

Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2005

22. Juli 2005, 10:00–11:00 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Je mehr Lewis-Acidität von Zink der Aqua-Ligand abbekommt, umso höher ist seine Brønsted-Acidität, also: der verbrückende Aqua-Ligand ist der sauerste, dann folgt der am vierfach koordinierten Zink, dann die beiden am sechsfach koordinierten Zink, von diesen zuerst der am His-substituierten Zink, dann der an dem nur durch Anionen koordinierten Zink. **(b)** Das d^8 -Zentralmetall Nickel(II) wählt die Umgebung mit der höchsten LFSE, also die oktaedrisch durch möglichst viel His koordinierte Position, Carboxylat-Liganden stehen in der spektrochemischen Reihe weniger günstig als ein Amin.
- (a)** Sauerstoff reagiert nur mit Häm-Eisen(II), nicht mit Häm-Eisen(III). Die (von Fd bereitgestellten) Elektronen reduzieren aufgrund der Potentiallage nur den high-spin-Eisen(III)-Komplex, nicht das ursprüngliche low-spin-Eisen(III). **(b)** low-spin-Eisen(III), high-spin-Eisen(III), high-spin-Eisen(II), antiferromagnetisch gekoppeltes low-spin-Eisen(III) + Hyperoxo-Ligand; die high-spin-Zustände entstehen bei der Koordinationszahl 5 mit ihrer geringeren Felddaufspaltung. **(c)** Sechsfach koordiniertes Häm-Eisen(III) ist low-spin, fünffach koordiniertes ist high-spin, das Weglassen eines Liganden senkt die Felddaufspaltung. Die Erniedrigung der Koordinationszahl wird durch eine hydrophobe Substrattasche erreicht, in der das Substrat über viele van-der-Waals-Kontakte fester bindet als ein Aqua-Ligand an Eisen, der mit dem Erscheinen des Substrats verdrängt wird, da für beide in der Tasche kein Platz ist. **(d)** In Cytochrom P450 ist der proximale Ligand eine Cysteinat-Seitenkette, also ein Anion, das die höherwertige Stufe des Zentralmetalls wirksamer stabilisiert als ein His.
- Niedrigstes E^0 : quadratisch-planar, hier ist die Energie des halbbesetzten HOMOs (des „SOMO“s) am höchsten und damit die oxidierende Wirkung am niedrigsten. Höchstes E^0 : die CuN_3 -Umgebung, in der das SOMO nur noch halb so viele ungünstige Ligandkontakte aufweist, was seine Orbitalenergie drastisch senkt und damit die oxidierende Wirkung stark erhöht. Mittleres E^0 : die CuN_2S -Umgebung, in der das SOMO durch eine Cu-S- π -Wechselwirkung geprägt ist, und in der der anionische Ligand die höhere Oxidationsstufe des Zentralmetalls durch die elektrostatische Wechselwirkung stabilisiert.
- (a)** Ungefähr beim H_2O_2/O_2 -Potential von ca. 0.3 V. **(b)** Ein für die irreversible Oxidation notwendiger 4-Elektronen-Vorgang ist im 2-Elektronen-Zentrum des Hämocyanins nicht verfügbar. **(c)** Dasselbe gilt für 3-Elektronenprozesse. **(d)** Die Reduktion von Sauerstoff zu Hyperoxid verlangt ein stärkeres Reduktionsmittel als Kupfer(I); das Potential der Kupfer(I,II)-Halbreaktion ist deutlich zu hoch.