

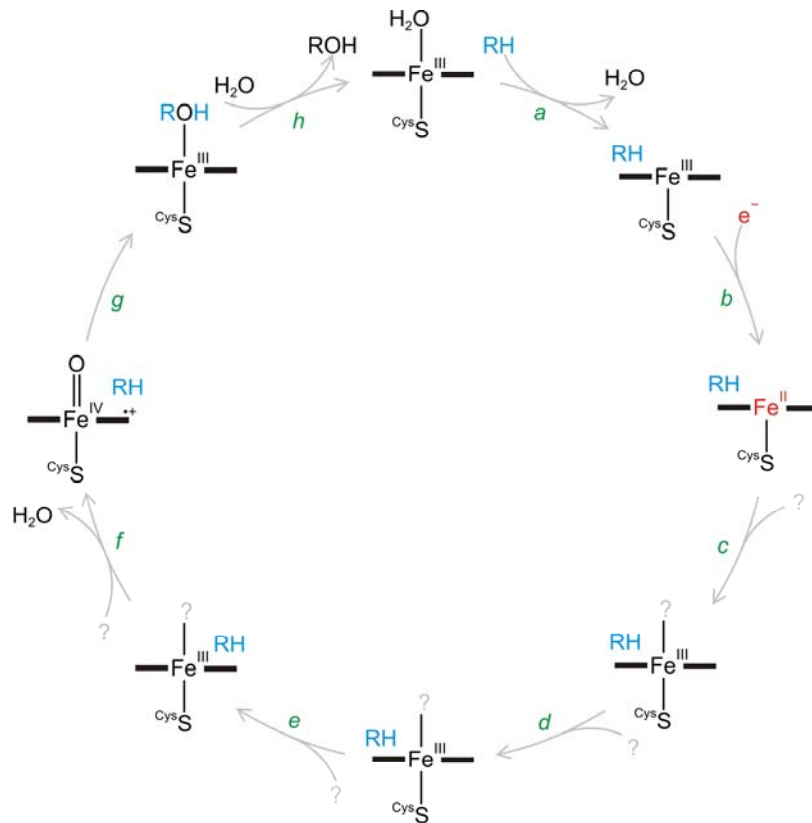
Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2009

23. Juli 2009, 11:15–12:15 Uhr

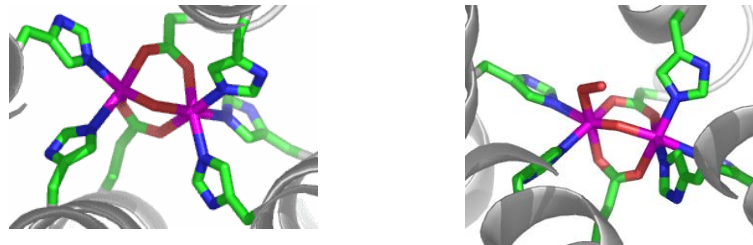
Name	Vorname	Matr.-Nr.	Punkte	Note
------	---------	-----------	--------	------

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten.

- In Myoglobin und den Nitrophorinen liegt im unbeladenen Zustand ein Eisen-Zentralatom in einer Porphyrin-Umgebung vor; außerdem ist eine fünfte Koordinationsstelle durch einen Histidin- beziehungsweise durch einen Cysteinato-Liganden belegt. **(a)** Leiten Sie aus dem Kristallfeldmodell ab, welche energetische Lage die Eisen-d-Orbitale aufweisen. Modifizieren Sie dazu das Oktaeder-Aufspaltungsschema, indem Sie einen Ligand entfernen. Berücksichtigen Sie nun in einem zweiten Schritt die Wechselwirkung der Eisen-d-Orbitale mit den Porphyrinstickstoff-p-Orbitalen des aromatischen Systems. **[10 P.] (b)** Formulieren Sie die Lewis-Formel eines freien NO-Moleküls. **[5 P.] (c)** Beschreiben Sie nun mit Hilfe der Ergebnisse bei a und b die Bindung von NO an das Eisen(II)-Zentrum des Myoglobins. Dann dasselbe für das Eisen(III)-Zentrum eines Nitrophorins **[15 P.]**
- Die oxidierte Form von [2Fe-2S]-Ferredoxinen enthält beide Eisenatome in der Oxidationsstufe III. Die vieratomige Einheit ist über vier Cysteinato-Liganden in das Apoprotein eingebunden. **(a)** Skizzieren Sie den räumlichen Aufbau dieses aktiven Zentrums und geben Sie ein angenähertes Aufspaltungsschema für die d-Orbitale eines Eisenzentrums an. **[10 P.] (b)** Begründen Sie kurz, welchen Spinzustand Sie für die beiden Zentralatome erwarten. **[10 P.] (c)** Interpretieren Sie die intensive Farbe des oxidierten Proteins. **[5 P.] (d)** Erläutern Sie, warum für das aktive Zentrum ein diamagnetischer Grundzustand gemessen wird. **[5 P.]**
- Im Katalysezyklus von Cytochrom P450 spielt die Ausbildung einer reaktiven $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Spezies eine wichtige Rolle (untere Hälfte des Cyclus). **(a)** Vervollständigen Sie den Cyclus bei den „?““. **[10 P.] (b)** Formulieren Sie die zwei Einzelschritte des auch bei anderen Enzymen formulierten „rebound-Mechanismus“, der die Attacke der $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ -Spezies auf ein Alkan RH beschreibt. **[10 P.]**



- 4 Die Bilder zeigen Röntgenstrukturanalysen des aktiven Zentrums des Hämerythrins (Hr), dem Sauerstofftransporter zahlreicher Wirbelloser (lila: Fe). Links ist das unbeladene Zentrum dargestellt, rechts ist es mit Sauerstoff beladen. Der Fe-O-Fe-Winkel beträgt links 117° , rechts 132° .



- (a) Beschreiben Sie die sauerstofffreie Form des aktiven Zentrums durch eine Lewis-Formel einschließlich der H-Atome und der Oxidationsstufen der Eisenatome. Zeichnen Sie dabei eine der fünf Histidin-Seitenketten als vollständige Lewis-Formel (die übrigen können Sie als „N_{His}“ abkürzen) [10 P.] (b) Nun das Ganze für die oxidierte Form. [10 P.]

Viel Erfolg!