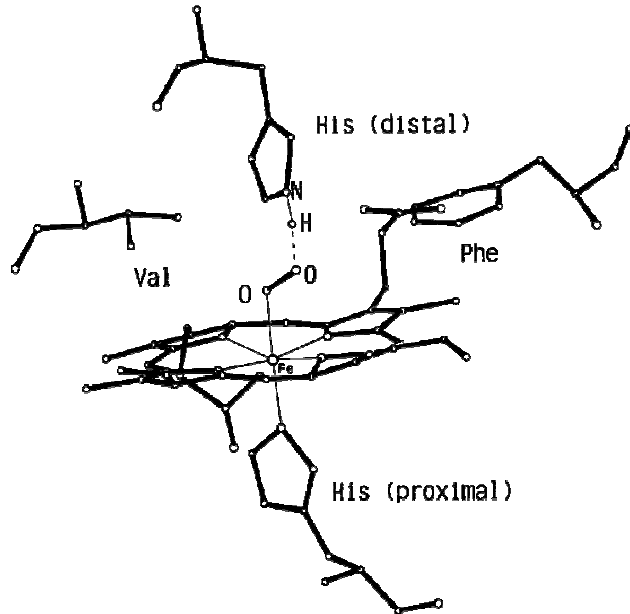
reversibel O_2 -bindend, in den Erythrozyten

$\alpha\alpha\beta\beta$ -Struktur (141 bzw. 146 Aminosäuren)

Prostetische Gruppe: Eisenprotoporphyrin IX



Sauerstofftransport über Eisen



Hämoglobin:

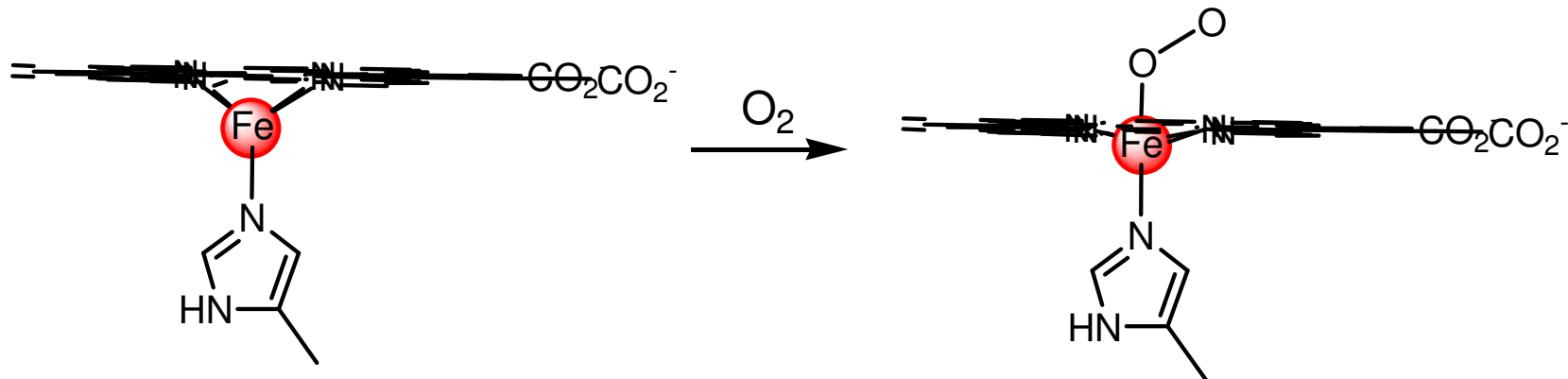
UV/vis: 400 – 600 nm (intensiv, Soret-Bande)

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des Porphyrins

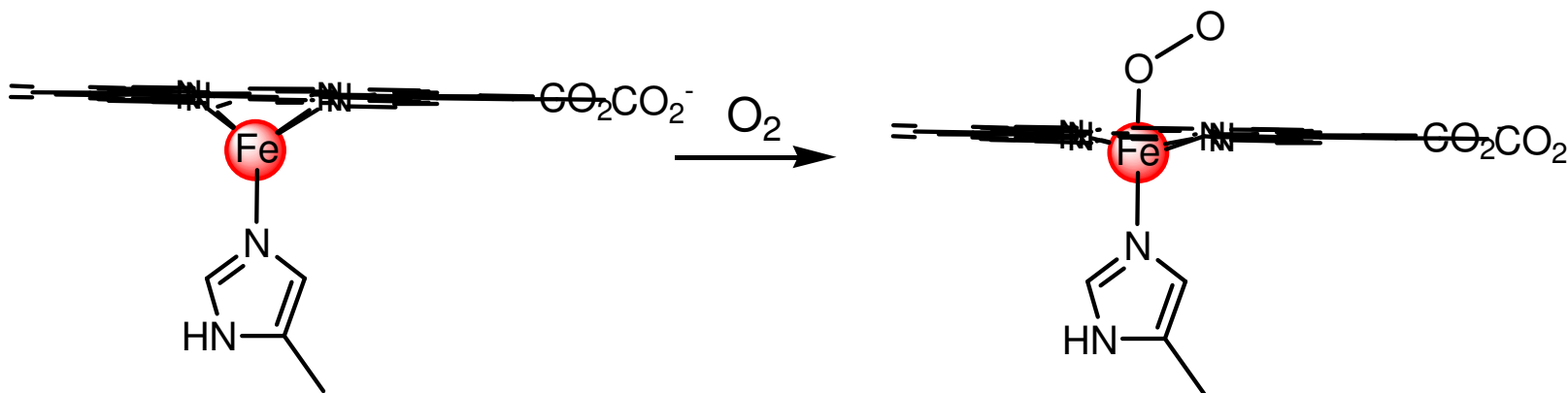
Resonanz-Raman: 1105 cm^{-1}

O-O-Streckschwingung

➔ Superoxid O_2^- end-on-Bindung
 $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$

