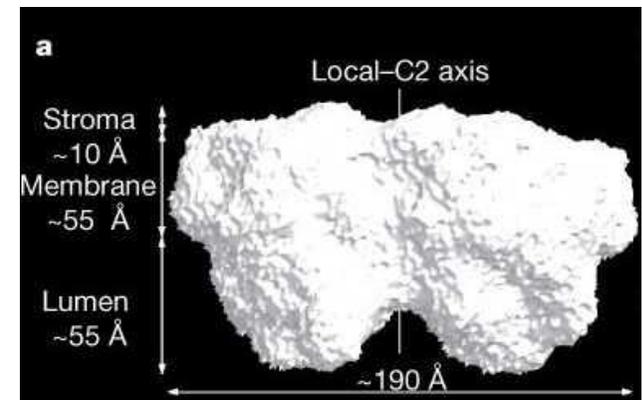
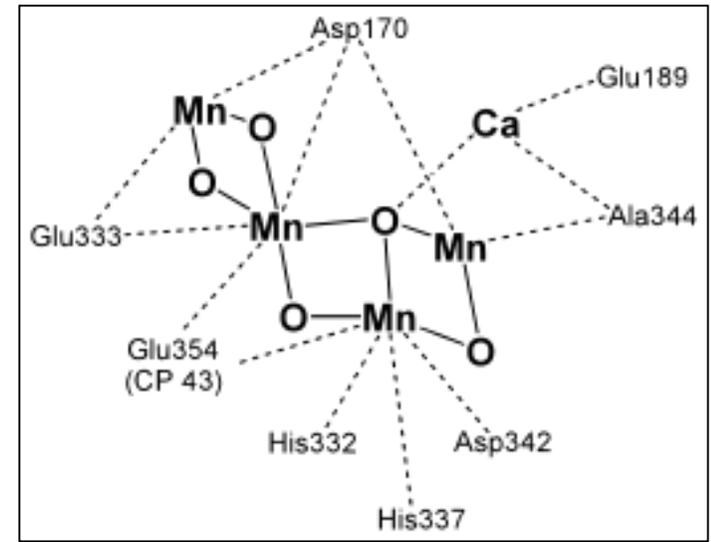


Bioanorganische Chemie

Gliederung

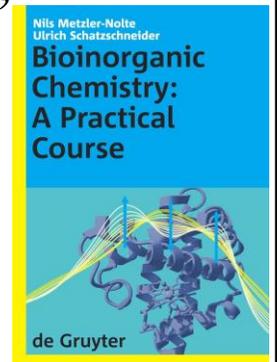
1. Was ist Bioanorganische Chemie?
2. Evolution der Elemente
3. Elemente und Moleküle des Lebens
4. Phylognese
5. Metalle in der Biochemie
6. Liganden in der Biochemie
7. Prinzipien der Koordinationschemie
8. Eigenschaften der Biomoleküle
9. Biochemie der Hauptgruppenelemente
10. Biochemie der Übergangsmetalle
11. Biochemie der Lanthanoiden und Aktinoiden
12. Modellkomplexe
13. Analytische Methoden der Bioanorganik
14. Anwendungen der Bioanorganik



„Einfachheit ist die schönste Form der Raffinesse“ Leonardo Da Vinci (1452-1519)

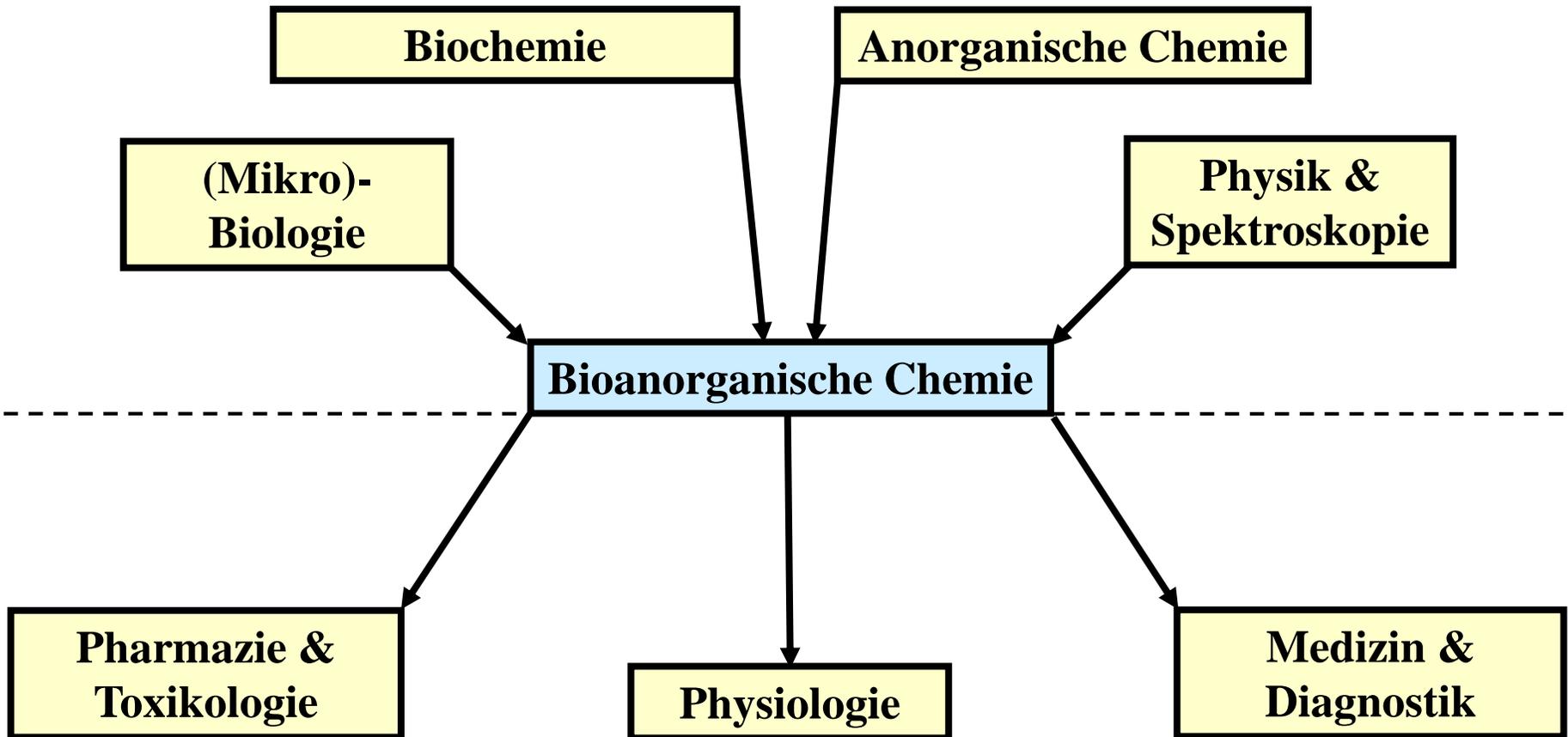
Literaturempfehlungen

- **C. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallchemie, 2. Auflage, Teubner, 1988**
- **S.J. Lippard, J.N. Berg, Bioanorganische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, 1995**
- **J.E. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität, 3. Auflage, Walter de Gruyter, 2003**
- **W. Kaim, B. Schwederski: Bioanorganische Chemie, 4. Auflage, Teubner, 2005**
- **H. Rauchfuß, Chemische Evolution und der Ursprung des Lebens, Springer, 2005**
- **A.F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage, de Gruyter, 2007**
- **I. Bertini, H.B. Gray, E.I. Stiefel, J.S. Valentine, Biological Chemistry, University Science Books, 2007**
- **N. Metzler-Nolte, U. Schatzschneider, Bioinorganic Chemistry: A Practical Course, Walter de Gruyter, 2009**
- **W. Ternes, Biochemie der Elemente, Springer, 2013**
- **D. Rabinovich, Bioinorganic Chemistry, Walter de Gruyter, 2020**



1. Was ist Bioanorganische Chemie?

Eine hochgradig interdisziplinäre Wissenschaft an der Grenze zwischen Biologie und Chemie



2. Evolution der Elemente

Die häufigsten Elemente im Universum nach Atomzahlanteilen sind

1. Wasserstoff 88,6%
2. Helium 11,3%

Alle übrigen Elemente des PSE, die von den Astronomen allesamt als Metalle bezeichnet werden, machen nur etwa 0,1% aus

Während Wasserstoff und Helium sowie Spuren von Lithium beim Urknall entstanden sind, mussten alle schwereren Elemente bis zum Eisen durch Kernfusion in den Sternen gebildet werden. Noch schwerere Elemente werden nur in Supernovaexplosionen oder in Überriesen gebildet.



^4He Produktion in Sternen und während des Urknalls



2. Evolution der Elemente

Isotopentafel der leichten Elemente (stabile Isotope erscheinen blau)

10								^{17}Ne	^{18}Ne
9								^{16}F	^{17}F
8						^{13}O	^{14}O	^{15}O	^{16}O
7						^{12}N	^{13}N	^{14}N	^{15}N
6				^9C	^{10}C	^{11}C	^{12}C	^{13}C	^{14}C
5				^8B	^9B	^{10}B	^{11}B	^{12}B	^{13}B
4			^6Be	^7Be	^8Be	^9Be	^{10}Be	^{11}Be	^{12}Be
3			^5Li	^6Li	^7Li	^8Li	^9Li		
2		^3He	^4He	^5He	^6He		^8He		
1	^1H	^2H	^3H						
	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Beryllium ^9Be ist das erste Element mit nur einem stabilen Isotop (Reinelement): Toxisch!

Fluor ^{19}F ist das erste biochemisch relevante Element mit nur einem stabilen Isotop...

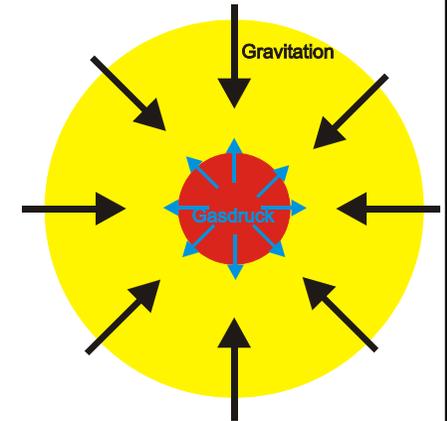
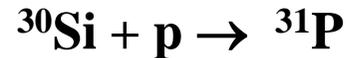
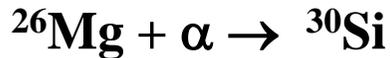
2. Evolution der Elemente

Bildung der mittelschweren Elemente (Stellare Synthese)

Diverse Fusionsprozesse führen zu mehreren Produkten:



Bildung von Phosphor (selten)



Vor-Supernova-Brennstadien eines Sterns mit 25 Sonnenmassen

Brennprozess	T [10^9 K]	Hauptprodukte	Dauer der Brennstadiums
H	0.02	${}^4\text{He}, {}^{14}\text{N}$	$7 \cdot 10^6$ a
He	0.2	${}^{12}\text{C}, {}^{16}\text{O}, {}^{20}\text{Ne}$	$5 \cdot 10^5$ a
C	0.8	${}^{20}\text{Ne}, {}^{23}\text{Na}, {}^{24}\text{Mg}$	$6 \cdot 10^2$ a
Ne	1.5	${}^{20}\text{Ne}, {}^{23}\text{Na}, {}^{24}\text{Mg}$	1 a
O	2.0	${}^{28}\text{Si}, {}^{32}\text{S}, {}^{40}\text{Ca}$	180 Tage
Si	3.5	${}^{54}\text{Fe}, {}^{56}\text{Ni}, {}^{52}\text{Cr}$	1 Tag!

2. Evolution der Elemente

Bildung der schweren Elemente

S(slow)-Prozess (in roten Riesensternen):

- **Kinetik:** Zeit des β -Zerfall muss sehr viel größer sein, als die Zeit eines weiteren Neutroneneinfangs
- Ausgangspunkte sind Saatkerne wie ^{56}Fe
- Dieser fängt Neutronen ein \rightarrow ^{59}Fe und zerfällt über den β -Zerfall zu ^{59}Co
- Dieser Prozess wiederholt sich \rightarrow der Prozess bewegt sich entlang des Stabilitätstals der Isotopentafel

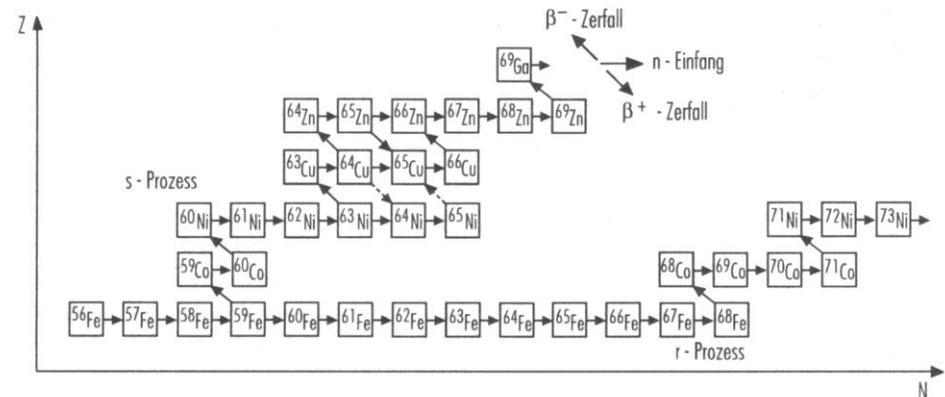
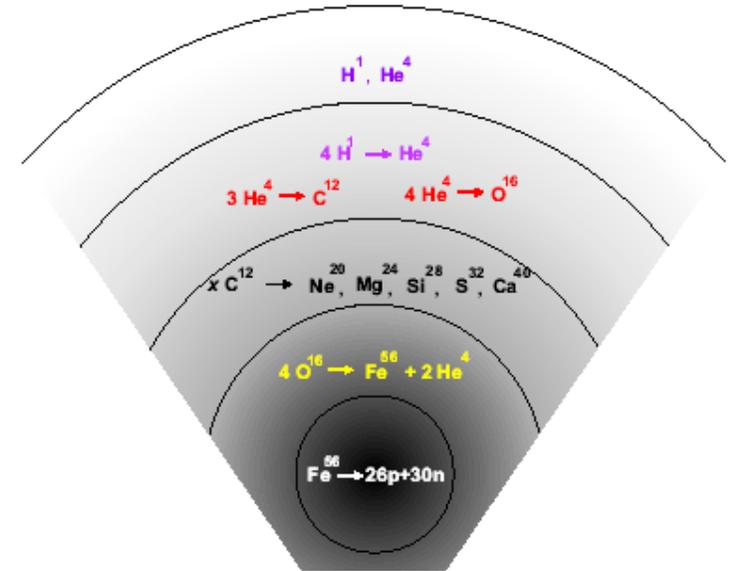


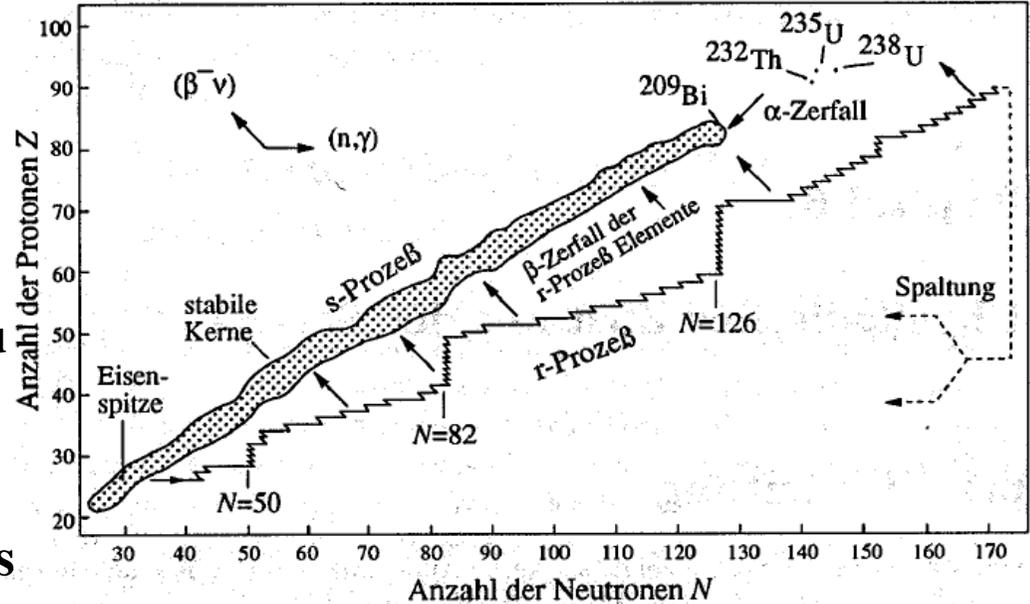
Bild 9.7. Verzweigung der s- und r-Prozesse zur Elementbildung oberhalb Eisen

2. Evolution der Elemente

Bildung der schweren Elemente

R(rapid)-Prozess in Supernovae (SN):

- benötigt einen extrem hohen Neutronenfluss um den β -Zerfall zu kompensieren
- Der Kern wird mit Neutronen angereichert (20 - 30 Neutronen) bis er die „neutron drip line“ erreicht hat. Durch spontane Emission von Neutronen verweilt der Kern in dieser Warteposition, bis er durch den β -Zerfall abgebaut wird
- Ausreichend hohe Neutronendichten (10^{24} cm^{-3}) werden durch Photodesintegration im Kern von SN erreicht



2. Evolution der Elemente

Gruppen																		18																	
1																	2																		
1 H																	13	14	15	16	17	18 He	1												
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2																	
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3																	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4																	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5																	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6																	
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn						7																		
																												6							
																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				7
																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				7

Synthese innerhalb 15 min nach dem Urknall **Stellare Synthese**

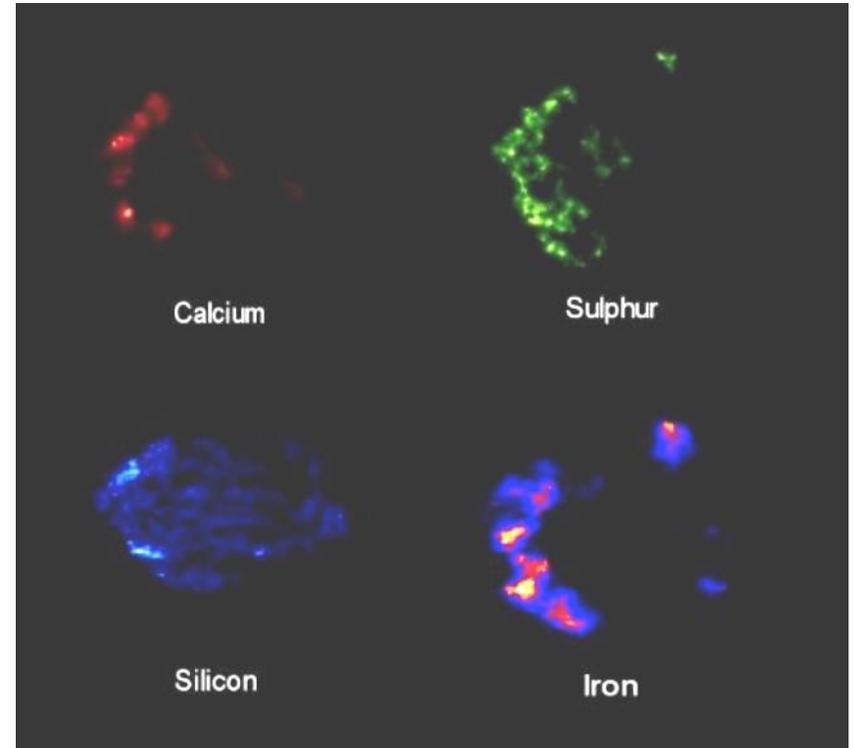
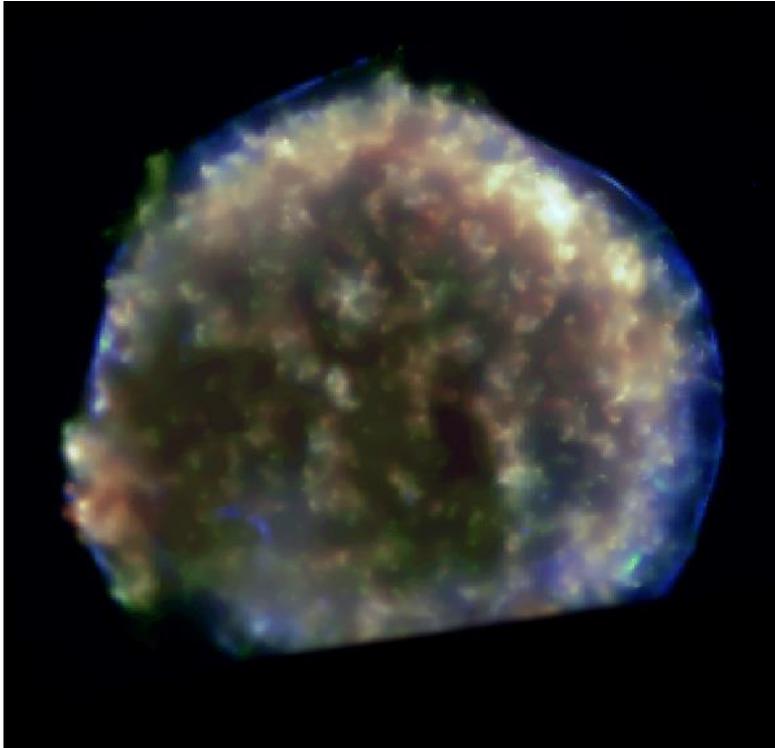
Stellare Bildung durch den s(slow)-Prozess (Neutroneneinfang und β -Zerfall)

Entstehung durch den r(rapid)-Prozess bei Supernovaexplosionen des Typs II

2. Evolution der Elemente

Verteilung im interstellaren Medium

1. **Supernovaexplosionen (Bsp.: Supernova Typ Ia, weiße Zwerge, SN1572, beobachtet durch Tycho Brahe)**
2. **T-Tauri Sterne → starke Sternwinde**



Röntgenbilder des Satelliten „Chandra“

2. Evolution der Elemente

Elementare Zusammensetzung der Sonne und von kohligen Chondriten (C1) typisch für Sterne der Milchstraßenscheibe

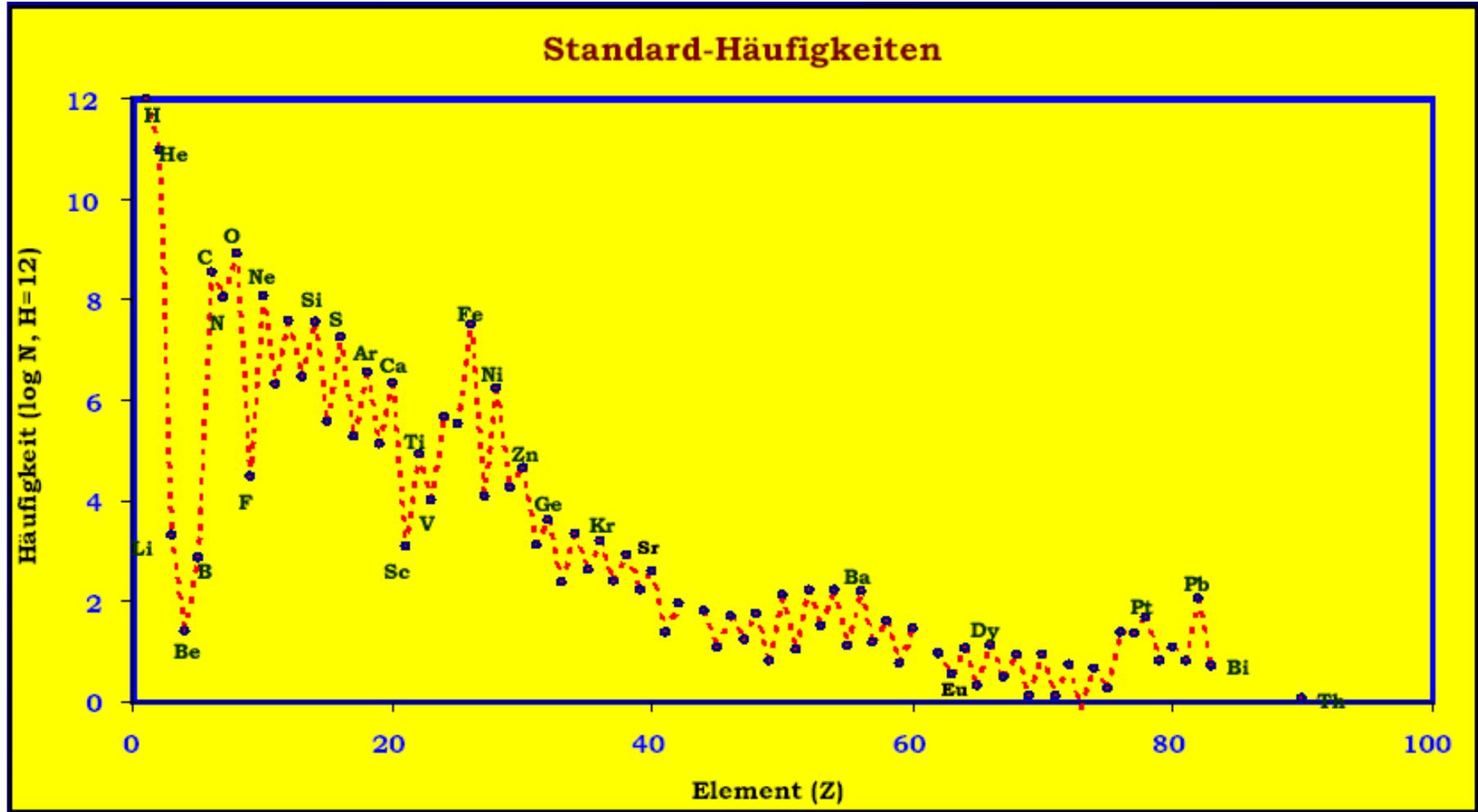
Tabelle 4.9.1. Elementhäufigkeiten $\log N$ im Sonnensystem: Sonne (\odot) nach H. Holweger (1985) und kohlige Chondrite vom Typ C1 nach E. Anders und M. Ebihara (1982). Normierung auf Wasserstoff $\log N(\text{H}) = 12.0$, Anpassung der solaren und meteoritischen Häufigkeitsverteilungen bei Silizium $\log N(\text{Si}) = 7.6$. Bestimmung der Sonnenhäufigkeiten aus der Photosphäre mit Ausnahme von He, Ne, Ar (Korona bzw. Protuberanzen) und Tl (Sonnenflecken). Meteorite: C1-Chondrite bis auf Be, B, Br, Rh, I, für die andere Chondrite herangezogen wurden. Für Kr, Xe, Hg geschätzte Werte aus Interpolationen. Radioaktive Elemente: Th, U Angabe der *heutigen* Häufigkeiten; bei der Entstehung des Sonnensystems vor $4.5 \cdot 10^9$ a (2.8.24) waren die Häufigkeiten um $\delta \log N = 0.2$ (Th) bzw. 0.3 (U) höher

	\odot	C1		\odot	C1		\odot	C1		\odot	C1
1 H	12.0	–	22 Ti	5.1	5.0	44 Ru	1.8	1.9	66 Dy	1.1	1.2
2 He	11.0	–	23 V	4.1	4.1	45 Rh	1.1	1.1	67 Ho	0.3	0.6
3 Li	1.1	3.4	24 Cr	5.8	5.7	46 Pd	1.7	1.7	68 Er	0.9	1.0
4 Be	1.2	1.5	25 Mn	5.4	5.6	47 Ag	0.9	1.3	69 Tm	0.3	0.1
5 B	2.5	3.0	26 Fe	7.6	7.6	48 Cd	1.9	1.8	70 Yb	1.1	1.0
6 C	8.6	–	27 Co	4.9	5.0	49 In	1.7	0.9	71 Lu	0.8	0.2
7 N	8.0	–	28 Ni	6.2	6.3	50 Sn	1.9	2.2	72 Hf	0.9	0.8
8 O	8.9	–	29 Cu	4.2	4.3	51 Sb	1.0	1.1	73 Ta	–	0.0
9 F	4.6	4.5	30 Zn	4.6	4.7	52 Te	–	2.3	74 W	1.1	0.7
10 Ne	7.6	–	31 Ga	2.9	3.2	53 I	–	1.6	75 Re	–	0.3
11 Na	6.3	6.4	32 Ge	3.5	3.7	54 Xe	–	(2.2)	76 Os	1.4	1.5
12 Mg	7.5	7.6	33 As	–	2.4	55 Cs	–	1.2	77 Ir	1.4	1.4
13 Al	6.4	6.5	34 Se	–	3.4	56 Ba	2.1	2.2	78 Pt	1.8	1.7
14 Si	7.6	7.6	35 Br	–	2.7	57 La	1.1	1.3	79 Au	1.1	0.9
15 P	5.4	5.6	36 Kr	–	(3.3)	58 Ce	1.6	1.7	80 Hg	–	(1.3)
16 S	7.2	7.3	37 Rb	2.6	2.5	59 Pr	0.7	0.8	81 Tl	0.9	0.9
17 Cl	–	5.3	38 Sr	3.0	3.0	60 Nd	1.4	1.5	82 Pb	1.9	2.1
18 Ar	6.7	–	39 Y	2.2	2.3	62 Sm	0.8	1.0	83 Bi	–	0.8
19 K	5.1	5.2	40 Zr	2.6	2.6	63 Eu	0.5	0.6	90 Th	0.2	0.1
20 Ca	6.4	6.4	41 Nb	1.4	1.5	64 Gd	1.1	1.1	92 U	–	–0.4
21 Sc	3.1	3.1	42 Mo	1.9	2.0	65 Tb	0.2	0.4			

Normiert auf Wasserstoff mit $\log N(\text{H}) = 12,0$

2. Evolution der Elemente

Elementare Zusammensetzung der Sonne



Die biologisch relevanten Elemente F, P, Cl und K sind also recht selten!

3. Elemente und Moleküle des Lebens

Elementare Zusammensetzung des Sonnensystems

Vor ca. 4,7 Mrd. Jahren:

Präsenz von 81 stabilen Elementen im protoplanetaren (solaren) Nebel, d.h. alle Elemente bis Bi außer Tc und Pm, da diese nur kurzlebige Isotope besitzen

Etwa 26 Elemente heutzutage in lebenden Organismen:

1. In größeren Mengen erforderlich: 11 Elemente

H, C, N, O, Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca

2. In kleinen Mengen erforderlich: 7 Elemente

Mn, Fe, Co, Cu, Zn, I, Mo

3. Elemente, die in einigen Spezies vorkommen: 8 Elemente

B, F, Si, V, Cr, Se, Sn, W

	C	H	O	N	S	P
Kohlenhydrate	X	X	X			
Lipide	X	X	X	X		X
Proteine	X	X	X	X	X	
Nucleotide	X	X	X	X		X
Porphyrine	X	X	X	X		

3. Elemente und Moleküle des Lebens

Die häufigsten Elemente der Erdhülle (Atmo-, Bio-, Hydro-, Kryo- und Lithosphäre) nach Gewichtsanteilen sind

1.	Sauerstoff	48,9%
2.	Silizium	26,3%
3.	Aluminium	7,7%
4.	Eisen	4,7%
5.	Calcium	3,4%
6.	Natrium	2,6%
7.	Kalium	2,4%
8.	Magnesium	<u>1,9%</u>
		97,9%



Alle übrigen Elemente des Periodensystems machen demnach nur 2,1% aus:

H: 1400 ppm

S 350 ppm

C 200 ppm

Cu 60 ppm

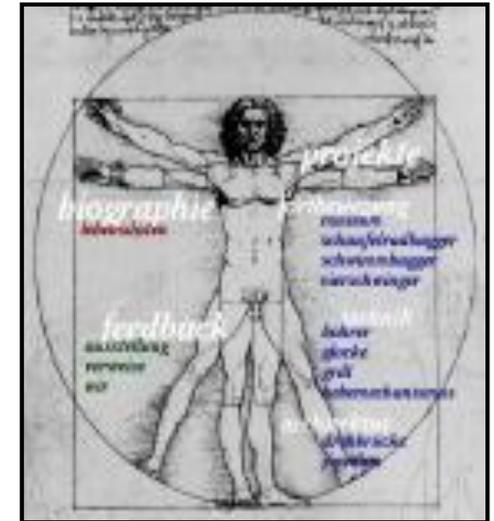
Co 25 ppm

3. Elemente und Moleküle des Lebens

Die häufigsten Elemente im menschlichen Körper nach Gewichtsanteilen

- | | |
|----------------|--------------|
| 1. Sauerstoff | 65,4% |
| 2. Kohlenstoff | 18,1% |
| 3. Wasserstoff | 10,1% |
| 4. Stickstoff | 3,0% |
| 5. Calcium | 1,5% |
| 6. Phosphor | 1,0% |
| 7. Schwefel | <u>0,25%</u> |
| | 99,35% |

Alle übrigen Elemente des PSE machen nur etwa **0,65%** der Masse des menschlichen Körpers aus!



