

# Klausur zur Vorlesung *Bioanorganische Chemie*, SS 2004

30. Juli 2004, 9:00–10:00 Uhr

Je Aufgabe 5 Punkte, Klausur bestanden mit 15 Punkten; **Stichworte zur Lösung:**

1. Je größer die Koordinationszahl eines Zentralatoms ist, desto weniger wird seine Lewis-Acidität die Reaktivität des einzelnen Liganden verändern. Eine wichtige Eigenschaft von Aqua-Liganden ist deren Brønsted-Acidität, die durch die Bindung an ein Zentralmetall vergrößert wird, und zwar umso mehr, je weniger Aqualiganden sich die Lewis-Acidität des Zentralmetalls „teilen“. Die hohe Acidität der Metallzentren in Zinkenzymen wie der Carboanhydrase geht daher mit niedrigen Koordinationszahlen einher. Vernünftige  $pK_A$ -Werte für Aqua-Komplexe mit den Koordinationszahlen 4, 5 und 6 wären zum Beispiel  $pK_A = 7, 8$  und 9.
2. Diamidophosphat ist ein Übergangszustands-Analogon, es modelliert nicht das Substrat Harnstoff, sondern den durch  $\text{OH}^-$ -Angriff auf Harnstoff gebildeten mutmaßlichen tetraedrischen Übergangszustand  $(\text{NH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{O}^-$ . Die thermodynamische Falle, durch die der Katalysezyklus zum Erliegen kommt, ist also der energetisch stark abgesenkte Übergangszustand.
3. Low-Spin-Zustände verlangen eine hohe Feldaufspaltung, um die Spinpaarungsenergie zu kompensieren. Die Aufspaltung im Tetraederfeld beträgt nur  $4/9$  der Oktaederaufspaltung. Mit Standardliganden sind daher keine tetraedrischen Low-Spin-Zustände zu erwarten – schon gar nicht mit der am linken Ende der spektrochemischen Reihe stehenden  $\pi$ -Base Thiolat.
4. Die Methämoglobin-Reduktase reduziert Eisen(III)-Zentren mit dem elektrochemischen Potential des Hämoglobins. Dieses sinkt jedoch unter den für MetHb-Reduktase notwendigen Wert, wenn die oxidierte Form – also Eisen(III) – durch einen anionischen Liganden stabilisiert wird.
5. Die Natur zeigt in Hämocyanin und Plastocyanin, wie stark das elektrochemische Potential des  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Redoxpaares vergrößert werden kann, wenn die Liganden in der für die reduzierte Form typischen Geometrie – dem Tetraeder oder der trigonalen Umgebung – fixiert sind. Die zweiwertige Stufe erreicht in der durch Ligandfeldeffekte begünstigten quadratisch-planaren oder verzerrt oktaedrischen Geometrie ihre größte Stabilität. Das höhere Potential ist also bei tetraedrischer Koordination zu erwarten. Man vergleiche mit Aufgabe 4: Stabilisierung der höheren Oxidationsstufe senkt das Potential, Stabilisierung der niedrigen erhöht das Potential, im ersten Fall sinkt die Oxidationskraft der höheren Oxidationsstufe, im zweiten Fall steigt sie.
6. Die Reorganisationsenergie als entscheidendem Beitrag zur Aktivierungsenergie einer Elektronenübertragung ist groß, wenn die Strukturänderung in den beiden beteiligten Oxidationszuständen groß ist. In einem wirksamen Katalysezyklus tritt kaum Strukturänderung auf. Dies gelingt nicht, wenn Fe-O-Abstände in  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_6^-$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6^-$ -Zentren um die Differenz der High-Spin-Ionenradien von 16 pm variieren müssen. Man vergleiche die viel kleinere Differenz von nur 5 pm bei den Low-Spin-Radien, die im Cytochrom c maßgeblich sind.

**Zusatzaufgabe (4 Extrapunkte):**

Redox-Enzyme: weder das Potential  $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  noch das Potential  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$  liegen im physiologisch möglichen Bereich. Chrom(III)-Zentren scheinen auch für die Säure-Base-Katalyse auszuschneiden, da sie kinetisch inert sind – langsame Eduktanlagerung und Produktablösung widersprechen der Idee eines wirksamen Katalysezyklus.