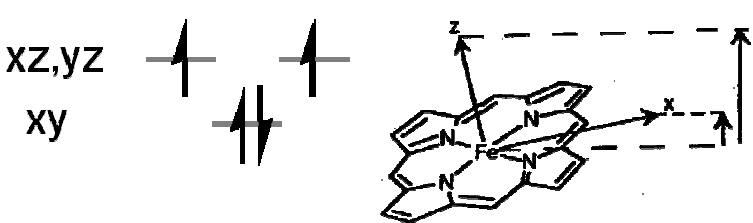
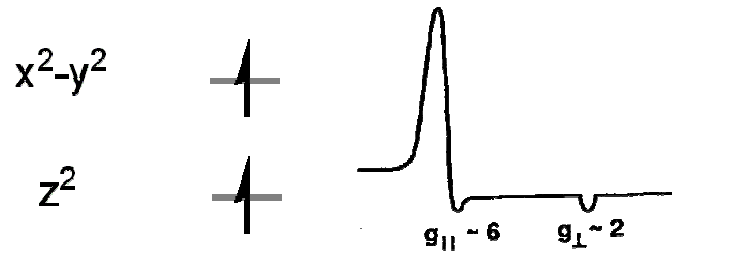


Sauerstofftransport über Eisen



paramagnetisch

diamagnetisch



anti-ferromagnetische Kopplung

Fe(II), high spin
r = 92 pm

Δ Ionenradius = 25%

Fe(III), low spin
r = 69 pm

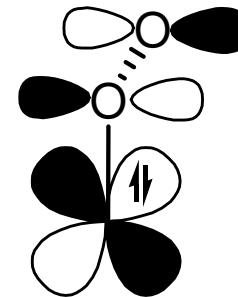
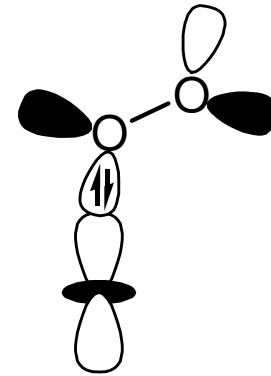
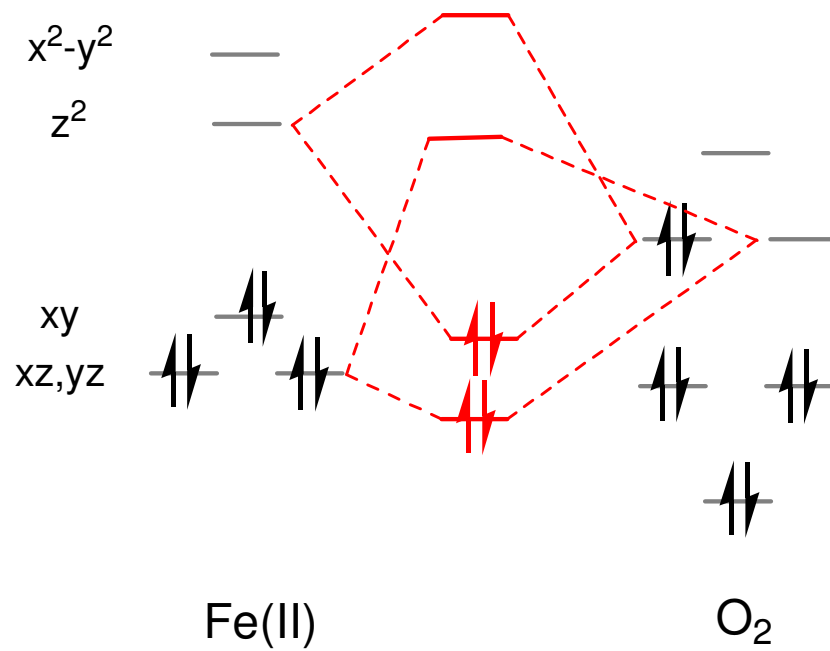
S = 0

O₂⁻

Sauerstofftransport über Eisen

Formulierung nach Pauling:

