

Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2006

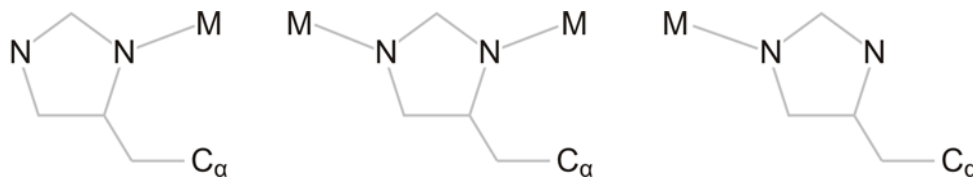
6. Oktober 2006, 10:00–11:00 Uhr

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

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten.

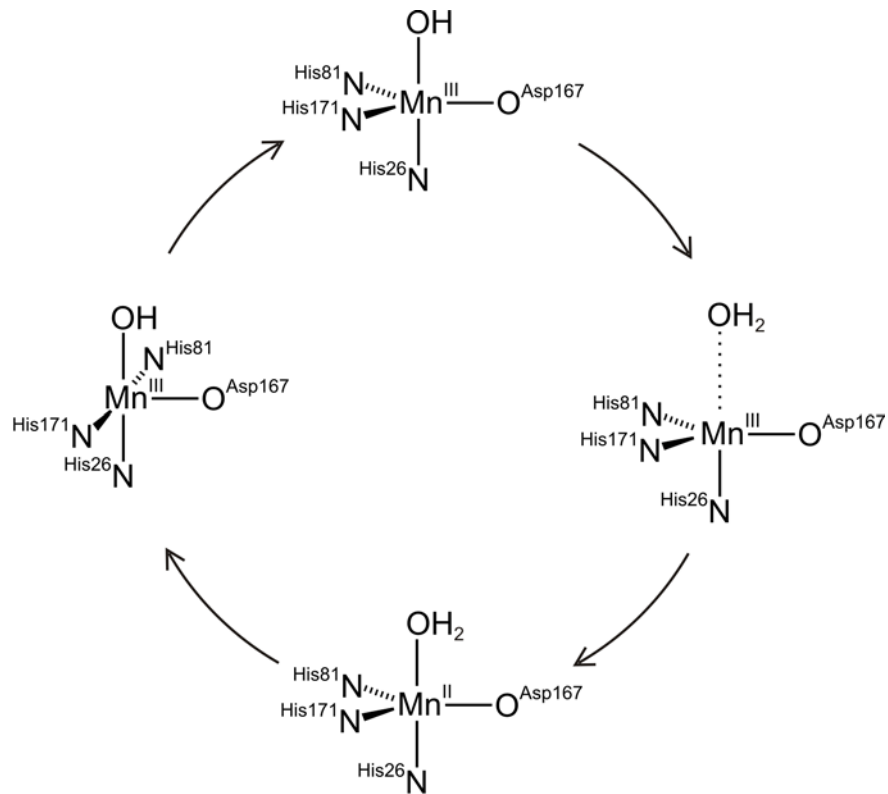
- 1 (a) Die Einstellung des pK_A -Wertes eines Aqualiganden im Metallzentrum eines protolytischen oder hydrolytischen Enzyms wie Carboanhydrase oder Urease ist für die Enzymfunktion essentiell. Warum ist das so? [5 P.] (b) Wie ändert sich der pK_A -Wert der (zum Großteil hypothetischen) Spezies in den folgenden beiden Reihen: $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Zn(H_2O)_5]^{2+}$, $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, und $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, $[Zn(H_2O)_3(O_{Asp})]^+$, $[Zn(H_2O)_2(O_{Asp})_2]$, $[Zn(H_2O)(O_{Asp})_3]^-$ (O_{Asp} ist ein Carboxylat-O-Atom einer Aspartat-Seitenkette). Begründen Sie kurz Ihre Entscheidung. [15 P.]

- 2 (a) Im Bild sind durch graue Linien drei typische Konnektivitäten dargestellt, in denen Histidin-Seitenketten in Strukturanalysen gefunden wurden. Ergänzen Sie im Imidazol-Fragment jeweils die bei der Strukturanalyse nicht sichtbaren Bindungen und Wasserstoffatome; verwenden Sie für koordinative Bindungen die Notation $Cu \leftarrow NH_3$. [15 P.]



- (b) Der pK_A -Wert der Phenolfunktion der Tyrosin-Seitenkette beträgt 10.1, Tyrosin liegt also im physiologischen pH-Bereich als freie Säure vor. Warum wird bei der Strukturanalyse ein metallgebundenes Tyr fast immer deprotoniert als Tyrosinato-Ligand interpretiert? [10 P.]
- 3 (a) Das 1-e-Übertragungsenzym Rubredoxin weist in der reduzierten Form einen tetraedrischen $Fe^{II}(S_{Cys})_4$ -Kern auf. Das reduzierte Enzym ist farblos. Erklären Sie diese Beobachtung, indem Sie das Kristallfeldmodell und die spektroskopischen Auswahlregeln benutzen. [15 P.] (b) Rubredoxin hat seinen Namen aufgrund der intensiv roten Farbe der oxidierten Form erhalten. Diskutieren Sie auch hier die zu erwartenden Beiträge zur Farbe. [15 P.]

- 4 Das Bild zeigt den Katalysecyclus von Mangan-Superoxiddismutase ohne den Substratfluss. Ergänzen Sie diesen [20 P.] und geben Sie zuvor die Bruttogleichung der Superoxidzerersetzung an [5 P.]. Achten Sie darauf, dass die Komponenten der Bruttogleichung auch im Cyclus erscheinen und formulieren Sie die beteiligten Spezies für den physiologischen pH-Wert (pK_A -Werte: HO_2 4.8; H_2O_2 12).



Viel Erfolg!