Spurenelement

täglicher Bedarf im menschlichen Körper

Eisen	10 - 20 mg
Zink	7 - 10 mg
Mangan	2 - 5 mg
Kupfer	1 - 1,5 mg
Molybdän	0,05 - 0,1 mg
Vanadium	0,01 - 0,03 mg
Cobalt	0,003 mg

3. Elemente und Moleküle des Lebens

Gruppen																						
1																	18					
1 H	2															13 5 B	14 6 C	15 7 N	16 8 O	17 9 F	18 10 Ne	1
3 Li	4 Be															13 13 Al	14 14 Si	15 15 P	16 16 S	17 17 Cl	18 18 Ar	2
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 13 Al	14 14 Si	15 15 P	16 16 S	17 17 Cl	18 18 Ar	3				
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5				
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6				
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn						7					
																		6				
																		7				
																		6				
																		7				
																		6				
																		7				
																		6				
																		7				

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	6
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	7

in größeren Mengen erforderlich
pharmakologische Wirkung

Spurenelemente
radioaktive Elemente

toxische Wirkung
diagnostische Verwendung

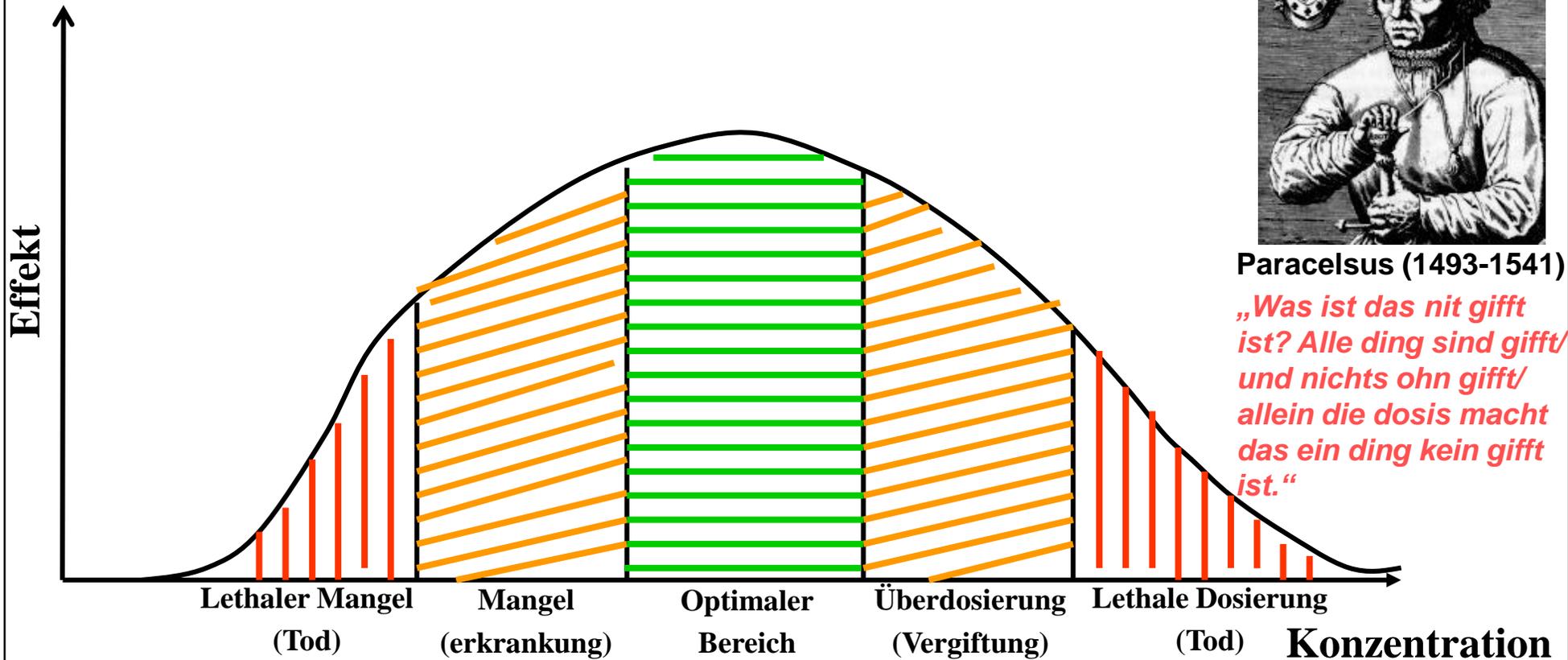
3. Elemente und Moleküle des Lebens

Konzentration und physiologischer Effekt einer Substanz



Paracelsus (1493-1541)

„Was ist das nit giftt ist? Alle ding sind giftt/ und nichts ohn giftt/ allein die dosis macht das ein ding kein giftt ist.“

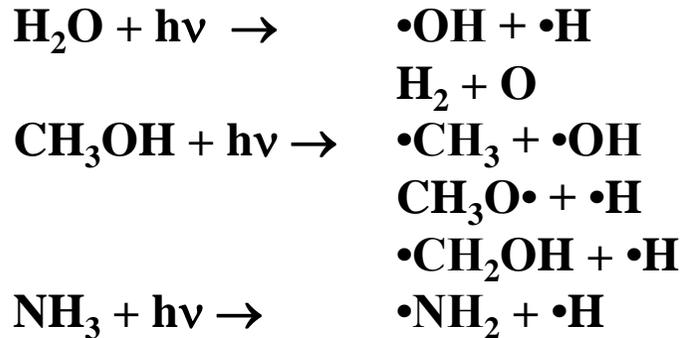


F:	0,5 mg	2,0 mg	10 mg	20 mg/Tag
Se:	10 µg	50 µg	200 µg	2 mg/Tag

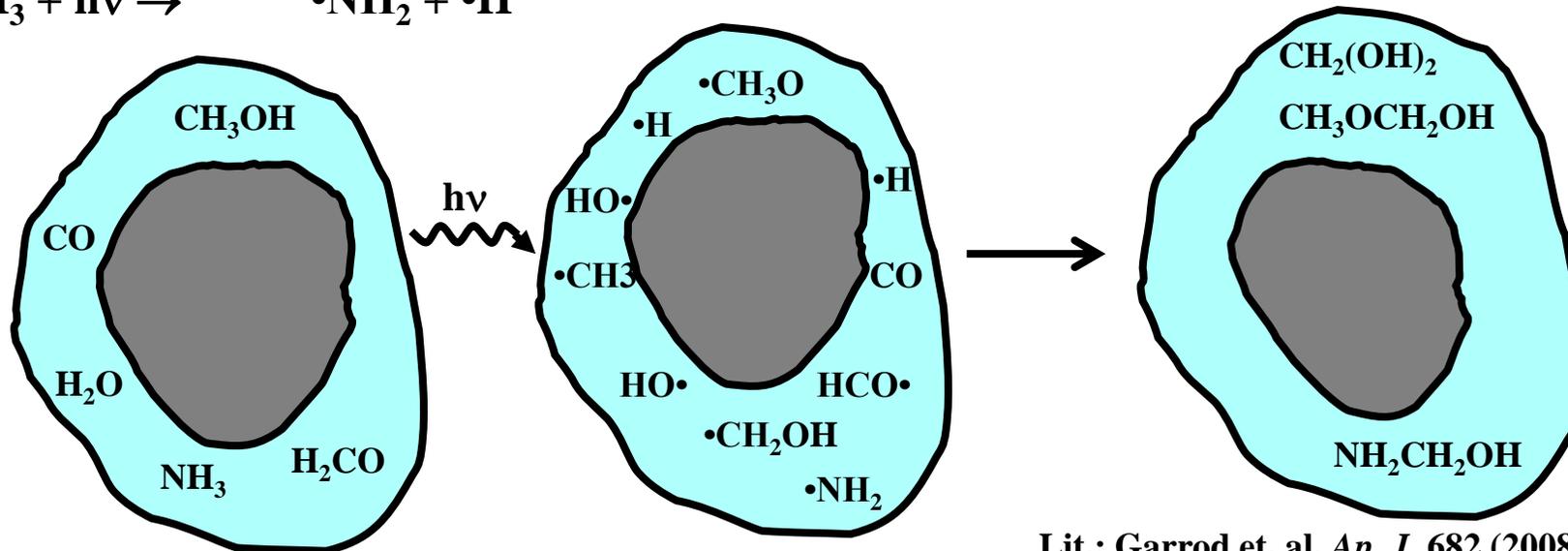
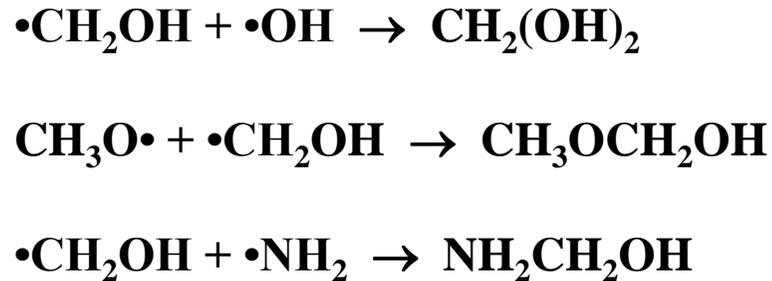
3. Elemente und Moleküle des Lebens

Aminosäuren sind unerlässlich für die Bildung von Leben (so wie wir es kennen!)

Aktivierung durch Photolysereaktionen



Radikal-Radikal Recombinationreaktionen



Lit.: Garrod et. al. *Ap. J.* 682 (2008) 283-302

3. Elemente und Moleküle des Lebens

Probiotische Astrochemie

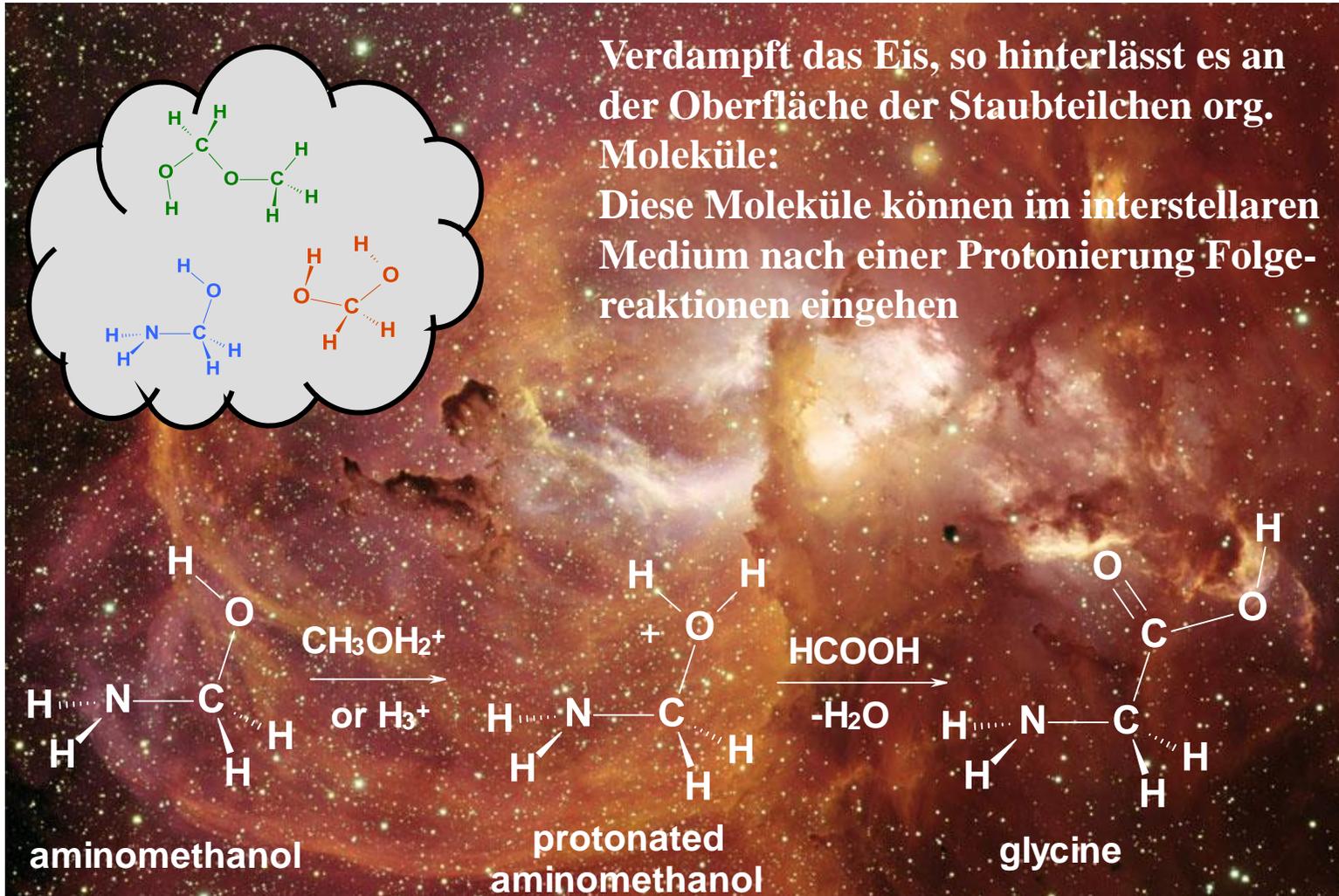


Foto: T.A. Rector and T. Abbott, U. Alaska and NOAO, AURA, NASA . NGC 3582

3. Elemente und Moleküle des Lebens

Probiotische Geochemie

Primordiale Atmosphäre

$\text{H}_2\uparrow$, $\text{He}\uparrow$, CH_4 , N_2 , NH_3 , H_2O



1. Atmosphäre (vor 4 Mrd. Jahren)

80% H_2O

10% CO_2

5-7% H_2S

Spuren von N_2 , H_2 , CO , He , NH_3

2. Atmosphäre (vor 3 Mrd. J.)

N_2

Spuren von CO_2 , H_2O und Ar

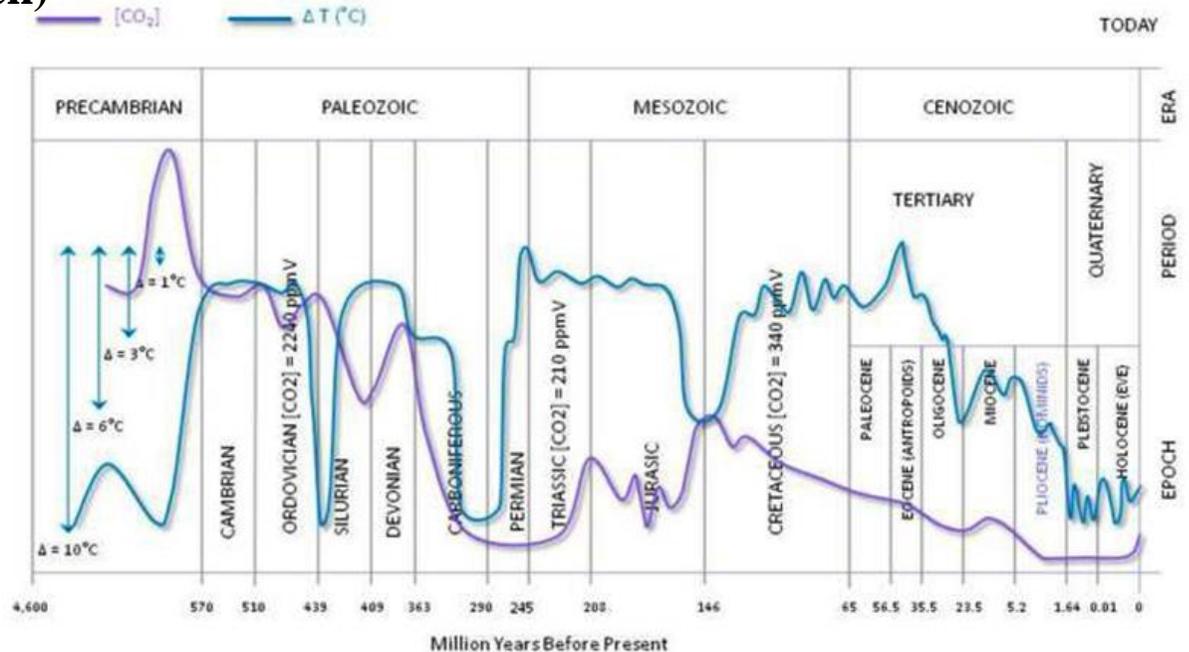
Heutige Atmosphäre

78% N_2 , 20,95% O_2

0,93% Ar

Spuren von CO_2 , H_2O , O_3 , CH_4

Geological Timescale: Concentration of CO_2 and Temperature fluctuations



1- Analysis of the Temperature Oscillations in Geological Eras by Dr. C. R. Scotese © 2002. 2- Ruddiman, W. F. 2001. *Earth's Climate: past and future*. W. H. Freeman & Sons. New York, NY. 3- Mark Pagani et al. *Marked Decline in Atmospheric Carbon Dioxide Concentrations During the Paleocene*. *Science*; Vol. 309, No. 5734; pp. 600-603. 22 July 2005. Corrected on 07 July 2008 (CO2: Ordovician Period).

4. Phylogenese

Die Häufigkeitsverteilung der Elemente in der irdischen Atmos-, Bio-, Hydro-, Kryo- und Lithosphäre unterscheidet sich deutlich von der kosmischen Elementverteilung

Erdkern

schwere Elemente \Rightarrow Fe, Ni und andere Metalle sowie C in Form von Carbiden

Lithosphäre

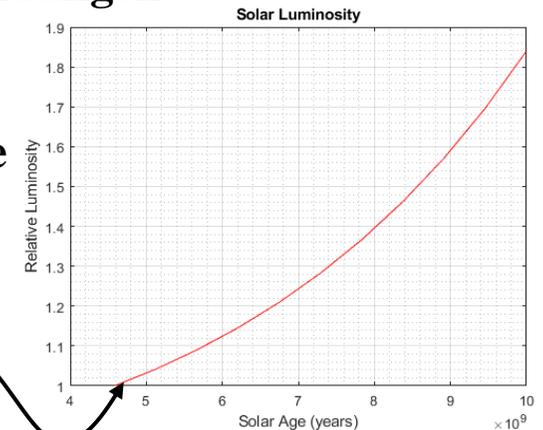
leichte Elemente \Rightarrow Silicate, Aluminosilicate, Mg- und Ca-Verbindungen

Primordiale Atmosphäre

- **Rasche H_2 -Ausgasung wegen der zu geringen Masse der Erde**
- **Photolyse des Wasserdampfes: $2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$**
- **Reduzierend: $CH_4, N_2, H_2O, PH_3, H_2S, CO_2$**

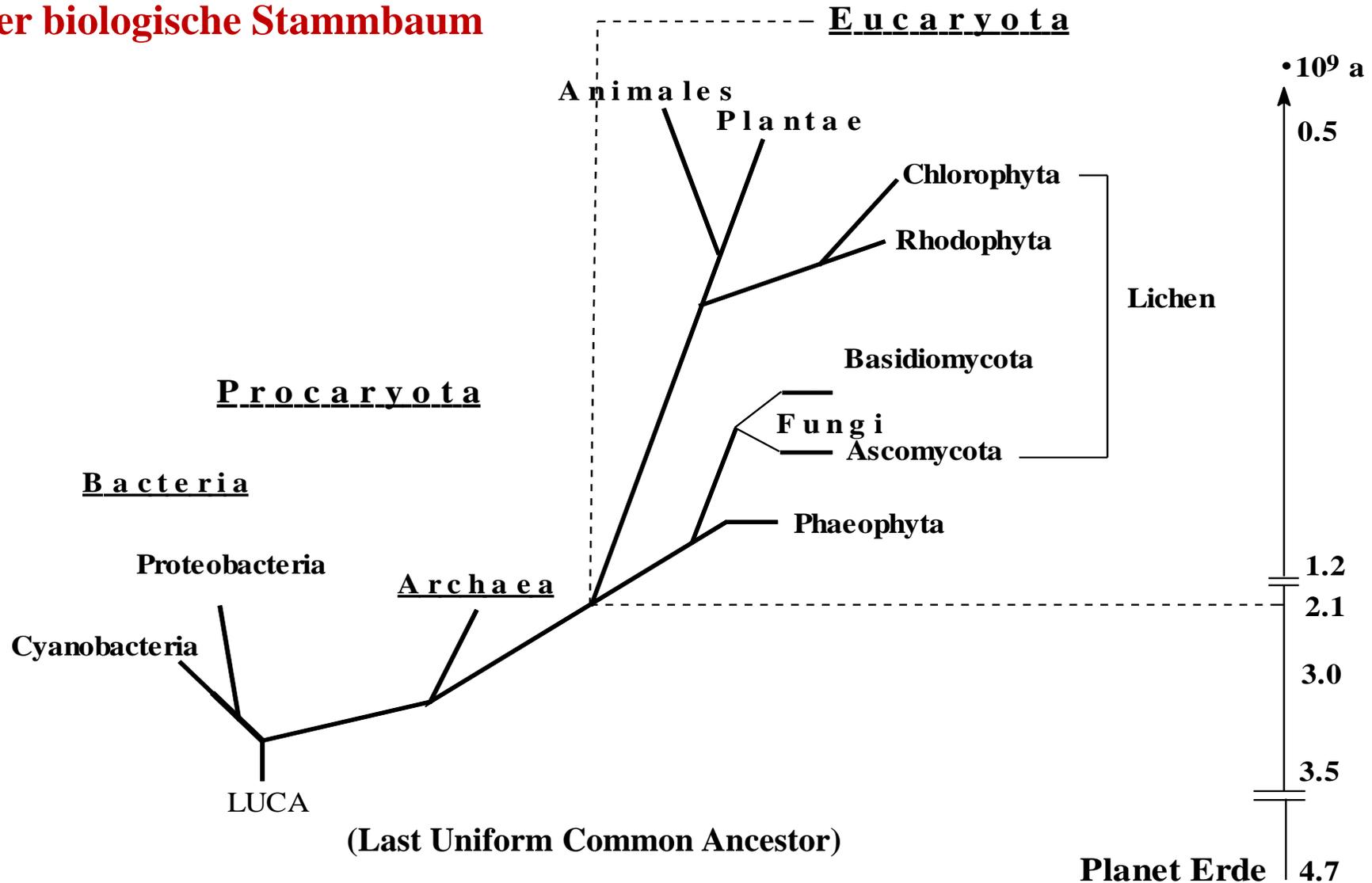
Heutige Atmos-, Hydro-, Kryosphäre und Lithosphäre

- **$N_2 \rightarrow NO_x \rightarrow NO_2^-, NO_3^-$ (Dünger) durch atmosphärische Entladungen**
- **$CO_2 \rightarrow CO_3^{2-} \rightarrow$ Carbonate \downarrow (z.B. Dolomit)**
- **$CO_2 \rightarrow C$ (fossile Brennstoffe) + O_2 durch biologische Aktivität $\rightarrow O_3$ (Ozonschicht)**
- **$H_2O(g) \rightarrow H_2O(l)$ „Ozeane“ $\rightarrow H_2O(s)$ „Eiskappen“**



4. Phylogenesese

Der biologische Stammbaum



4. Phylognese

Von den Prokaryoten zu den Eukaryoten

Prokaryoten

Bakterien und Archae

→ Meist unicellular, aber größere Agglomerate möglich

Eukaryoten

Alle höheren Organismen

Pflanzen

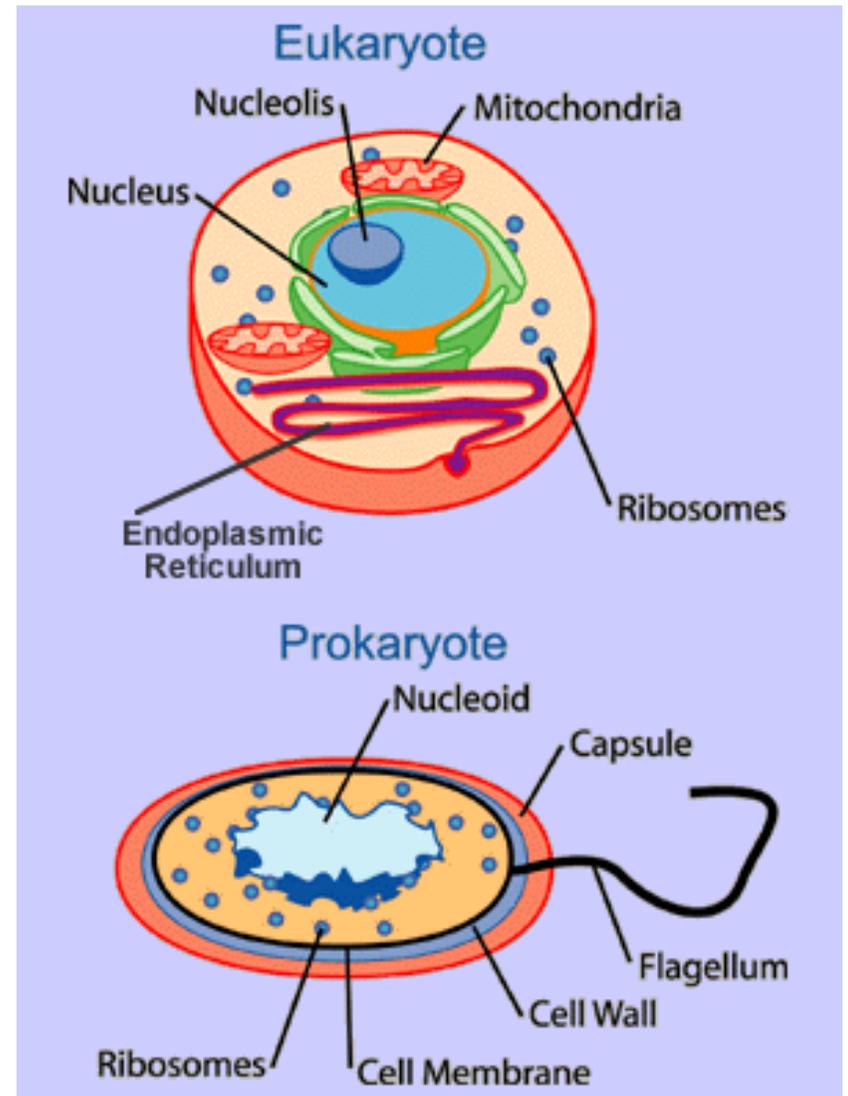
Tiere

Pilze

Algen

→ Zellkern und Mitochondrien/Cloroplasten

→ Meist polycellular



5. Metalle in der Biochemie

Für das Leben (aquatische Chemie) essentielle Metalle

Alkalimetalle	Na, K	leicht im Säuren und im Alkalischen löslich
Erdalkalimetalle	Mg, Ca	leicht im Säuren löslich
Hauptgruppenmetalle	Sn, Se	relativ schwer löslich
Übergangsmetalle	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W	relativ gut löslich
Seltenerdmetalle	?	schwer löslich

5. Metalle in der Biochemie

Essential Metals for Life (Aqueous Chemistry)

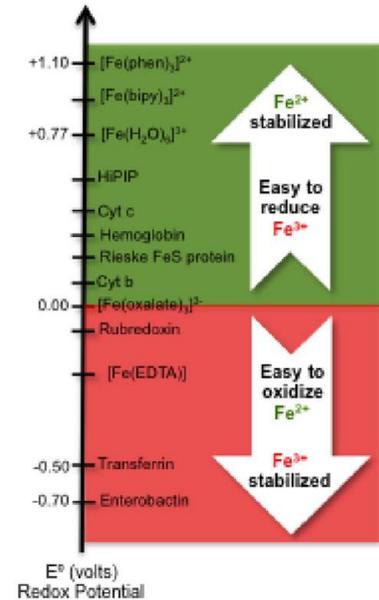
Alkaline metals	Na, K	readily soluble in water, acids, and bases
Alkaline earth metals	Mg, Ca	readily soluble in acids
Main group metals	Sn, Se	relatively poor solubility
Transition metals	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W	moderate solubility
Rare earth metals	LREE (La-Nd)? Eu?	poor solubility some hyperaccumulators known, e.g. wheat, dycranopteris (ferns)



5. Metalle in der Biochemie

Functions of Metals for Life

- **Metall cations can adopt several coordination numbers**
 - bonding and activation of substrates to enhance Lewis acidity
- **Metall cations can adopt several coordination geometries**
 - fine tuning of electronic properties such as redox potentials
- **Ligands can be substituted without changing the structure**
 - fast ligand exchange, i.e. fast but unspecific catalysis
- **(Transition) metal cations can change size without changing the oxidation state**
 - changing number of ligands, activation of inactive ligands
 - high spin Fe^{2+} (78 pm) in $[\text{Fe}(\text{por})(\text{H}_2\text{O})]$ vs. low spin Fe^{2+} (55 pm) in $[\text{Fe}(\text{por})(\text{O}_2)]$
- **(Transition) metal cations can adopt many oxidation states and transfer „spin“**
 - atom transfer reactions, redox reactions, electron storage
 - activation of $^3\text{O}_2$ (triplet)



5. Metalle in der Biochemie

Biomoleküle mit Metallzentren

Strukturproteine

- **Proteinstruktur** Ca, Zn
- **Stützfunktion** Mg, Ca

Transport und Speicherproteine

- **e⁻-Transport** Fe, Cu
- **O₂-Transport** V, Fe, Cu
- **Mⁿ⁺-Transport** Fe, Zn

Enzyme

- **Hydrolasen** Mn, Zn
- **Oxidoreduktasen** V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W
- **Isomerasen/Synthetasen** Co

Nicht-Enzyme

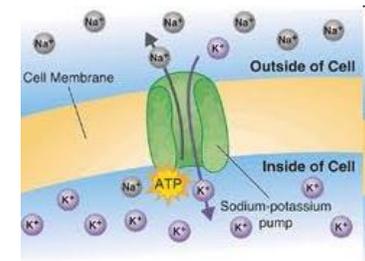
- **Metall-Transport** Na, K, Fe
- **Energieumsetzung** Mg
- **Photosynthese** Mg

5. Metalle in der Biochemie

Die Alkalimetallkationen Na^+ und K^+

11
Na
22.98

19
K
39.09



Funktion in der Biochemie

- Aufrechterhaltung von Membranpotentialen mittels Konzentrationsgradienten von Na^+ und K^+ in Kooperation mit Cl^- und Ca^{2+} über der (muskulären) Zellmembran \Rightarrow Signalleitung, Nierenfunktion
- Ionentransport erfolgt über Ionenkanäle (passiv oder aktiv)

Ion	Extracell. [mM]	Intracell. [mM]	Verhältnis	Membran-Potential [mV]
Na^+	145	12	12	+68
K^+	4	155	0.026	-99
Cl^-	1.5	$< 10^{-7}$	> 15000	$> + 128$
Ca^{2+}	123	4.2	30	-90

Membran-Potential:

$$E = RT/zF \cdot \ln[c(\text{M}^{n+})_{\text{extrazellulär}}/c(\text{M}^{n+})_{\text{intrazellulär}}]$$

mit $F = \text{Faraday-Konstante} = 96485 \text{ As/mol}$, $T = 310 \text{ K}$

Freie Enthalpie:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E$$

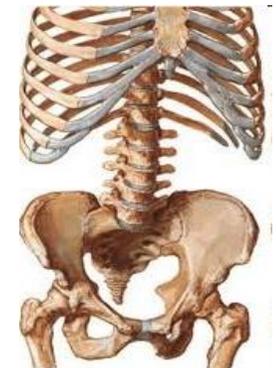
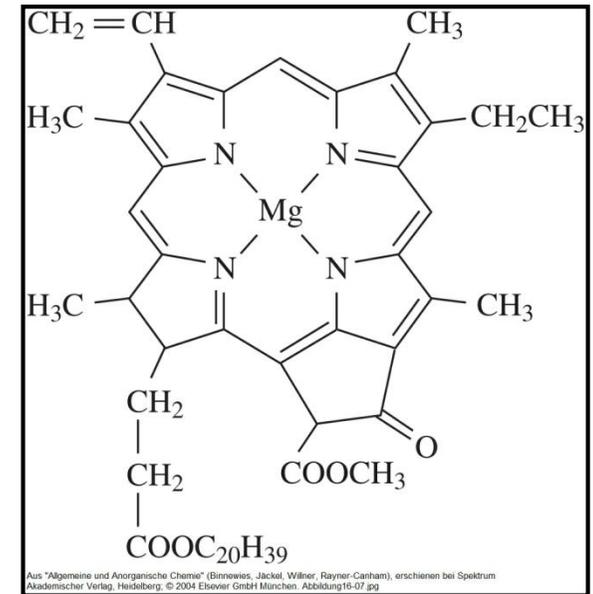
5. Metalle in der Biochemie

Magnesiumkationen

- Metallzentrum im Chlorophyll (Photosynthese)
- Im aktiven Zentrum von ATPasen und anderen Enzymen
⇒ PCR (Polymerase Chain Reaction)
- Intrazelluläre Flüssigkeiten

Calciumkationen

- Extrazelluläre Flüssigkeiten
- Bedeutung bei der Blutgerinnung und Muskelkontraktion
- Exoskelette: CaCO_3
 - Molluska (Muscheln, Schnecken)
 - Cnidaria (Korallen, Nesseltiere)
- Endoskelette: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ mit $\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$
 - Chordata bzw. Vertebrata (Wirbeltiere)
 - Cephalopoda (Kopffüßer)