Donor-Akzeptor-Bindung

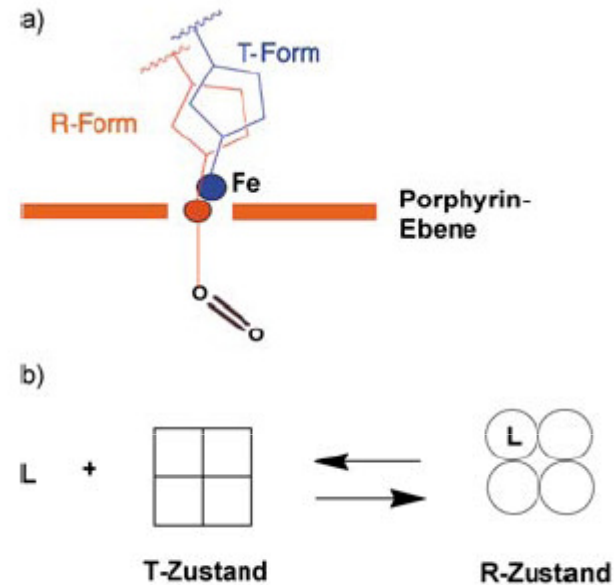
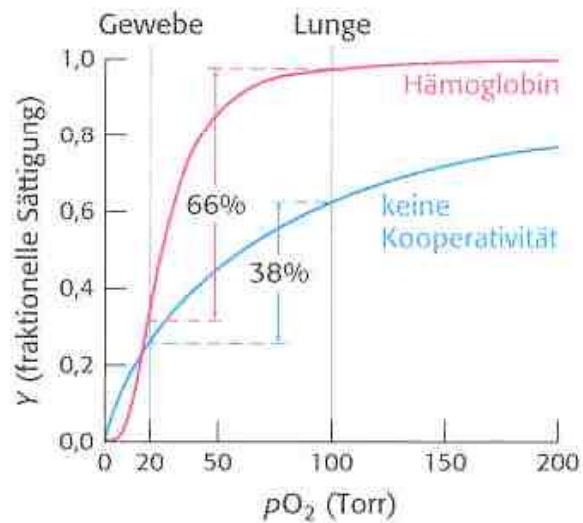


Sauerstofftransport über Eisen

kooperativer Effekt

sigmoide Sättigungskurve

„alles-oder-nichts-Strategie“



Bewegung des Eisens in die Porphyrin-Ebene



Änderung der Quartärstruktur des Proteins

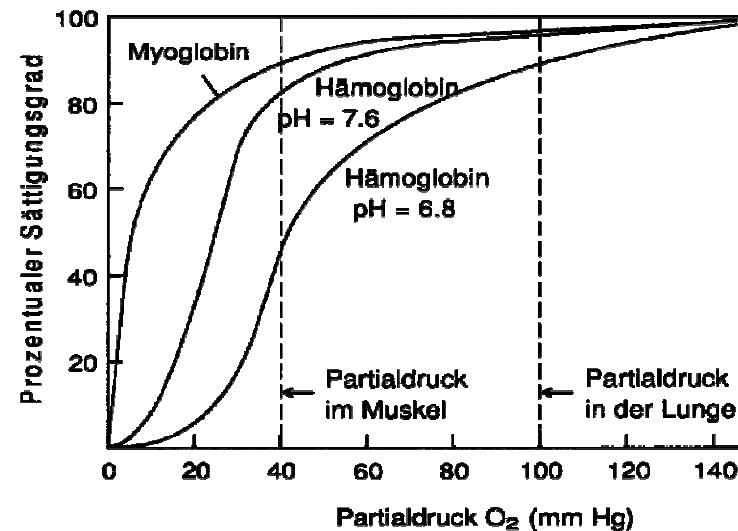
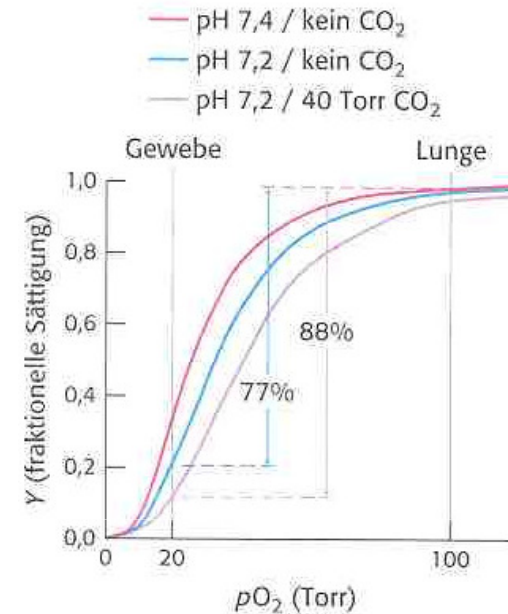


