

Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2015

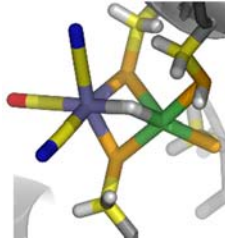
24. Juli 2015, 13:15–14:45 Uhr

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

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

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. [4 P.] **(b)** Erklären Sie, warum das Enzym in der reduzierten Form farblos, in der oxidierten Form jedoch intensiv rot ist (wovon Rubredoxin den Namen hat). [8 P.] **(c)** Das elektrochemische Potential von Rubredoxin ist nahe bei 0 V, also viel kleiner als das $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Potential unter sauren Standardbedingungen (0.77 V). Woran liegt das? [4 P.] **(d)** Im pH-Bereich, in dem das Enzym stabil ist (ca. 5–9), ist das Potential pH-unabhängig. Erklären Sie dies anhand der Redoxgleichung. Formulieren Sie eine zweite Redoxgleichung, die erklärt, warum das Potential einer Mutante pH-abhängig ist, in der einer der vier eisenbindenden Cysteinreste durch Serin ersetzt ist (in Ser ist das Cys-S-Atom durch O ersetzt); um wieviel Volt sinkt/steigt bei der Mutante das Potential bei Erhöhung des pH-Wertes um eine Einheit? [8 P.] **(e)** Die Ionenradiendifferenz (0.14 Å) 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 oxidierten Form (0.04 Å). Was ist die Ursache? [4 P.]
- Cytochrom P450_{nor} ist eine NO-Reduktase, die im ersten Schritt des Katalysezyklus NO an die Eisen(III)-Ruheform anlagert. Die Strukturanalyse zeigt ein nahezu lineares Fe-N-O-Fragment, eine Porphyrinato(2⁻)- und einen proximalen Cysteinato-Liganden. **(a)** Formulieren Sie die Elektronenbilanz im Sinne der Enemark-Feltham-Notation [4 P.] **(b)** Diskutieren Sie den NO-Bindungstyp ($^1\text{NO}^+$, ^2NO , $^1\text{NO}^-$, $^3\text{NO}^-$) und skizzieren Sie die maßgeblichen Atomorbitale, die zur Fe-NO-Bindung beitragen. [8 P.] **(c)** In dem durch Reaktion von Myoglobin mit NO entstehenden Komplex (MbNO) liegt ein anderer Enemark-Feltham-Typ vor. Welcher? [4 P.] **(d)** Beschreiben Sie die Struktur und die Bindungssituation der FeNO-Funktion in MbNO. [8 P.]
- Typ-1-Kupferproteine enthalten das Y-förmige $\text{Cu}(\text{N}_{\text{His}})_2(\text{S}_{\text{Cys}})$ -Chromophor. Dessen Grenzorbitale lassen sich vom stark Jahn-Teller-verzerrten Tetraamminkupfer(II)-di-aqua-Komplex herleiten. **(a)** Skizzieren Sie die Metall- und Ligandbeiträge zum instabilsten, spintragenden Orbital dieser d^9 -Spezies? [4 P.] **(b)** Skizzieren Sie die zugehörige Aufspaltung der Kupfer-d-Orbitale in einem Kristallfeldschema. [4 P.] **(c)** Wie ändert sich das Aufspaltungsschema – vor allem die Lage des die Oxidationskraft beschreibenden α -HOMOs –, wenn die beiden Aqualiganden und einer der vier Amminliganden entfernt wird? [8 P.] **(d)** Wie ändern sich die Struktur und die Beiträge zum höchsten besetzten Orbital, wenn schließlich ein *cis*-Diammin-thiolato-kupfer(II)-Chromophor betrachtet wird, das die Situation in einem Typ-1-Zentrum modelliert? [8 P.]
- Die Abbildung zeigt die mit Wasserstoff beladene Form der Hydrogenase von *Desulfovibrio vulgaris* in hoher Auflösung (PDB-Code 4U9H; C gelb, N blau, O rot, Fe blaugrau, Ni grün, S orange, H weiß). Das Zentrum befindet sich im $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}$ -Valenzzustand.



- (a)** Wie ist die Ladung der einzelnen Liganden und ihre Stellung in der spektrochemischen Reihe? [8 P.] **(b)** Welche Spinzustände resultieren für die beiden Zentralmetalle? [4 P.] **(c)** Der Bindungszustand des verbrückenden H-Liganden entspricht dabei im Wesentlichen demjenigen eines H-Atoms in: CaH_2 , NaBH_4 , CH_4 oder H_2O ? Begründen Sie kurz. [4 P.] **(d)** Betrachten Sie den (in der Regel sehr aufgeräumten) IR-Bereich zwischen ca. 1600 bis 2300 cm^{-1} , in dem die Valenzschwingungen von C–C/N/O-Mehrfachbindungen liegen. Skizzieren Sie diesen Bereich für das abgebildete Enzymzentrum und geben die Art der Schwingung an. [8 P.]

Viel Erfolg!