5. Metalle in der Biochemie

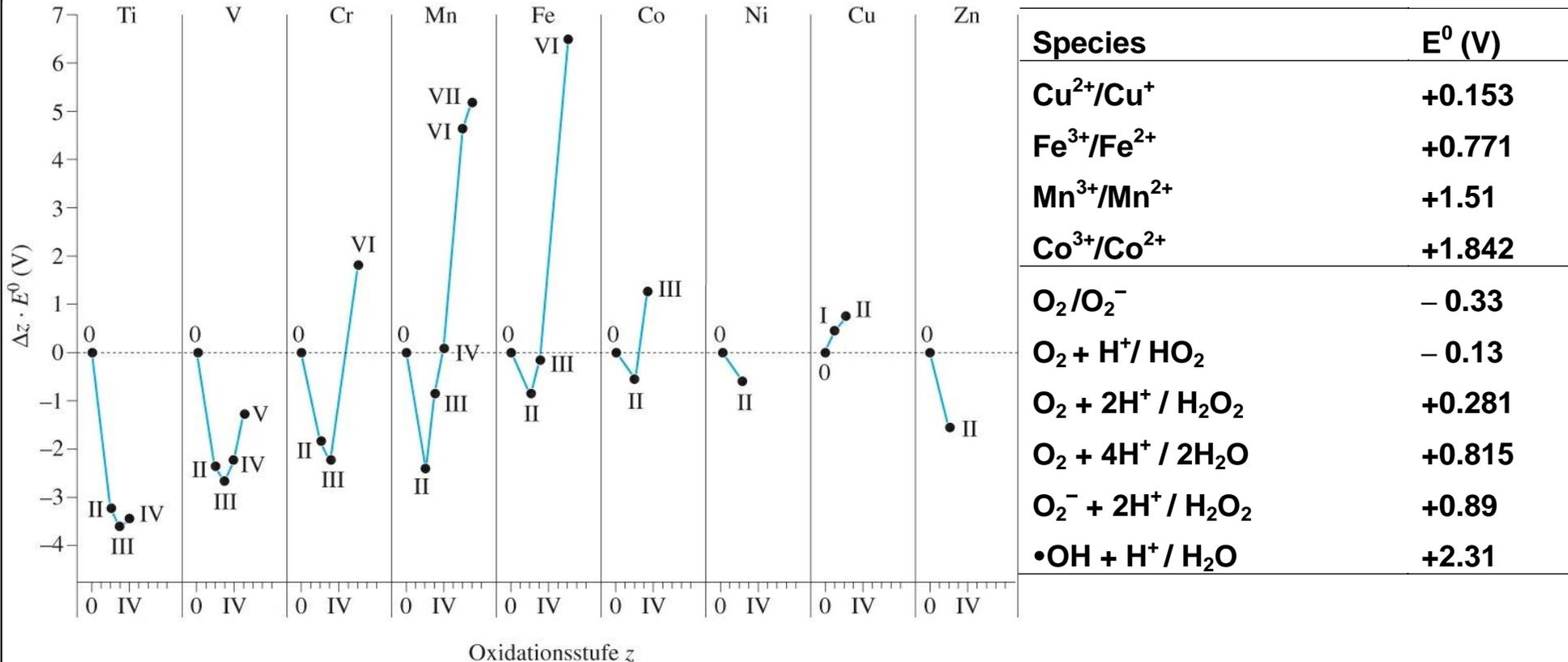
Oxidationsstufen der Übergangsmetalle (ÜM)

3d-Elemente	Sc +3	Ti +2, +3, +4	V +2,+3, +4, +5	Cr +2, +3, +6	Mn +2, +3 +4, +7	Fe +2, +3	Co +2, +3	Ni +2	Cu +1, +2	Zn +2
4d-Elemente	Y +3	Zr +4	Nb +5	Mo +4, +6	Tc +7 (radio- aktiv)	Ru +2, +3, +4	Rh +3	Pd +2	Ag +1, +2	Cd +2
5d-Elemente	La +3	Hf +4	Ta +5	W +4, +6	Re +4, +7	Os +4, +8	Ir +3, +4	Pt +2, +4	Au +1, +3	Hg +1, +2

- Alle ÜM, die ausreichend häufig in der Erdhülle vorkommen und relativ stabile niedrige Oxidationsstufen besitzen, sind leicht löslich und damit bioverfügbar und besitzen daher als Spurenelemente **biologische** Bedeutung
- Sowohl ÜM in hohen Oxidationsstufen bilden schwerlösliche Oxide, d.h. TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MnO_2 , RuO_2 , OsO_4 , IrO_2 , als auch SE Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3
- Metalle, die bevorzugt in der höchsten Oxidationsstufe vorliegen, liegen in der Erdkruste als schwerlösliches Oxid vor und sind daher nicht bioverfügbar (Ti, Zr, Hf)

5. Metalle in der Biochemie

Oxidationsstufen der 3d-Metalle in saurer Lösung, d.h. pH 0 (Frost-Diagramm)



- Die Metalle sind Reduktionsmittel, wobei Titan am stärksten reduzierend wirkt und Kupfer in kationischer Form als (Halb)Edelmetall leicht oxidierend ist.
- Cr^{VI} ist ein starkes und Mn^{VI} , Mn^{VII} und Fe^{VI} sind sehr starke Oxidationsmittel
- Relativ stabile Ox.-stufen: $\text{Ti}^{\text{III/IV}}$, $\text{V}^{\text{III/IV}}$, Cr^{III} , $\text{Mn}^{\text{II/III/IV}}$, $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, $\text{Co}^{\text{II/III}}$, Ni^{II} , $\text{Cu}^{\text{I/II}}$, Zn^{II}

5. Metalle in der Biochemie

Mn²⁺-Ionen: Labile Komplexe mit stark variabler Koordinationssphäre

Eigenschaft	Typische Werte / Produkte
Ionenradius/Å ^[Koordination]	0,97 ^[hs-6o]
Konfiguration	[Ar]3d ⁵
KFSE/Dq	0
bevorzugte Koordination	(N,O) ₆
Spezies bei pH 7	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺
pK _A des Aqua-Ions	10,6
+ NH ₃	Mn(OH) ₂
+ H ₂ S zur Metallsalz/NH ₃ -Lösung	MnS
+ CN ⁻	ls-[Mn(CN) ₆] ⁴⁻

5. Metalle in der Biochemie

Mn³⁺-Ionen: Komplexe mit starker Verzerrung (Jahn-Teller -Ion)

Eigenschaft	Typische Werte / Produkte
Ionenradius/Å ^[Koordination]	0,785 ^[hs-6]
Konfiguration	[Ar]3d ⁴
KFSE/Dq	> 0
bevorzugte Koordination	O ₄₋₆ , JT-verzerrt
Spezies bei pH 7	Mn(OH) ₃ ; MnOOH
pK _A des Aqua-Ions	0,7
+ NH ₃	Mn(OH) ₃ , MnOOH?
+ H ₂ S zur Metallsalz/NH ₃ -Lösung	?
+ CN ⁻	ls-[Mn(CN) ₆] ³⁻

5. Metalle in der Biochemie

Mn⁴⁺-Ionen: Kinetisch stabile Komplexe mit hoher Oxidationskraft

Eigenschaft	Typische Werte / Produkte
Ionenradius/Å ^[Koordination]	0,67 ^[60]
Konfiguration	[Ar]3d ³
KFSE/Dq	-12
bevorzugte Koordination	O ₆
Spezies bei pH 7	MnO(OH) ₂ , MnO ₂
pK _A des Aqua-Ions	-
+ NH ₃	-?
+ H ₂ S zur Metallsalz/NH ₃ -Lösung	?
+ CN ⁻	-?

5. Metalle in der Biochemie

Fe²⁺-Ionen: Überwiegend high-spin Komplexe

Eigenschaft	Typische Werte / Produkte
Ionenradius/Å ^[Koordination]	0,77 ^[hs-4t] , 0,78 ^[hs-4sp] , 0,92 ^[hs-6o] , 0,75 ^[ls-6o]
Konfiguration	[Ar]3d ⁶
KFSE/Dq	hs: -4, ls: -24
bevorzugte Koordination	hs: (N,O) ₅₋₆ , S ₄ , ls: N ₆ , N ₅ (O,S)
Lösungsspezies bei pH 7	[Fe(H ₂ O) ₅₋₆] ²⁺
pK _A des Aqua-Ions	9,5
+ NH ₃	kaum [Fe(NH ₃) ₄₋₆] ²⁺ , Fe(OH) ₂
+ H ₂ S zur Metallsalz/NH ₃ -Lösung	FeS
+ CN ⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻

5. Metalle in der Biochemie

Fe³⁺-Ionen: Bildung des schwerlöslichen Fe(OH)₃ lässt nur Bildung sehr stabiler Komplexe zu

Eigenschaft	Typische Werte / Produkte
Ionenradius/Å ^[Koordination]	0,63 ^[hs-4t] , 0,785 ^[hs-6o] , 0,69 ^[ls-6o]
Konfiguration	[Ar]3d ⁵
KFSE/Dq	hs: 0, [ls-6o]: -20
bevorzugte Koordination	hs: O ₆ , ls: (N,O) ₆
Lösungsspezies bei pH 7	Fe(OH) ₃
pK _A des Aqua-Ions	2,2
+ NH ₃	Fe(OH) ₃
+ H ₂ S zur Metallsalz/NH ₃ -Lösung	Fe(OH) ₃
+ CN ⁻	ls-[Fe(CN) ₆] ³⁻

5. Metalle in der Biochemie

Ni²⁺-Ionen: Kinetisch stabile oktaedrische Komplexe

Eigenschaft	Typische Werte / Produkte
Ionenradius/Å ^[Koordination]	0,69 ^[4] , 0,83 ^[6o]
Konfiguration	[Ar]3d ⁸
KFSE/Dq	-12
bevorzugte Koordination	(N,O) ₆
Lösung bei pH 7	[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺
pK _A des Aqua-Ions	9,9
+ NH ₃	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺
+ H ₂ S zur Metallsalz/NH ₃ -Lösung	NiS
+ CN ⁻	[Ni(CN) ₄] ²⁻ , [Ni(CN) ₅] ³⁻

5. Metalle in der Biochemie

Cu⁺-Ionen: Kinetisch labile Komplexe tetraedrischer Struktur

Eigenschaft	Typische Werte / Produkte
Ionenradius/Å ^[Koordination]	0,74 ^[4t] , 0,91 ^[6o]
Konfiguration	[Ar]3d ¹⁰
KFSE/Dq	0
bevorzugte Koordination	N ₄ , S ₄
Lösung bei pH 7	Disproportionierung
pK _A des Aqua-Ions	–
E ^{0'}	0.1 V
+ NH ₃	[Cu(NH ₃) ₄] ⁺
+ H ₂ S zur Metallsalz/NH ₃ -Lösung	Cu ₂ S
+ CN ⁻	[Cu(CN) ₄] ³⁻

5. Metalle in der Biochemie

Cu²⁺-Ionen: Komplexe mit starker Verzerrung (Jahn-Teller -Ion)

Eigenschaft	Typische Werte / Produkte
Ionenradius/Å ^[Koordination]	0,71 ^[4] , 0,79 ^[5] , 0,87 ^[60]
Konfiguration	[Ar]3d ⁹
KFSE/Dq	> 0
bevorzugte Koordination	N/O ₄₋₆ , JT-verzerrt
Lösung bei pH 7	[Cu(H ₂ O) ₅] ²⁺
pK _A des Aqua-Ions	8,0
E ^{0'}	0,1 V
+ NH ₃	[Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺
+ H ₂ S zur Metallsalz/NH ₃ -Lösung	„CuS“, enthält neben Cu ^{II} und S ²⁻ auch Cu ^I und S ₂ ²⁻
+ CN ⁻	Reduktion zu [Cu(CN) ₄] ³⁻

5. Metalle in der Biochemie

Zn²⁺-Ionen: Labile Komplexe mit variabler Koordinationsgeometrie

Eigenschaft	Typische Werte / Produkte
Ionenradius/Å ^[Koordination]	0,74 ^[4t] , 0,82 ^[5] , 0,88 ^[6o]
Konfiguration	[Ar]3d ¹⁰
KFSE/Dq	0
bevorzugte Koordination	N ₄ , (N,O) ₅₋₆ , S ₄
Lösungsspezies bei pH 7	[Zn(H ₂ O) ₅₋₆] ²⁺
pK _A des Aqua-Ions	9,0
+ NH ₃	[Zn(NH ₃) ₄] ²⁺
+ H ₂ S zur Metallsalz/NH ₃ -Lösung	ZnS
+ CN ⁻	[Zn(CN) ₄] ²⁻

5. Metalle in der Biochemie

Koordination der biochemisch relevanten Metallkationen

Kation	KZ	Geometrie	biochemische Liganden
Na⁺	6	oktaedrisch	O: Ether, Hydroxyl, Carboxylat
K⁺	6-8	flexibel	O: Ether, Hydroxyl, Carboxylat
Mg²⁺	6	oktaedrisch	O: Carboxylat, Phosphat
Ca²⁺	6-8	flexibel	O: Carboxylat, Carbonyl, Phosphat
Mn²⁺(d⁵)	6	oktaedrisch	O: Carboxylat, Phosphat N: Imidazol
Mn³⁺(d⁴)	6	tetragonal	O: Carboxylat, Phosphat, Hydroxid
Fe²⁺(d⁶)	4	tetraedrisch	S: Thiolat
	6	oktaedrisch	O: Carboxylat, Alkoxid, Oxid, Phenolat N: Imidazol, Porphyrin
Fe³⁺(d⁵)	4	tetraedrisch	S: Thiolat
	6	oktaedrisch	O: Carboxylat, Alkoxid, Oxid, Phenolat N: Imidazol, Porphyrin
Co²⁺(d⁷)	6	oktaedrisch	O, Carboxylat N, Imidazol

5. Metalle in der Biochemie

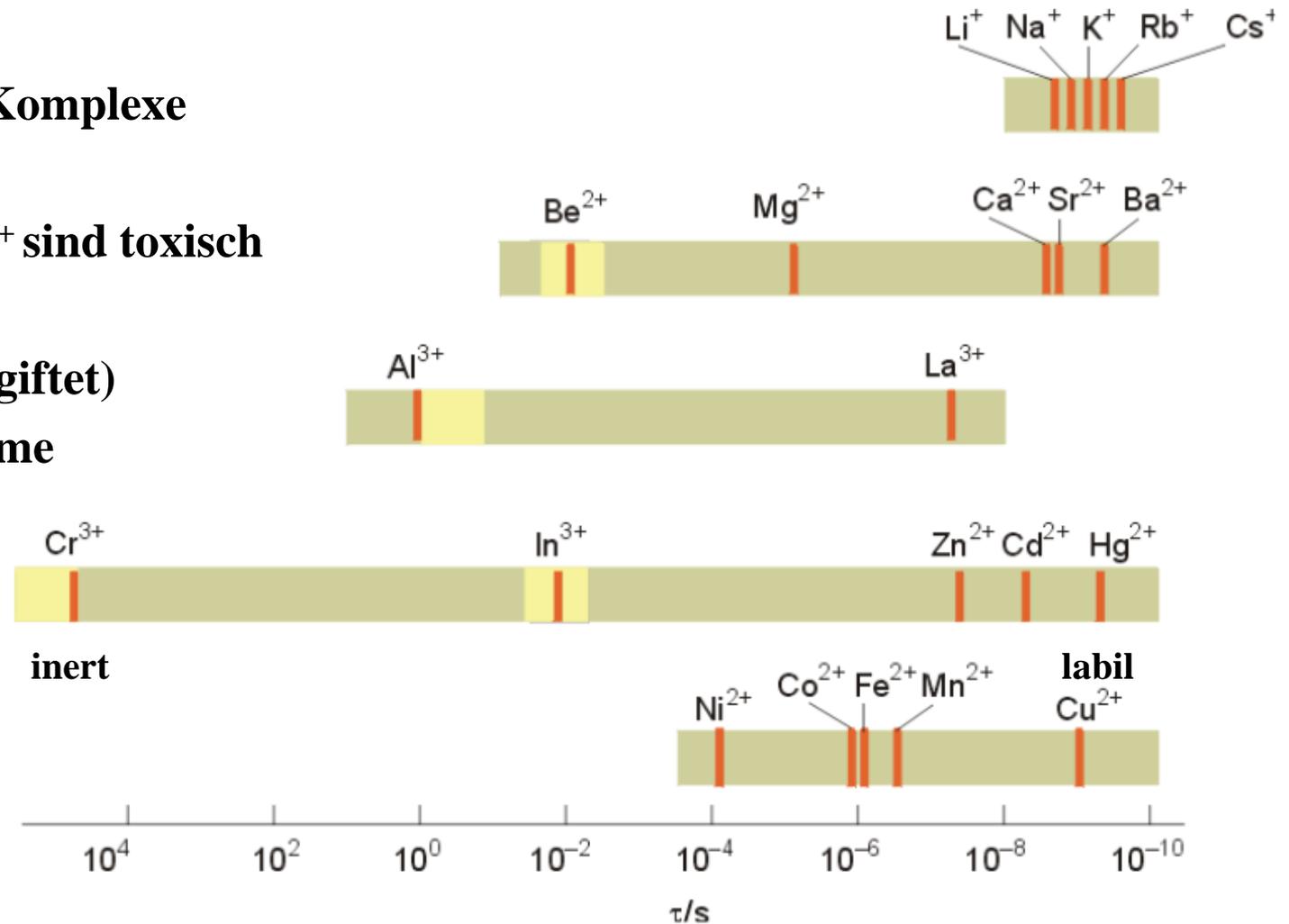
Koordination der biochemisch relevanten Metallkationen

Kation	KZ	Geometrie	biochemische Liganden
Ni²⁺(d⁸)	4	quadr.-planar	S: Thiolat N: Imidazol, Polypyrrole
	6	oktaedrisch	selten!
Cu⁺(d¹⁰)	4	tetraedrisch	S: Thiolat, Thioether N: Imidazol
	4	tetraedrisch	S: Thiolat, Thioether N: Imidazo
Cu²⁺(d⁹)	4	square planar	O: Carboxylat N: Imidazol
	6	tetragonal (verzerrt oktaedrisch)	O: Carboxylat N: Imidazol
	4	tetraedrisch	O: Carboxylat, Carbonyl S: Thiolat
	5	quadratisch-pyramidal	N: Imidazol O: Carboxylat, Carbonyl N: Imidazol

5. Metalle in der Biochemie

Kinetische Aspekte – Lebensdauer der Aqualiganden-Metall-Bdg. [s]

- Cr^{3+} bildet inerte Komplexe
- In^{3+} , Cd^{2+} und Hg^{2+} sind toxisch
- Be^{2+} blockiert (vergiftet) Mg^{2+} -haltige Enzyme



6. Liganden in der Biochemie

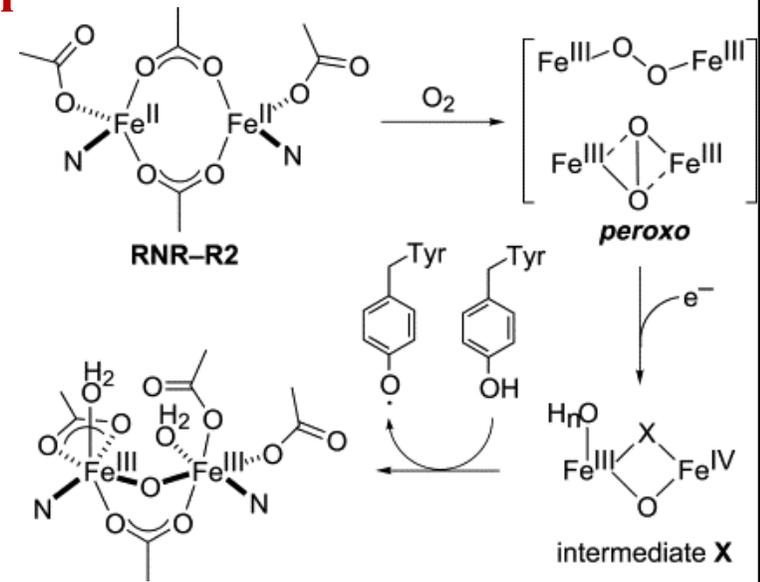
Kleine anorganische Moleküle \Rightarrow „Harte Liganden“

H₂O	Aquo (aqua)
OH⁻	Hydroxo
O²⁻	Oxo
CO₃²⁻	Carbonato
O₂²⁻	Peroxo
HO₂⁻	Hydroperoxo
O₂⁻	Superoxo
O₂	Dioxygenyl
NO	Nitrosyl
NO₂	Nitrito
CO	Carbonyl
S²⁻	Sulfido
CN⁻	Cyanido
OCN⁻	Cyanato
SCN⁻	Thiocyanato
N₃⁻	Azido
CN₂²⁻	Cyanamido

Oxidativ wirksam
Oxidativ wirksam
Radikal
Radikal
Radikal
Radikal

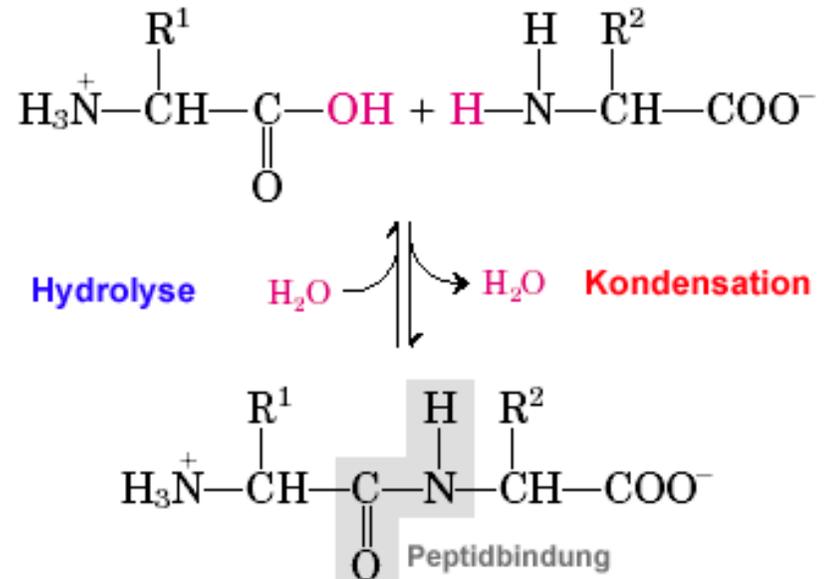
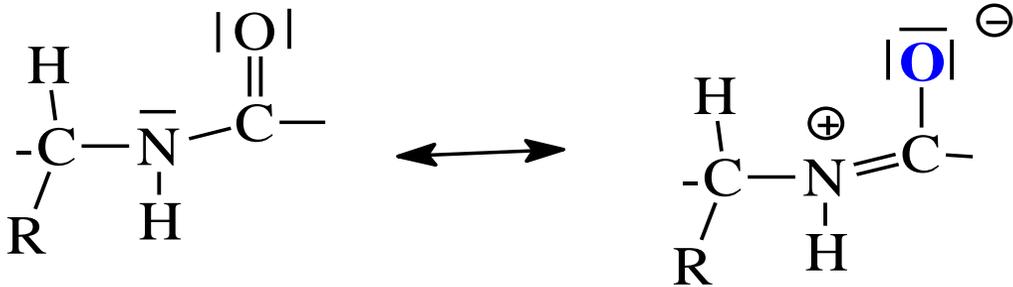
Starke Bindung an Fe²⁺
Starke Bindung an Ca²⁺, Zn²⁺

CaCN₂ als Dünger



6. Liganden in der Biochemie

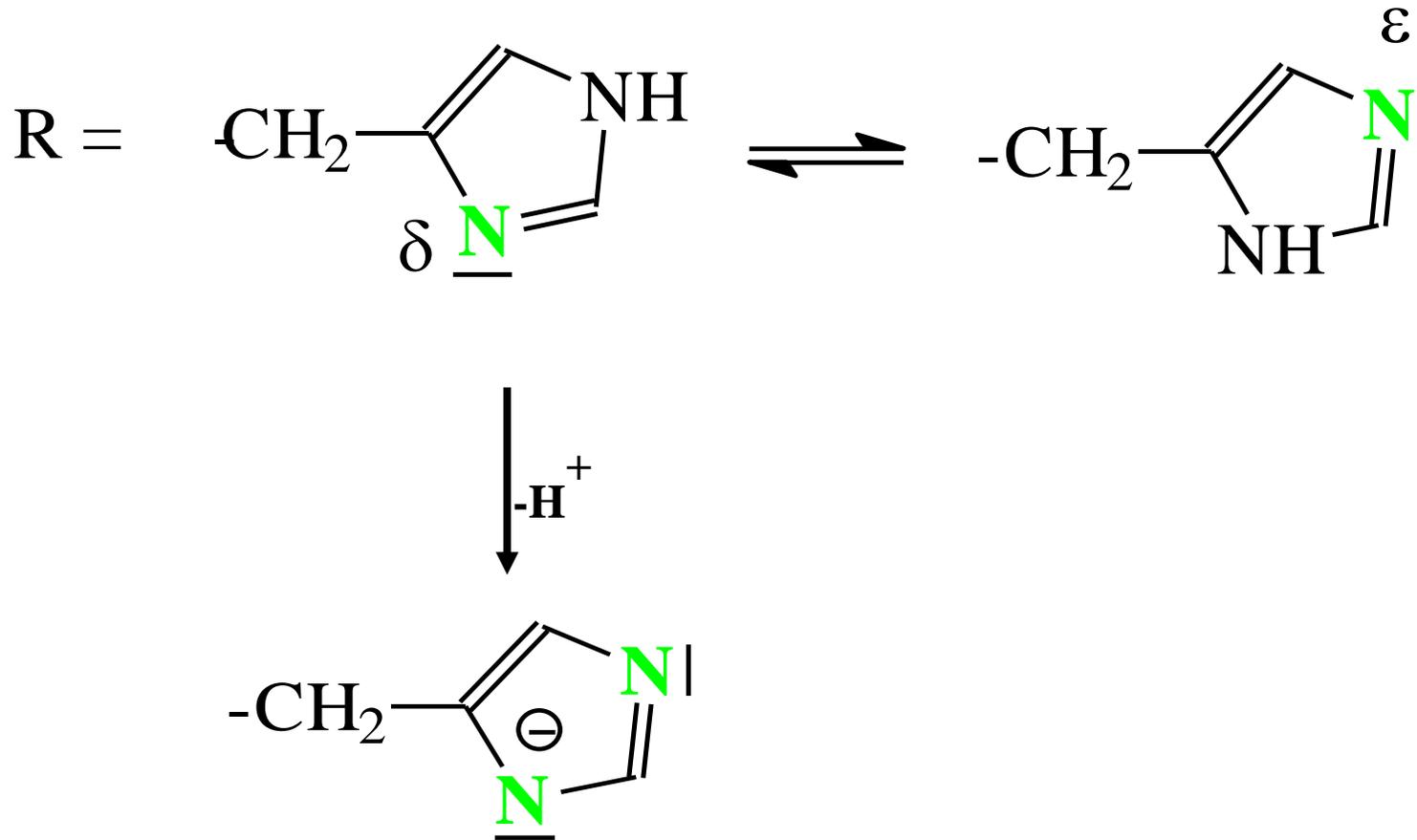
Polypeptide und die Peptidbindung $R-NH-CO-R'$ \Rightarrow „Harte Liganden“



Aminosäuren in Ionenschreibweise

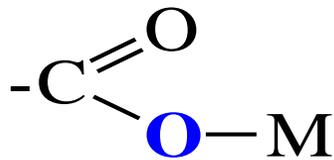
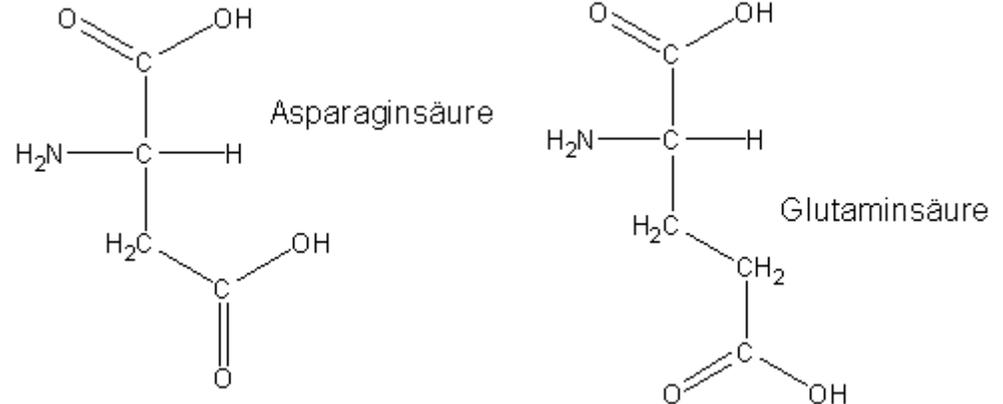
6. Liganden in der Biochemie

Histidin (His H) \Rightarrow Neutraler oder basischer Ligand für Zn, Cu, Mn, Fe oder Ni

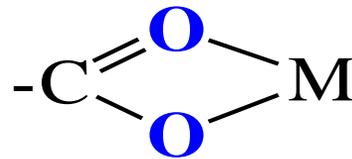


6. Liganden in der Biochemie

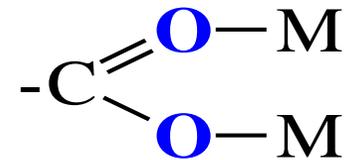
Asparaginsäure (Asp, D) und Glutaminsäure (Glu, E) \Rightarrow Saure Liganden mit hoher Affinität zu Mg^{2+} und Ca^{2+}



end-on
einzähnig



side-on
(zeizähnig,
chelartartig)



end-on
verbrückend

6. Liganden in der Biochemie

Cystein (Cys, C) und Glutaminsäure (Glu, E)

⇒ Weiche Liganden mit Affinität zu Zn, Cu, Fe und Ni

Rest R

-CH₂-SH

Cystein (Cys, C)

-CH₂-SeH

Selenocystein (Sec, U)

-CH₂-CH₂-S-CH₃

Methionin (Met, M)

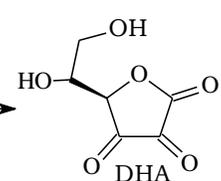
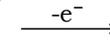
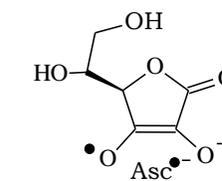
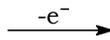
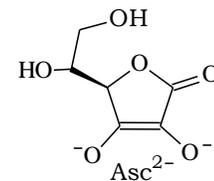
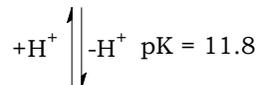
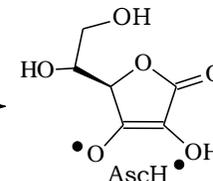
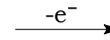
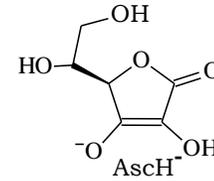
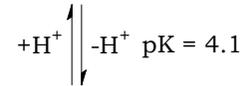
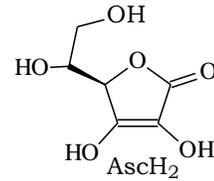
→ Bedeutend für die Proteinfaltung

→ R-S-S-R oder R-Se-Se-R Brücken

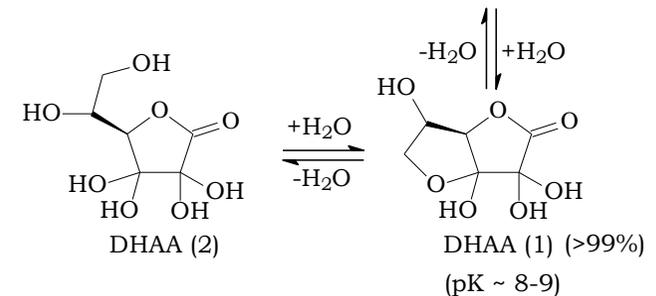
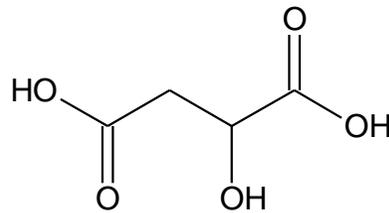
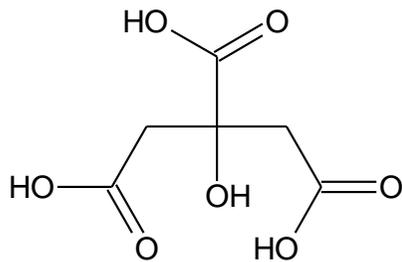
6. Liganden in der Biochemie

Ascorbinsäure (Vitamin C)

- Chelatligand z.B. für Fe^{3+}
- Reduzierend, d.h. es liegt ein redoxaktiver Ligand vor
- Radikalfänger
- Temperaturempfindlich
- Säuerungsmittel: pKa