erleichterte O₂-Aufnahme

Sauerstofftransport über Eisen

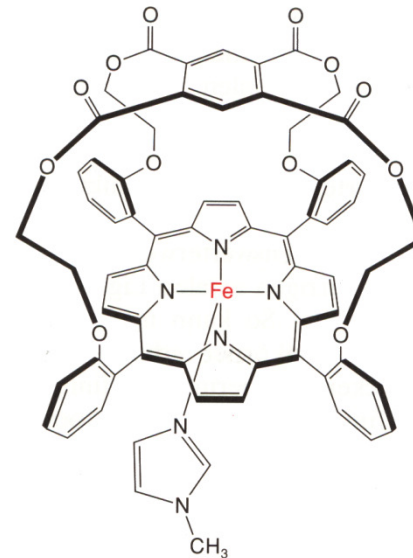
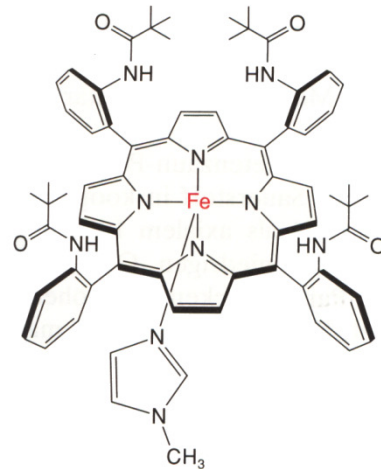
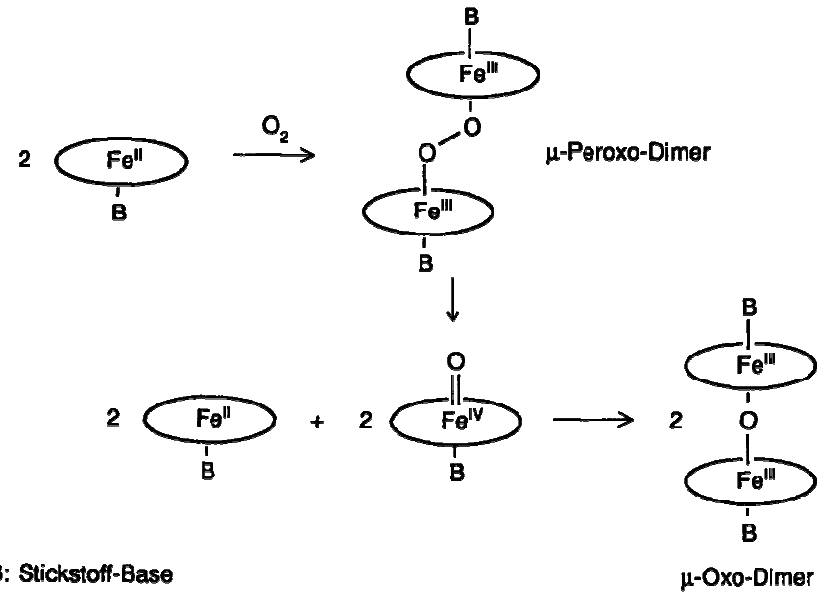
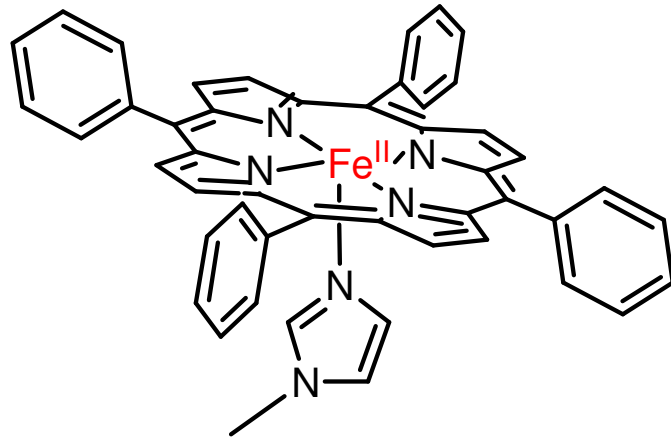
Bohr-Effekt:

- Abhängigkeit der Sättigungskurve vom pH-Wert
- bei Zellatmung entstehendes CO_2 bindet an terminale Aminogruppen des Globins, Erniedrigung der O_2 -Affinität
- Oxy-Hämoglobin ist stärkere Säure als Desoxy-Hämoglobin
- durch pH-Wert-Senkung im Gewebe: erleichterte Abgabe von O_2 an Myoglobin



Sauerstofftransport über Eisen

Modellverbindungen:



Sauerstofftransport mit Kupfer: Hämocyanin

Hämocyanin:

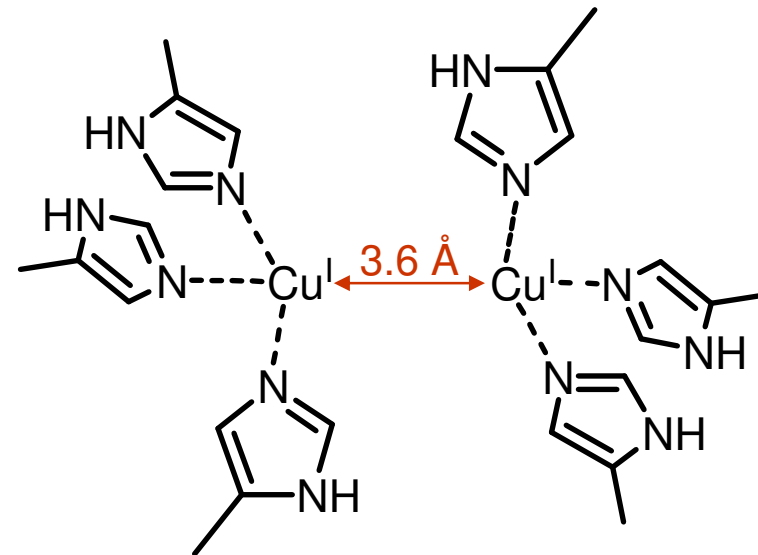
effektives O₂ Transport-Protein

Arthropoden und Mollusken

(Tiefseekraken: 150 kg, 30 km/h)



Deoxy-Hämocyanin:



Oxy-Hämocyanin:

