

2. Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2010

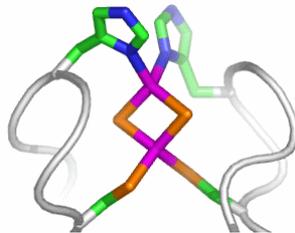
23. September 2010, 10:00–11:00 Uhr

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

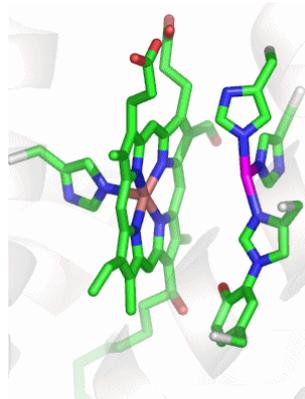
* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- 1 Die Abbildung zeigt ein Rieske-Zentrum, bei dem zwei Cysteinato-Liganden eines [2Fe-2S]-Ferredoxins durch Histidin ersetzt sind (C grün, Fe violett, N blau, S orange). Beide Redoxzentren operieren auf demselben Oxidationsstufenniveau mit $\text{Fe}^{\text{III}} \cdots \text{Fe}^{\text{III}}$ als der oxidierten Form.



- (a) Wo wird sich nach der Reduktion das hinzugekommene Elektron wiederfinden? Begründen Sie Ihre Wahl. [10 P.] (b) Erläutern Sie, wie und warum sich das elektrochemische Potential eines Rieske-Zentrums von dem eines [2Fe-2S]-Ferredoxins unterscheidet? [10 P.] (c) Skizzieren Sie für einen der beiden N_{δ} -gebundenen Histidin-Liganden eine Lewis-Formel (ab C_{α} , mit H-Atomen). [4 P.] (d) Erläutern Sie, welchen Spinzustand Sie für das d^6 - Fe^{II} -Zentrum der reduzierten Form erwarten. [6 P.]
- 2 Die Abbildung zeigt das aktive Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase (CcO), dem letzten Enzym der Atmungskette, in der reduzierten $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$ -Form.



- (a) Es liegen vor allem N_{ϵ} -gebundene Histidin-Liganden vor. Formulieren Sie für einen solchen His-Liganden die Lewis-Formel (ab C_{α} , mit H-Atomen). [4 P.] (b) CcO wird besonders wirksam durch Cyanid blockiert. Skizzieren Sie das cyanidvergiftete Zentrum und begründen Sie Ihren Vorschlag. [10 P.] (c) Welchen Spinzustand erwarten Sie für das Eisenatom in unbeladenem CcO? Begründen Sie Ihre Wahl. [6 P.]
- 3 In CuZn-Superoxiddismutase stehen die Oxidationszustände $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}$ und $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ zur Verfügung. (a) Formulieren Sie hiermit die beiden Teilschritte der Superoxid-Disproportionierung. [10 P.] (b) Verwenden Sie die *Übersicht über die elektrochemischen Potentiale von Sauerstoff-Spezies bei pH 7* (am Ende des Skripts) um das erforderliche Potential des aktiven Zentrums der SOD abzuleiten. [10 P.]

- 4** Im Eisen-Transportprotein Transferrin ist ein einkerniges Carbonato-eisen(III)-Zentrum derart eingebunden, dass eine sehr hohe Komplexstabilität resultiert. Der Carbonato-Ligand bindet zweizählig unter Ausbildung eines viergliedrigen Chelatringes an das Zentralatom. **(a)** Gestalten Sie ein aktives Zentrum mit hoher Komplexbildungskonstante, indem Sie sich für die freien Koordinationsstellen am Zentralmetall unter den Aminosäureseitenketten von Asp/Glu, Cys, His und Tyr bedienen. Formulieren Sie Ihren Vorschlag mit Lewis-Formeln und begründen Sie ihn. Vergessen Sie dabei auch den Carbonato-Liganden nicht, der in wirksamer Weise fixiert werden sollte. (Falls Sie sich zufällig erinnern, wie das Zentrum aussieht, begründen Sie, warum es so optimal ist.) **[12 P.]**

Nehmen Sie konkret zu einigen Behauptungen Stellung, die in diesem Zusammenhang bedacht werden könnten: **(b)** „Maximale Stabilität erfordert möglichst viele His-Liganden, da dann wegen der maximalen Kristallfeldaufspaltung die LFSE maximal ist.“ **[6 P.]** **(c)** „Maximale Stabilität erfordert möglichst viele anionische Liganden, da dabei ein Fe^{3+} -Kation in stabilster Umgebung vorliegt.“ **[6 P.]** **(d)** „Maximale Stabilität erfordert die Bindung von Cys-Liganden, da nur hier deutlich kovalente Eisen-Ligand-Bindungen gebildet werden.“ **[6 P.]**

Viel Erfolg!