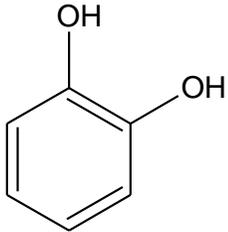
Zitronensäure und Äpfelsäure



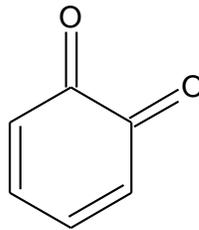
6. Liganden in der Biochemie

Siderophore \Rightarrow „Harte Liganden für Fe^{3+} “

Catechol (o-Hydroxyphenol)

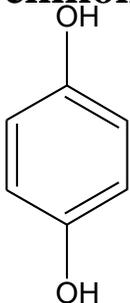


o-Chinon

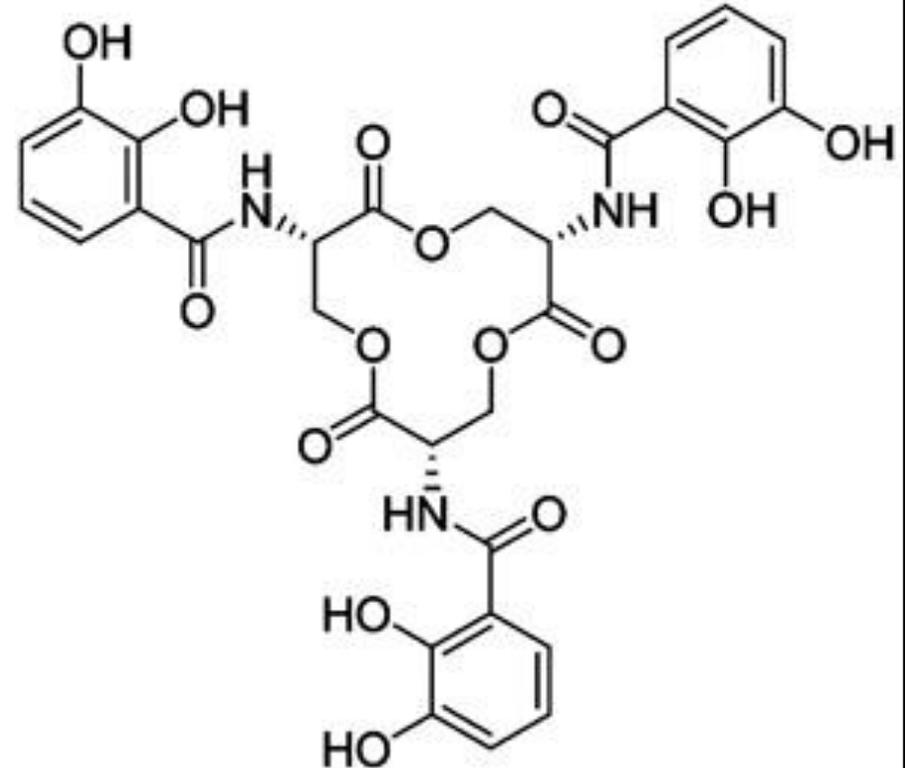
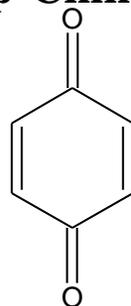


Oxidation liefert zunächst Semichinon und dann o-Chinon, d.h. auch hierbei handelt es sich um einen redoxaktiven Liganden

Hydrochinon (p-Hydroxyphenol)



p-Chinon



Enterobactin (E. coli)

$\log K' (\text{pH } 7) = 25$

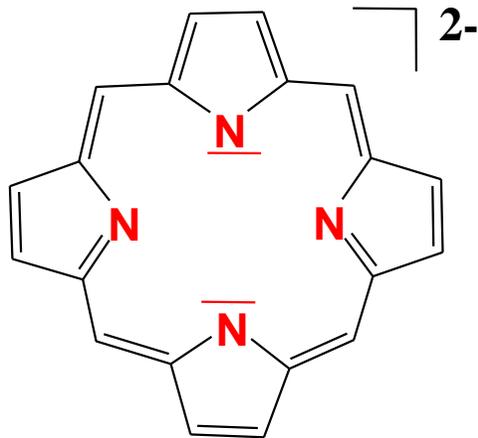
6. Liganden in der Biochemie

Porphyrine → Makrozyklische Liganden in Hämproteinen

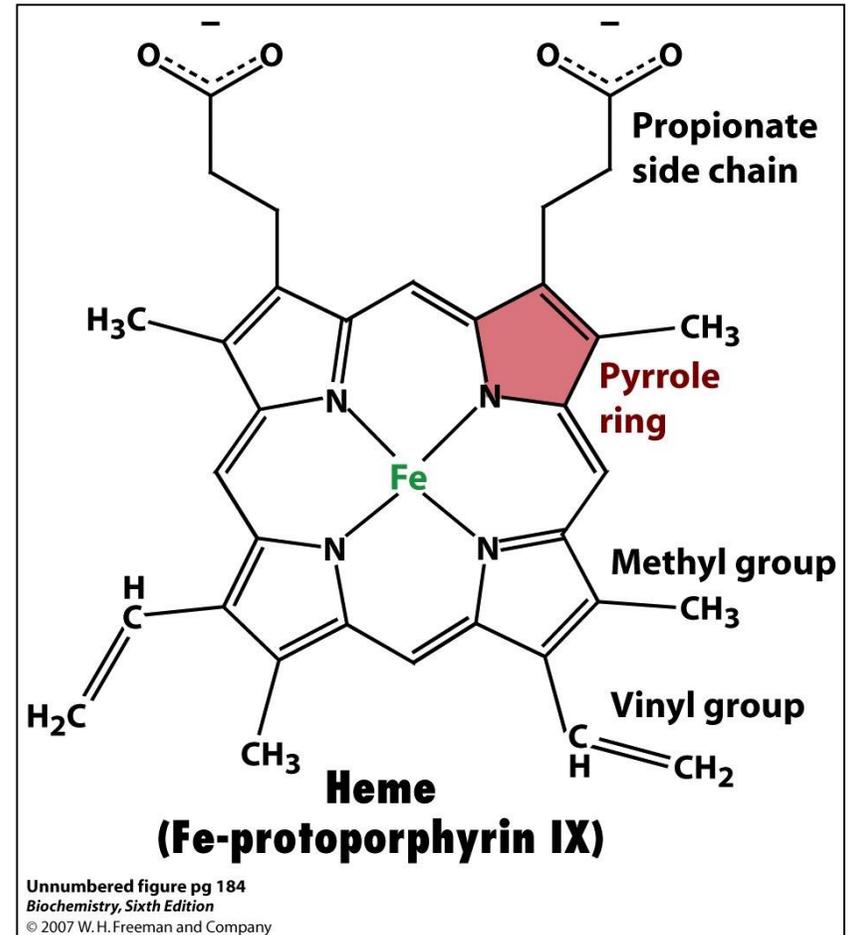
Hämoglobin (Hb), Myoglobin (Mb) ⇒ Fe²⁺

Chlorophyll

⇒ Mg²⁺



Porphyrin (Por)



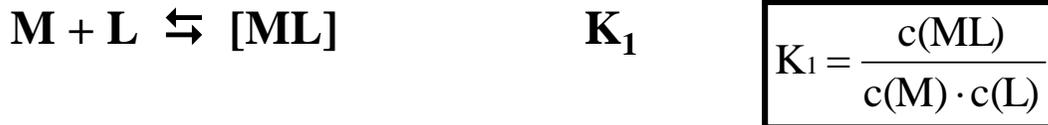
7. Prinzipien der Koordinationschemie

Thermodynamische Komplexstabilität

Komplexgleichgewichte in Lösung (Abspaltung der Liganden)

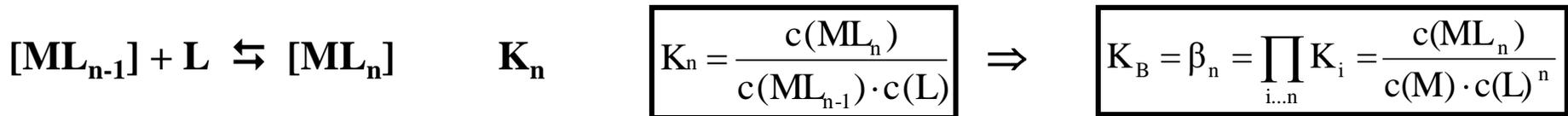


Bildung eines Komplexes erfolgt in der Regel stufenweise



usw.

Gesamtbildungskonstante = $K_B = \beta_n$



Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_B$

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Komplexstabilität am Beispiel von $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$

Stufenweise Bildung des Komplexes aus Cd^{2+} und CN^-



⇒ Häufig nimmt mit steigendem Substitutionsgrad die Komplexbildungskonstante K_n ab!

Ursachen für diesen Befund

- Sterische Hinderung
- Coulomb-Effekt beim Einbau von geladenen Liganden, wie CN^-
- Entropieabnahme durch Zunahme des Ordnungsgrades, d.h. $\Delta S_r^0 < 0$

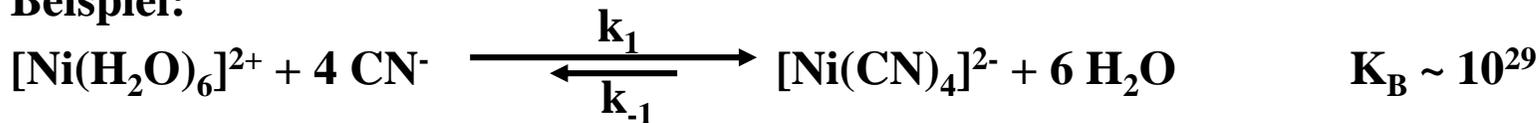
7. Prinzipien der Koordinationschemie

Thermodynamische und kinetische Komplexstabilität

Die **thermodynamische Stabilität** wird durch die Komplexbildungskonstante K_B bzw. β beschrieben, d.h. je größer diese ist, desto stabiler ist der Komplex (**instabil – stabil**)

Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_r^0 = -RT \cdot \ln K_B$

Beispiel:



Das Gleichgewicht liegt fast vollständig auf der rechten Seite, d.h. der Komplex ist thermodynamisch stabil

Aber der Ligandenaustausch verläuft dennoch sehr schnell, d.h. die **kinetische Komplexstabilität** ist gering (**labil – inert**)

Freie Aktivierungsenthalpie ΔG_r^\ddagger

Eyring-Gleichung:

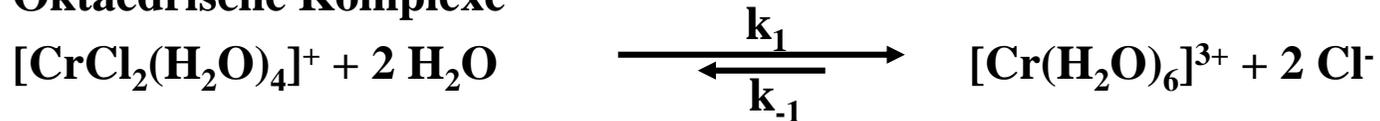
$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$$



7. Prinzipien der Koordinationschemie

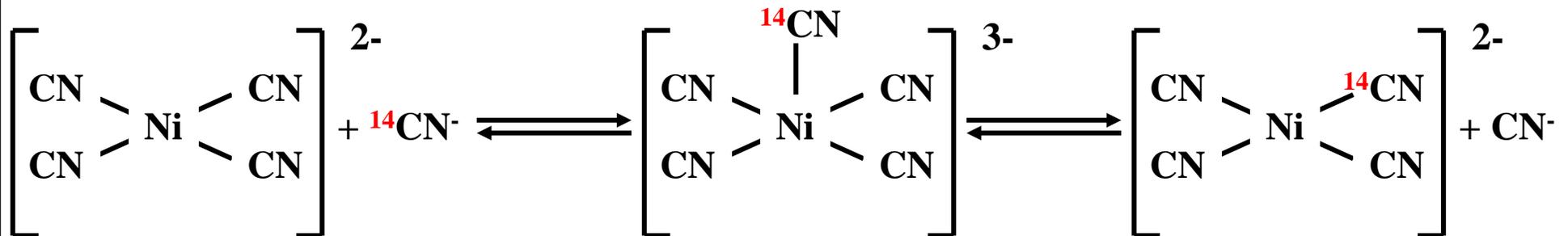
Die kinetische Komplexstabilität bzw. die Reaktivität eines Komplexes wird durch die Struktur des Komplexes und durch den möglichen Reaktionsweg bestimmt

Oktaedrische Komplexe



⇒ **Sehr langsamer Ligandenaustausch obwohl der Hexaquochrom(III)-komplex stabiler ist**

Quadratisch-planare Komplexe

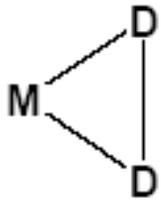


⇒ **Sehr schneller Ligandenaustausch, obwohl die thermodynamische Triebkraft null ist**

7. Prinzipien der Koordinationschemie

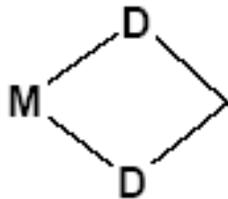
Chelatliganden ergeben besonders stabile Komplexe

Zweizählige Liganden werden auch Chelat-Liganden genannt (griech.: *chele* = die Klaue). Der Ligand nimmt also das Metall „in die Zange“. Ergeben sich dadurch (Chelat)Ringe mit 5 oder 6 Gliedern ist die Bildung solcher Komplexe gegenüber der Bildung eines Komplexes mit einzähligen Liganden enthalpisch begünstigt. Zudem werden bei der Chelatisierung nicht-chelatisierende Liganden freigesetzt, wodurch die Entropie zunimmt.
⇒ Der Chelat-Effekt ist also auch ein entropischer Effekt!

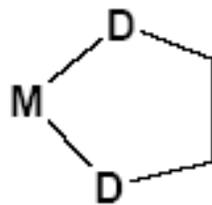


60°

Ringspannung

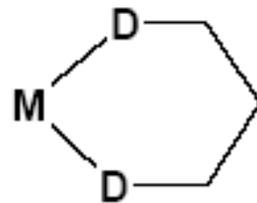


90°



108°

optimale Ringgröße
(optimale Stabilität)

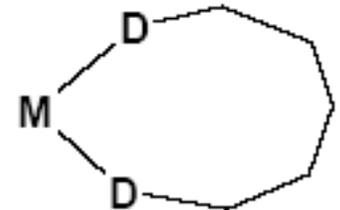


120°



~ 129°

nachlassender Chelateffekt

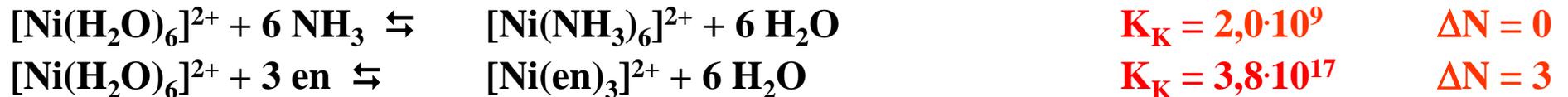


135°

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Chelatliganden vs. nicht-chelatisierende Liganden

Die Komplexbildung mit Chelatliganden ergibt stabilere Komplexe als es bei einzähnigen Liganden der Fall ist



Bildung des $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Komplexes \Rightarrow Teilchenzahl bleibt gleich

Bildung des $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Komplexes \Rightarrow Teilchenzahl nimmt zu $\Rightarrow \Delta S^0 > 0$

Komplexbildung mit einem Chelatliganden führt zur Entropiezunahme!

ΔH ist für beide Fälle ungefähr gleich groß

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{und} \quad \Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_{\text{K}} \quad \text{mit } K_{\text{K}} = \text{Komplexbildungskonstante}$$

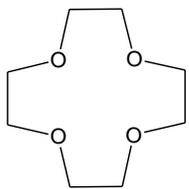
$(\Delta\Delta G^\circ = 0 - T\Delta\Delta S^\circ)$

Bildung von $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} \Rightarrow$ negativeres $\Delta G^\circ \Rightarrow$ **größere K_{K}**

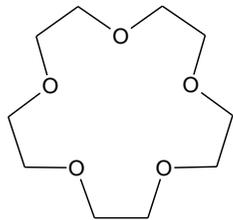
7. Prinzipien der Koordinationschemie

Makrozyklische Liganden

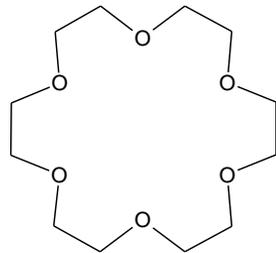
Darunter versteht man zyklische Chelatliganden, die aufgrund ihrer Zähigkeit und Starrheit besonders stabile Komplexe bilden.



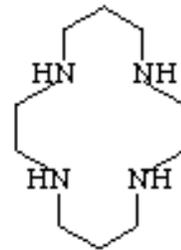
12-Krone-4



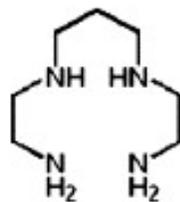
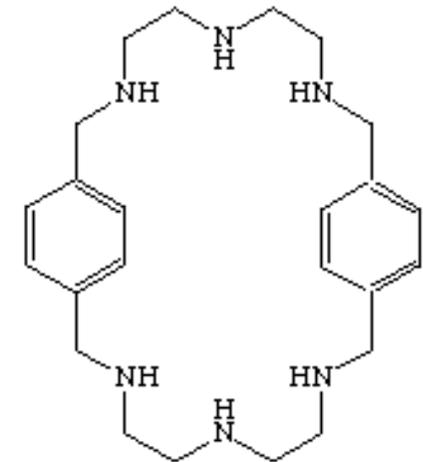
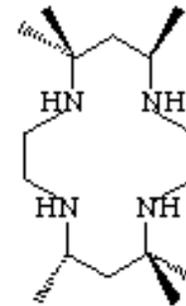
15-Krone-5



18-Krone-6



[14]aneN₄



2,3,2-tet

Komplex



logK_{NiL}

15,8

22,2

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen

1. Zentralatom



⇒ korreliert mit abnehmenden Kationenradius bzw. mit steigender Ionenladungsdichte (Irving-Williams Stabilitätsreihe)

2. Liganden

- Chelateffekt, makrozyklischer Effekt
- Polarisierbarkeit (hart - weich)

Hard and Soft Acids and Bases HSAB Konzept (R.G. Pearson 1963)

- Metallatome = Säuren (Elektronenakzeptoren)
- Liganden = Basen (Elektronendonatoren)
- Hohe Stabilität: Weiche Metallatome - Weiche Liganden
 Harte Metallatome - Harte Liganden
- Niedrige Stabilität: Weiche Metallatome - Harte Liganden
 Harte Metallatome - Weiche Liganden

7. Prinzipien der Koordinationschemie

HSAB Konzept: Einteilung der Metallatome (Säuren) und Liganden (Basen)

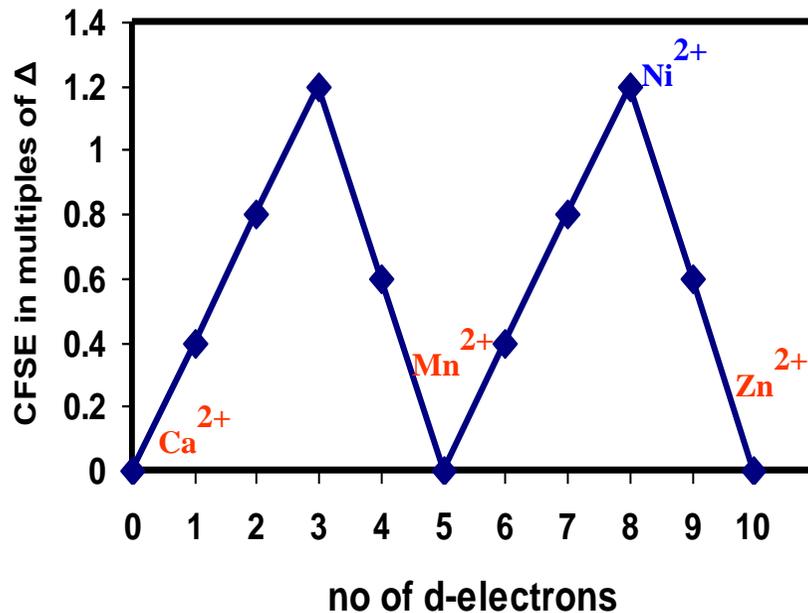
	Basen	Säuren
Harte	NH_3 , R-NH_2 , N_2H_4 , H_2O , OH^- , O^{2-} , R-OH , RO^- , R_2O , CO_3^{2-} , R-COO^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , F^- , Cl^- <i>Schwer deformierbare Elektronenhüllen</i>	H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , VO^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{7+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} <i>Wirken stark polarisierend</i>
Grenzfälle	N_3^- , N_2 , Ph-NH_2 , NO_2^- , Br^- $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, SO_3^{2-} , Imidazol, Anilin	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , Sn^{2+} , Pb^{2+}
Weiche	H^- , R^- , CN^- , CO , SCN^- , R_3P , RSH , R_2S , RS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , RNC , $(\text{RS})_2\text{PO}_2^-$ <i>Leicht deformierbare Elektronenhüllen</i>	Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , Tl^+ , Me^0 , Cd^{2+} <i>Wirken schwach polarisierend</i>

7. Prinzipien der Koordinationschemie

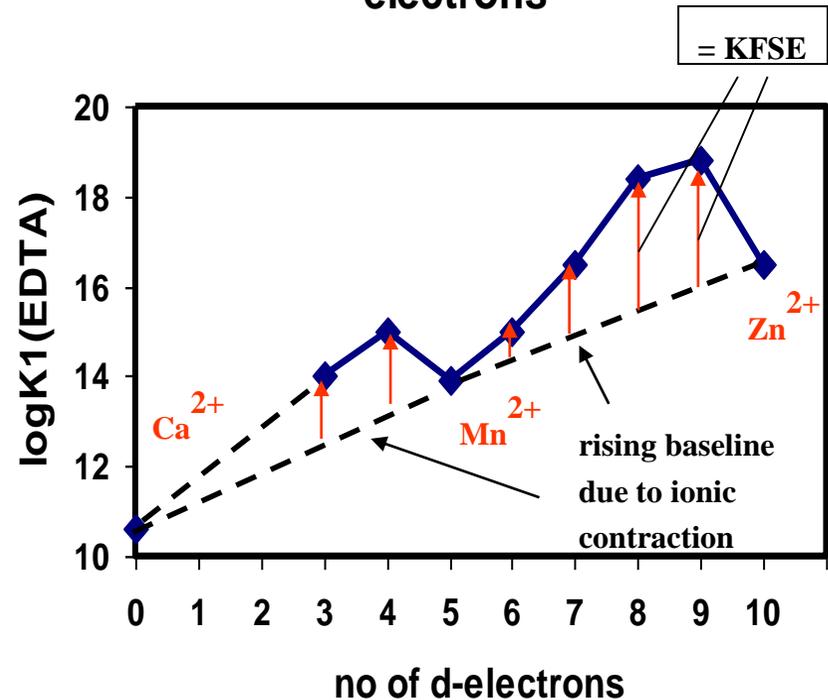
Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen

3. Kristallfeldstabilisierungsenergie (am Bsp. pseudo-oktaedrischer EDTA-Komplexe)

CFSE as a function of no of d-electrons



log K₁(EDTA) as a function of no of d-electrons



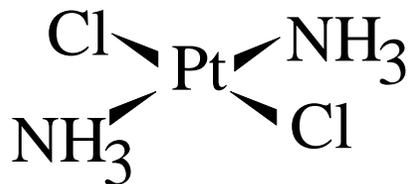
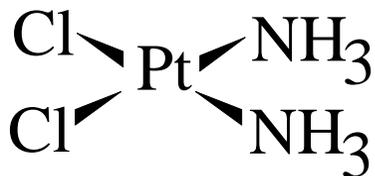
7. Prinzipien der Koordinationschemie

Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von Metallkomplexen

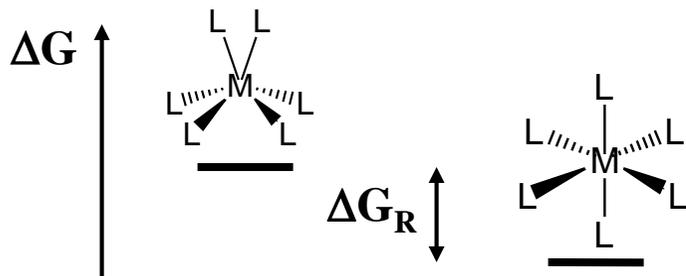
4. Koordinationsgeometrie

KZ = 4: Tetraedrische Koordination bevorzugt bei d^0 , d^5 , d^7 und d^{10}

Quadratisch-planare Koordination bevorzugt bei d^8 und d^9 → cis/trans-Isomerie



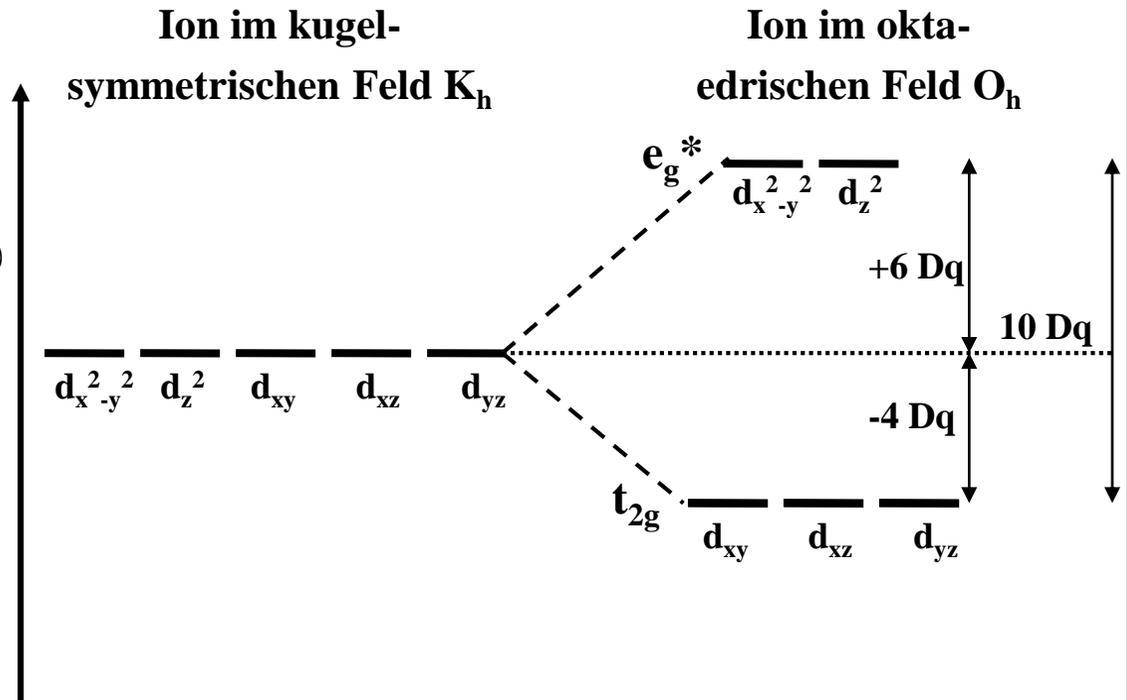
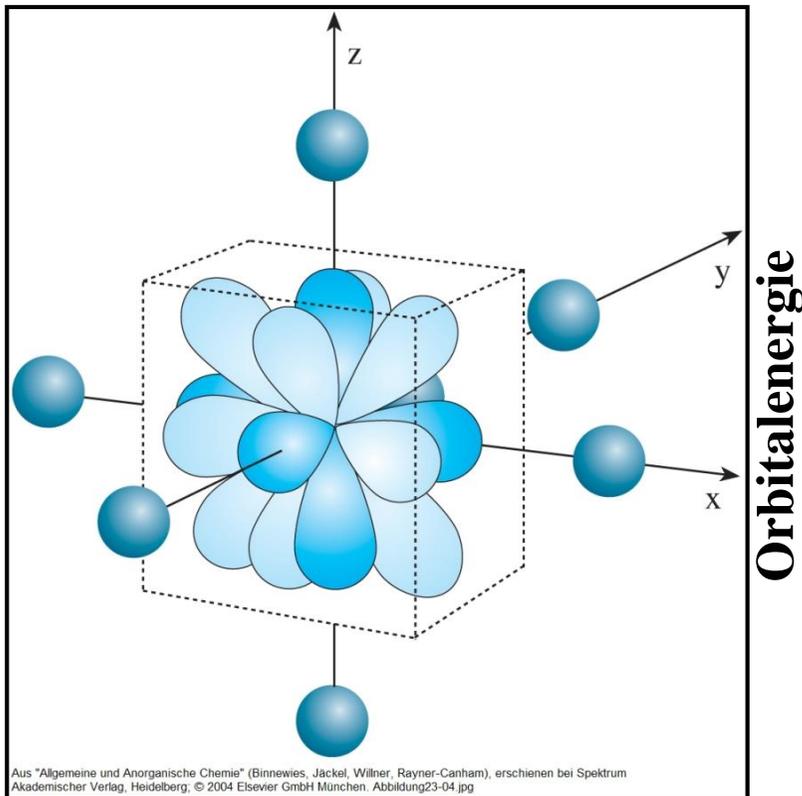
KZ = 6: Oktaedrische stabiler als trigonal-prismatische Koordination



7. Prinzipien der Koordinationschemie

Kristallfeldaufspaltung im oktaedrischen Feld

$$Dq = ze^2 \cdot r^4 / (6 \cdot a \cdot R^5)$$



Der Energieabstand zwischen den t_{2g} und e_g^* -Orbitalen wird als $10 Dq$ bzw. Δ_O bezeichnet

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Kristallfeldstabilisierungsenergie (KFSE)

Kristallfeldstabilisierungsenergie im oktaedrischen Kristallfeld

$$\text{KFSE} = x(-4 Dq_o) + y(+6 Dq_o) + P \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} P = \text{Spinpaarungsenergie} \\ x = \text{Anzahl Elektronen in } t_{2g} \\ y = \text{Anzahl Elektronen in } e_g^* \end{array}$$

d^n	KFSE <u>high-spin</u>	KFSE <u>low-spin</u>	ΔKFSE	Beispiele
0	0 Dq_o	0 Dq_o	-	Sc ³⁺ , Y ³⁺ , Ln ³⁺ , Ti ⁴⁺
1	-4 Dq_o	-4 Dq_o	-	Ti ³⁺
2	-8 Dq_o	-8 Dq_o	-	V ³⁺
3	-12 Dq_o	-12 Dq_o	-	Cr ³⁺ , Mo ³⁺ , W ³⁺
4	-6 Dq_o	-16 Dq_o + 1 P	-10 Dq_o + 1 P	Mn ³⁺
5	0 Dq_o	-20 Dq_o + 2 P	-20 Dq_o + 2 P	Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Ru ³⁺
6	-4 Dq_o + 1 P	-24 Dq_o + 3 P	-20 Dq_o + 2 P	Fe ²⁺ , Co ³⁺ , Ru ²⁺ , Ir ³⁺
7	-8 Dq_o + 2 P	-18 Dq_o + 3 P	-10 Dq_o + 1 P	Co ²⁺
8	-12 Dq_o + 3 P	-12 Dq_o + 3 P	-	Ni ²⁺
9	-6 Dq_o + 4 P	-6 Dq_o + 4 P	-	Cu ²⁺
10	0 Dq_o + 5 P	0 Dq_o + 5 P	-	Cu ⁺ , Zn ²⁺

Low-spin Komplexe treten also auf, wenn $10 Dq > P$ ist $\Rightarrow \Delta_o$ gesamt ist immer negativ!

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Spinpaarungsenergie (P)

$P_{\text{ges}} = P_c + P_e$ mit $P_c =$ Coulomb'sche Abstoßungsenergie
 Elektronische Abstoßung in einem Orbital
 $3d > 4d > 5d$, da die Orbitale diffuser werden
 $P_e =$ Verlust an Austauschenergie (quantenmechanischer Anteil)
 ~ zur Anzahl der Möglichkeiten n Elektronen mit parallelem Spin paarweise zu arrangieren
 $P_e = [n(n-1)/2] * E_{\text{ex}}$ mit $E_{\text{ex}} =$ mittlere Austauschenergie

d^n	P_e high-spin [E_{ex}]	P_e low-spin [E_{ex}]	ΔP_e [E_{ex}]	ΔKFSE	ΔP_e je $10 Dq_0$ [E_{ex}]
4	↑↑↑↑ $4(4-1)/2 = 6$	↑↓↑↑ $3(3-1)/2 = 3$	3	-10 Dq_0	3
5	↑↑↑↑↑ $5(5-1)/2 = 10$	↑↓↑↓↑ $3(3-1)/2 + 2(2-1)/2 = 4$	6	-20 Dq_0	3
6	↑↓↑↑↑↑ $5(5-1)/2 = 10$	↑↓↑↓↑↓ $3(3-1)/2 + 3(3-1)/2 = 6$	4	-20 Dq_0	2
7	↑↓↑↓↑↑↑ $5(5-1)/2 + 2(2-1)/2 = 11$	↑↓↑↓↑↓↑ $4(4-1)/2 + 3(3-1)/2 = 9$	2	-10 Dq_0	2

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Spinpaarungsenergie - Bedeutung für biochemisch relevante $\ddot{U}M$ -Kationen

- Für Ionen mit d^4 - oder d^5 -Konfiguration ist der Verlust an Austauschenergie bezogen auf $10 Dq$ am größten
- Ionen mit d^6 - oder d^7 -Konfiguration bilden auch schon bei schwachem Ligandenfeld low-spin-Komplexe: P_{ges} für $d^6 < d^7 < d^4 < d^5$
- P_{ges} ist für d^7 -Ionen etwas größer als für d^6 -Ionen, da P_c größer ist

d^n	Freies Ion	P_c [cm^{-1}]	P_{ex} [cm^{-1}]	P_{ges} [cm^{-1}]	
4	Cr^{2+}	5950	14475	20425	Werte nach L.E. Orgel J. Phys. Chem. 23 (1955) 1819
	Mn^{3+}	7350	17865	25125	
5	Mn^{2+}	7610	16215	23825	J. Inorg. Nucl. Chem. 2 (1956) 229
	Fe^{3+}	10050	19825	29875	
6	Fe^{2+}	7460	11690	19150	Werte für komplexierte Ionen sind wegen des nephelauxetischen Effektes der Liganden 15-30% kleiner!
	Co^{3+}	9450	14175	23625	
7	Co^{2+}	8400	12400	20800	

Fe^{2+} bildet also auch in relativ schwachen Kristallfeldern low-spin Komplexe, während Fe^{3+} trotz der höheren Ionenladung oft high-spin Komplexe formt !

