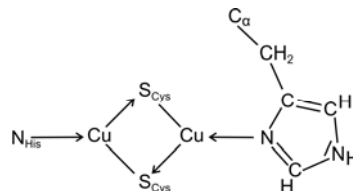


Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2008

18. Juli 2008, 10:15–11:15 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Siehe im Skript den Schritt, bei dem CO_2 nukleophil angegriffen wird und das entstehende Hydrogencarbonat an Zink koordiniert. **(b)** Das Zinkzentrum muss hinreichend Lewis-acide sein, damit ein Aqua-Ligand zu dem als Nukleophil benötigten Hydroxido-Ligand deprotoniert werden kann. Die Substitution eines neutralen His durch einen anionischen Asp-Liganden verringert die Acidität des Zinks und sollte daher die Enzymaktivität vermindern. **(c)** CA besitzt von Kupfer(II) bevorzugte Liganden. Da Kupferkomplexe in der Regel stabiler als Zinkkomplexe sind („Irving-Williams-Reihe“) ist mit dem Austausch von Zink gegen Kupfer zu rechnen. Stickstoffliganden haben dagegen Blei(II) wenig zu bieten (Ammoniak fällt Bleihydroxid, löst dieses aber nicht zu einem Ammincomplex), Zink wird daher nicht aus CA verdrängt.
- (a)** Siehe Skript. **(b)** Porphyrinliganden sind Starkfeldliganden, da ihr planares π -System mit den $d(xz,yz)$ -Orbitalen des Eisens wechselwirkt. Bei dem gezeigten $(\text{N}_{\text{His}})_4$ -Muster kann dagegen wegen des Raumbedarfs der His-Liganden nicht von einer planaren Anordnung ausgegangen werden. Da π -Anteile nur in geringerem Ausmaß möglich sind und die axialen Liganden Schwachfeldliganden sind, kann nicht mit dem low-spin-Zustand gerechnet werden. **(c)** Da pK_S den physiologischen pH-Wert nur um knapp 2 Einheiten übersteigt, reicht die Lewis-Acidität von Eisen(II) aus, um das Anion zu stabilisieren; die von Eisen(III) allemal.
- (a)** Auch ohne koordinative Bindungen wie in dieser mesomeren Formel o.k.:



- (b)** Die oxidierende Kraft eines Kupfer(II)-Zentrums korreliert mit der Stabilisierung des eintretenden Elektrons, also der Stabilität des SOMO, in einer quadratisch-planaren N_4 -Umgebung das $d(x^2-y^2)$ -Orbital, das hier maximal destabilisiert ist. In der Y-förmigen NS_2 -Umgebung des Cu_A -Zentrums zeigt das $d(x^2-y^2)$ -Orbital nur noch auf einen His-Liganden, es ist dadurch soviel stabiler als in der Standard-Umgebung, dass der destabilisierende Einfluss der anionischen Cys-Liganden dies nicht überkompensiert. Wenn Sie sich beim SOMO der NS_2 -Koordination für $d(xy)$ entschieden haben, ist es auch o.k., wenn ihre Orbitale wegen anderer Achsenwahl anders heißen, sowieso. **(c)** Mit zweimal $d(x^2-y^2)$ als SOMOs ergibt sich eine σ -Bindung der Bindungsordnung $\frac{1}{2}$ (π -Bindung der Ordnung $\frac{1}{2}$ ist auch o.k., wenn Sie mit $d(xy)$ als SOMO argumentiert haben).
- Die Übertragung eines formalen CH_3^+ -Fragments auf Schwefel ist eine reduktive Eliminierung an Cobalt. Aus d^6 -Cobalt(III) entsteht low-spin- d^8 -Cobalt(I), das mit seinem doppelt besetzten axialen $d(z^2)$ -Orbital eine quadratisch-planare Metallbase darstellt (das axiale His löst sich vom Zentralmetall). Diese kann eine elektrophile, N-gebundene Methylgruppe nukleophil angreifen – vom Cobalt aus betrachtet hat eine oxidative Addition stattgefunden.