

2. Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2011

26. September 2011, 10:00–11:00 Uhr

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

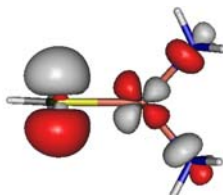
* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 (a) Hydratisierte Zink-Ionen sollten wegen ihres pK_A -Wertes von 9 beim physiologischen pH-Wert kaum Hydroxido-Liganden tragen. Trotzdem wird das reaktionsbereite aktive Zentrum von Carboanhydrase (CA) als $Zn(N_{His})_3(OH)^+$ formuliert. Warum könnte das plausibel sein? [6 P.] (b) Formulieren Sie einen Katalysezyklus für die CO_2 -Bindung durch Pflanzen-CA. [12 P.] (c) Formulieren Sie den ersten Schritt im Katalysezyklus einer zinkhaltigen Protease. [6 P.] (d) Ergänzen Sie die folgende Vorlage zu einer Lewisformel einer zinkgebundenen Histidinseitenkette (incl. Einfach-, Doppel- und dative Bindungen sowie der H-Atome). [6 P.]

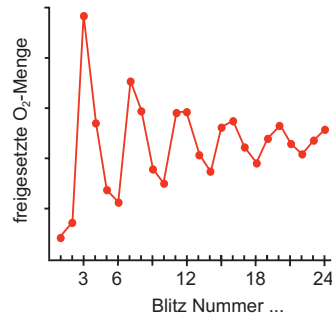


- 2 Das Eisen(II)-Hämprotein Myoglobin bindet NO fester als das Eisen(III)-Hämprotein Nitrophorin, das als NO-Überträger dient. (a) Skizzieren Sie für jedes der beiden Zentren die Lewis-Formel, welche die Bindungssituation möglichst zutreffend wiedergibt. [12 P.] (b) Leiten Sie aus den Formeln ab, warum bei der Anlagerung von NO an Häm- Fe^{II} die stärkere Bindung entsteht. [4 P.] (c) Übertragen Sie jetzt auf Hämoglobin (Hb) und O_2 : das Fe^{II} -Protein Hb bindet O_2 , nicht aber das Fe^{III} -Protein Met-Hb, weil ... ? [6 P.]
- 3 Plastocyanin überträgt $1e^-$ bei hohem Potential durch ein $Cu^{I/II}(N_{His})_2(S_{Cys})$ -Zentrum (ein entferntes Met lassen wir unbeachtet). Bei der computerchemischen Modellierung des d^9 -Kupfer(II)-Zustands durch ein $Cu^{II}(NH_3)_2(SMe)$ -Fragment (bp/tzvp mit Orca) sieht das höchste (halb)besetzte MO („SOMO“) so aus (Sie schauen auf die CuN_2S -Ebene; die Methylgruppe an S zeigt nach unten, so dass Sie sie kaum sehen):



- (a) Warum sieht man antibindende Cu-Ligand-Wechselwirkungen? Welche Bindungsordnung hat die Cu-S- π -Wechselwirkung, deren antibindende Komponente Sie im Bild sehen? [12 P.] (b) Geben Sie ein Schlagwort an, das beschreibt, dass die Beiträge der einzelnen Atomorbitale ziemlich gleich sind. Warum wäre es für die Plastocyanin-Funktion nicht gut, wenn dieses Elektronakzeptor-MO – wie in Lehrbüchern für die Grenzorbitale in Komplexen oft dargestellt – mehr oder weniger reinen Metallcharakter hätte? [6 P.] (c) Ein d^9 -Kupfer(II)-Ion hat genau *ein* halbbesetztes d-Orbital. Welche Struktur erwarten Sie daher für die folgenden (hypothetischen) Spezies: $[Cu^{II}(NH_3)_2]^{2+}$, $[Cu^{II}(NH_3)_3]^{2+}$, $[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}$? (Eine Hilfe: für die dreifach koordinierte Spezies sollte das herauskommen, was Sie von $Cu(N_{His})_3$ -Zentren kennen.) [6 P.]

- 4 (a) Formulieren Sie die Gleichung der im sauerstofffreisetzenden Komplex (OEC) des Photosystems II (PSII) ablaufenden Reaktion (verwenden Sie dabei einfach „ H^+ “ und „ e^- “ anstelle der terminalen Protonen- und Elektronenakzeptoren). [6 P.] (b) Aus dem Kok-Experiment, bei dem die von dunkeladaptierten Spinatchloroplasten freigesetzte O_2 -Menge in der abgebildeten Weise von der Nummer des einwirkenden Lichtblitzes abhing, wurde ein 5-Zustände-Modell abgeleitet (S_0 bis S_4 ; S_4 ist dabei der höchst-oxidierte Zustand des OEC). Geben Sie bei den ersten zehn Datenpunkten den jeweils vorliegenden Zustand an (das n von S_n). [12 P.]



- (c) Für die meisten Schritte $S_n \rightarrow S_{n+1}$ ist typisch, dass $1 H^+$ und $1 e^-$ entzogen werden. Was bedeutet diese Elektron-Proton-Kopplung für die Veränderung des Redoxpotentials des OEC? Begründen Sie kurz. [6 P.]

Viel Erfolg!