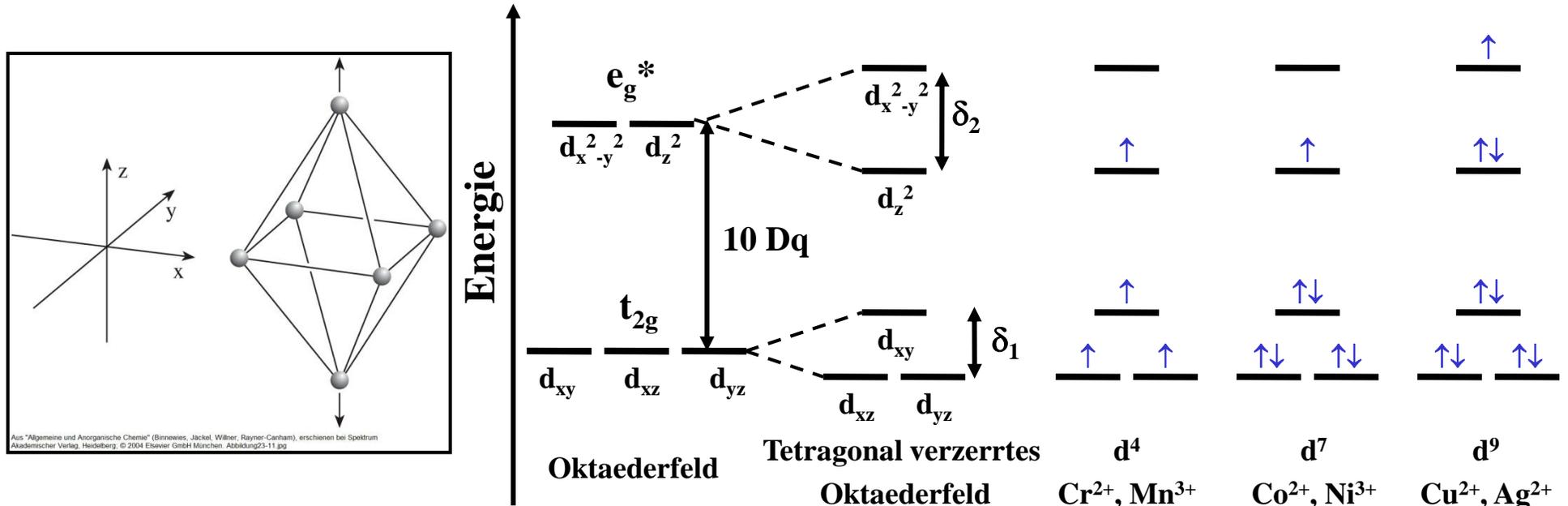
7. Prinzipien der Koordinationschemie

Kristallfeldaufspaltung im tetragonal-verzerrten Oktaederfeld

Ursache: Entartung elektronischer Zustände

Jahn-Teller-Theorem (Hermann Arthur Jahn und Edward Teller 1937)

„Jedes nichtlineare Molekül, das sich in einem elektronisch entarteten Zustand befindet, wird sich einer Verzerrung unterwerfen, welche die Symmetrie erniedrigt und damit die elektronische Entartung aufhebt“ \Rightarrow Großer Energiegewinn bei $d^4(\text{h.s.})$, $d^7(\text{l.s.})$ und d^9 -Konf.

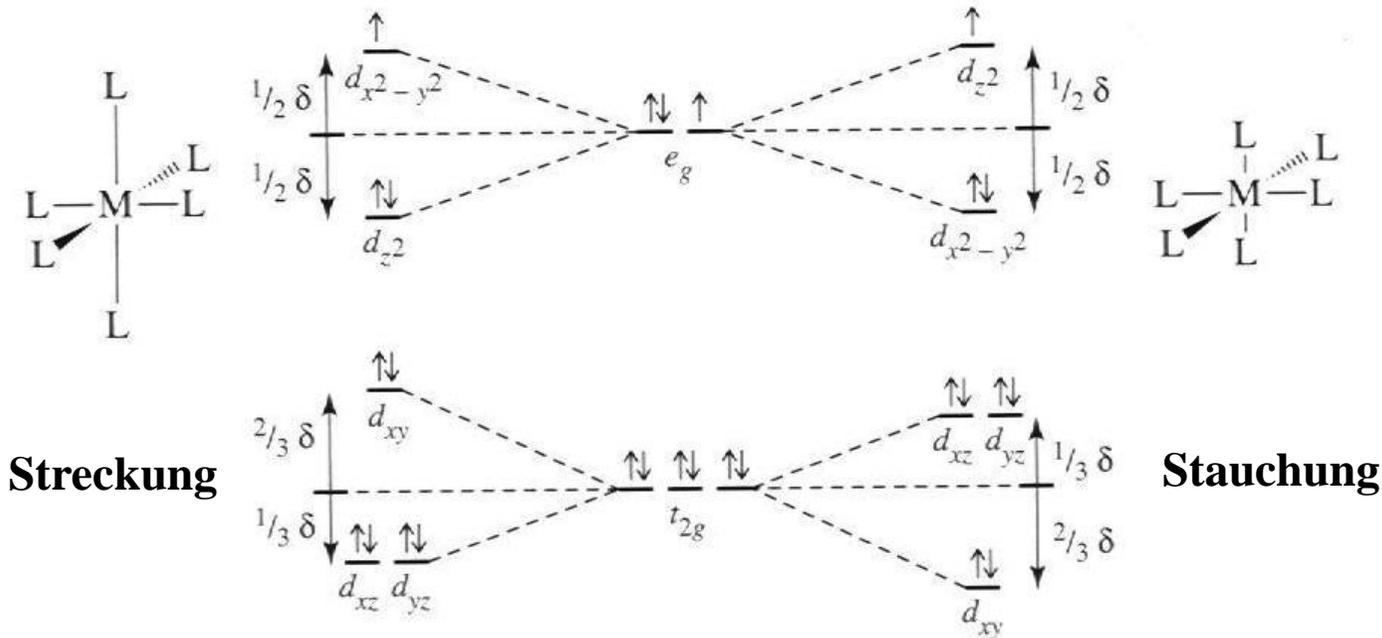


Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jackel, Wilber, Rayner-Carham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung 23-11 pg

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Kristallfeldaufspaltung im tetragonal-verzerrten Oktaederfeld

Tetragonal verzerrtes oktaedrisches Kristallfeld als Folge des Jahn-Teller Effekts



Elektronen-konfiguration	nd^1	nd^2	nd^3	nd^4	nd^5	nd^6	nd^7	nd^8	nd^9	nd^{10}
High-spin J.T.	Schwach	Schwach	-	Stark	-	Schwach	Schwach	-	Stark	-
Low-spin J.T.	Schwach	Schwach	-	Schwach	Schwach	-	Stark	-	Stark	-

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Statischer vs. dynamischer Jahn-Teller-Effekt im Oktaederfeld

Statischer Jahn-Teller-Effekt

Bedingung:	Elektronische Entartung im e_g^* -Niveau		
Nachweis:	RSA, IR, UV/Vis		
Beispiele:	$K_2Na[MnF_6]$	$Mn^{III}: [Ar]3d^4$ h.s.	Gestreckter Oktaeder
	$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$	$Cu^{II}: [Ar]3d^9$	Gestreckter Oktaeder

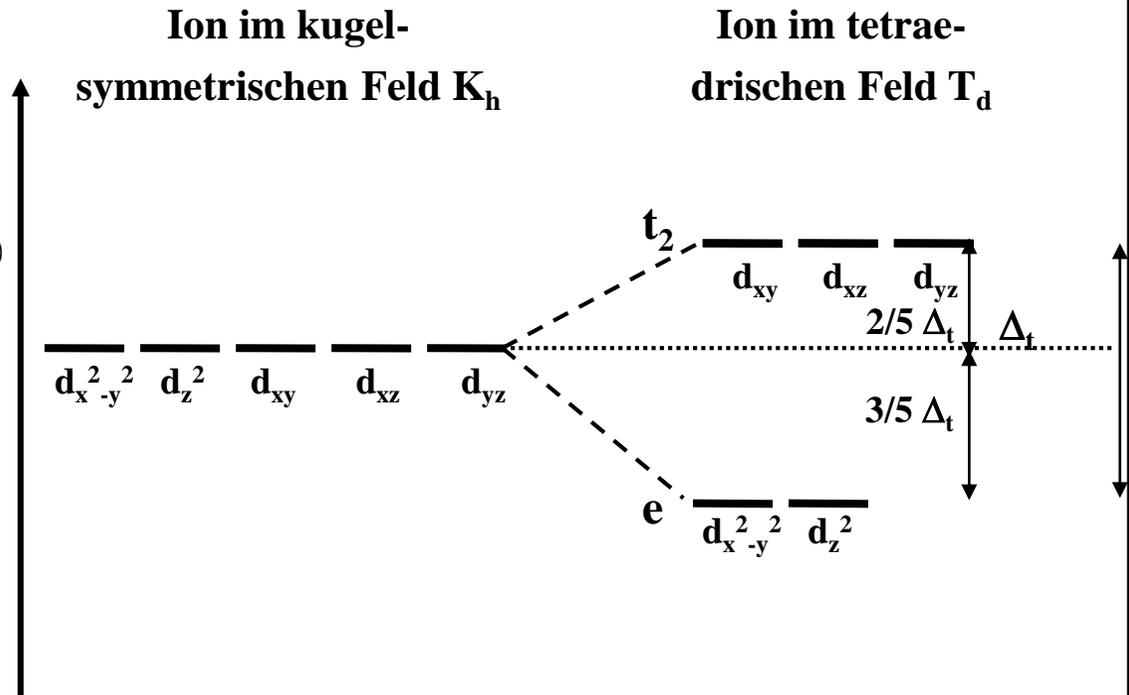
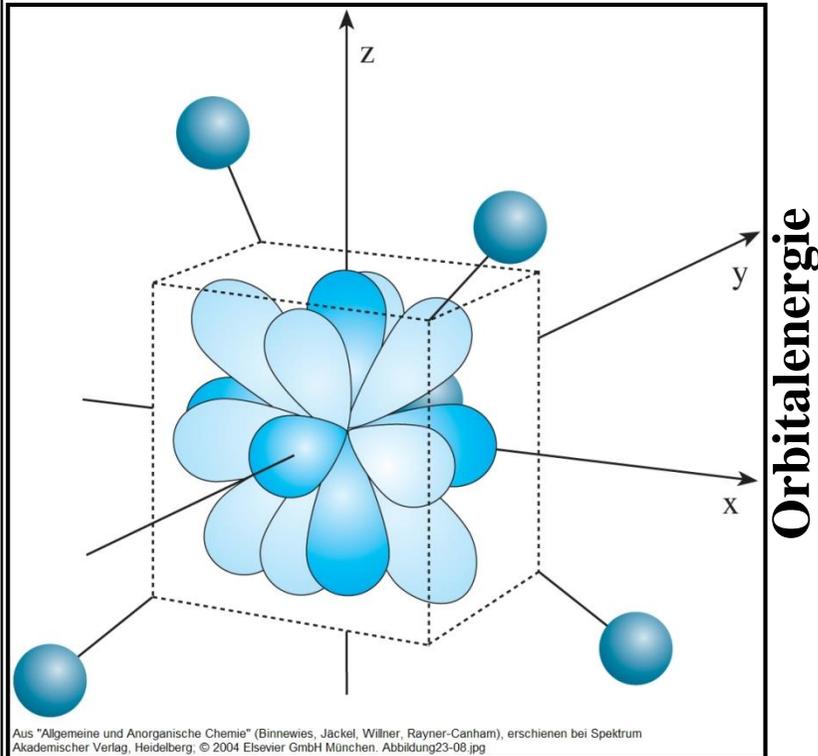
Dynamischer Jahn-Teller-Effekt

Bedingung:	Elektronische Entartung im t_{2g} -Niveau		
Nachweis:	Bei RT schwierig, da δ im Bereich von $k_B T$ (200 cm^{-1})		
Beispiele:	$K_2Na[TiF_6]$	$Ti^{III}: [Ar]3d^1$	Regelmäßiger Oktaeder
	kristallisiert bei RT im kubischen Kristallsystem		
	\Rightarrow Jahn-Teller Polaronen im $BaTiO_3$!		

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Kristallfeldaufspaltung im tetraedrischen Feld

Tetraedrisches Kristallfeld



Der Energieabstand zwischen den t_2 und den e -Orbitalen Δ_t ist nur $4/9$ von Δ_o , da nur vier anstelle von sechs Liganden vorhanden sind und diese auch nicht direkt in Richtung der d -Orbitale ausgerichtet sind.

7. Prinzipien der Koordinationschemie

KFSE im Oktaeder- und Tetraederfeld

Kristallfeldstabilisierungsenergie im tetraedrischen vs. oktaedrischen Kristallfeld

Berechnung mit $\Delta_t = 4/9\Delta_o$

„Lagepräferenz“

d^n	KFSE(tetraedrisch)	KFSE(oktaedrisch)	Δ KFSE(oktaedr. – tetraedr.)
1	-2.67 Dq_o	-4 Dq_o	-1.33 Dq_o
2	-5.33 Dq_o	-8 Dq_o	-2.67 Dq_o
3	-3.55 Dq_o	-12 Dq_o	-8.45 Dq_o
4	-1.78 Dq_o	-6 Dq_o (h.s.) -16 Dq_o + 1 P (l.s.)	-4.22 Dq_o -14.22 Dq_o + 1 P
5	0 Dq_o	0 Dq_o (h.s.) -20 Dq_o + 2 P (l.s.)	0 Dq_o -20 Dq_o + 2 P
6	-2.67 Dq_o	-4 Dq_o (h.s.) -24 Dq_o + 2 P (l.s.)	-1.33 Dq_o -21.33 Dq_o + 2 P
7	-5.33 Dq_o	-8 Dq_o (h.s.) -18 Dq_o + 1 P (l.s.)	-2.67 Dq_o -12.67 Dq_o + 1 P
8	-3.55 Dq_o	-12 Dq_o	-8.45 Dq_o
9	-1.78 Dq_o	-6 Dq_o	-4.22 Dq_o
10	0 Dq_o	0 Dq_o	0 Dq_o

7. Prinzipien der Koordinationschemie

KFSE im Tetraederfeld

Einige allgemeinverbindliche Regeln

Die Größe der KFSE im Tetraederfeld beträgt nur 4/9 von der im Oktaederfeld!

- Ausschließlich high-spin Komplexe
- Ionen mit einer Elektronenkonfiguration, aus der eine hohe KFSE resultiert, z.B. mit $[\text{Ar}]3d^3$ -, $[\text{Ar}]3d^5(\text{low-spin})$ - oder $[\text{Ar}]3d^6(\text{low-spin})$ -Konfiguration bevorzugen, wenn möglich, einen oktaedrischen Koordinationspolyeder
⇒ Aquakomplexe

Tetraedrische Koordinationspolyeder werden beobachtet bei

- sterisch anspruchsvollen Liganden, wie z.B. Proteine
- Liganden mit Mehrfachbindungen zum Metallzentrum, wie z.B. Oxo- und Nitridoliganden
- Kleine Kationen, wie z.B. Zn^{2+}

Merkregel: Es gibt keine Elektronenkonfiguration, in der die elektronische Stabilisierung im Tetraeder größer ist als die im Oktaeder (Lagepräferenz) ⇒ Oktaedergeometrie bevorzugt

Ausnahme: d^0 , d^5 (high-spin) und d^{10} , da hier die KFSE im Oktaeder und Tetraeder null ist

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Kristallfeldaufspaltung in Feldern anderer Symmetrie

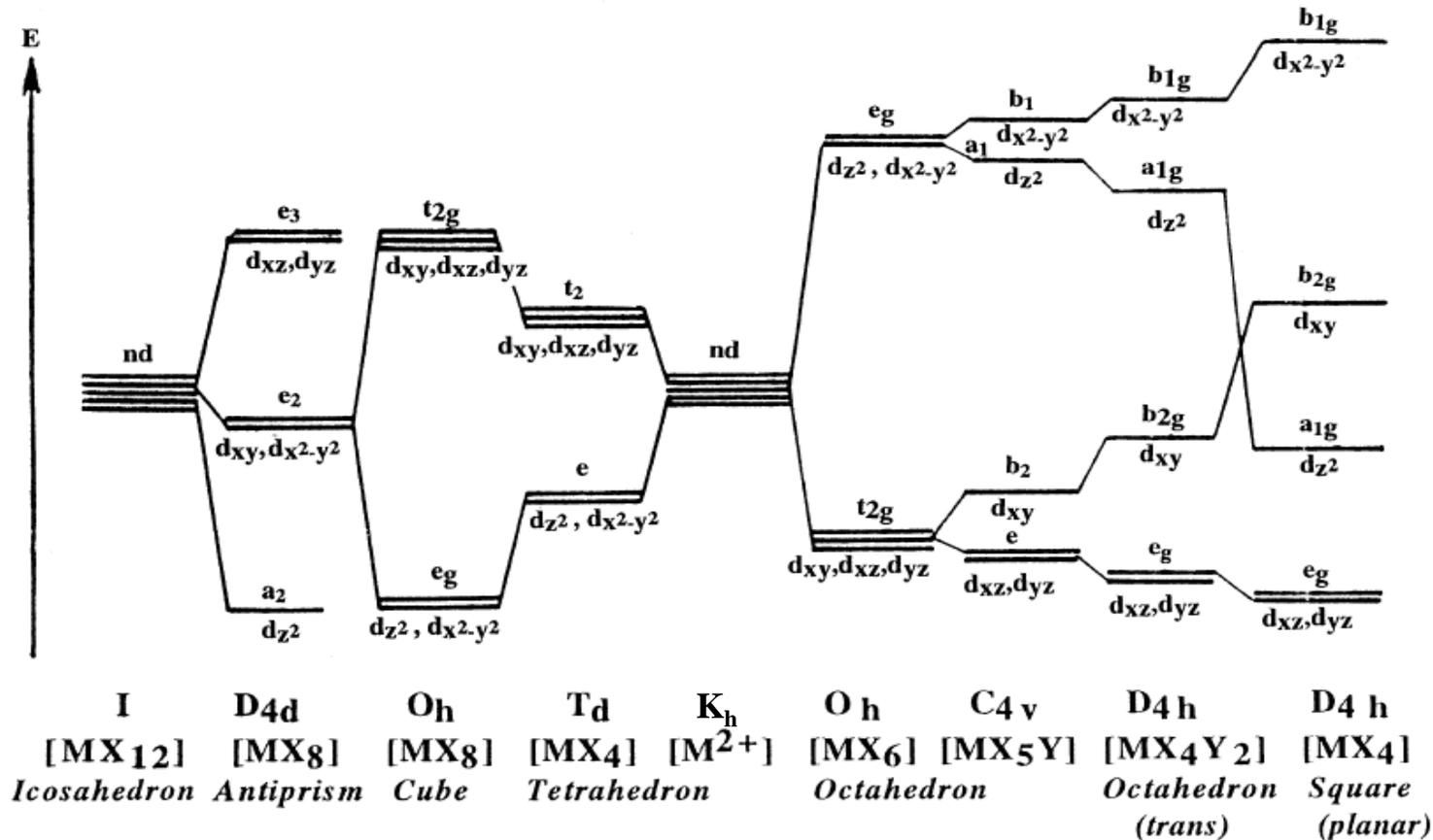
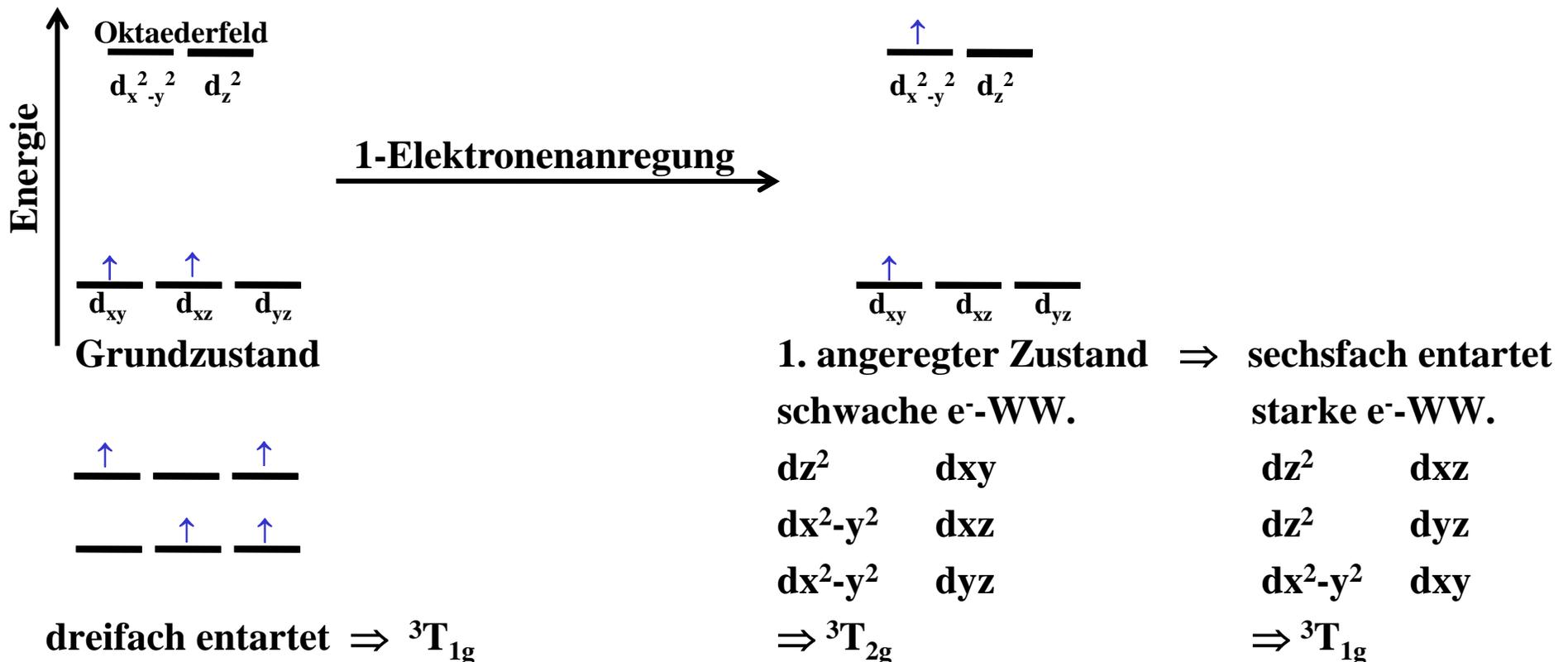


FIGURE 4.5. Splitting of *d* orbital energy levels in ligand fields of different symmetries. In MX₅Y and MX₄Y₂ complexes the splitting of the T_{2g} and E_g terms can be inverted depending on the ratio of field strengths X/Y. (After Schmidtke [4.12].)

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Beschreibung von elektronischen Zuständen in Mehrelektronenatomen

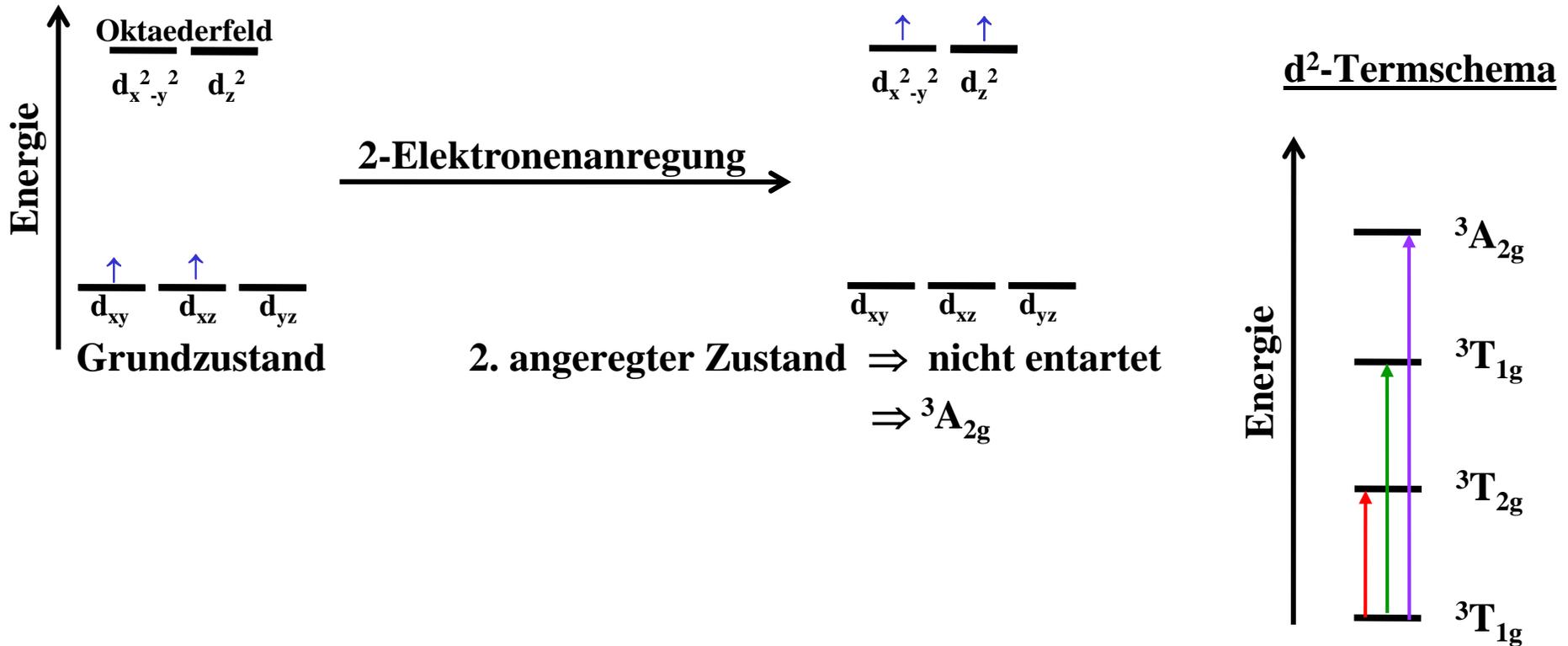
Methode des starken Feldes: LS-Kopplung ist deutlich kleiner als die Kristallfeldaufspaltung \Rightarrow gilt für Elemente der 3d-Reihe bis etwa zum Brom



7. Prinzipien der Koordinationschemie

Beschreibung von elektronischen Zuständen in Mehrelektronenatomen

Methode des starken Feldes: LS-Kopplung ist deutlich kleiner als die Kristallfeldaufspaltung \Rightarrow gilt für Elemente der 3d-Reihe bis etwa zum Brom

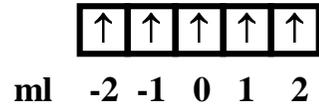


7. Prinzipien der Koordinationschemie

Beschreibung von elektronischen Zuständen in Mehrelektronenatomen

Methode des schwachen Feldes: LS-Kopplung ist deutlich größer als die Kristallfeldaufspaltung \Rightarrow gilt in etwa ab dem Element Brom, also für Elemente der 4d- und 5d-Reihe sowie für Lanthanoiden (\rightarrow Dieke-Diagramm) und Actinoiden

Elektronenkonfiguration



Bahn- und Spindrehimpuls L und S

$$L = |\Sigma l_i| \text{ und } S = \Sigma s_i$$



Coulomb-Wechselwirkung



Spin-Bahn-Kopplung

Kristallfeldenergieterme

\Rightarrow A, B, E, T

Kristallfeldaufpaltung



Gesamtdrehimpuls J

$$J = |L - S| \dots\dots |L + S|$$

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Beschreibung von elektronischen Zuständen in Mehrelektronenatomen

Bahndrehimpuls L

$ M_L $	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	...
	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	...

Spindrehimpuls S

$ M_S $	0	$1/2$	1	$3/2$	2	$5/2$...
$2S+1$	1	2	3	4	5	6	...
	Singlet	Doublet	Triplet	Quartet	Quintet	Sextet	...

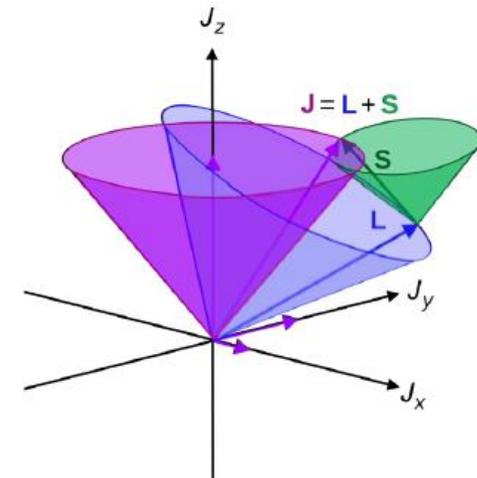
$$2S+1L$$

Gesamtdrehimpuls J

Ergibt sich durch unterschiedliche Orientierungen von L und S zueinander

⇒ Russell-Saunders Kopplung

$$2S+1L_J$$



http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/3/30/LS_coupling.svg/2000px-LS_coupling.svg.png

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Quantenmechanische Mikrozustände

$$\text{Anzahl } \# = \frac{n!}{e!h!}$$

mit

n = Maximale Anzahl Elektronen in der Subschale
(Summe aus e + h)

e = Anzahl Elektronen der entspr. Konfiguration

h = Anzahl Löcher der entspr. Konfiguration

p-Schale $\Rightarrow n = 6$

e	1	2	3	4	5	6
#	6	15	20	15	6	1

Diskussion von drei Elektronenkonfigurationen

1. Elementarer Kohlenstoff $[\text{He}]2s^22p^2$
2. 3d-Übergangsmetallionen $[\text{Ar}]3d^n$
3. Lanthanoidionen Ln^{3+} $[\text{Xe}]4f^n$

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Beispiel für Mikrozustände: p^2 -Konfiguration, d. h. 2 Elektronen im p-Orbitalsatz

L	+2	0	-2	+1	0	-1	+1	0	-1
+1	↑↓			↑	↑		↓	↓	
0		↑↓		↑		↑	↓		↓
-1			↑↓		↑	↑		↓	↓
S	0	0	0	+1	+1	+1	-1	-1	-1

L	+1	0	-1	+1	0	-1
+1	↑	↑		↓	↓	
0	↓		↑	↑		↓
-1		↓	↓		↑	↑
S	0	0	0	0	0	0

⇒ 15 Mikrozustände

7. Prinzipien der Koordinationschemie

RS-Terme für die $2p^2$ -Konfiguration

$$L = 2 \quad M_L = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$S = 1 \quad M_S = -1, 0, 1$$

$\Rightarrow 5 \times 3 = 15$ Mikrozustände

$$M_L = 2 \text{ und } M_S = 0 \Rightarrow {}^1D$$

L =	+2	+1	0	-1	-2
S = 0	X	X	X	X	X

$$M_L = 1 \text{ und } M_S = 1 \Rightarrow {}^3P$$

L =	+1	0	-1
S = +1	X	X	X
S = 0	X	X	X
S = -1	X	X	X

$$M_L = 0 \text{ und } M_S = 0 \Rightarrow {}^1S$$

L =	0
S = 0	X

Hund'sche Regel für J:
 $J = |L - S|$ am stabilsten für
Schalen, die weniger als
halbvoll sind.

