

2. Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2015

7. Oktober 2015, 12:15–13:45 Uhr

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

* unter „Code“ erscheinen Sie in der Ergebnisliste.

100 Punkte, Klausur bestanden mit 50 Punkten

- [2Fe-2S]-Ferredoxine sind 1-e-Übertragungsenzyme, deren aktives Zentrum von zwei kantenverknüpften FeS₄-Tetraedern gebildet wird gemäß (S_{Cys})₂FeS₂Fe(S_{Cys})₂. Eines der beiden Zentralatome schaltet zwischen den Oxidationsstufen II und III, das andere verbleibt in der Eisen(III)-Form. **(a)** Erläutern Sie kurz, warum nur mit high-spin-Eisenzentren zu rechnen ist. [4 P.] **(b)** Ferredoxine wurden wegen ihrer intensiven Farbe früh erkannt. Wie trägt in der reduzierten Form das Eisen(II)-Zentrum zur Farbe bei, wie das Eisen(III)-Zentrum? Diskutieren Sie d-d- und CT-Übergänge. [8 P.] **(c)** Das elektrochemische Potential eines Ferredoxins liegt bei etwa -0.3 V, es ist also viel kleiner als das Fe^{II}/Fe^{III}-Potential unter Standardbedingungen (0.77 V). Woran liegt das? [4 P.] **(d)** Es fällt auf, dass die Liganden eines der Zentren Akzeptoren von mehr Wasserstoffbrückenbindungen des Typs N-H...S sind als des anderen? Sollte dies für das schaltende oder für das permanent dreiwertige Zentrum der Fall sein? [4 P.] **(e)** Die oxidierte Form liegt in einem S=O-Grundzustand vor. Erläutern Sie dies; skizzieren Sie dazu auch maßgebliche Orbitalwechselwirkungen. [6 P.]
- Myoglobin gehört zu den Enzymen, die Kohlenmonoxid mit recht hoher Bindungskonstante anlagern. Die Strukturanalyse zeigt ein nahezu lineares Fe-C-O-Fragment, einen Porphyrinato(2-)-, einen proximalen und einen distalen Histidin-Liganden. **(a)** Skizzieren Sie die maßgeblichen Orbitalwechselwirkungen in der Fe-C-O-Einheit. Beachten Sie dabei auch die Besetzung der Orbitale im Sinne von Hin- und Rückbindungen [6 P.] **(b)** Myoglobin und Hämoglobin sind aber doch relativ unempfindlich gegen eine CO-Vergiftung, wenn man sie mit freiem Häm b vergleicht. Wodurch wird im Holoenzym die O₂-Bindung unterstützt, nicht aber die CO-Koordination? [6 P.] **(c)** Die Oxidation von Myoglobin zu met-Mb geht mit dem Verlust der O₂- und der CO-Bindfähigkeit einher. Warum ist das so? [8 P.] **(d)** met-Mb kann dagegen NO anlagern. Erklären Sie auch dies; geben Sie dabei auch den Enemark-Feltham-Typ an (das n in {FeNO}ⁿ). [6 P.]
- Typ-3-Kupferproteine enthalten das Cu(N_{His})₃-Chromophor. **(a)** Leiten Sie für die reduzierte und die oxidierte Form des Modellkomplexes [Cu(NH₃)₃]⁺²⁺ ab, welche Struktur jeweils zu erwarten ist. [6 P.] **(b)** Benutzen Sie das Kristallfeldmodell, um das Redoxpotential einer [Cu^{I/II}(NH₃)₃]-Einheit mit dem eines [Cu(NH₃)₄]⁺²⁺-Komplexes zu vergleichen. Skizzieren Sie die Metall- und Ligandbeiträge zum instabilsten, spintragenden Orbital der oxidierten Form. [6 P.] **(c)** Hämocyanin transportiert Sauerstoff zwischen zwei Cu(N_{His})₃-Zentren. Formulieren Sie die O₂-beladene Form. [6 P.] **(d)** Im Reagenzglasversuch ist die Oxidation von [Cu(NH₃)₄]⁺ durch O₂ irreversibel, da die maßgeblichen Potentiale weit auseinanderliegen (Cu⁺/Cu²⁺ + e⁻ in NH₃(aq): ≈ 0 V; O₂ + 4H⁺ + 4e⁻/2H₂O: 1.23 V unter sauren Standardbedingungen). Wieso funktioniert bei Hämocyanin auch die O₂-Abgabe? [6 P.]
- Häm-b- und Kupfer-Typ-3-Chemie treffen sich in der Cytochrom-c-Oxidase (CcO). **(a)** Die ziemlich hohe akute Toxizität von Cyanid beruht auf einer Blockierung von CcO („ziemlich“ und „akut“ wegen unserer recht wirksamen Cyanid-Entgiftung). Erläutern Sie, warum CcO Cyanid viel fester bindet als Myoglobin dies tut. [6 P.]

(b) Welche Anteile einer Metall–Cyanid-Bindung sorgen dafür, dass Cyanid ein Starkfeldligand ist? [6 P.] **(c)** Vergleichen Sie nun mit der Bindungssituation in einem isoelektronischen Nitrosylkomplex, also zum Beispiel anstatt eines Häm-b-CN⁻ ein Häm-b-NO⁺, einem Zentrum vom {FeNO}⁶-Typ. [6 P.] **(d)** Eine physiologisch wirksame Verbindung mit Cyanid- *und* Nitrosylliganden ist Na₂[Fe(CN)₅(NO)]·2H₂O. Im IR-Spektrum einer Lösung sehen Sie im CN/NO-Valenzschwingungsbereich Banden bei ca. 2170, 2140 und 1940 cm⁻¹. Ordnen Sie zu. [6 P.]

Viel Erfolg!