

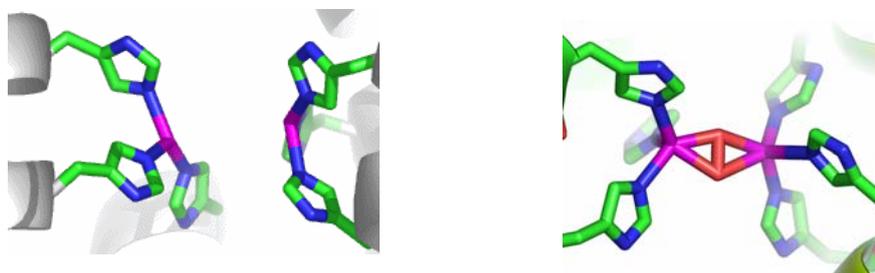
Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2007

11. Januar 2008, 11:00–12:00 Uhr

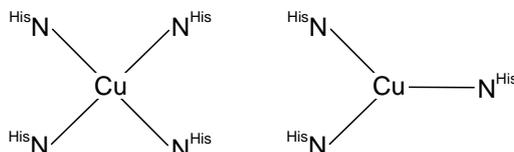
| Name | Vorname | Matr.-Nr. | Punkte | Note |
|------|---------|-----------|--------|------|
|------|---------|-----------|--------|------|

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten.

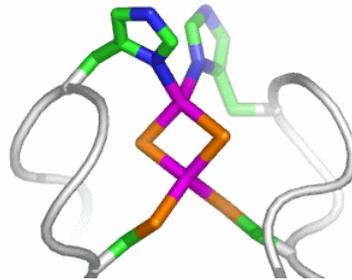
- 1 Die Bilder zeigen Strukturanalysen des aktiven Zentrums des Hämocyanins (Hc), dem Sauerstofftransporter von Tintenfischen und Schnecken (grün C, blau N, rot O, lila Cu). Beachten Sie hier und bei den folgenden Aufgaben, dass eine Röntgenstrukturanalyse an einem Protein keine H-Atome anzeigt. Links ist das unbeladene Zentrum dargestellt, rechts ist es mit Sauerstoff beladen.



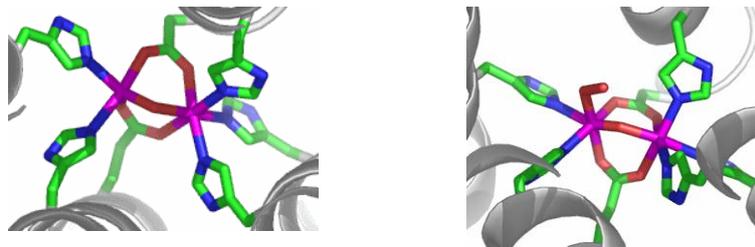
- (a) Zeichnen Sie Lewis-Formeln für das aktive Zentrum sowohl in der reduzierten wie auch in der oxidierten Form (verwenden Sie für Cu–O-Kontakte die ionische Grenzformel). Geben Sie dabei eine detaillierte Formel für eine der sechs His-Seitenketten an. Weisen Sie den Metallatomen Oxidationsstufen zu. [10 P.] (b) Die sauerstoffbeladene Form von Hc ist intensiv blau. Welche Art der elektronischen Anregung ist hier denkbar, welche nicht? Argumentieren Sie. [10 P.] (c) Die Umgebung der Kupferatome in Hc in der reduzierten Form entspricht dem rechten Schema. Vergleichen Sie das unerwartet hohe Redoxpotential eines $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Paares dieser Geometrie mit demjenigen eines $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Paares mit quadratisch-planarer Umgebung (linkes Schema). Argumentieren Sie im Sinne einer Grenzorbitalbetrachtung am Kupferatom. [10 P.]



- 2 Das folgende Bild zeigt das aktive Zentrum eines Rieske-Proteins in einem röntgenographisch untersuchten Kristall (lila Fe, orange S). Rieske-Zentren fungieren als 1-Elektronenüberträger, wobei die oxidierte Form zwei Eisen(III)-Zentren enthält.



- (a) Zeichnen Sie die Lewis-Formel für das aktive Zentrum der reduzierten Form. Geben Sie dabei eine detaillierte Formel für eine der beiden His-Seitenketten an. [10 P.]
 (b) Begründen Sie, welchem der Eisenatome Sie die Oxidationsstufe +II zuweisen. Wie unterscheidet sich das Standardpotential eines Rieske-Zentrums von dem eines [2Fe-2S]-Ferredoxins? Begründen Sie Ihre Aussage. [10 P.] (c) Welche Spinzustände (*high spin* oder *low spin*) erwarten Sie für die beiden Zentralatome in den beiden Oxidationszuständen des Enzyms? Begründen Sie Ihre Wahl unter Berücksichtigung der Oxidationsstufen der Metallatome, der Art des Koordinationspolyeders und der Art der Liganden. [10 P.]
- 3 Die Bilder zeigen Strukturanalysen des aktiven Zentrums des Hämerythrins (Hr), dem Sauerstofftransporter zahlreicher Wirbelloser (lila Fe). Links ist das unbeladene Zentrum dargestellt, rechts ist es mit Sauerstoff beladen. Der Fe-O-Fe-Winkel beträgt links 117° , rechts 132° .



- (a) Beschreiben Sie die sauerstofffreie Form des aktiven Zentrums durch eine Lewis-Formel einschließlich der H-Atome und der Oxidationsstufen der Eisenatome. [10 P.]
 (b) Nun das Ganze für die oxidierte Form. [10 P.] (c) Welche Spinzustände (*high spin* oder *low spin*) erwarten Sie für die vier Bindungszustände der Eisen-Zentralatome? Begründen Sie Ihre Wahl. Der elektronische Grundzustand des aktiven Zentrums ist für beide Formen diamagnetisch; erklären Sie dies. [10 P.] (d) Erwarten Sie Probleme beim O_2 -Transport, wenn durch Mutation Histidin gegen Tyrosin ausgetauscht wird? Begründen Sie Ihre Aussage. [10 P.]

Viel Erfolg!