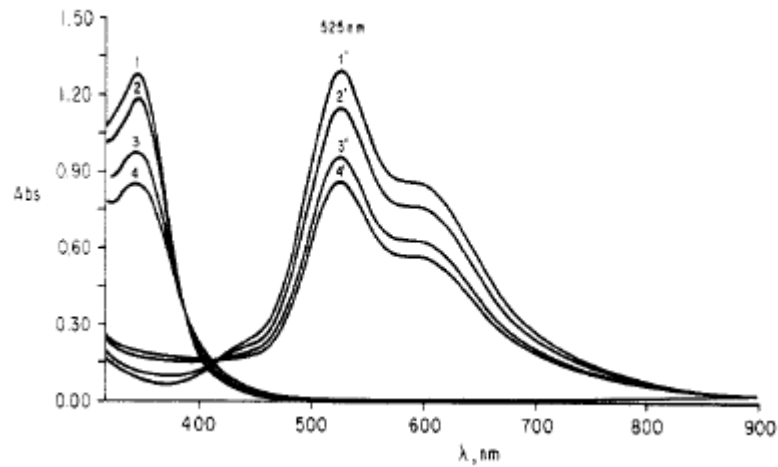
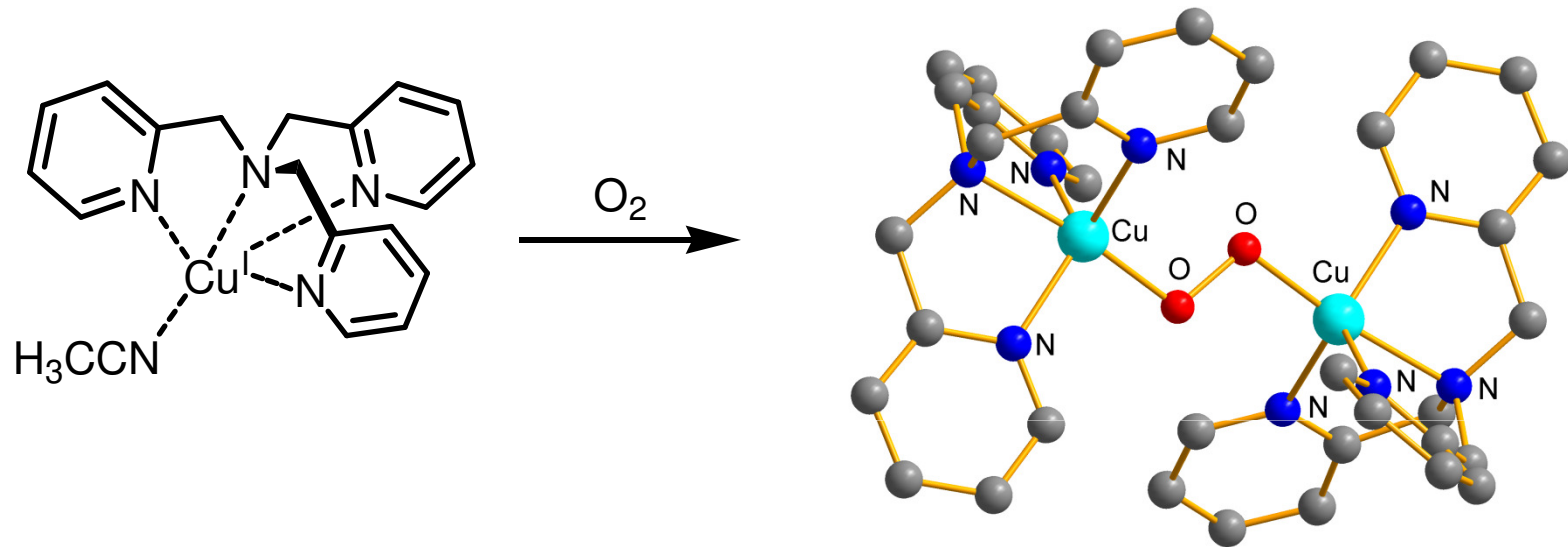
diamagnetisch, starke antiferromagnetische Cu-Cu-Kopplung

