

# Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2008

26. September 2008, 10:15–11:15 Uhr

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

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten.

- Rubredoxin ist ein 1-e-Übertragungsenzym, dessen aktives Zentrum von einem tetraedrischen  $\text{Fe}(\text{S}_{\text{Cys}})_4$ -Fragment gebildet wird. Das Zentralatom schaltet zwischen den Oxidationsstufen II und III. **(a)** Begründen Sie kurz für jede Oxidationsstufe, ob mit einem high-spin- oder einem low-spin-Zustand zu rechnen ist. [10 P.] **(b)** Erklären Sie, warum das Enzym in der reduzierten Form farblos ist. Verwenden Sie bei Ihrer Erklärung das Kristallfeldmodell und die spektroskopischen Auswahlregeln. [10 P.] **(c)** Jetzt dasselbe für die intensiv rote, oxidierte Form (von deren Farbe Rubredoxin den Namen hat). [10 P.] **(d)** Die Ionenradiendifferenz ist für die beiden Wertigkeitsstufen viel größer als es mit einer kleinen Reorganisationsenergie vereinbar wäre. Strukturanalysen zeigen auch tatsächlich eine kleinere Differenz der Fe-S-Abstände zwischen reduzierter und oxidierter Form. Was ist die Ursache? [5 P.]
- Die energetische Abfolge der metallzentrierten Orbitale in deoxy-Myoglobin ist  $xy$ ,  $(xz, yz)$ ,  $z^2$ ,  $x^2 - y^2$  ( $x$  und  $y$  durch 2  $\text{N}_{\text{Por}}$ -Atome,  $z$  in Fe- $\text{N}_{\text{His}}$ -Richtung). **(a)** Beschreiben Sie die Orbitalwechselwirkungen bei der Bindung eines  $\text{O}_2$ -Moleküls an deoxyMb. [15 P.] **(b)** CO bindet nur ca. 100-mal so stark an Myoglobin wie  $\text{O}_2$  anstatt eines Faktors von  $10^4$ , der sich für freies Häm ergibt. Erklären Sie, aufgrund welcher Wechselwirkung es im Protein gelingt, die Konkurrenz zugunsten des Sauerstoffs zu beeinflussen und so die Toxizität von CO zu vermindern. [10 P.]
- Dem aktiven Zentrum von Myoglobin sehr ähnlich ist dasjenige in Häm-Katalase. Die Unterschiede: die Oxidationsstufe des Eisens ist in der Ruheform III; an die Stelle des proximalen Histidins tritt ein Tyrosinat-Ligand. **(a)** Beschreiben Sie den Katalysezyklus (zwei Einzelschritte reichen). [10 P.] **(b)** Welcher Einzelschritt der katalysierten Reaktion wird wohl beeinträchtigt, wenn durch Mutation der Tyrosinat-Ligand gegen einen Histidin-Liganden ausgetauscht wird. [10 P.]
- In Kupfer-Zink-Superoxiddismutase stehen die Oxidationszustände  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$  und  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  zur Verfügung. **(a)** Formulieren Sie hiermit die beiden Teilschritte der Superoxid-Disproportionierung. [10 P.] **(b)** Die Superoxid-Oxidation weist ein Potential von  $-0.1$  V auf, dasjenige des aktiven Zentrums beträgt ca.  $0.3$  V. Wie groß müsste ungefähr das Potential der Superoxid-Reduktion sein, damit die Katalyse funktioniert. Begründen Sie kurz. [10 P.]

Viel Erfolg!