

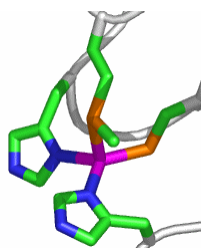
Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2006

21. Juli 2006, 10:00–11:00 Uhr

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

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten.

- (a)** Der pK_A -Wert eines Aqualiganden, der an das $Zn(N_{His})_3$ -Zentrum der Carboanhydrase gebunden ist, beträgt ca. 6.5. Er ist damit deutlich saurer als zum Beispiel das $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ -Ion, dessen pK_A -Wert 9.0 beträgt. Warum ist das so? Erläutern Sie die Bedeutung der höheren Acidität für die Funktion der Carboanhydrase. [15 P.] **(b)** Hydrolytische Zinkenzyme wie Proteasen oder Peptidasen folgen demselben Grundprinzip wie die Carboanhydrase. Formulieren Sie die Spaltung einer Peptidbindung im aktiven Zentrum eines solchen Enzyms, indem Sie den Reaktionsablauf im Carboanhydrasezentrum in sinnvoller Weise übertragen. [15 P.]
- (a)** Die energetische Abfolge der metallzentrierten Orbitale in deoxy-Myoglobin ist xy , (xz, yz) , z^2 , $x^2 - y^2$ (x und y durch 2 N_{Por} -Atome, z in $Fe-N_{His}$ -Richtung). Beschreiben Sie die maßgeblichen Orbitalwechselwirkungen bei der Bindung eines O_2 -Moleküls an deoxyMb. [20 P.] **(b)** Bei der Anlagerung von NO an das Porphyrin-Eisen(III)-Zentrum eines Nitrophorins ergibt sich der $\{FeNO\}^6$ -Fall, für den in der Koordinationschemie oft ein lineares Fe-N-O-Fragment gefunden wird, zum Beispiel bei $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$, dem „Nitroprussid“-Anion. Im Nitrophorin wird allerdings eine gewinkelte Fe-N-O-Anordnung gefunden. Begründen Sie dies. [20 P.]
- Das Cu^I/Cu^{II} -Zentrum in Plastocyanin und anderen Typ-I-Kupferzentren („blaue“ Kupferzentren) weist ein Y-förmiges $(N_{His})_2(S_{Cys})$ -Ligandmuster auf, das durch ein entfernteres S_{Met} ergänzt ist:



Das elektrochemische Potential ist deutlich höher als dasjenige einer $[Cu^{I/II}(NH_3)_4]^{+/2+}$ -Halbzelle, obwohl im Enzymzentrum ein anionischer Ligand auftritt. Warum ist Cu^{II} -Plastocyanin so stark oxidierend? Stellen Sie den Zusammenhang zwischen der Energie des Akzeptororbitals, welches das Elektron beim $Cu^{II} \rightarrow Cu^I$ -Schritt aufnimmt und dem Redoxpotential des Kupferzentrums in den Mittelpunkt Ihrer Erklärung. [30 P.]

Viel Erfolg!