

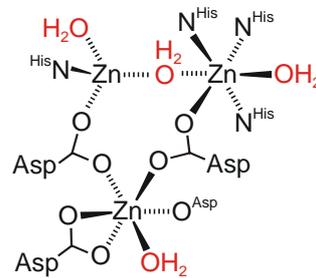
Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2005

22. Juli 2005, 10:00–11:00 Uhr

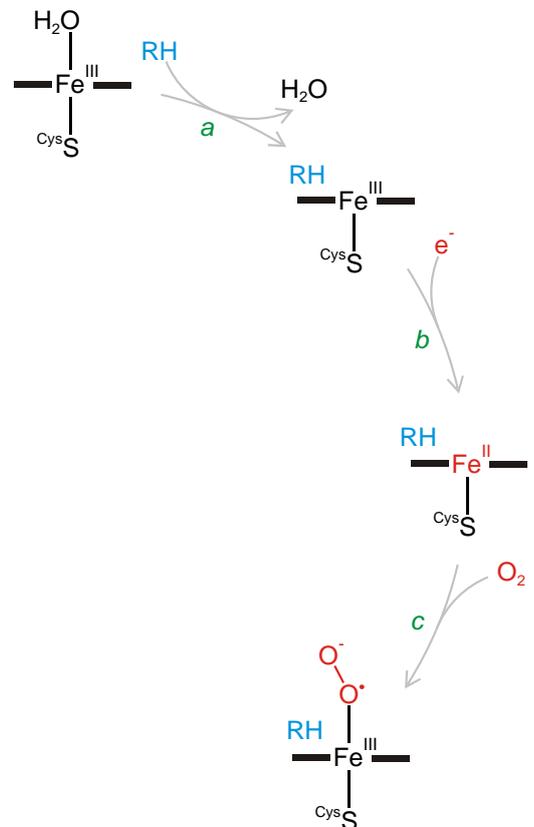
Name	Vorname	Matr.-Nr.	Punkte	Note
------	---------	-----------	--------	------

80 Punkte, Klausur bestanden mit 40 Punkten.

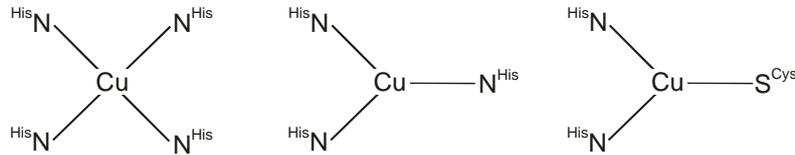
- 1 (a) Die Formel zeigt ein hypothetisches, dikationisches, trinukleares Enzymzentrum aus Zink(II), Asp-, His- und Aqua-Liganden. Ordnen Sie die vier Aqua-Liganden nach ihrer Acidität und begründen Sie Ihre Entscheidung. [10 P.] (b) Stellen Sie sich vor, Sie könnten eines der drei Zinkatome durch ein Nickel(II)-Zentralatom austauschen. In welcher Position würden Sie dies finden und warum? [4 P.]



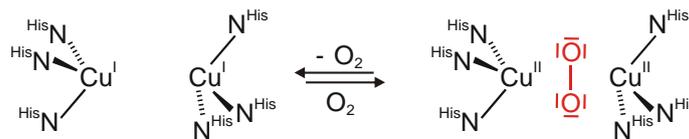
- 2 Das nebenstehende Schema zeigt einen Ausschnitt aus dem Katalysezyklus von Cytochrom P450. (a) Erläutern Sie, warum auch bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Reduktionsmittels und Sauerstoff Schritt *c* nicht vor *b* und *b* nicht vor *a* ablaufen kann. [6 P.] (b) Interpretieren Sie die Grundzustand-Gesamtspins der vier Zentren von $1/2$, $5/2$, 2 , 0 . [6 P.] (c) Beschreiben Sie den Schaltprozess *a*. Wodurch ist er gekennzeichnet, wodurch wird er ausgelöst. [6 P.] (d) Die Formulierung der vierten Spezies als Hyperoxo-eisen(III)-Komplex anstelle eines O_2 -Eisen(II)-Zentrums hat viel weniger Kontroversen ausgelöst als beim Hämoglobin/Myoglobin- O_2 -Addukt. Warum? [6 P.]



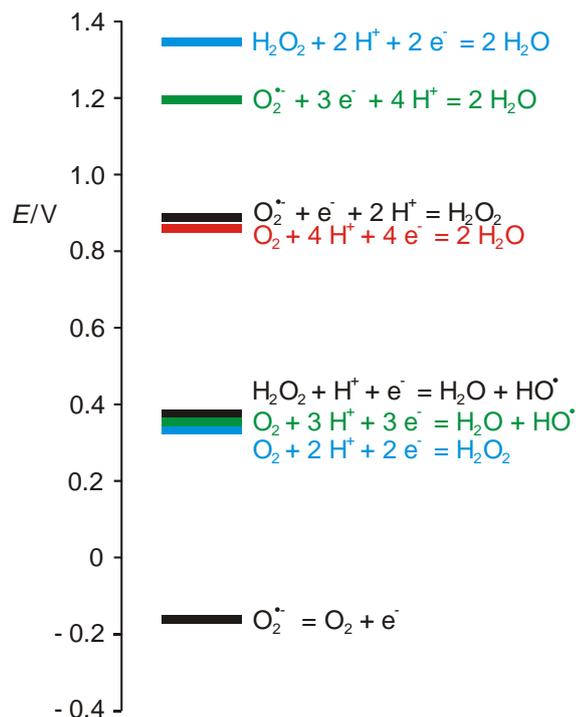
- 3 Das folgende Schema zeigt das Redoxpaar Kupfer(I,II) in unterschiedlicher Ligandenumgebung (ohne Ladungen dargestellt). Wo erwarten Sie das höchste, das mittlere, das niedrigste elektrochemische Potential? Erläutern Sie Ihre Entscheidung durch ein Grenzorbtalbild. [18 P.]



- 4 Die Gleichung zeigt schematisch den Sauerstofftransport in Hämocyanin (Ladungen weggelassen), der mit einer Reduktion des O_2 -Moleküls zur Stufe des Peroxids einhergeht. Benutzen Sie für die Beantwortung der folgenden Fragen das Diagramm mit Sauerstoffpotentialen bei pH 7. (a) Wo muss das elektrochemische Potential des Cu_2 -Zentrums liegen, damit reversible Sauerstoffbindung möglich ist? [6 P.] (b) Warum wird das Kupferzentrum nicht irreversibel zur zweiwertigen Form oxidiert und zugleich Sauerstoff zu Wasser reduziert? Das Potential $O_2/2 H_2O$ ist mit mehr als 0.8 V schließlich hoch genug. [6 P.] (c) Warum findet nicht die (gefährliche) Reaktion $O_2 + 3 H^+ + 3 e^- \rightarrow H_2O + HO^{\bullet}$ statt? [6 P.] (d) Warum findet nicht die (vielleicht auch bedenkliche) Reaktion $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$ statt? [6 P.]



Sauerstoff-Potentialdiagramm (pH 7) für Aufgabe 4:



Viel Erfolg!