

Klausur zur Vorlesung *Bioanorganische Chemie*, SS 2004

30. Juli 2004, 9:00–10:00 Uhr

Name:	Vorname:	Matr.-Nr.:	Punkte:	Note:
-------	----------	------------	---------	-------

Je Aufgabe 5 Punkte, Klausur bestanden mit 15 Punkten.

1. Durch computerchemische Methoden können pK_A -Werte bestimmt werden. Schätzen Sie ab, welche Werte sich für die Aquakomplexe $[Zn(H_2O)_n]^{2+}$ ergeben könnten ($n = 4$ tetraedrische, $n = 5$ trigonal-bipyramidale, $n = 6$ oktaedrische Koordination) und begründen Sie kurz. Verschwenden Sie keine Zeit auf die Absolutwerte – auf die Abstufung kommt es an.
2. Das tetraedrische Anion Diamidophosphat, $[O_2P(NH_2)_2]^-$ hemmt wirksam das Enzym Urease, mit dem Bodenbakterien einen Teil des Düngers Harnstoff aufzehren – obwohl es weder bezüglich der Ladung noch der Gestalt mit dem trigonal-planaren, neutralen Substrat Harnstoff gut übereinstimmt. Wieso also ist das Phosphat ein Hemmstoff, von dem schließlich eine wirksame Wechselwirkung mit dem aktiven Zentrum des Enzyms erwartet werden darf?
3. In der Literatur wird die Möglichkeit, Eisen(II) oder Eisen(III) könnten in der FeS_4 -Umgebung von Rubredoxin oder der Ferredoxine im Low-Spin-Zustand vorliegen, nicht ernsthaft erwogen. Warum nicht?
4. Im Hämoglobin von Patienten, die an Sichelzellanämie oder β -Thalassämie leiden, findet sich anstelle des Histidinliganden des Häm-Eisens Glutamat bzw. Tyrosinat – ein Imidazol-Ligand ist also durch einen Carboxylato bzw. einen Phenoxo-Ligand ersetzt. Bei diesen Mutationen hat das Enzym Methämoglobin-Reduktase die Fähigkeit verloren, durch Oxidation entstandene Hämoglobin-Eisen(III)-Zentren wieder in die sauerstoff-transportierende zweiwertige Stufe zu transformieren. Erklären sie dies.
5. Computerchemische Rechnungen lassen geometrische Einschränkungen zu. Stellen Sie sich vor, dass die Struktur des Redoxpaares $[Cu^{I/II}(NH_3)_4]^{+/2+}$ in zwei verschiedenen Rechnungen optimiert wird. Bei Rechnung 1 wird für beide Wertigkeitstufen tetraedrischer, bei Rechnung 2 quadratisch-planarer Aufbau erzwungen. Für welche Struktur erwarten Sie das höhere elektrochemische Potential? Begründen Sie kurz.
6. Metallatome in den aktiven Zentren von Enzymen, die lediglich die Weitergabe von Elektronen besorgen, haben keine freien Koordinationsstellen: FeS_4 in Rubredoxin und Ferredoxinen, low-spin- FeN_6 oder low-spin- FeN_5S in der Cytochrom-c-Familie, CuN_2S_2 in Plastocyanin. High-Spin-Eisen(II/III) in oktaedrischer Umgebung mit FeO_6 , FeO_5N oder ähnlichem Chromophor – wie es in vielfältiger Funktion in Oxodieisen-Zentren oder in Nicht-Häm-Oxygenasen (letztere haben wir nicht besprochen) gefunden wird –, wurde bisher nie in ± 1 -e-Enzymen aufgefunden. Was macht diese Zentren, die in oxidischen Eisenmineralen der Normalfall sind, für die ± 1 -e-Katalyse so unattraktiv, was ist bei den genannten Enzymzentren anders? Hinweis: Oktaederradien von Eisen-Ionen: hs- Fe^{3+} 78, hs- Fe^{2+} 94, ls- Fe^{3+} 69, ls- Fe^{2+} 74 pm.

Zusatzaufgabe (4 Extrapunkte):

In einführenden Texten in die Koordinationschemie spielt Chrom(III) eine wichtige Rolle, in der Biochemie fast überhaupt keine, weder in Redox-Enzymen noch in der Säure-Base-Katalyse. Wieso eigentlich nicht?