Hund'sche Regeln

- S nimmt den größtmöglichen Wert an
- L nimmt den kleinstmöglichen Wert an

\Rightarrow Energetische Reihenfolge:

$${}^3P < {}^1D < {}^1S$$

7. Prinzipien der Koordinationschemie

RS-Terme für die d^n -Konfigurationen

d^n	2	1	0	-1	-2	L	S	Grundterm h.s. (l. s.)
d^1	↑					2	1/2	2D
d^2	↑	↑				3	1	3F
d^3	↑	↑	↑			3	3/2	4F
d^4	↑	↑	↑	↑		2	2	5D (3H)
d^5	↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2	6S (2I)
d^6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	5D (1I)
d^7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	3/2	4F (2H)
d^8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	3F
d^9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	1/2	2D

7. Prinzipien der Koordinationschemie

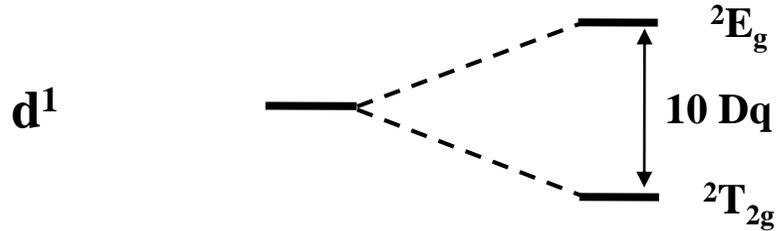
RS-Terme für alle d^n -Konfigurationen

Alle Russell Saunders Terme für die Konfiguration eines freies $3d^n$ Ions

Konfiguration	# Mikro-zustände	# Energie-niveaus	Grundzustands-term	Angeregte Energieterme
d^1, d^9	10	1	2D	-
d^2, d^8	45	5	3F	$^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	120	8	4F	$^4P, ^2H, ^2G, ^2F, 2x ^2D, ^2P$ $^3H, ^3G, 2x ^3F, ^3D, 2x ^3P,$ $^1I, 2x ^1G, ^1F, 2x ^1D, 2x$ 1S
d^4, d^6	210	16	5D	$^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, 2x$ $^2G, 2x ^2F, 3x ^2D, ^2P, ^2S$
d^5	252	16	6S	

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Aufspaltung der RS-Terme im Kristallfeld \Rightarrow Spalterme

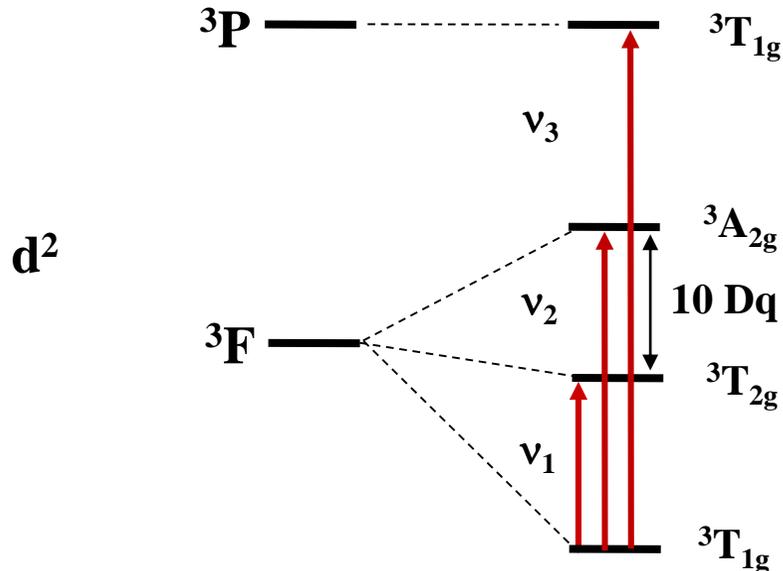


1 Bande

$$\Delta E = 10 Dq$$

Inverse Aufspaltung im Tetraederfeld

V^{4+}



3 Banden

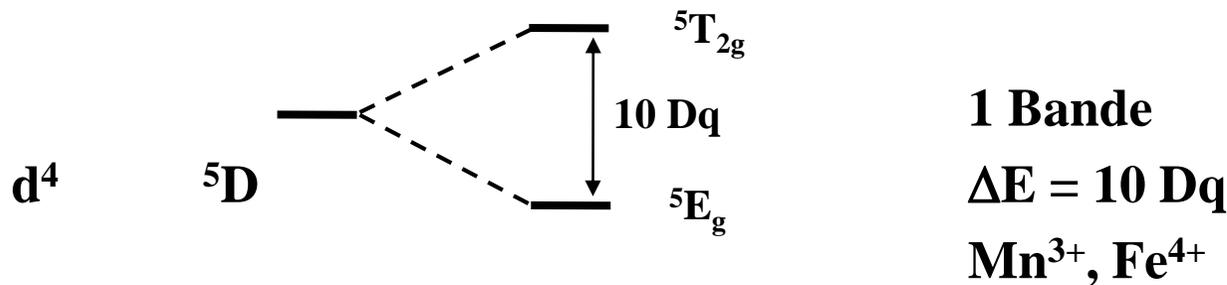
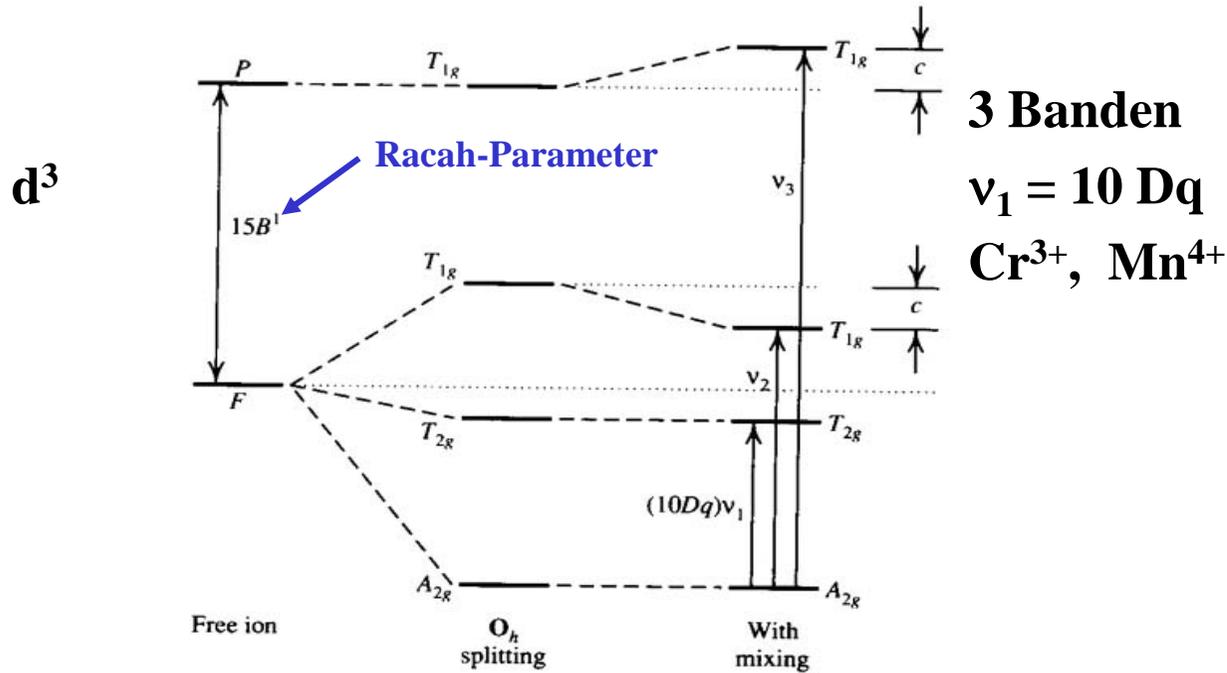
\Rightarrow Bestimmung von $10 Dq$ nur durch

Differenzbildung $= v_2 - v_1$

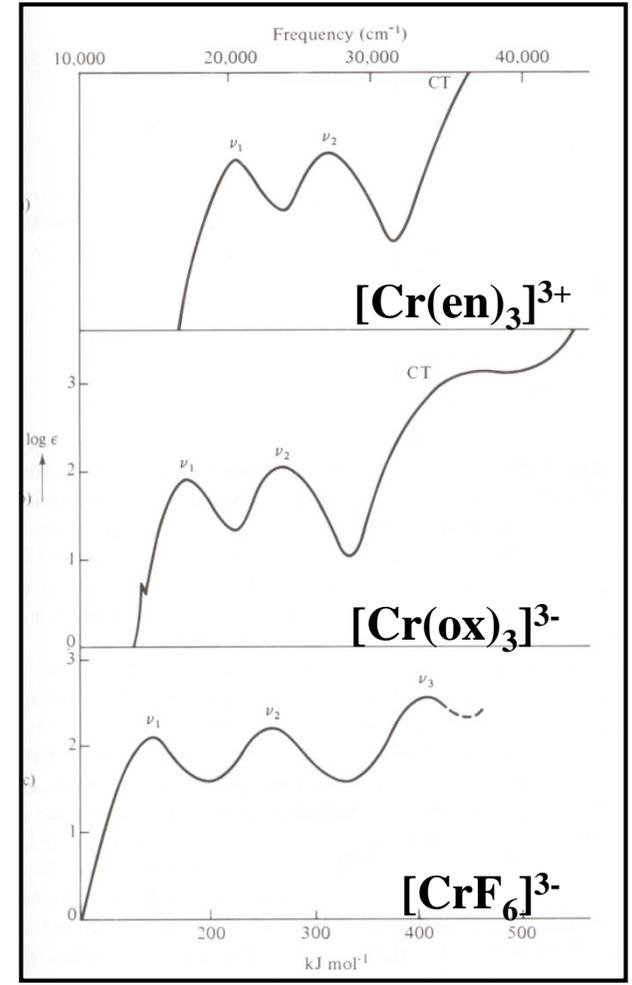
V^{3+} , Mn^{5+}

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Aufspaltung der RS-Terme im Kristallfeld \Rightarrow Spalterme



d⁵ ${}^6S \dots {}^6A_{1g}$ **keine spinerlaubten nd-nd-Banden $\Rightarrow Mn^{2+}, Fe^{3+}$**



7. Prinzipien der Koordinationschemie

Aufspaltung der RS-Terme im Kristallfeld \Rightarrow Berechnung von $10 Dq$

Oktaeder d^1, d^4, d^6 und d^9
1 Bande $10 Dq = \nu$

Oktaeder d^2
3 Banden $10 Dq = \nu_2 - \nu_1$ und **B** durch Berechnung

Oktaeder d^8
3 Banden $10 Dq = \nu_2 - \nu_1$ und **B** durch Berechnung

Oktaeder d^3 und d^7
3 Banden $10 Dq = \nu_1$ und **B** durch Berechnung

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Interelektronische Abstoßung \Rightarrow Racah-Parameter A, B und C

Maß für die interelektronische Abstoßung bzw. Coulomb-Abstoßung zwischen den Termen, wobei B der wichtigste Racah-Parameter ist, da er direkt die Aufspaltung zwischen den RS-Termen beschreibt.

Freies M^{n+} -Ion

$$B \sim 500 - 1100 \text{ cm}^{-1}$$

$$C \sim 4 B$$

$$A = F_0 - 49 F_4$$

$$B = F_2 - 5 F_4$$

$$C = 35 F_4$$

(mit $F_{0,2,4}$ = Slater-Integrale)

Komplexiertes M^{n+} -Ion

B ist ungefähr 30% kleiner wegen des nephelauxetischen Effekts, d.h. durch Delokalisierung der metallzentrierten Elektronen über die Liganden $\Rightarrow B'$

Nephelauxetisches Verhältnis

$$\beta = B'/B$$

$$\text{mit } (1-\beta) = h_L * k_M$$

h_L = Nephelauxetischer Parameter der Liganden

k_M = Nephelauxetischer Parameter der Metalle

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Nephelauxetischer Effekt ~ Elektronendichte zwischen Metallion und Liganden

- Quantifizierung des Effektes durch den Parameter β
- Ionenladungsdichte und Polarisierbarkeit der Liganden durch den Parameter h_L

<u>Ligand</u>	<u>h_L</u>
F ⁻	0.8
H ₂ O	1.0
DMF	1.2
(NH ₂) ₂ CO	1.2
NH ₃	1.4
en	1.5
C ₂ O ₄ ²⁻	1.5
Cl ⁻	2.0
CN ⁻	2.1
Br ⁻	2.3
N ₃ ⁻	2.4
I ⁻	2.7

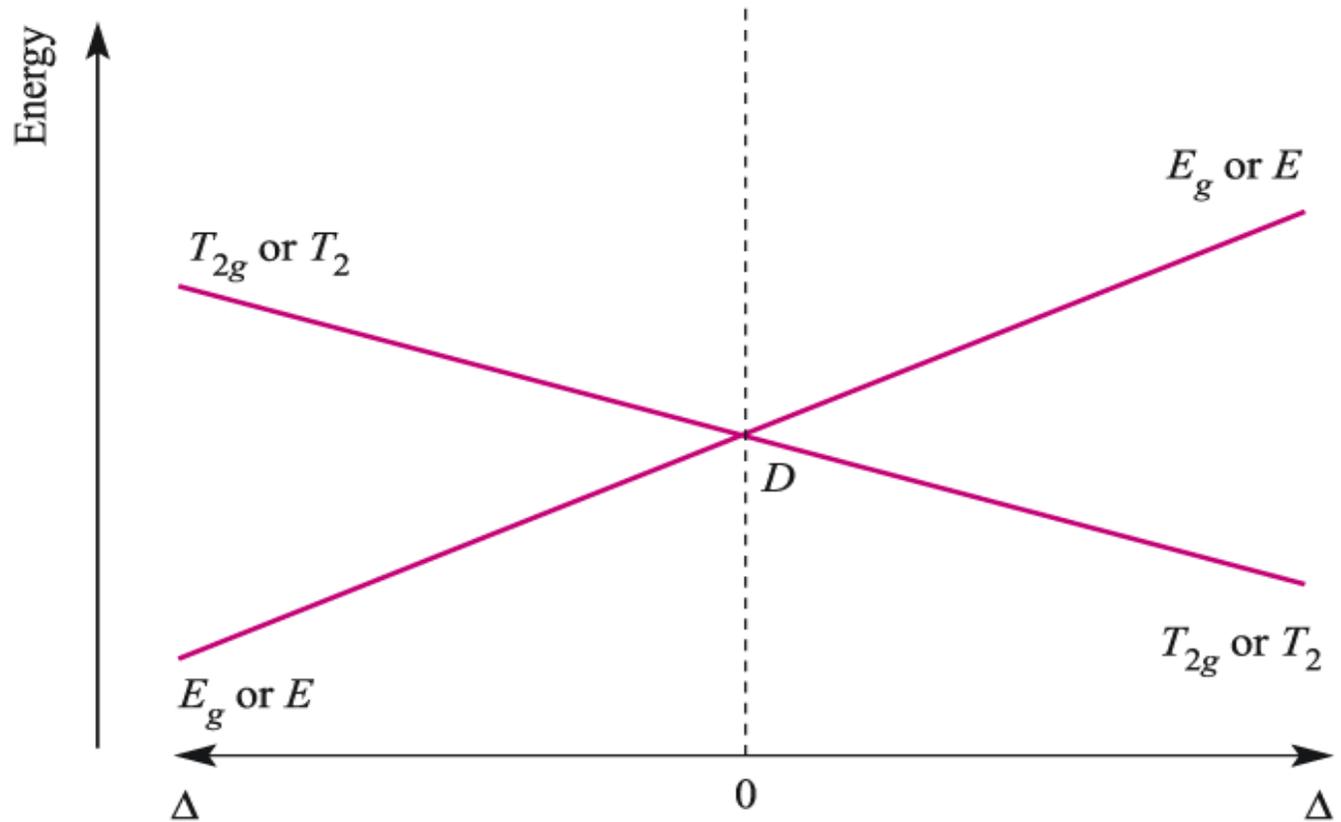
7. Prinzipien der Koordinationschemie

Energien der Spaltermine als Funktion der Feldstärke \Rightarrow Orgel-Diagramm

Low-spin-Konfigurationen
bleiben unberücksichtigt

“1 Elektronkonfiguration”
 d^1 und d^6

“1 Lochkonfiguration”
 d^4 und d^9



d^1, d^6 tetrahedral

d^4, d^9 octahedral

d^1, d^6 octahedral

d^4, d^9 tetrahedral

7. Prinzipien der Koordinationschemie

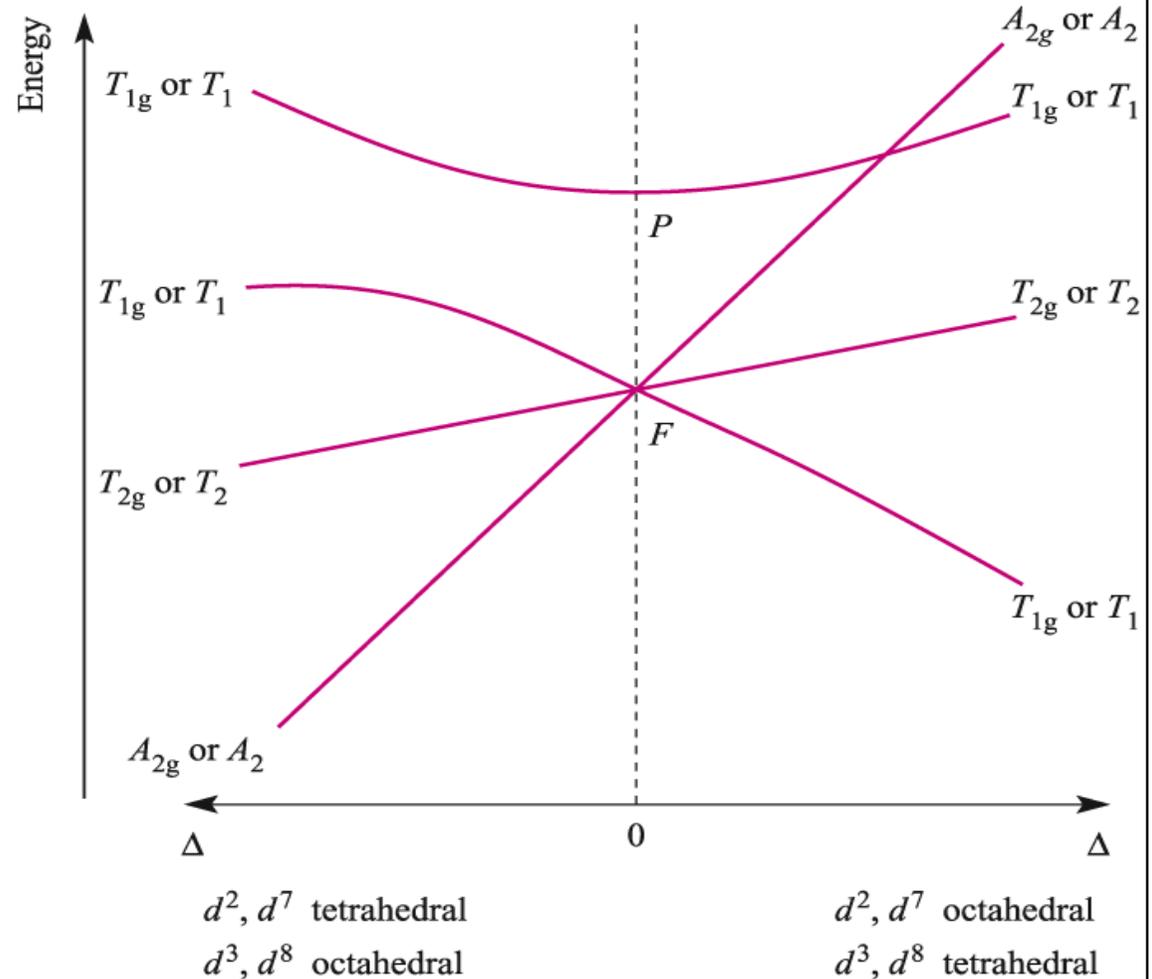
Energien der Spalterme als Funktion der Feldstärke \Rightarrow Orgel-Diagramm

“2 Elektronkonfiguration”

d^2 und d^7

“2 Lochkonfiguration”

d^3 und d^8



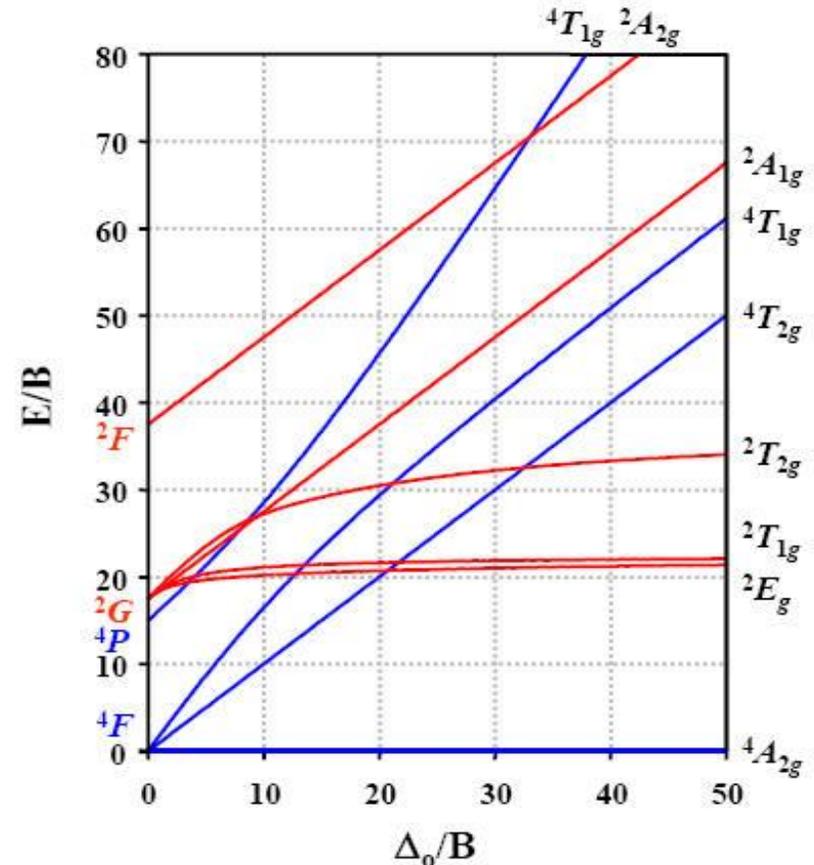
7. Prinzipien der Koordinationschemie

Tanabe-Sugano-Diagramm

- Es werden auch l.s.-Terme berücksichtigt
- Die Abzisse entspricht der Energie des Grundterms
- Geben die Energie der Kristallfeldterme normiert auf B an
- Die Größe von B hängt von der Art des Ions ab

Konfiguration	Ion	B [cm ⁻¹]	C [cm ⁻¹]
3d ³	Cr ³⁺	918	3850
	Mn ⁴⁺	1064	
3d ⁴	Cr ²⁺	830	3430
	Mn ³⁺	1140	3675
3d ⁵	Mn ²⁺	960	3325
3d ⁶	Fe ²⁺	1058	3901
	Co ³⁺	1100	

d³ Tanabe-Sugano Diagram



A, B – Einfach entartete Terme
 E – Zweifach entartete Terme
 T – Dreifach entartete Terme

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Optische Spektren von 3d-Ionen

Energetische Lage der Terme

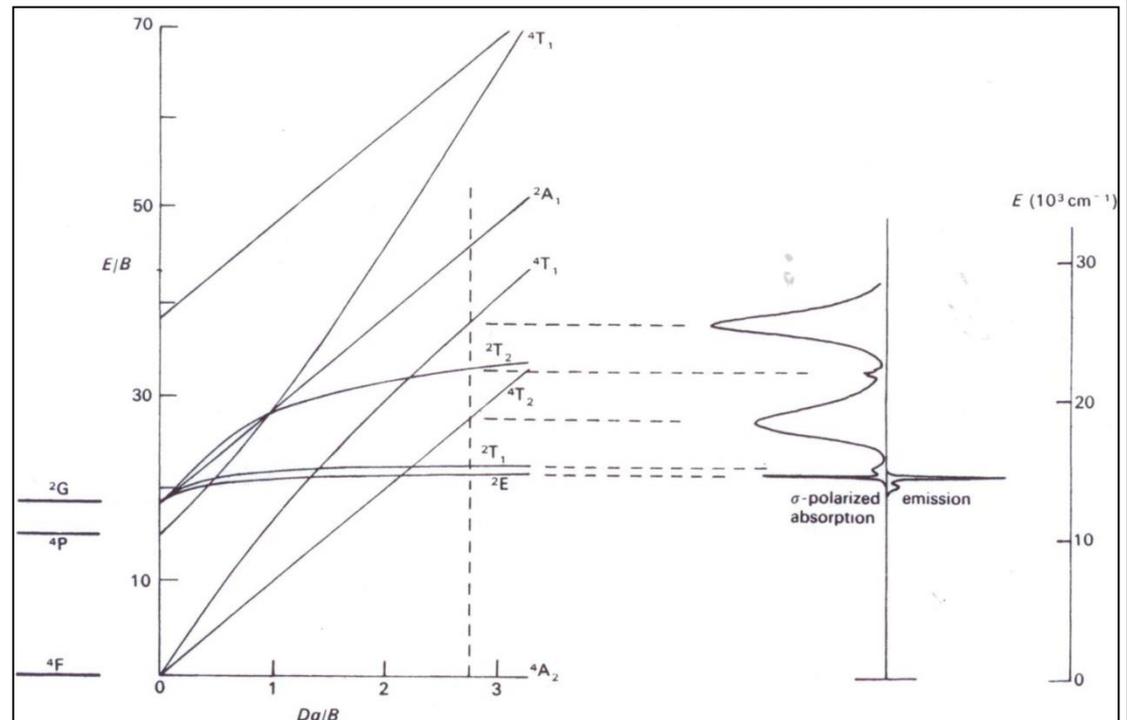
- Coulomb-W.W. $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$
- Spin-Bahn-Kopplung $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$
- Kristallfeldaufspaltung $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$

Form der optischen Übergänge

- Parallele Terme: scharfe Linien
- Terme mit unterschiedlicher Steigung: breite Banden

Auswahlregeln

- Alle $d^n \rightarrow d^n$ Übergänge sind paritäts-verboden ($g \leftrightarrow g$)
- Übergänge zwischen Termen mit unterschiedlichen Spin sind zudem spin-verboden
- Spezifische Symmetrierauswahlregeln gemäß der Gruppentheorie (Lit.: F.A. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory")