UV-vis: 345 nm (intensiv), 450 - 700 nm

Resonanz-Raman: O-O-Streckschwingung 803 cm⁻¹

Sauerstofftransport mit Kupfer: Modell A

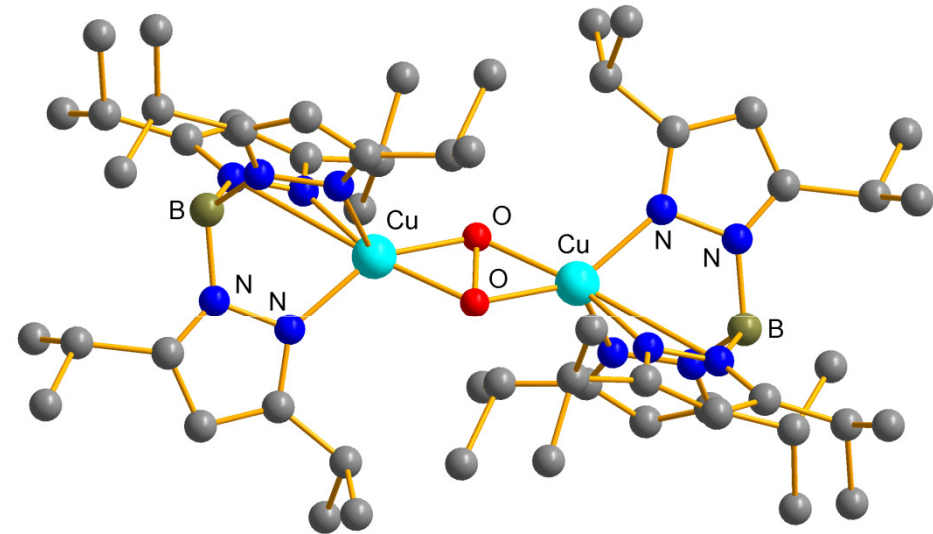
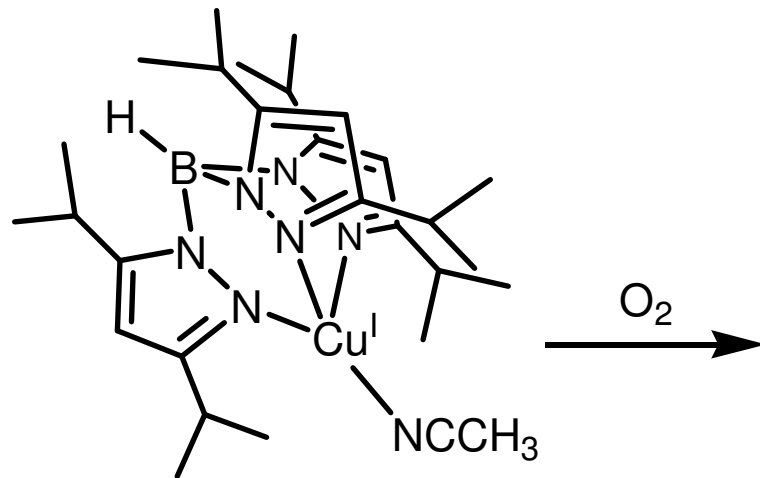
Kenneth Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3690.



reversible O_2 -Aufnahme, stabil bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$
UV-vis: 525, 590 nm
trigonale Koordinationsumgebung
Cu-Cu-Abstand: 4.359 \AA

Sauerstofftransport mit Kupfer: Modell B

Nobumasa Kitajima, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8975.



➔ **besseres Modell**
(ausschließlich drei
aromatische N-Donoren)

stabil bis -20 °C

UV-vis: 349, 551 nm,

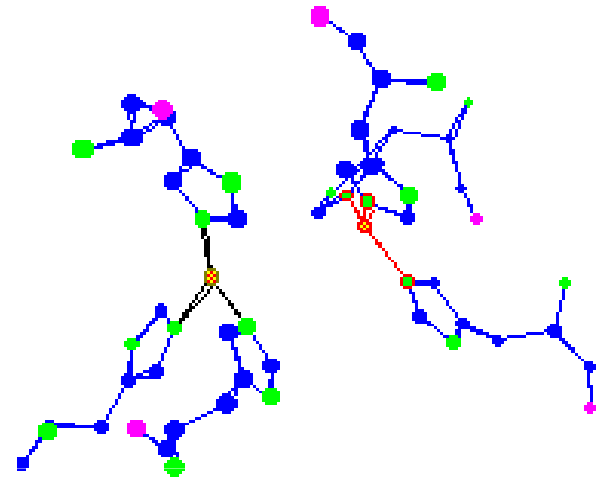
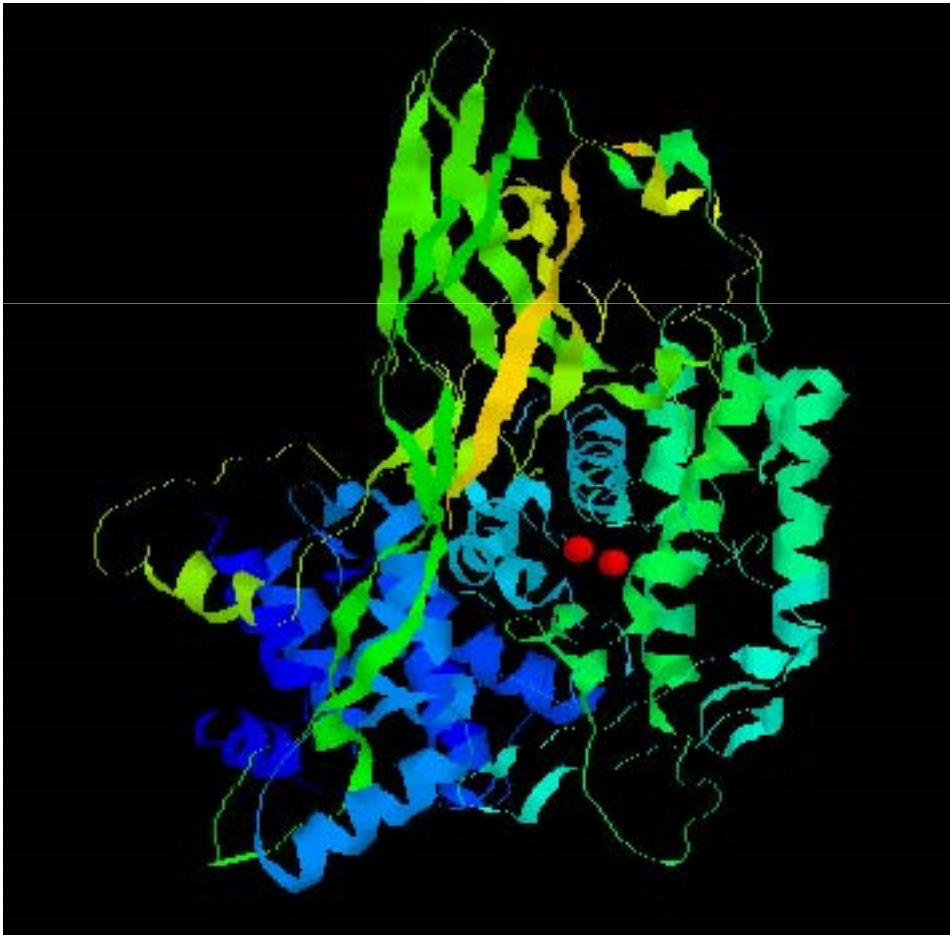
Resonanz-Raman: 741 cm⁻¹

