

# Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2010

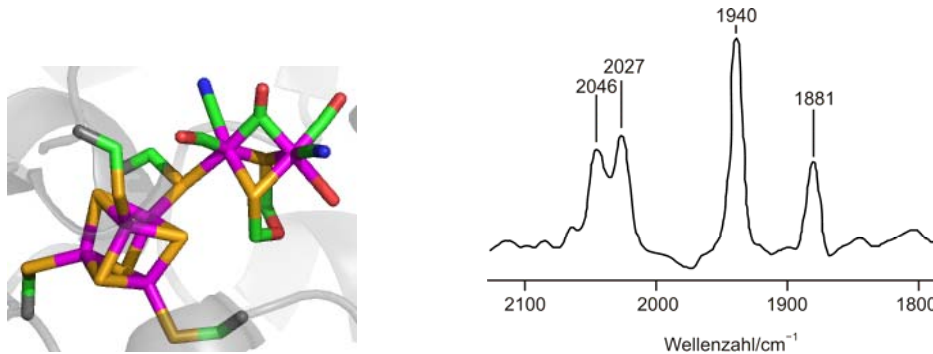
23. Juli 2010, 9:00–10:00 Uhr

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

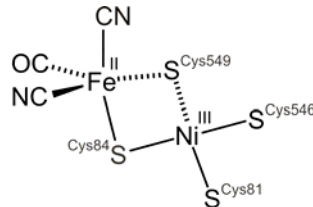
\* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

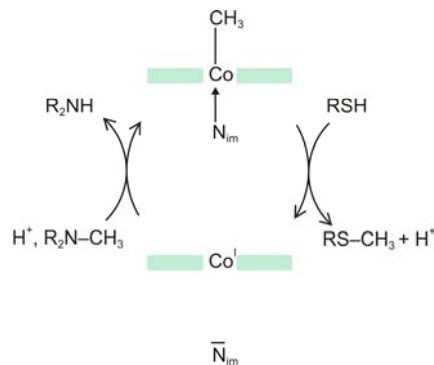
- 1 Die linke Abbildung zeigt die Struktur des aktiven Zentrums von [FeFe]-Hydrogenase (C grün, N blau, O rot, S orange, Fe lila), die rechte das IR-Spektrum im Bereich der C-N- und C-O-Valenzschwingungen. **(a)** Ordnen Sie die Banden zu und begründen Sie kurz Ihre Entscheidung. [12 P]



- (b)** Ergänzen Sie das folgende Schema zur wasserstoffbeladenen Form der [NiFe]-Hydrogenase und erläutern Sie den mutmaßlichen Zweck des Carbonyl- und der Cyanido-Liganden. [8 P.]



- 2 Cobalt (PSE: 9. Gruppe) liegt in Methionin-Synthase vor der Methylierung als diamagnetischer, quadratisch-planarer Corrin-Cobalt(I)-Komplex vor (im Cyclus unten). **(a)** Wie ist die Besetzung der Cobalt-d-Orbitale? Begründen Sie kurz, zum Beispiel mit dem Kristallfeldmodell. **(b)** Formulieren Sie die beiden Schritte des Katalysecyclus, indem Sie sie als nukleophile Angriffe darstellen. **(c)** Geben Sie die Oxidationsstufe des Cobalts in der methylierten Form an. Begründen sie, warum nun eine Co-N-Bindung zum benachbarten Benzimidazol-Rest ( $N_{im}$ ) gefunden wird. **(d)** Benutzen Sie die Oxidationsstufen an Co, um die beiden Schritte des Katalysecyclus im Sinne grundlegender Einzelschritte der Organometallchemie zu beschreiben. [je 8 P. = 32 P.]



- 3** Biologische Redoxzentren zeigen oft ein anderes Verhalten als man es aufgrund von Standardpotentialen in saurer ( $E^0$ ) oder neutraler Lösung ( $E^{0'}$ ) erwarten könnte. Geben Sie jeweils den Grund an. **(a)** Das  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Cys})_4$ -Zentrum im oxidierten Rubredoxin ( $\text{Rd}_{\text{ox}}$ ) ist erheblich schwächer oxidierend ( $E \approx 0 \text{ V}$ ) als es  $E^0 = 0.77 \text{ V}$  des Redoxpaars  $\text{Fe}^{+\text{II}/+\text{III}}$  erwarten lässt. **(b)** Das  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{His})_3(\text{Asp})$ -Zentrum in oxidiertes Fe-Superoxiddismutase ( $E \approx 0.2 \text{ V}$ ) ist stärker oxidierend als  $\text{Rd}_{\text{ox}}$ . **(c)** Das dinukleare Kupferzentrum in Hämocyanin ( $E \approx 0.3 \text{ V}$ ) wird durch  $\text{O}_2$  ( $E^{0'} = 0.82 \text{ V}$  bei der Reduktion zu  $2 \text{ H}_2\text{O}$ ) trotz der eindeutigen Potentiallage nicht – so wie Sie es von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Lösung kennen – irreversibel oxidiert. **(d)** Das aktive Zentrum des sauerstofffreisetzenden  $\text{Mn}_4$ -Clusters des Photosystems II wird in einer Folge von  $-\text{e}^-/-\text{H}^+$ -Schritten mit Oxidationsäquivalenten aufgeladen.  $E$  steigt dabei erheblich langsamer als man es aufgrund der jeweils erreichten mittleren Oxidationsstufe erwarten könnte. **[je 6 P. = 24 P.]**
- 4** Stickstoffmonoxid,  $\text{NO}$ , bindet – in jeweils gewinkelter Anordnung – an ein Häm-Eisen(II)-Fragment fester als an ein Häm-Eisen(III)-Zentrum. **(a)** Skizzieren Sie für jedes der beiden Zentren eine Lewis-Formel, welche die Bindungssituation möglichst zutreffend wiedergibt. **[12 P.]** **(b)** Leiten Sie aus den Formeln ab, warum bei der Anlagerung von  $\text{NO}$  an Häm- $\text{Fe}^{\text{II}}$  die stärkere Bindung entsteht. **[4 P.]** **(c)** Bei der Reaktion von  $\text{NO}$  mit einem Häm-Eisen(III)-Zentrum ergibt sich in der Enemark-Feltham-Notation ein  $\{\text{FeNO}\}^6$ -Komplex – so wie beim Pentacyanido-nitrosylferrat(III)-Ion im blutdrucksenkenden „Natriumnitroprussid“,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Auch die low-spin-Konfiguration ist gleich. Warum aber ist der Cyanidokomplex ein typischer  $\text{NO}^+$ -Komplex mit linear gebundenem Nitrosylligand, der Hämkomplex jedoch nicht? **[8 P.]**