

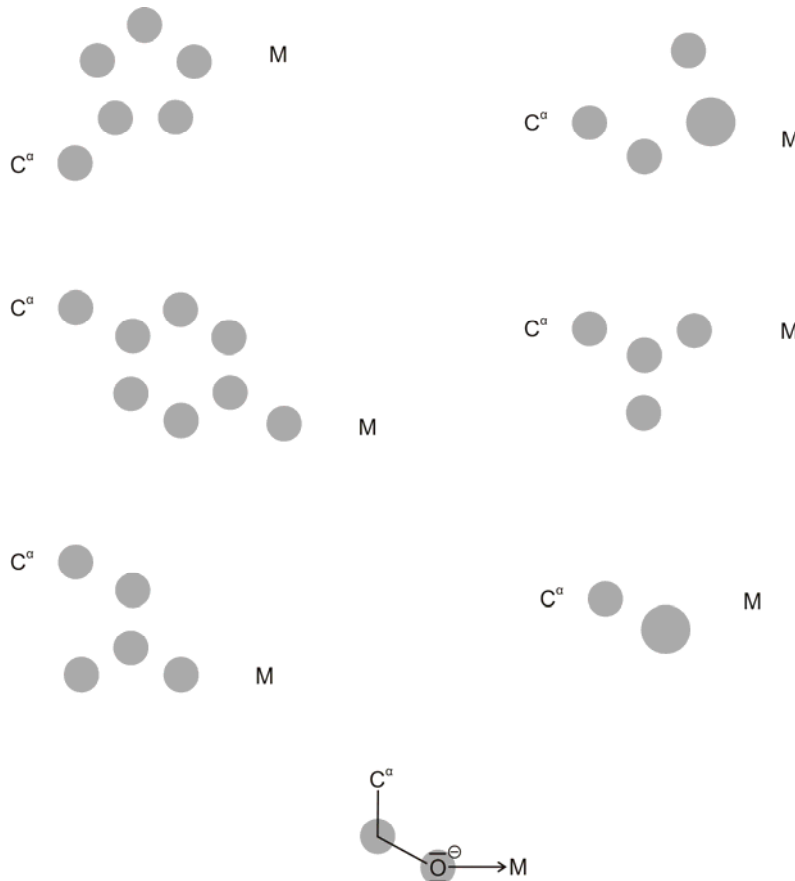
2. Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2009

17. September 2009, 12:00–13:00 Uhr

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

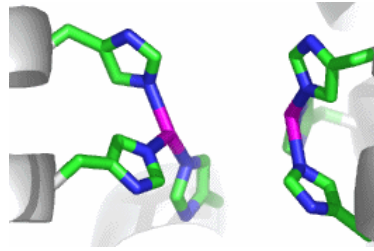
100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten.

- 1 (a) Bei der Röntgenstrukturanalyse eines Metalloenzym werden koordinierende Aminosäureseitenketten auch an ihrem typischen Elektronendichtemuster erkannt. Im folgenden Bild sehen Sie sechs Beispiele solcher Muster, die sich jeweils zwischen dem α -C-Atom und einem Metallatom erstrecken. Zeichnen Sie die Lewis-Formeln (Mehrfachbindungen beachten, H-Atome an Nicht-C-Atomen explizit angeben) der jeweiligen Seitenkette ein und benennen Sie die Aminosäure. Als Beispiel, wie Sie es machen sollen, finden Sie unten ein Metallatom, das von einer deprotonierten Serin-Seitenkette koordiniert wird. [24 P.]



- (b) Bei den Aminosäure-Seitenketten fehlen Starkfeldliganden. Eine hohe Feldaufspaltung wird bei Metalloenzymen wie Cobalamin oder Fe-Ni-Hydrogenase gefunden, in denen Carbonyl-, Cyanido- und Methyl-Liganden vorkommen. Geben Sie für jeden der drei Liganden an, warum er zu einer hohen Feldaufspaltung führt. [6 P.]

- 2 Das Bild zeigt die Strukturanalyse des aktiven Zentrums des unbeladenen Hämocyanins (Hc), dem Sauerstofftransporter von Tintenfischen und Schnecken (grün C, blau N, rot O, lila Cu).



- (a) Die N_3 -Umgebung der Kupferatome gleicht einem „Y“. Machen Sie mit Hilfe des Kristallfeldmodells das unerwartet hohe Redoxpotential eines Cu^I/Cu^{II} -Paares dieser Struktur plausibel, indem Sie mit demjenigen eines Cu^I/Cu^{II} -Paares mit quadratisch-planarer Umgebung vergleichen. Argumentieren Sie dabei im Sinne einer Grenzoritalbetrachtung am Kupferatom. [12 P.] (b) Formulieren Sie die O_2 -beladene Form (ohne His-Liganden) und weisen Sie dabei den Metallatomen in beiden Formen Oxidationsstufen zu. [6 P.] (c) Das elektrochemische Potential des Hc-Zentrums beträgt ca. 0.3 V. Warum wird Hc nicht durch Sauerstoff irreversibel zur höherwertigen Stufe oxidiert, das Potential des Halbelementes $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$ ist bei pH 7 schließlich größer als 0.8 V? [6 P.]
- 3 [4Fe-4S]-Ferredoxine (Fds) und Cytochrom c (Cyt c) sind zwei wichtige 1-e-Überträger in unserem Stoffwechsel. In Cyt c liegt ein Eisen-Zentralatom in oktaedrischer Koordination vor (1 Porphyrin-Dianion, 1 His, 1 Met). (a) Skizzieren Sie den Aufbau des Fd-Zentrums durch eine Lewis-Formel (Fe-Atome mit den nächsten Nachbaratomen). [6 P.] (b) Geben Sie die Spinzustände der Eisenatome in den beiden Oxidationszuständen der beiden Zentren an (Cyt_{red}: Fe^{II} , Fd_{red}: $Fe^{II}_3Fe^{III}$). Begründen Sie Ihre Wahl der Spinzustände. [6 P.] (c) Welche Wechselwirkung der spintragenden Zentren ist im mehrkernigen Fd denkbar (Begriff und kurze Skizze)? [6 P.] (d) In beiden aktiven Zentren ist eine kleine Reorganisationsenergie sichergestellt. Erläutern Sie kurz, wie der Natur dies gelingt. [6 P.]
- 4 (a) Zeichnen Sie eine Grenzformel von Hyperoxid („Superoxid“). [2 P.] (b) Durch die Reaktion welcher Edukte kann es in unserem Körper zur Bildung von Hyperoxid kommen? [2 P.] (c) Formulieren Sie einen Katalysezyklus für eine Superoxid-Dismutase, wenn Ihnen ein aktives Zentrum mit einem Metallion zur Verfügung steht, das die Oxidationsstufen n und $n+1$ ausbilden kann. Verwenden Sie für die Sauerstoffspezies wie im untenstehenden Potentialdiagramm die Protonierungszustände der physiologischen Umgebung [6 P.] (d) Leiten Sie mit Hilfe des Diagramms das für eine solche Superoxid-Dismutase notwendige elektrochemische Potential ab. [6 P.] (e) Was würde geschehen, wenn das Potential des Zentrums um 1 V über diesem Wert liegt? [6 P.]

[hier das Sauerstoff-Potentialdiagramm von der letzten Seite des Skripts.]

Viel Erfolg!