

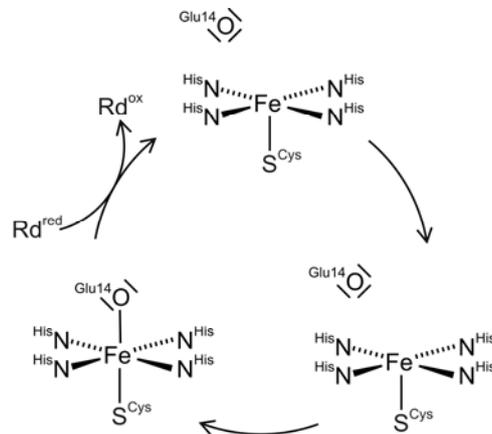
Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2008

18. Juli 2008, 10:15–11:15 Uhr

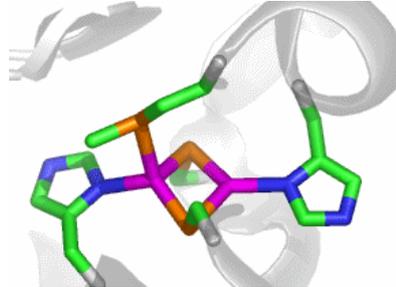
Name	Vorname	Matr.-Nr.	Punkte	Note
------	---------	-----------	--------	------

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten.

- Die Umwandlung von Kohlendioxid in Hydrogencarbonat im aktiven Zentrum der Carboanhydrase (CA) geht von der $Zn(N_{\text{His}})_3(\text{OH})$ -Form des aktiven Zentrums aus. **(a)** Formulieren Sie den Ablauf der Reaktion. [10 P.] **(b)** Welchen Einfluss auf die Enzymaktivität erwarten Sie bei einer Mutante mit $Zn(N_{\text{His}})_2(\text{O}_{\text{Asp}})$ -Zentrum anstelle des $Zn(N_{\text{His}})_3$ -Wildtypzentrums (kurze Begründung). [10 P.] **(c)** CA verliert durch Zusatz von Kupfer(II)-Ionen weitgehend an Aktivität, während Blei(II)-Ionen nur wenig inhibierend wirken. Diskutieren Sie die mögliche Ursache. [5 P.]
- Die Graphik zeigt den unvollständigen Katalysecyclus einer Superoxidreduktase (SOR), die bei Anaerobiern Hyperoxid beseitigt. **(a)** Vervollständigen Sie den Cyclus, indem Sie Edukte und Produkte zufügen sowie die jeweiligen Oxidationsstufen am Eisenatom. [10 P.] **(b)** Diskutieren Sie, ob die $(N_{\text{His}})_4$ -Anordnung hinsichtlich der Wechselwirkungen mit dem Zentralmetall einem Porphyrinliganden entspricht und ob für Eisen daher die low-spin-Form denkbar ist. [10 P.] **(c)** Cystein liegt bei physiologischem pH-Wert nicht-deprotoniert vor (pK_S ca. 9). Wieso kann bei der SOR von einem anionischen Cysteinato-Liganden ausgegangen werden. [5 P.]



- 3 Die binuklearen Cu_A -Zentren leiten Elektronen bei hohem Potential (ca 0.3 V) zwischen einem reduzierten Cu^{I}_2 - und einem gemischtvalenten $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Zustand. Die beiden Kupferatome sind durch Cysteinato-Brücken verbunden und tragen jeweils einen Histidin-Liganden:



- (a) Zeichnen Sie das aktive Zentrum ohne den Methioninliganden als Lewis-Formel. [10 P.] (b) Das elektrochemische Potential ist höher als das eines $[\text{Cu}^{\text{I/II}}(\text{NH}_3)_4]^{+/2+}$ -Paares – und das, obwohl mit den beiden Cysteinato-Brücken anionische Liganden anwesend sind, die ein niedriges Potential erzeugen sollten. Erklären Sie dies durch ein Orbitalschema, bei dem Sie wieder den Methionin-Liganden vernachlässigen. [15 P.] (c) In der oxidierten Form ist der Cu-Cu-Abstand kürzer als in der reduzierten Form, er ist außerdem kürzer als im Kupfermetall. Erklären Sie auch das. [10 P.]
- 4 Bei der Cobalamin-abhängigen Methionin-Synthase wird von einem Cobalt(III)-Corrin-Komplex eine Methylgruppe, die zuvor von einer Methylamin-Funktion übernommen wurde, auf das Schwefelatom einer Thiolfunktion übertragen. Im oktaedrischen d^6 -Cobalt(III)-Komplex bilden vier N-Atome des Corrins eine porphyrinähnliche Äquatorebene, neben der Methylgruppe tritt Histidin als axialer Ligand auf. Der Reaktionsablauf erinnert an die organometallchemische Katalyse. Formulieren Sie diesen und beschreiben sie die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der methylnfreien Form. [15 P.]

Viel Erfolg!