

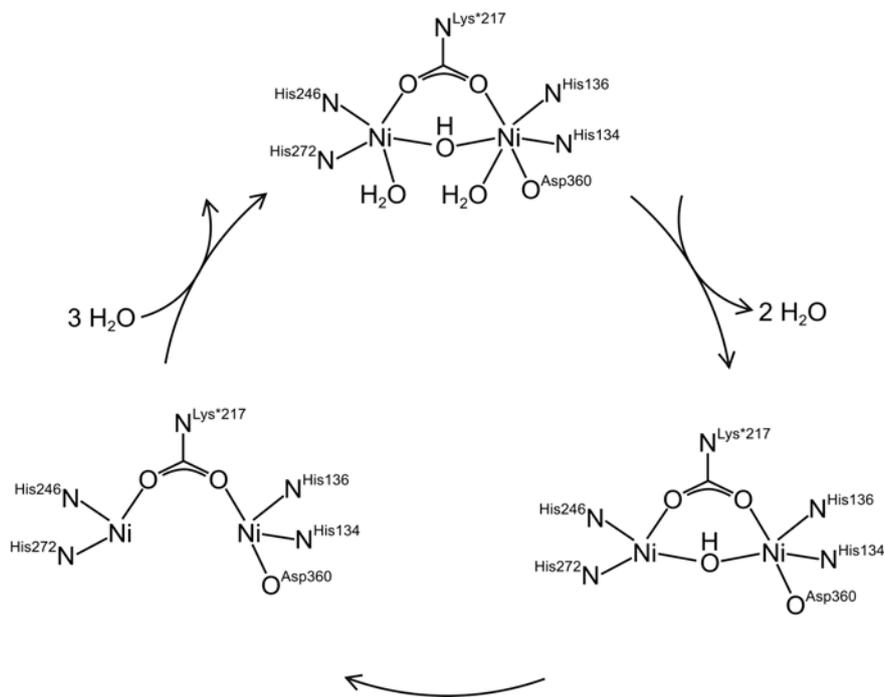
Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2007

20. Juli 2007, 10:15–11:00 Uhr

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

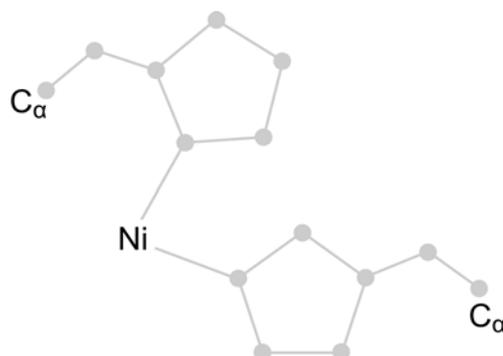
100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten.

- 1 (a) Urease katalysiert die Hydrolyse von Harnstoff zu Carbamat- und Ammonium-Ionen. Das Schema zeigt den Katalysecyclus ohne Substrat. Ergänzen Sie den Reaktionsablauf so, dass rechts unten das angelagerte Edukt und links unten der Übergangszustand/das Zwischenprodukt sichtbar werden. [15 P.]

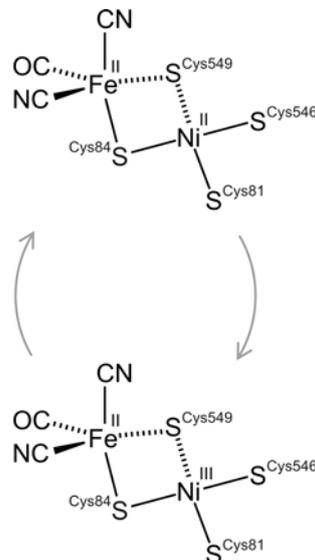


- (b) Erläutern Sie, wo und wie der Urease-Hemmstoff Diamidophosphat in den Cyclus eingreift. [10 P.]

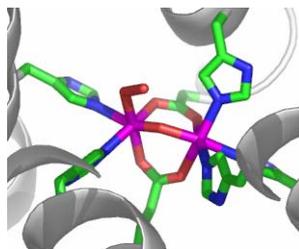
- (c) Das Ni(His134)(His136)-Fragment zeigt sich bei der Röntgenstrukturanalyse durch hohe Elektronendichten bei den Ni-Positionen und geringere Elektronendichten bei C- und N-Atomen. Das folgende Bild, in dem nur C_α zugeordnet ist, zeigt diese Situation. Ordnen Sie den Dichtemaxima C- und N-Atome zu, ergänzen Sie die Wasserstoffatome und lokalisieren Sie Einfachbindungen, Doppelbindungen, koordinative Bindungen und freie Elektronenpaare. [15 P.]



- 2 NiFe-Hydrogenase katalysiert die Umsetzung $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$. **(a)** Ergänzen Sie den Edukt/Produkt-Fluss ausgehend von der wasserstofffreien Ruheform (oben). Skizzieren und erläutern Sie, in welcher Form Wasserstoff im Übergangszustand/Zwischenprodukt (unten) gebunden ist. [15 P.]



- (b)** Erläutern Sie die Funktion der Cyanidoliganden und des Carbonylliganden. [10 P.]
- (c)** Welche Koordinationsgeometrie erwarten Sie für ein Tetrathiolatonickelat(II), $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{SR})_4]^{2-}$, einem Modellkomplex für das Nickelzentrum des Enzyms? Begründen Sie kurz Ihre Wahl. [5 P.]
- 3 Das Bild zeigt das aktive Zentrum des mit Sauerstoff beladenen Hämerythrins (Hr), dem Sauerstofftransporter zahlreicher Wirbelloser. Hr gehört zu den Oxodieisen-Enzymen, in denen eine Fe_2 -Einheit durch zwei Carboxylato-Liganden und einem Oxido/Hydroxido/Aqua-Liganden verbrückt wird.



- (a)** Formulieren Sie die Fe_2O -Region der sauerstofffreien und der sauerstoffbeladenen Form (Oxidationsstufen der Eisenatome, Protonierungszustand des O-Atoms). [10 P.] **(b)** Leiten Sie aus den unten angegebenen Werten für $E^{0'}$ ab, welches elektrochemische Potential das aktive Zentrum aufweisen muss. Das bioligandfreie $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Paar erreicht bei pH 7 diesen Potentialwert nicht: $E^{0'}$ ist bei $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$ nur ca. 0 V. Begründen Sie, warum das Hr-Potential höher als das Standardpotential bei pH 7 ist. [10 P.]

Potentiale bei pH 7: $\text{O}_2 + 2 \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$: $E^{0'} = +0.3 \text{ V}$; $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ / 2 \text{H}_2\text{O}$: $E^{0'} = +0.9 \text{ V}$.

- (c)** Warum wird Hr nicht durch O_2 irreversibel zu Fe^{III} oxidiert und O_2 dabei zu Wasser reduziert? [10 P.]

Viel Erfolg!