tetragonale Koordinationsumgebung

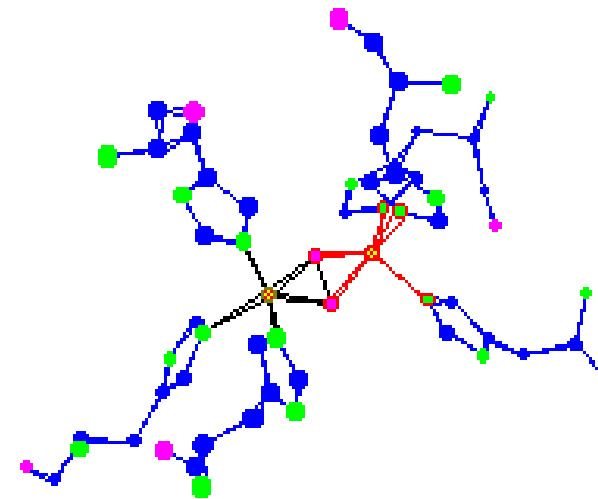
Cu-Cu-Abstand: 3.56 Å

Struktur des Hämocyanins

sehr großes Protein,
6 Untereinheiten, 460000 Dalton



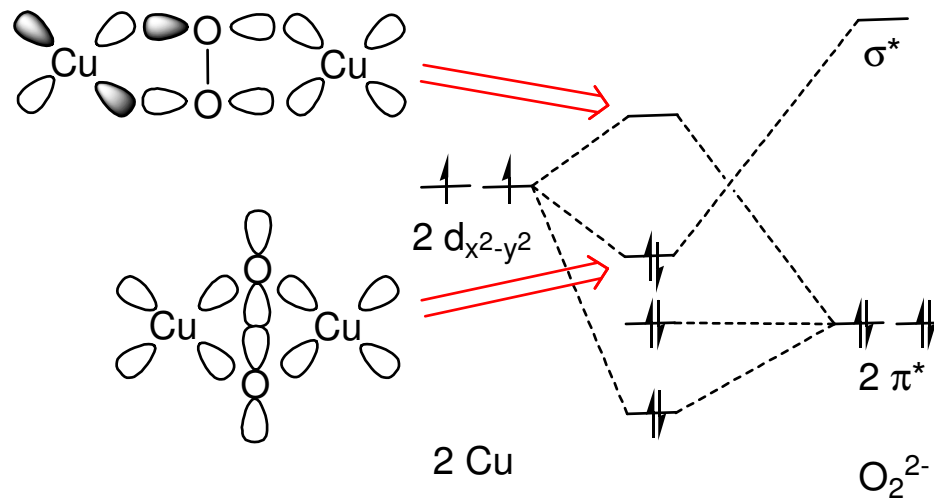
Deoxy-Hämocyanin



Oxy-Hämocyanin

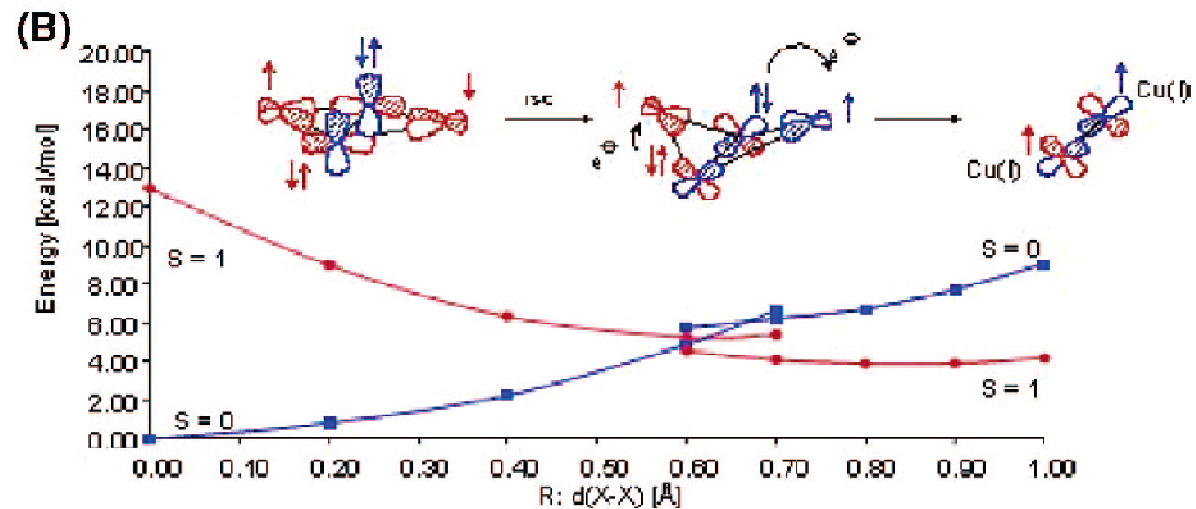
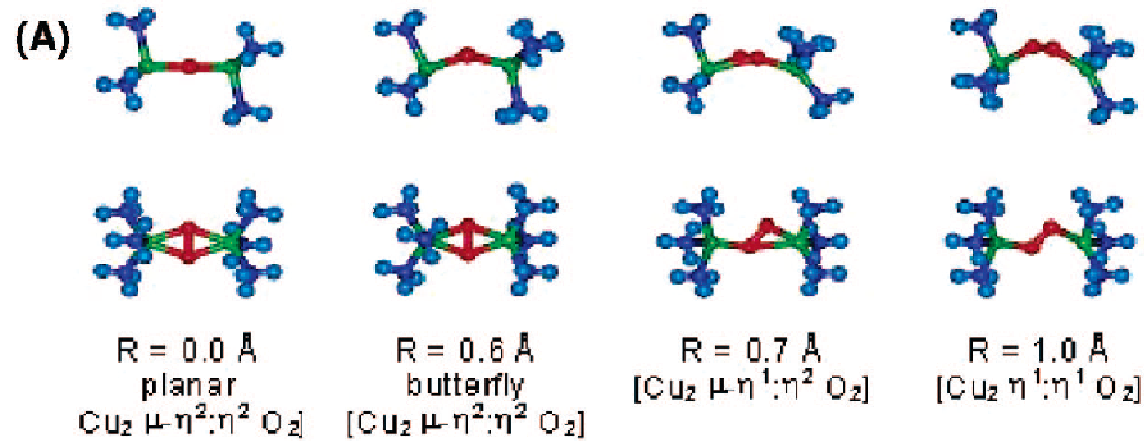
Reversibilität der Sauerstoff-Bindung

