

2. Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2005

30. September 2005, 10:00–11:00 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** $\text{O}_2^{\bullet -} = \text{O}_2 + \text{e}^-$ und $\text{O}_2^{\bullet -} + \text{e}^- + 2 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$. Das Potential des aktiven Zentrums muss höher als -0.2 V sein, um in seiner oxidierten Form (Mn^{III}) das Edukt oxidieren zu können, das Potential muss kleiner als 0.9 V sein, damit die reduzierte Form (Mn^{II}) das Edukt reduzieren kann. Um für beide Teilreaktionen eine ähnliche thermodynamische Triebkraft bereitzustellen, erscheint der Mittelwert von ca. 0.5 V geeignet (exp.: 0.3 V). **(b)** siehe Skript, Formulierung ohne die weiteren Liganden an Mn o.k. **(c)** Nicht bei Mn^{II} , da ein high-spin- d^5 -Komplex vorliegt. Mn^{III} liegt als high-spin- d^4 -Komplex vor, für oktaedrische Koordination kann man sich die Entartung klarmachen. Da sich diese auf Orbitale bezieht, die unmittelbar auf die Liganden ausgerichtet sind (z^2 , $x^2 - y^2$), ist die JT-Verzerrung deutlich und die oft gefundene Fünffachkoordination plausibel. **(d)** Der Austausch der His-Neutralliganden durch die anionischen Asp-Liganden stabilisiert die oxidierte Form des aktiven Zentrums. Das Potential sinkt also – möglicherweise unter den Grenzwert von -0.2 V .
- (a)** Antiferromagnetische Kopplung, insgesamt drei Brückenliganden stellen einen wirksamen Superaustauschpfad bereit. **(b)** Das linke Fe-Atom ist nur fünffach koordiniert. Da es nur an diesem eine Koordinationslücke gibt, ist die Anlagerung eines O_2 -Moleküls an dieses plausibel. Das $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Paar wird zu einem $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum oxidiert, das O_2 -Molekül wird bei diesem 2e-Schritt zu einem Peroxo-Liganden reduziert. **(c)** Da der Sauerstofftransport eine Redox-Reaktion ist, ist für ein Zink-ausgetauschtes Enzym keine Aktivität zu erwarten. **(d)** Die Freisetzung von O_2 ist eine Oxidation des Peroxo-Liganden. Hierzu ist ein hinreichendes Potential erforderlich. Der Austausch von His- gegen Glu-Liganden senkt das Potential. Wird die erforderliche Grenze unterschritten, bleibt nach dem ersten Kontakt mit Sauerstoff ein irreversibel zu Fe^{III} oxidiertes Fe^{II} -Zentrum zurück.
- (a), (b)** Alle Lewis-Formeln sind in Kapitel 9 „Häm-NO-Komplexe“ gezeigt. **(c)** Ein $\{\text{MNO}\}^6$ -Zentrum ist dann linear, wenn eine nennenswerte Rückbindung vom Metall zu dem dann formalen NO^+ -Ligand aufgebaut werden kann. Fe^{II} ist hierzu nicht wirksam in der Lage, da die recht hohe Oxidationsstufe mit kontrahierten d-Orbitalen einhergeht, die keine wirksame Überlappung mit NO^+ - π^* -Akzeptororbitalen erwarten lassen (im MO-Schema entspricht dies stabilen d-Orbitalen, deren Energie viel niedriger ist als die der π^* -Akzeptororbitale); die Formulierung als Fe^{III} mit einem neutralen NO-Donorligand drückt dies aus.
- (a)** Noch einmal das Potential-Thema: die reduzierte Form liegt als $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum vor. Da Thiolat-Liganden die dreiwertige Stufe besser stabilisieren als His-Liganden, liegt die Verteilung $\text{Cys}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{His}_2$ vor. Die oxidierte Form ist dann $\text{Cys}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{His}_2$. Das Fe-Atom, das seine Oxidationsstufe ändert und damit das Potential bestimmt, trägt bei einem Rieske-Zentrum mehr Neutralliganden als im Ferredoxin, bei dem beide Fe-Atome durch Cys koordiniert sind, das Potential ist daher höher. (Man kommt nicht zu diesem Schluss, wenn man fälschlich von $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ als reduzierter Form ausgeht, man braucht also nichts auswendig zu lernen.) **(b)** Die tautomeren Formen bei δ - und bei ϵ -koordinierenden His-Liganden sind im Skript im Einschub „Bioliganden“ abgebildet. **(c)** Die Bildungstendenz von Fe_4S_4 -Clustern ist groß, vor allem bei mittleren Oxidationsstufen. Es wird also der gemischtvalente $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}_4^{2+}$ -Clusterkern entstehen, der vier MeS^- -Liganden bindet.