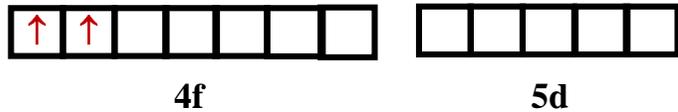


7. Prinzipien der Koordinationschemie

Ln³⁺-Ionen

Pr³⁺ Grundzustand

[Xe]4f² → 13 SLJ-Zustände



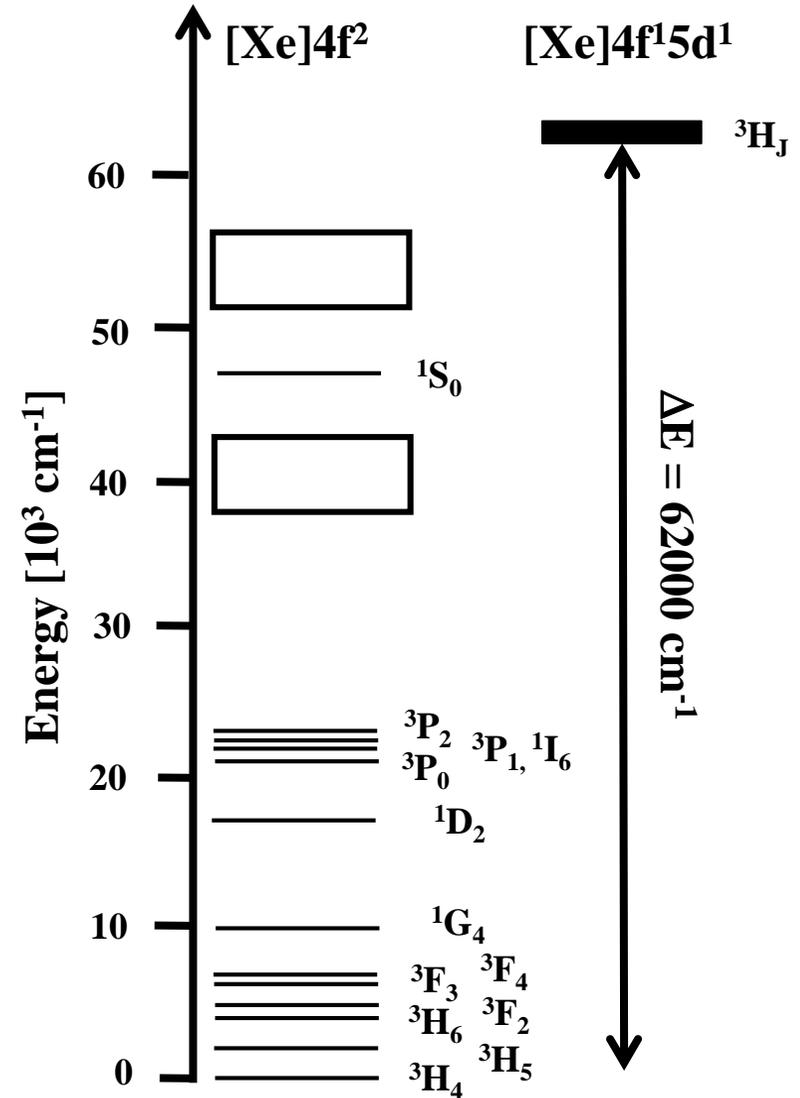
Pr³⁺ 1. angeregter Zustand

[Xe]4f¹5d¹ → 2 SLJ-Zustände



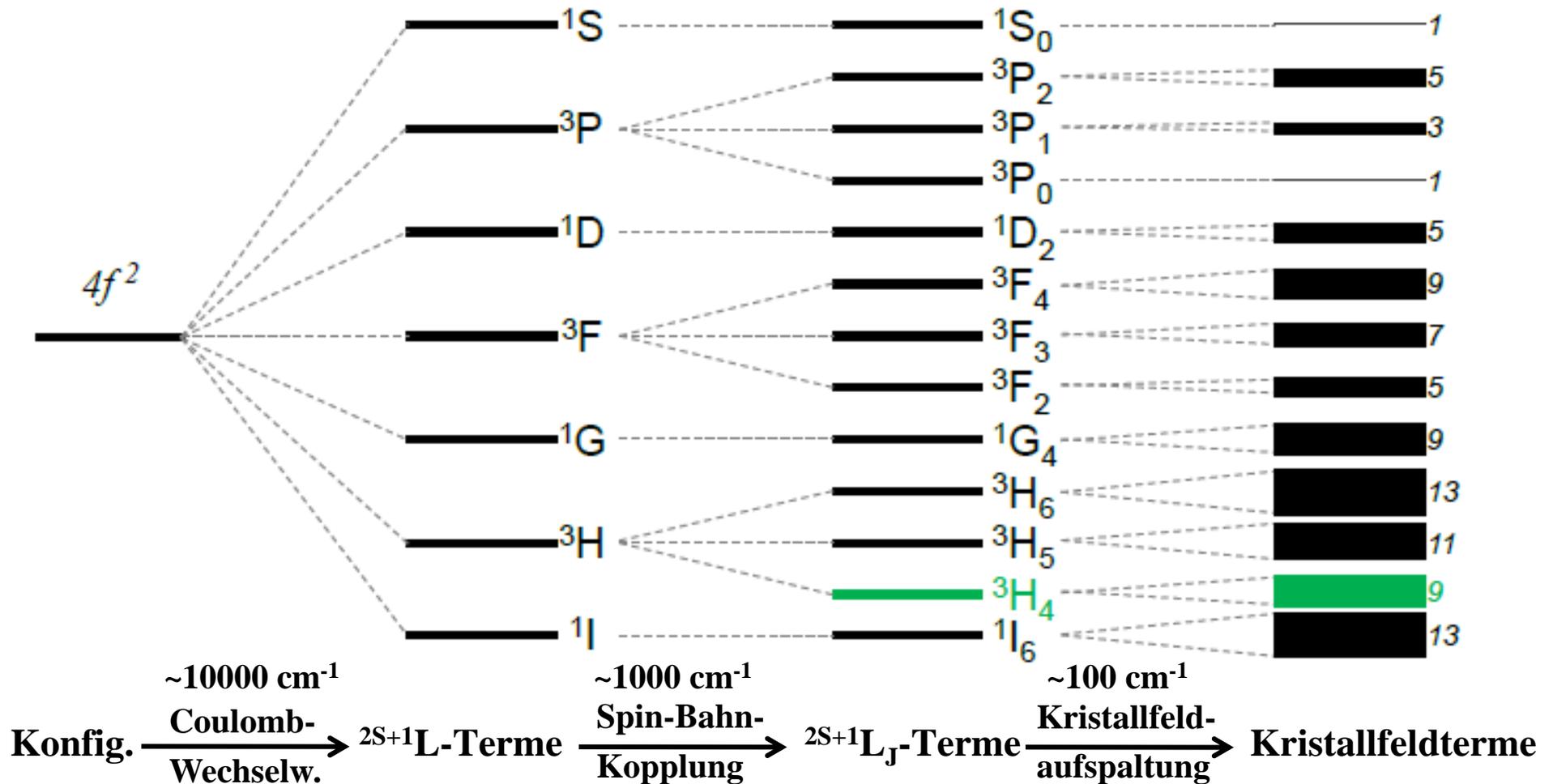
⇒ [Xe]4f² – [Xe]4f² Übergänge

⇒ [Xe]4f² – [Xe]4f¹5d¹ Übergänge



7. Prinzipien der Koordinationschemie

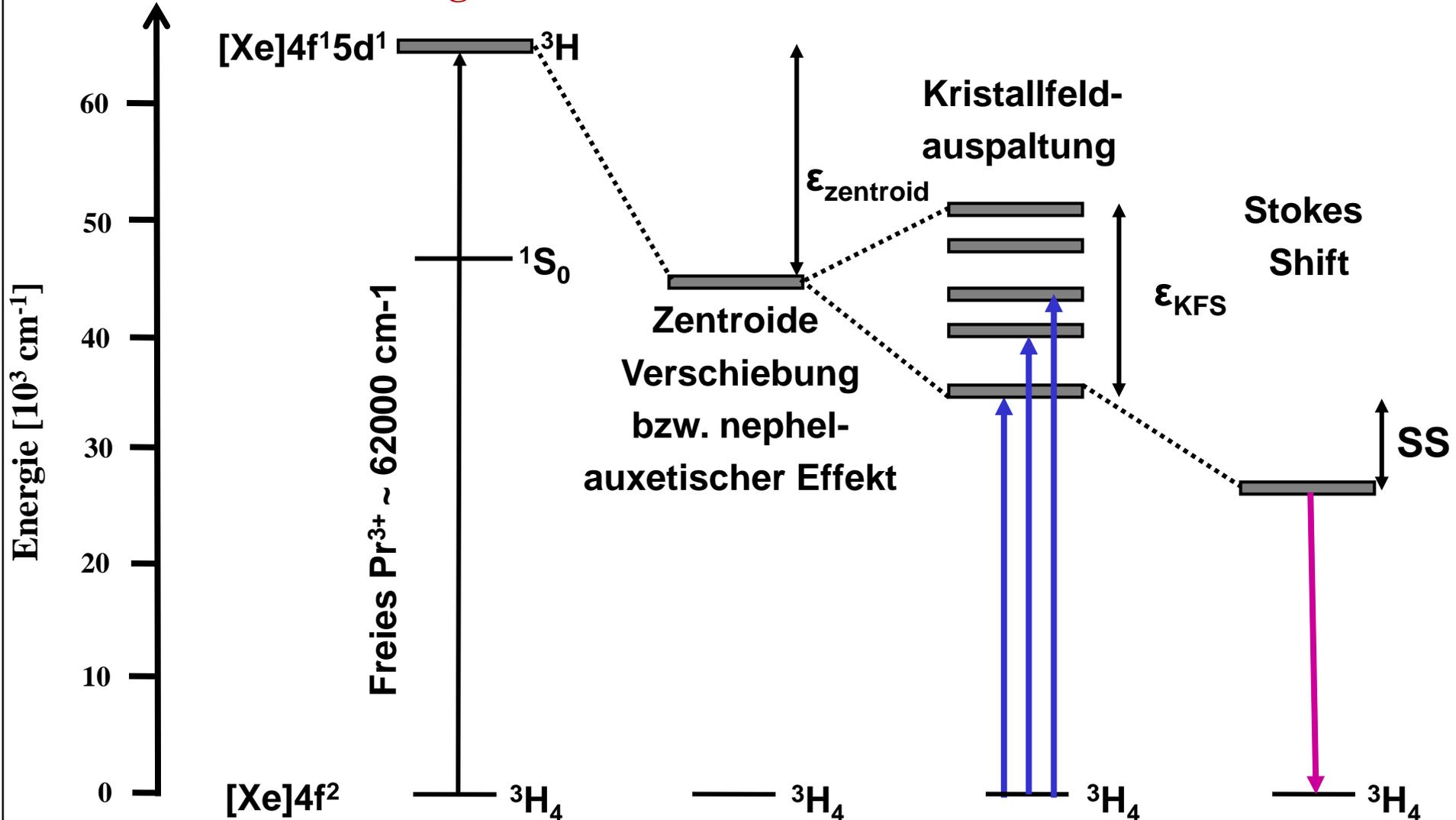
Pr³⁺-Ion mit 4f²-Konfiguration



Energetische Reihenfolge ergibt sich nach den Hund'schen Regeln

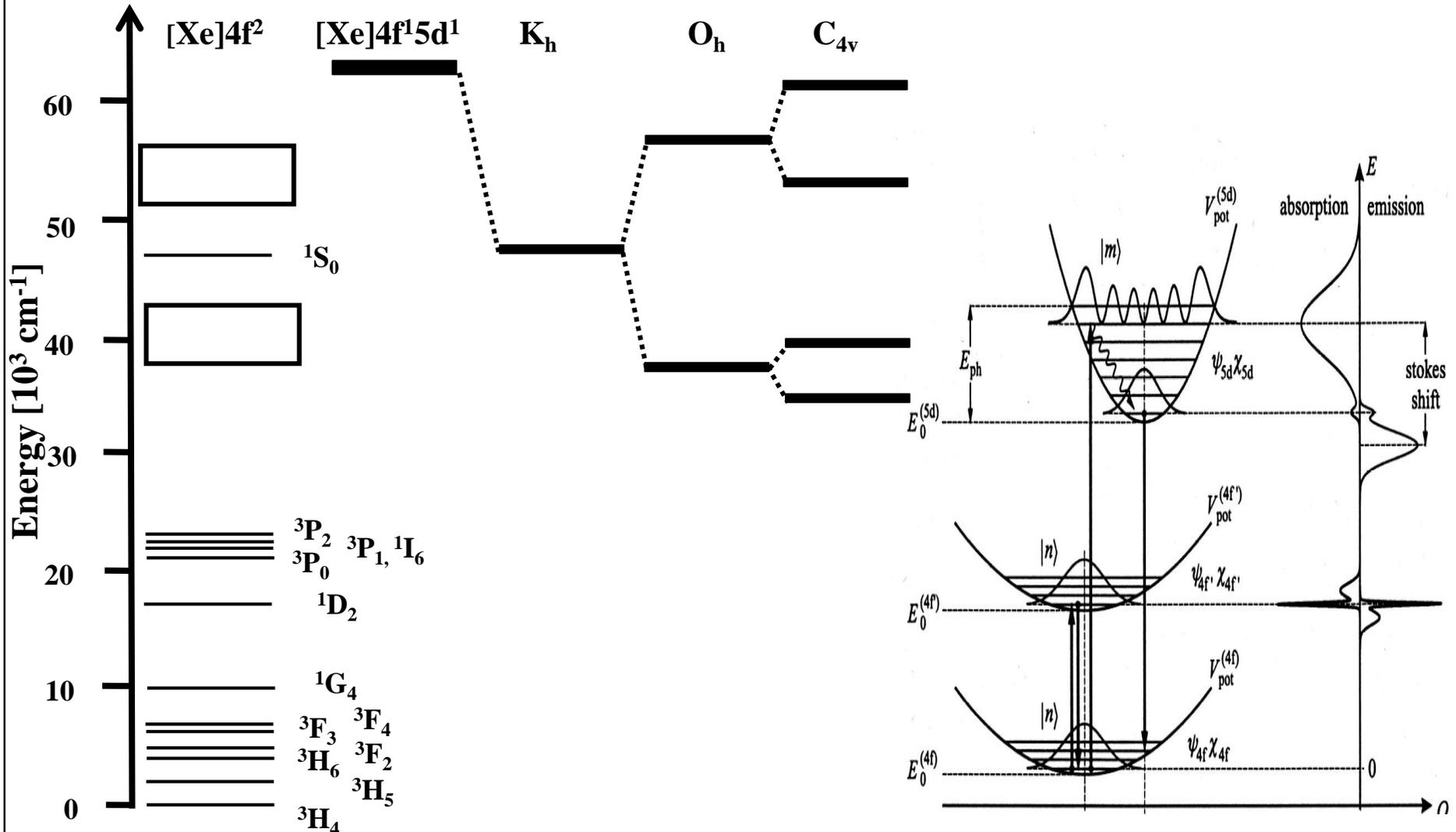
7. Prinzipien der Koordinationschemie

Ln³⁺-Ionen mit 4fⁿ-Konfiguration



7. Prinzipien der Koordinationschemie

Ln³⁺-Ionen mit 4fⁿ-Konfiguration



7. Prinzipien der Koordinationschemie

Vom Kristallfeld zum Ligandenfeld

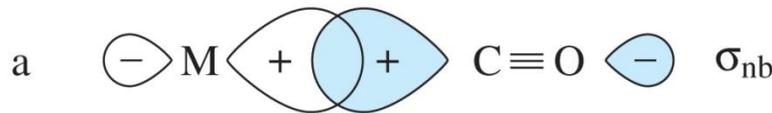
Rückbindung zu den Liganden

- Typisch für CO, NO, O₂, CN⁻, d.h für einige biochemisch relevante Moleküle!
- Metall hat formal niedrige Oxidationsstufe bzw. hohe Elektronendichte, die durch Rückfluss von Ladung auf die Liganden verteilt wird → Ligandenaktivier.

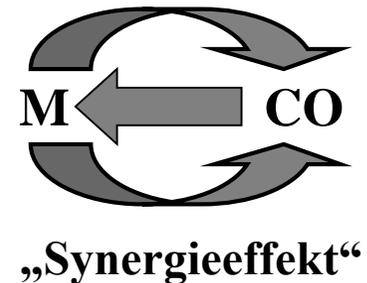
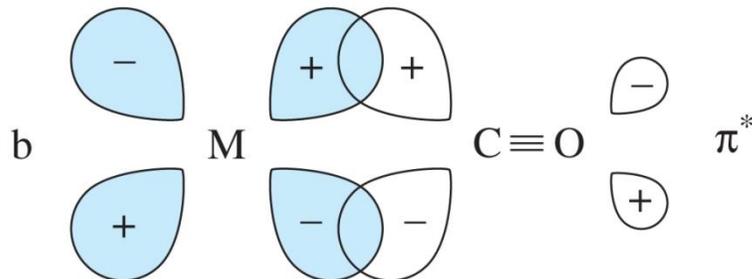
Beispiel: M(CO)₆ „Metallcarbonyle“



a) σ -Donor-Bindung



b) π -Akzeptorbindung



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung23-29.jpg

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Vom Kristallfeld zum Ligandenfeld

Erklärung der Reihenfolge der Liganden in der spektrochemischen Reihe



starke Liganden

schwache Liganden

π -Rückbindung

keine π -Rückbindung

Die spektrochemische Reihe korreliert nicht mit der Ladung der Liganden, sondern mit der Fähigkeit der Liganden Elektronendichte vom Metallatom zu delokalisieren und damit die positive Ladungsdichte bzw. effektive Feldstärke am Metallatom zu erhöhen.

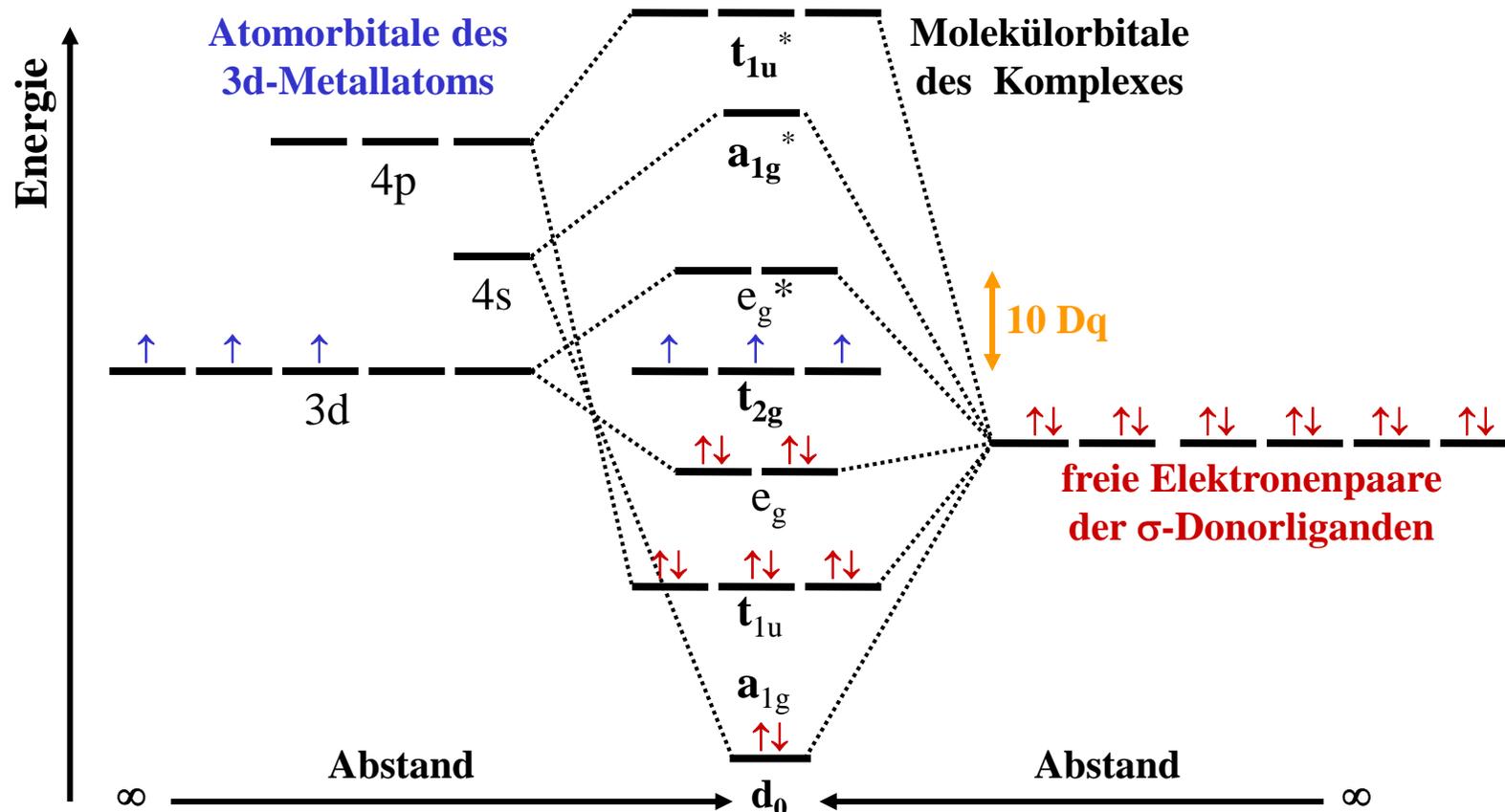
π -Akzeptorliganden: Stabilisieren Metalle in niedrigen Oxidationsstufen \Rightarrow CO, NO
(Rückbindungen)

π -Donorliganden: Stabilisieren Metalle in hohen Oxidationsstufen \Rightarrow O^{2-} , N^{3-}
(Metall-Ligand-Mehrfachbindungen)

7. Prinzipien der Koordinationschemie

Molekülorbital(MO)theorie

- ⇒ Überlappung von Metall- und Ligandorbitalen führt zur Bildung von Molekülorbitalen
- ⇒ Beispiel: Oktaedrischer Komplex bestehend aus **6 σ -Donorliganden** und **3d-Metallatom**

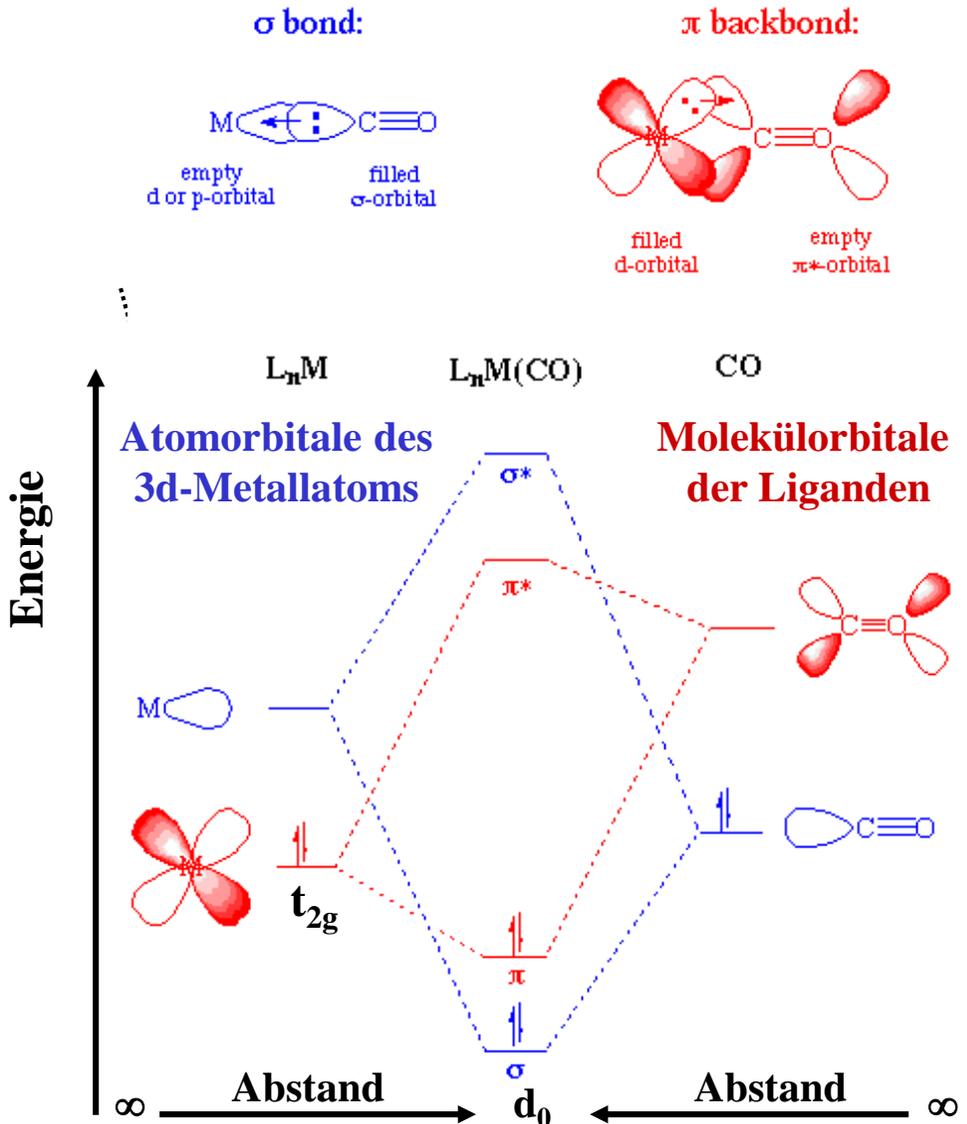


7. Prinzipien der Koordinationschemie

Molekülorbital(MO)theorie

Auswirkungen der π -Rückbindung

- **Stärkung der Metall-Ligand-Bindung**
- **Erhöhung der Kristallfeldaufspaltung durch Absenkung der Energie der t_{2g} -Orbitale**
- **Schwächung der Intraligandbindung durch Übertrag von Elektronendichte in antibindende Ligandmolekülorbitale**
 ⇒ Abnahme der Schwingungsfrequenzen
 ⇒ Zunahme der Reaktivität der Liganden (Aktivierung)
 ⇒ Katalytische und enzymatische Reaktionen



7. Prinzipien der Koordinationschemie

Molekülorbital(MO)theorie

Erklärung der Reihenfolge der Liganden in der spektrochemischen Reihe



starke Liganden

schwache Liganden

Unbesetzte π^* -Orbitale

keine geeigneten p-Orbitale

besetzte p-Orbitale

π -Akzeptorliganden

reine σ -Donorliganden

π -Donorliganden

<u>Ligandentyp</u>	<u>Effekt auf Metall-Ligand-Bindung</u>	<u>Kristallfeldaufspaltung</u>
π -Akzeptor	stark stabilisierend	groß
σ -Donor	stabilisierend	mittelgroß
π -Donor	destabilisierend	klein

8. Eigenschaften der Biomoleküle

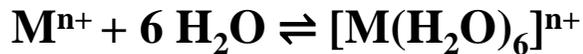
Biologische Moleküle – Übersicht und Gehalte in einer typischen Eukaryontenzelle

• Wasser				70%
• Proteine	→	Polypeptide	→ Aminosäuren	15%
– Strukturproteine				
– Transportproteine				
– Speicherproteine				
– Sphäroproteine (Enzyme)				
• Nucleinsäuren	→	Polynucleotide	→ Phosphat + Basen + DesoxyRibose	
– DNA				1%
– RNA				6%
• Stärke/Cellulose	→	Polysaccharide	→ Aldosen/Ketosen	3%
• (Phospho)Lipide	→	Glycerin + Fettsäuren (+ Phosphat)		2%
• „Monomere“	→	Prosthetische Gruppen, Cofaktoren		2%
• Anorganische Ionen	→	Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ⁿ⁺ , Mn ⁿ⁺ , Co ⁿ⁺ , Cu ⁿ⁺ , Zn ²⁺ , F ⁻ , Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , MoO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻		1%
• Andere „Anorganika“		O ₂ , CO ₂ , CO, NO, CN ⁻ , OCN ⁻ , H ₂ O ₂ ,		ppm-ppb

8. Eigenschaften der Biomoleküle

Wasser → Lösungsmittel ⇒ Biochemie = „Aquatische Chemie“

- Autoprotolyse: $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{pK}_a (25 \text{ °C}) = 14,0$
- Hohes Dipolmoment: $\mu = q \cdot d = 1,85 \text{ Debye [Cm]}$
⇒ Hohe Polarität und starke H-Brücken
- Optische Transparenz ca. 200 – 800 nm
⇒ Absorption im IR sowie im VUV/EUV
- Metallkationen erhöhen die Acidität von Wasser



Metallkation $\text{pK}_a (25 \text{ °C}, 0,1 \text{ M})$

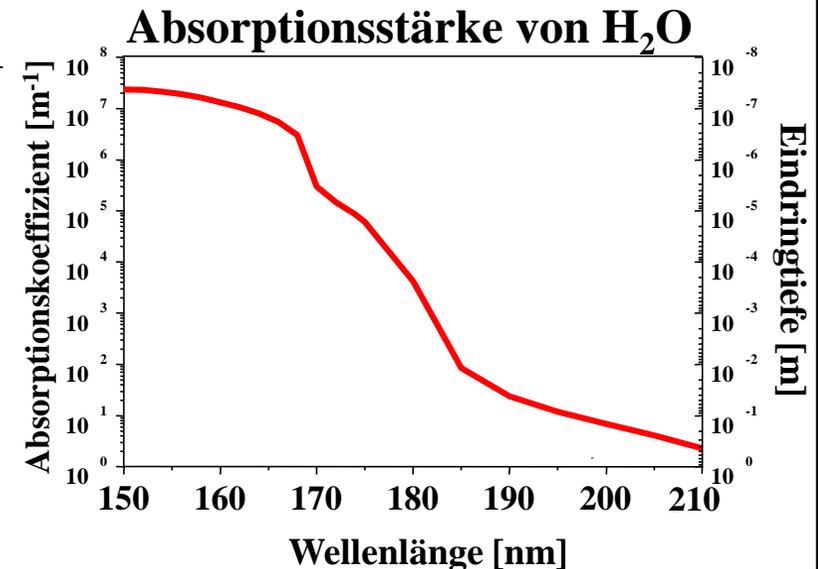
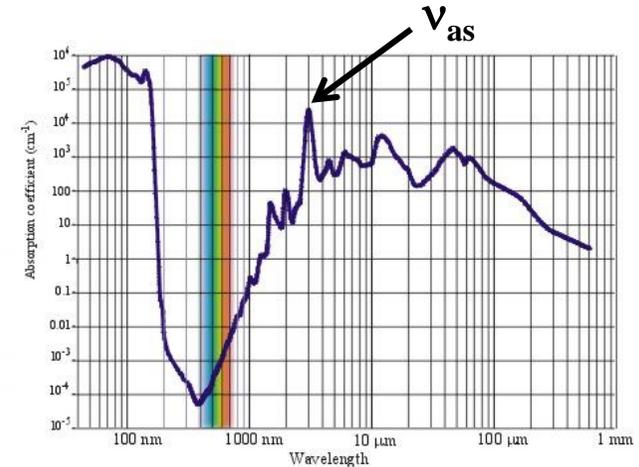
Ca^{2+} 13,4

Mn^{2+} 11,1

Cu^{2+} 10,7

Zn^{2+} 10,0

Fe^{3+} 2,2



8. Eigenschaften der Biomoleküle

Proteine: Aufbau

Proteine bestehen aus einer oder mehrerer Polypeptidsequenzen, die wiederum durch eine Verknüpfung von Aminosäuren entsteht.

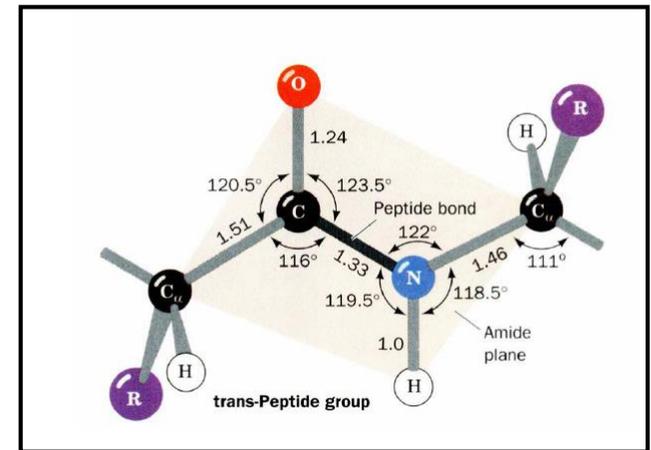
Die Verknüpfung führt zu Säureamiden und wird als **Peptidbindung** bezeichnet.

Aminosäuren (AS) $^-OOC-CH(R)-NH_3^+$

↓
Polypeptide (100 – 100000 AS, $M = 10^5 - 10^8$ g/mol)

↓
Proteine (eine oder mehrere Polypeptidketten) → Metalloproteine

↓
Proteide (= Protein + prosthetische Gruppe) → Metalloproteide

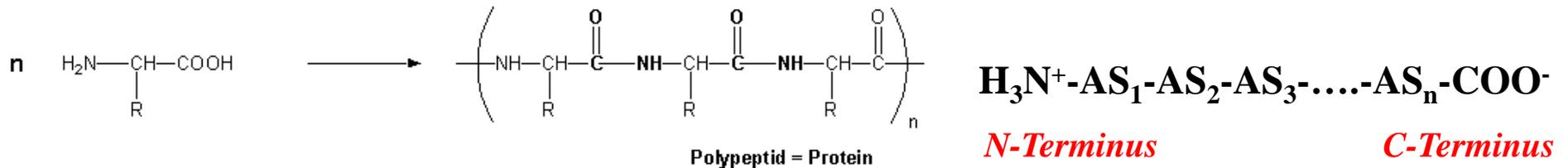
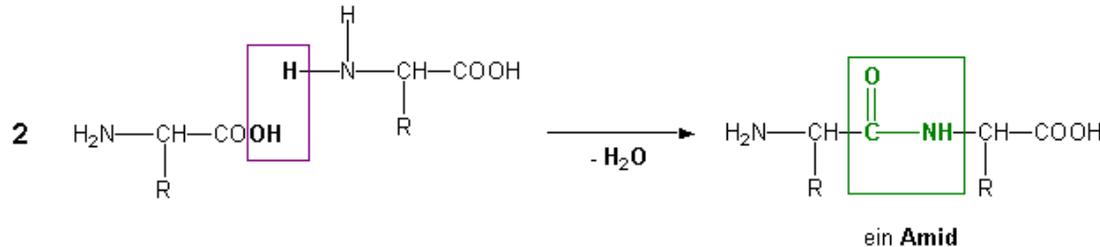


8. Eigenschaften der Biomoleküle

Proteine: Bildung und Struktur

1. Verknüpfung der Aminosäuren zu Polypeptiden (Primärstruktur)

Die Synthese erfolgt im Ribosom (AS-Sequenz wird durch die messenger-RNA festgelegt)



2. Faltung der Polypeptide zu 3-dimensionalen Gebilden (Sekundär- und Tertiärstruktur)

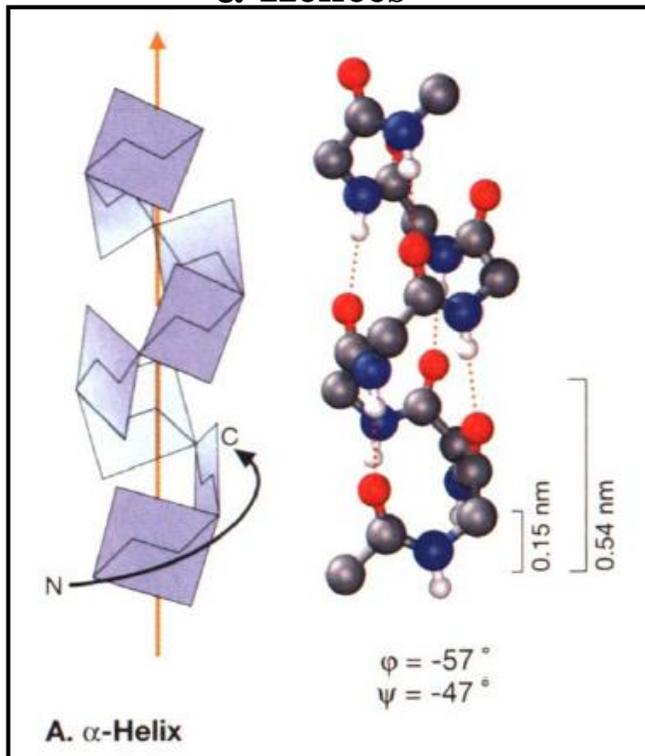
- durch Van-der-Waals Wechselwirkungen (sterisch)
- durch ionische Wechselwirkungen (elektrostatisch) \Rightarrow **Stabilisierung via Metallkationen**
- Wasserstoffbrückenbindungen (schwache Bindungen)
- durch Disulfidbrücken R-S-S-R (starke Bindungen)

8. Eigenschaften der Biomoleküle

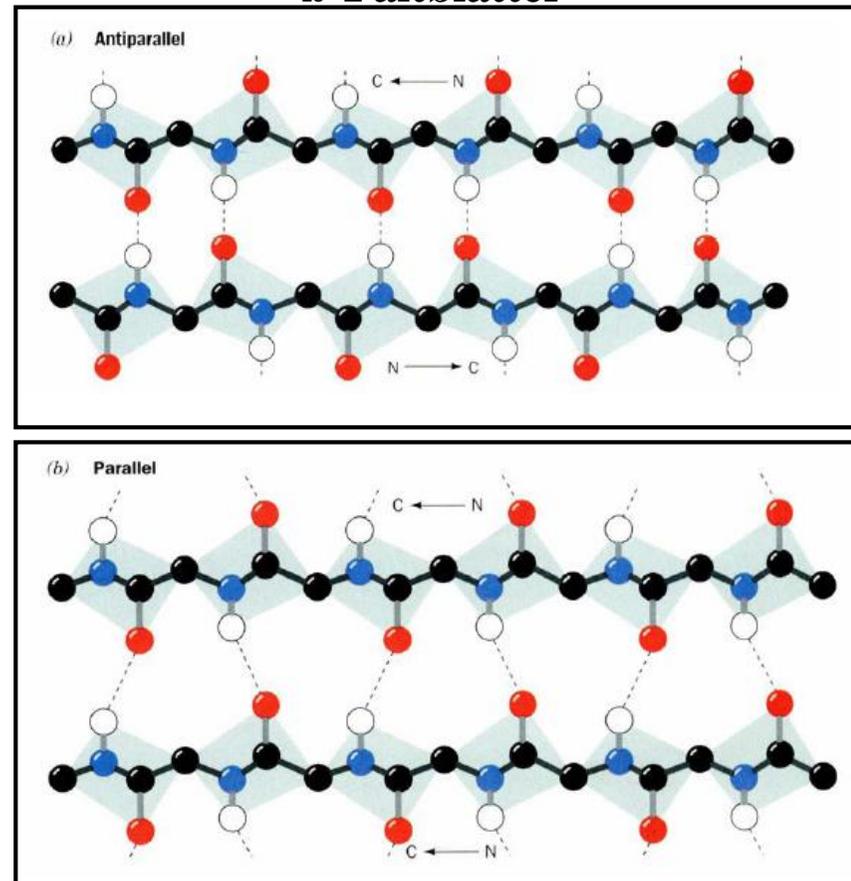
Proteine: Sekundärstruktur

Wasserstoffbrückenbindungen und andere Wechselwirkungen führen zu Sekundärstrukturen

