

# Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2006

21. Juli 2006, 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: je größer die Koordinationszahl, je größer also die Anzahl gebundener Lewis-basischer Liganden, desto stärker ist die Lewis-Acidität des Metallzentrums gedämpft. Der Hexaaqua-Komplex hat also die geringere Acidität im Vergleich zum nur vierfach koordinierten Enzymzentrum. Der  $pK_A$ -Wert von 6.5 bedeutet, dass bei physiologischem pH vor allem Hydroxozink-Zentren vorliegen, dass also das für die Reaktivität entscheidende Nucleophil Hydroxid die Hauptspezies bildet.

**(b)** Lassen Sie wie bei einer Esterspaltung einfach das zinkgebundene  $\text{OH}^-$  auf das elektrophile C-Atom los.
- (a)** Ist im Kapitel 8 des Skriptes sehr ausführlich beschrieben. **(b)** Am Ende von Kapitel 9 des Skriptes sehen Sie ein Schema, das den Sachverhalt erklärt: ein  $\{\text{FeNO}\}^6$ -Fragment ist linear, wenn der NO-Ligand eine Rückbindung vom Metall annehmen kann. Dies kann man einem Metallatom in einer niedrigen Oxidationsstufe zutrauen, oder einem Zentralatom wie  $\text{Fe}^{\text{II}}$  im Nitroprussid, das durch 5 anionische Liganden „aufgeladen“ ist. Ein porphyrin-koordiniertes  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ist zu einer Rückbindung jedoch nicht fähig, es verfügt über keinerlei Lewis-Basizität. Es kommt dann nur noch die rechte Formel des Schemas in Betracht.
- Entscheidend für die oxidierende Wirkung der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Stufe ist die Stabilität des Elektron-Akzeptororbitals, in welches das hinzukommende Elektron hineinfällt. Bei geschlossenschaligen Oxidationsmitteln wäre dies das LUMO, im  $d^9$ -Ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ist es das spintragende Orbital, das „SOMO“ („semi-occupied molecular orbital“). Im Amminkomplex stabilisieren sich 8 der 9 d-Elektronen auf Kosten dieses neunten Elektrons, das sich im  $x^2-y^2$ -Orbital aufhält, welches im Jahn-Teller-verzerrten Komplex besonders destabilisiert ist. Im Y-förmigen Ligandmuster des Enzyms ist das spintragende Orbital stabilisiert (im Kristallfeldmodell: es weisen nur noch zwei statt vier Orbitallappen auf die Liganden), womit die Oxidationskraft stark anwächst. Sie wächst so stark an, dass im Enzymzentrum ein anionischer Ligand den Effekt dämpft. In der Summe bleibt dann immer noch ein erhöhtes elektrochemisches Potential (das Ganze ist in Kapitel 11 des Skriptes erläutert).