

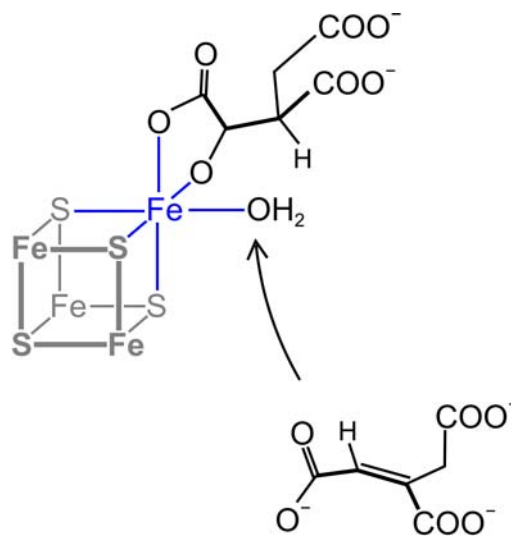
Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2007

25. September 2007, 10:00–11:00 Uhr

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

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten.

- 1 (a) Aconitase isomerisiert Citrat über Aconitat zu Isocitrat. Das Schema zeigt den zu Citrat führenden Schritt des Katalysezyklus. Beim Aconitat ist das katalytische Eisenzentrum mit seinen Liganden weggelassen. Ergänzen Sie das Schema so, dass der katalytische Schritt sichtbar wird. [15 P.]

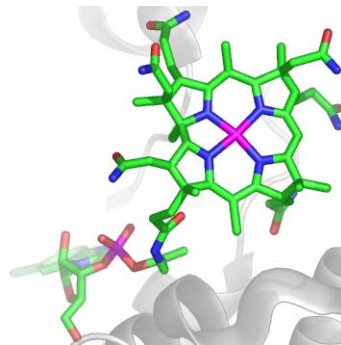


- (b) Erwarten Sie für die Eisenzentren den high- oder den low-spin-Zustand? Begründen Sie kurz Ihre Entscheidung. [10 P.] (c) Die aktiven Zentren von [4Fe-4S]-Ferredoxinen sind mit dem der Aconitase strukturell verwandt. Skizzieren Sie den Aufbau eines [4Fe-4S]-Bausteins mit allen Liganden an Eisen; ergänzen Sie auch im oberen Schema die noch fehlenden Liganden an den grau dargestellten Eisenatomen. Erläutern Sie nun, warum bei der Isolierung der Enzyme intakte Ferredoxin-Zentren erhalten werden, während Aconitase mit Eisensalzen rekonstituiert werden muss – warum sich also Fds wie Metalloenzyme verhalten, Aconitase aber wie ein metallabhängiges Enzym. [15 P.]

- 2 (a) In Cytochrom c ist ein $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum in ein Porphyringerüst eingebunden. Neben den vier N-Atomen des Porphyrins ist Eisen durch zwei weitere Liganden koordiniert, und zwar durch ein His/His- oder ein His/Met-Paar. Die elektrochemischen Potentiale der verschiedenen Cyt-c-Varianten liegen ausnahmslos niedriger als das Standardpotential des $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Redoxpaares in saurer Lösung von +0.77 V. Erläutern Sie dies. [15 P.] (b) Welchen Einfluss auf das Potential erwarten Sie, wenn durch Mutation ein His/Met-Paar durch ein His/Cys-Paar ausgetauscht wird? Begründen Sie kurz. [5 P.] (c) Bei der Röntgenstrukturanalyse eines Proteins werden H-Atome in Elektronendichtekarten nicht sichtbar und es zeigt sich meist kein Unterschied zwischen C- und N-Atomen. Die Abbildung deutet an, wie sich eine His-Seitenkette und das Eisenatom unter diesen Bedingungen darstellen. Ordnen Sie C-, N- und H-Atome zu, ebenso Einfach- und Doppelbindungen sowie dative Bindungen. [10 P.]



- 3 Im Cobalamin-Cofaktor der Methionin-Synthase ist ein Cobalt(I)-Zentrum annähernd quadratisch-planar von vier Stickstoffatomen koordiniert:



- (a) Erklären Sie das Fehlen weiterer Liganden; gehen Sie auch auf den Spinzustand ein. [10 P.] (b) Die Aktivierung des Cofaktors geschieht schematisch durch eine Reaktion des Typs



- Erläutern Sie den Ablauf der Reaktion. Gehen Sie auch auf den Redoxprozess am Cobalt-Zentrum ein. [10 P.] (c) Im Produkt der Methylierung des Cofaktors liegt Cobalt in oktaedrischer Koordination vor. Ist das zu erwarten? Gehen Sie auch hier auf den Spinzustand ein. [10 P.]

Angaben zum PSE: Fe steht in der 8., Co in der 9. Nebengruppe

Viel Erfolg!