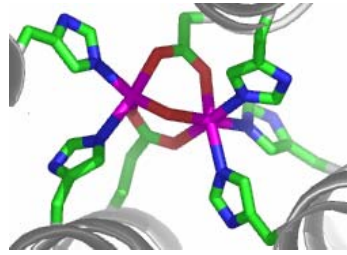


## 2. Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2005

30. September 2005, 10:00–11:00 Uhr

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

80 Punkte, Klausur bestanden mit 40 Punkten.

- 1 Mangan-Superoxid-Dismutase (MnSOD) katalysiert die Disproportionierung von Superoxid zu Peroxid und Sauerstoff. Die  $E^{0'}$ -Werte betragen ca. 0.9 V für das Superoxid/Peroxid-Redoxpaar und ca. -0.2 V für das Superoxid/Sauerstoff-Paar. **(a)** Formulieren Sie die beiden Einzelreaktionen und leiten Sie ab, welches Redoxpotential das aktive Zentrum von MnSOD aufweisen muss, um als Katalysator wirken zu können. [6 P.] **(b)** Skizzieren Sie schematisch (ohne weitere Liganden an Mn) den Katalysezyklus. [6 P.] **(c)** Erläutern Sie kurz, bei welchen Zwischenstufen Sie Jahn-Teller-verzerrte Metallzentren erwarten. [6 P.] **(d)** In Wildtyp-MnSOD ist das Manganzentrum unter anderem von drei His-Liganden koordiniert. Welche Beeinträchtigung des Enzyms ist in einer Mutante zu erwarten, bei der die His-Liganden durch Aspartat ersetzt sind? [6 P.]
- 2 Die Abbildung zeigt das binukleare aktive Zentrum von Hämerythrin, dem Sauerstofftransporter wirbelloser Meerestiere, in der  $O_2$ -unbeladenen  $Fe^{II}$ -Form. **(a)** Wie ist zu erklären, dass der Grundzustand des aktiven Zentrums diamagnetisch ist? [4 P.] **(b)** Leiten Sie mit der Hilfe des Bildes ab, wie die  $O_2$ -beladene Form aussehen könnte und skizzieren Sie diese. [6 P.] **(c)** Erwarten Sie einen aktiven Sauerstofftransporter, wenn die beiden Eisen(II)-Zentren durch Zink(II) ersetzt werden? [4 P.] **(d)** Erwarten Sie einen aktiven Sauerstofftransporter, wenn durch gerichtete Mutation His-Liganden durch Glutamat-Liganden ersetzt werden? [6 P.] Begründen Sie jeweils kurz.
- 
- 3 Die  $Fe^{II}$ -N-O-Funktion im NO-Addukt an Myoglobin ist gewinkelt, das  $Fe^{III}$ -N-O-Fragment in einem Nitrophorin auch. Benutzen Sie Orbitalbilder oder Lewis-Formeln, um die folgenden Fragen zu beantworten. **(a)** Für das  $\{FeNO\}^7$ -Zentrum darf gewinkelter Aufbau erwartet werden. Warum? [6 P.] **(b)** Für das  $\{FeNO\}^6$ -Zentrum hätte auch ein lineares Fe-N-O-Fragment erwartet werden dürfen. Welche Elektronen-anordnung beschreibt diesen Zustand? [6 P.] **(c)** Wie kann man den experimentellen Befund einer gewinkelten  $\{FeNO\}^6$ -Gruppe interpretieren? [6 P.]
- 4 Die Abbildung zeigt ein Rieske-Zentrum, das den 1-Elektronenaustausch katalysiert. **(a)** Erläutern Sie, warum dessen elektrochemisches Potential höher ist als bei den analog aufgebauten  $[2Fe-2S]$ -Zentren. Geben Sie dabei auch die Oxidationsstufen an, die bei beiden Zentren in der reduzierten und oxidierten Form vorliegen. [6 P.] **(b)** Die Bindungsgeometrie der beiden His-Liganden unterscheidet sich von derjenigen in Hämerythrin aus Aufgabe 2. Verwenden Sie Lewis-Formeln, um den Aufbau des Histidins in beiden Bindungsformen darzustellen. [6 P.] **(c)** Welches Produkt erwarten Sie, wenn Sie im Reagenzglas die  $Fe_2S_2^+$ -Form eines  $[2Fe-2S]$ -Ferredoxinzentrums aus geeigneten Eisen-salzen, Methanthiolat und Sulfid modellieren wollen. [6 P.]
- 