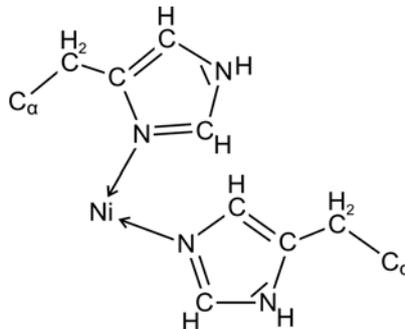


# Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2007

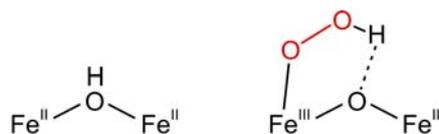
20. Juli 2007, 10:15–11:00 Uhr

## Stichworte zur Lösung

- 1 (a) Siehe den Katalysezyklus der Urease im Script. (b) Diamidophosphat modelliert den am C-Atom vierfach koordinierten Übergangszustand/das Zwischenprodukt, es ist ein „Übergangszustandsanalog“. (c)



- 2 (a) Siehe den Katalysezyklus der NiFe-Hydrogenase im Script. (b) Hydrogenasen spalten  $H_2$  heterolytisch. Im Übergangszustand/Zwischenprodukt muss NiFe-Hydrogenase einen Hydrido-Liganden stabilisieren können. Dies gelingt durch den Brückenbindungsmodus und durch einen möglichst hohen kovalenten Anteil der Metall-H-Bindungen. Fe bindet im low-spin-Zustand kovalenter als im high-spin-Zustand. Um trotz der Cysteinato-Schwachfeldliganden zu  $1s-Fe^{II}$  zu gelangen, benutzt die Natur Cyanido- und Carbonylliganden als extreme Starkfeldliganden. (c) Thiolato-Liganden sind Schwachfeldliganden, die quadratisch-planare Koordination ist daher bei Nickel(II) auszuschließen. Es bleibt das Tetraeder, das im  $d^8$ -Fall Jahn-Teller-verzerrt sein sollte.
- 3 (a)



- (b)  $O_2$  wird im Sinne des Redoxpaares  $O_2 + 2 H^+/H_2O_2$  transportiert.  $E^{0'}$  muss daher nahe bei +0.3 V liegen. Dies ist höher als das Standardpotential bei pH 7, da in der oxidierten Form die anionischen Hydroxido-Liganden des Standardzustandes  $Fe(OH)_3$  im Enzym zum Teil durch Histidin-Neutralliganden ersetzt sind, welche die höhere Oxidationsstufe weniger stabilisieren. (c) Die irreversible Oxidation zu  $Fe^{III}$  ist ein 4-Elektronen-Prozess, der im nur zweikernigen Hr-Zentrum nicht möglich ist, obwohl die Potentiallage dies nahelegt.