Peroxid doppelt *side-on* gebunden an Cu(II)
antiferromagnetische Kopplung der d^9 -Zentren



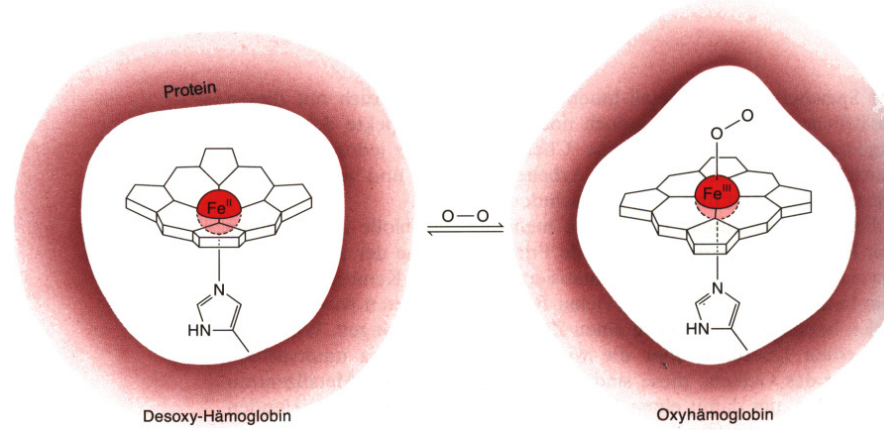
Reversibilität der Sauerstoff-Bindung

Konzertierter Übergang O₂-Freisetzung und Triplettzustand

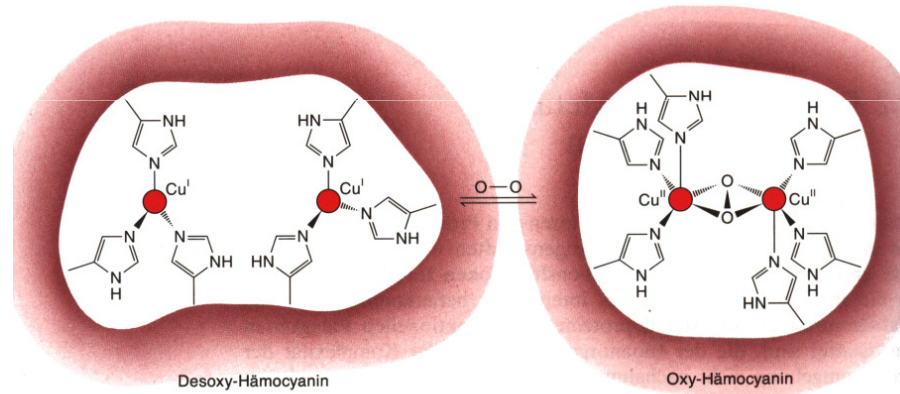


Sauerstoff-Transport in Metalloproteinen

Hämoglobin



Hämocyanin



Hämerythrin