α -Helices



β -Faltblätter

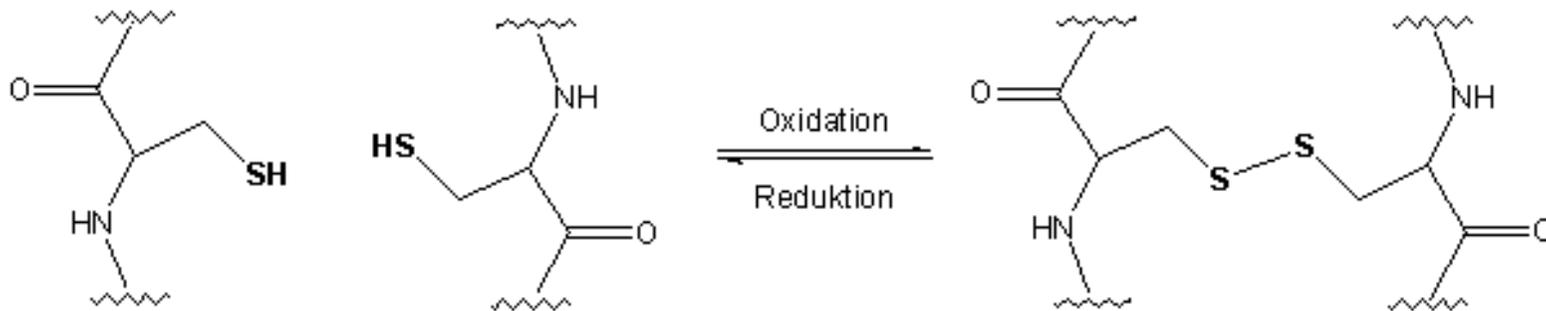


Kollagene (Triple-Helix)
 α -Keratine (2 x Doppelhelix)

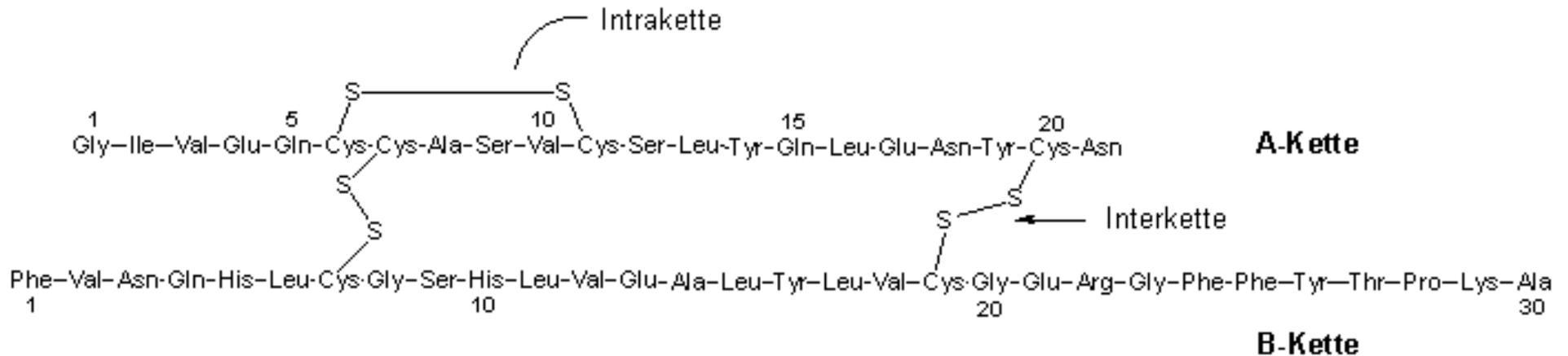
8. Eigenschaften der Biomoleküle

Proteine: Disulfidbrücken R-S-S-R'

Enzymatische Bildung: $R-SH + HS-R \rightarrow R-S-S-R + 2 H^+ + 2 e^-$



Disulfidbrücken können innerhalb einer Kette AS verknüpfen oder zwischen zwei Ketten



8. Eigenschaften der Biomoleküle

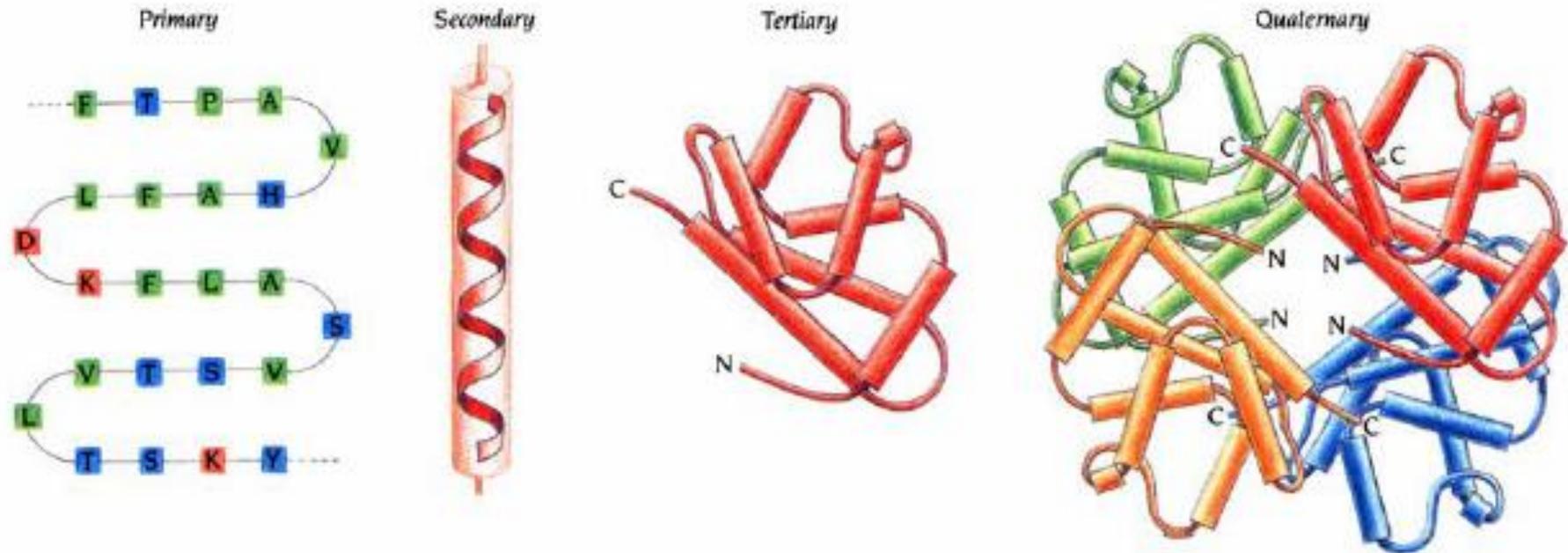
Proteine: Tertiär- und Quaternärstruktur

Tertiärstruktur:

Dreidimensionale Struktur einer einzelnen Polypeptidkette

Quaternärstruktur:

Anordnung mehrerer Polypeptidketten in einem Protein



8. Eigenschaften der Biomoleküle

Proteine: Eigenschaften

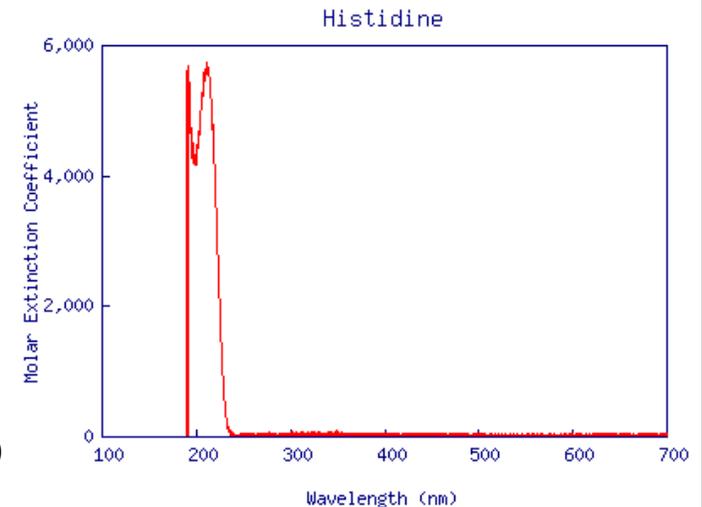
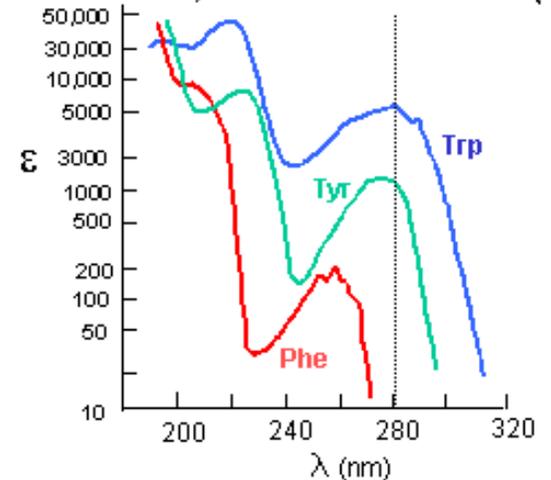
Physikalische

- **Stabilität: niedrig (Enzyme) bis hoch (Horn)**
- **Temperaturempfindlich \Rightarrow Denaturierung beim Erhitzen**
- **Manche Proteine sind unlöslich, einige ergeben kolloidale Lösungen**
- **Lösungen der Proteine sind optisch aktiv**
- **Absorption im UV-Bereich**
 - Aliphatische < 240 nm
 - Aromatische < 320 nm

Chemische

- **Hydrolyse durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien: Polypeptid \rightarrow Aminosäuren**
- **Spaltung durch Proteasen (an definierten Schnittstellen) \Rightarrow Sequenzanalyse**

after Wetlauber, Ad. Prot. Chem. 17:303 (1962)



8. Eigenschaften der Biomoleküle

Proteine: Funktionen

Strukturproteine

- Kollagene
- α -Keratine, β -Keratine

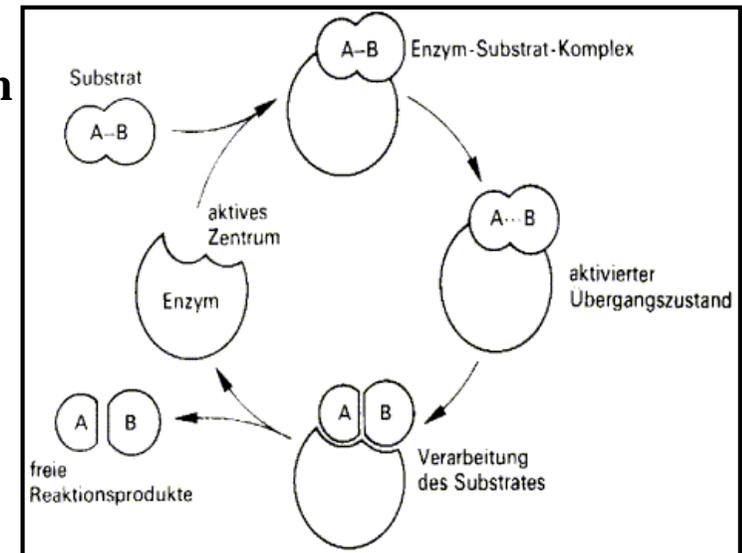
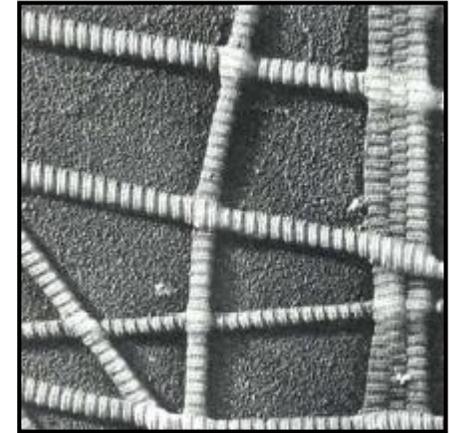
Transport- und Speicherproteine

- Sauerstofftransport: Hämoglobin und Myoglobin
- Eisenspeicherung: Ferritin und Ferredoxin

Sphäroproteine (Enzyme)

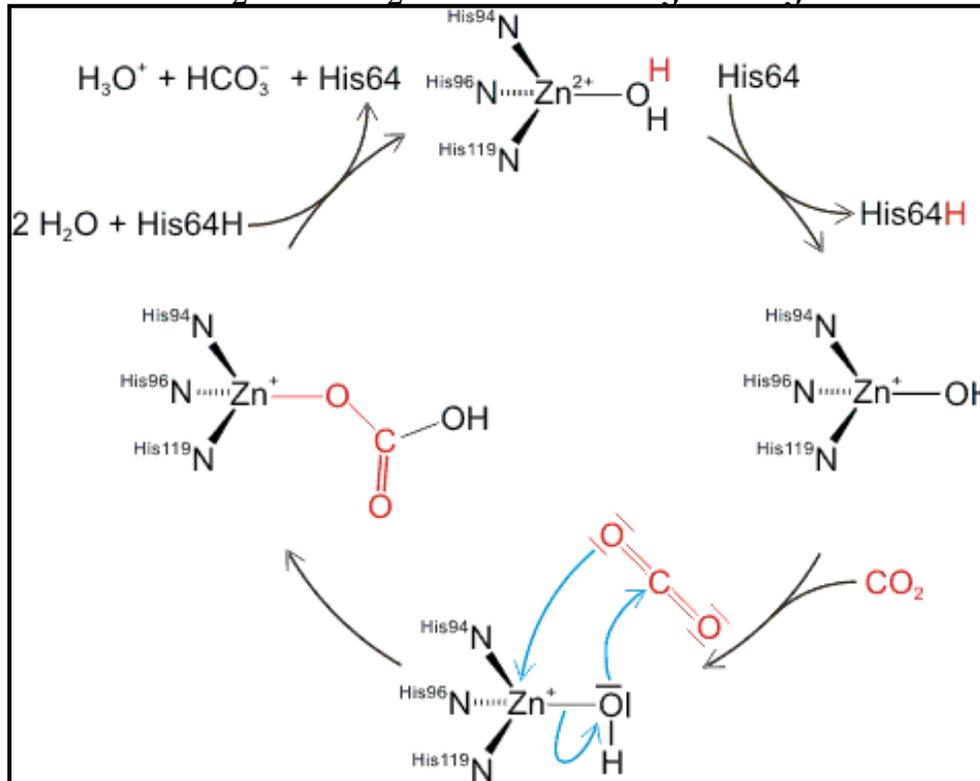
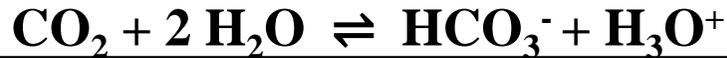
- Oxidoreduktasen → Redoxreaktionen (z.B. Katalase)
- Transferasen → Übertragung kleiner Molekülgruppen (z.B. Hexokinase)
- Hydrolasen → Hydrolyse von Proteinen, Zuckern und Fetten (z.B. Amylase, Urease, Trypsin)
- Lyasen → Additionsreaktionen kleiner Moleküle an Doppelbindungen (z.B. Citratsynthase)
- Ligasen → Verknüpfung kleinerer Moleküle zu größeren Einheiten (z.B. DNA-Ligase)
- Isomerasen → Veränderung der Molekülkonstitution (z.B. Phosphoglucoseisomerase)

TEM-Aufnahme
von Kollagenfasern

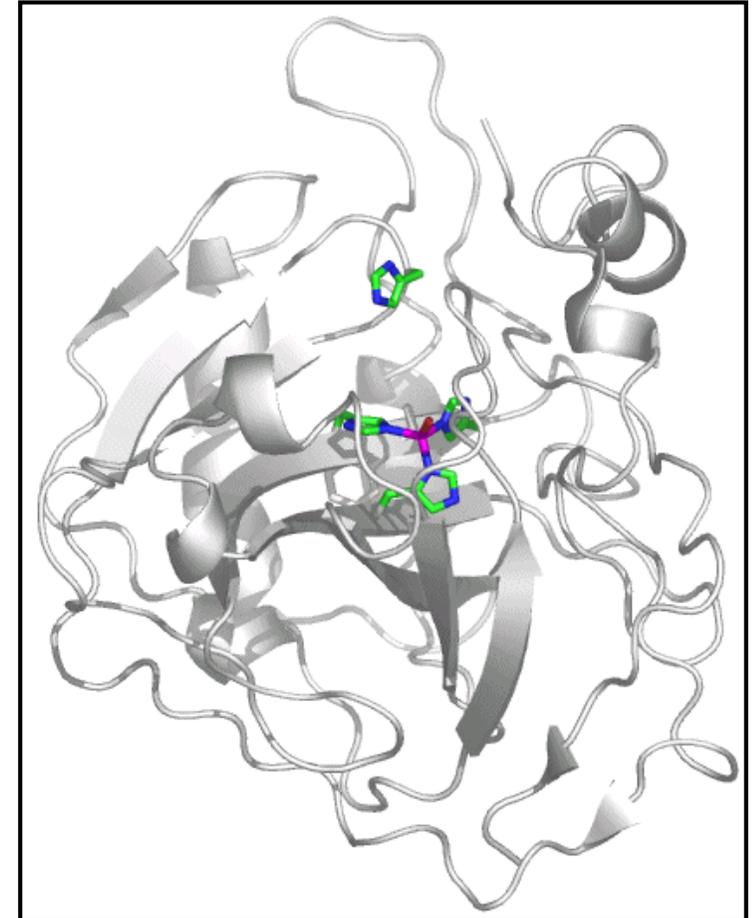


8. Eigenschaften der Biomoleküle

Proteine: Funktion des Zn^{2+} -Enzyms Carboanhydrase



Auch viele andere Zn-Enzyme dienen der Hydrolyse polarer Bindungen, wie z.B. Proteasen und Esterasen

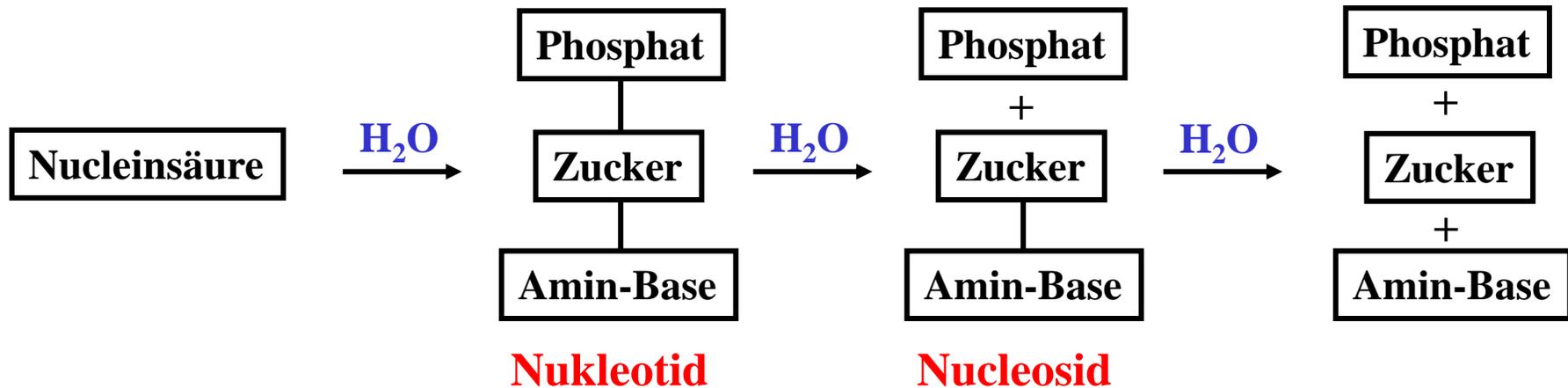


Einsträngiges Protein bestehend aus 260 Aminosäuren

8. Eigenschaften der Biomoleküle

Nucleinsäuren: Bausteine

Bei der Hydrolyse einer Nucleinsäure erhält man Zucker, Phosphat und Amin-Basen:

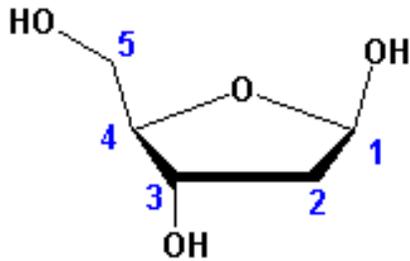


Nucleinsäure	Zucker	Amin-Basen
DNA	2-Desoxyribose	Cytosin, Thymin, Adenin, Guanin
RNA	D-Ribose	Cytosin, Uracil, Adenin, Guanin

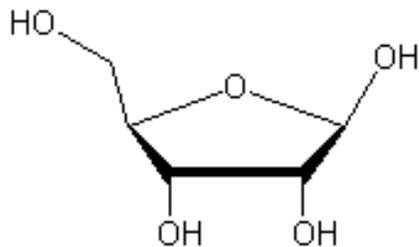
8. Eigenschaften der Biomoleküle

Nucleinsäuren: Bausteine

Zucker



2-Desoxyribose

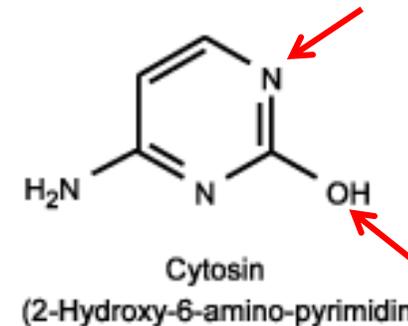
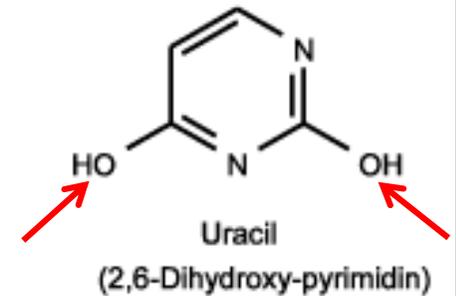
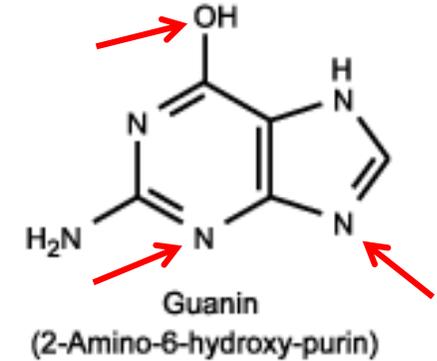
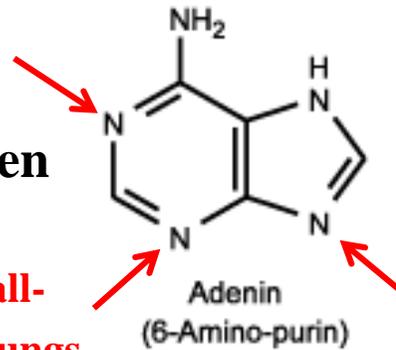


D-Ribose

⇒ Instabiler gegen Hydrolyse

Amin-Basen

Metall-
bindungs-
stellen



8. Eigenschaften der Biomoleküle

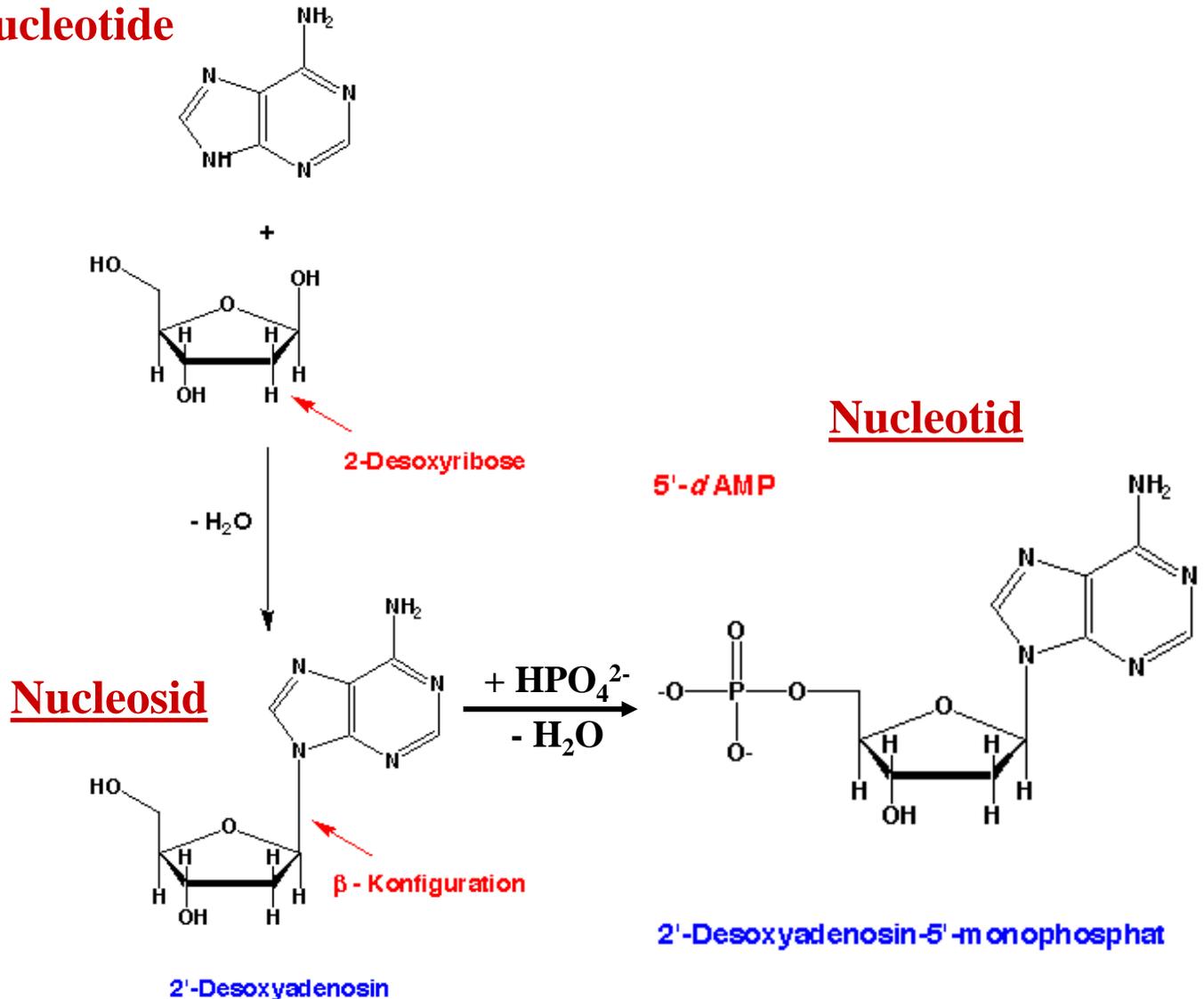
DNA: Nucleoside und Nucleotide

dAMP =
Desoxyadenosin-
monophosphat

dGMP =
Desoxyguanosin-
monophosphat

dCMP =
Desoxycytidin-
monophosphat

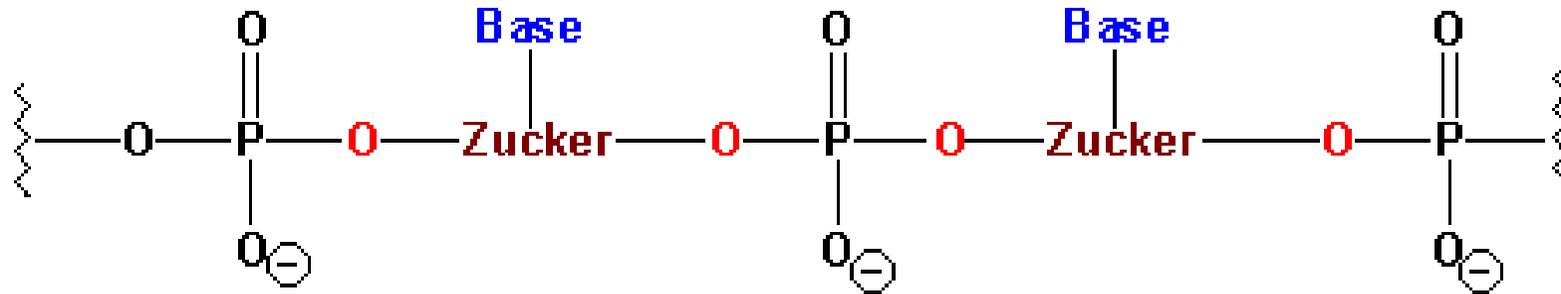
dTMP =
Desoxythymidin-
monophosphat



8. Eigenschaften der Biomoleküle

DNA: Primärstruktur (Sequenz)

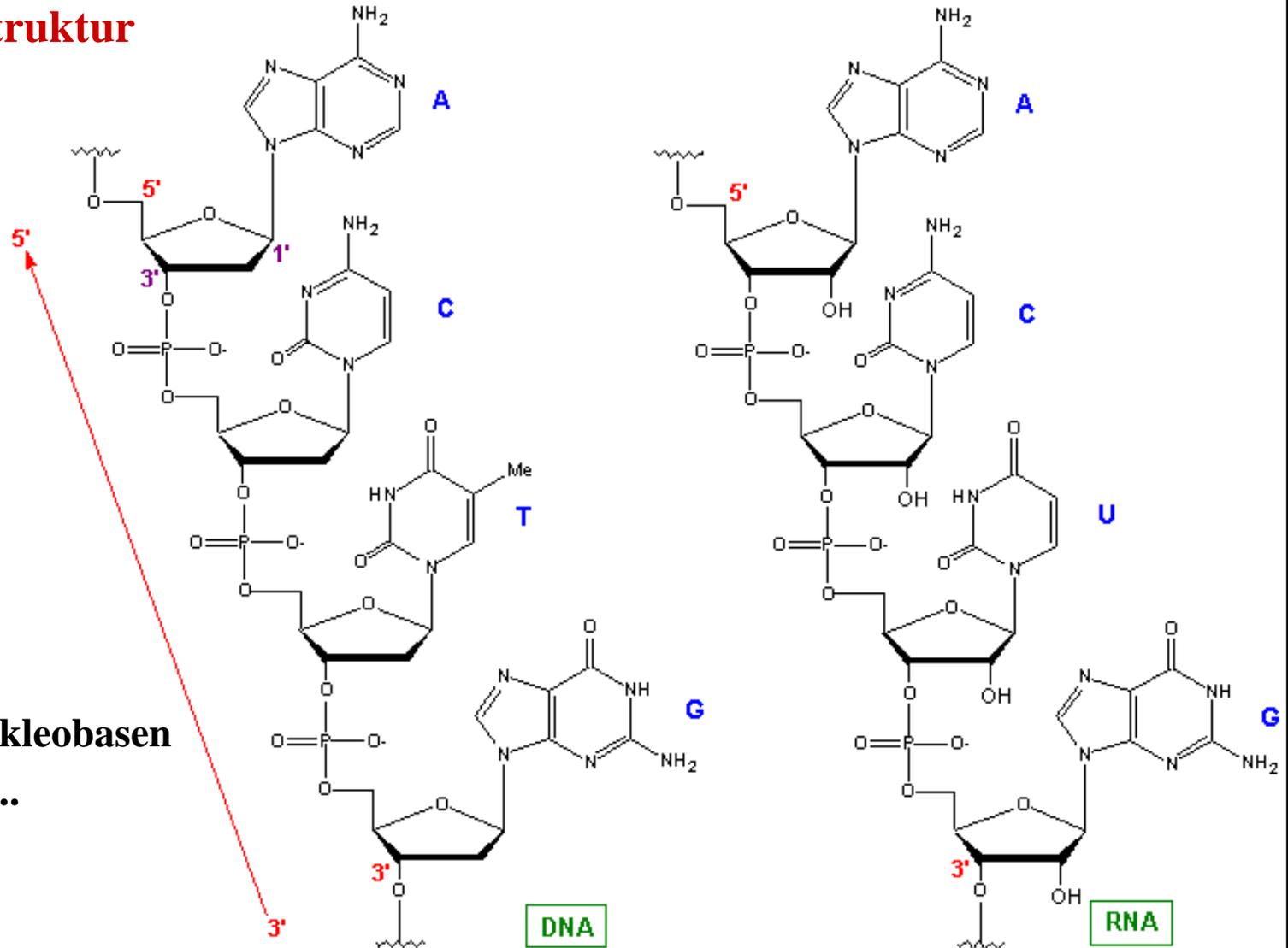
Die Polymerkette entsteht durch wiederholtes Knüpfen von Phosphatester-Brücken vom C5 der Zucker-Einheit des einen Nucleotids zum C3 des Zuckers eines anderen



Das eine Ende der Polymerkette hat eine freie Hydroxylgruppe am C3' (3'-Ende) und das andere eine Phosphateinheit am C5 (5'-Ende)

8. Eigenschaften der Biomoleküle

DNA und RNA: Struktur



Heteroatome der Nukleobasen

→ Cu^{2+} , Cr^{3+} , Pt^{2+} , ...

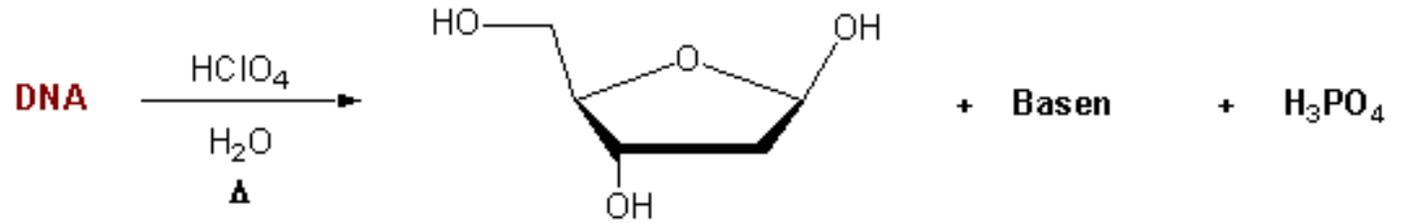
Phosphatrückgrat

→ Mg^{2+} , Na^+ , K^+

8. Eigenschaften der Biomoleküle

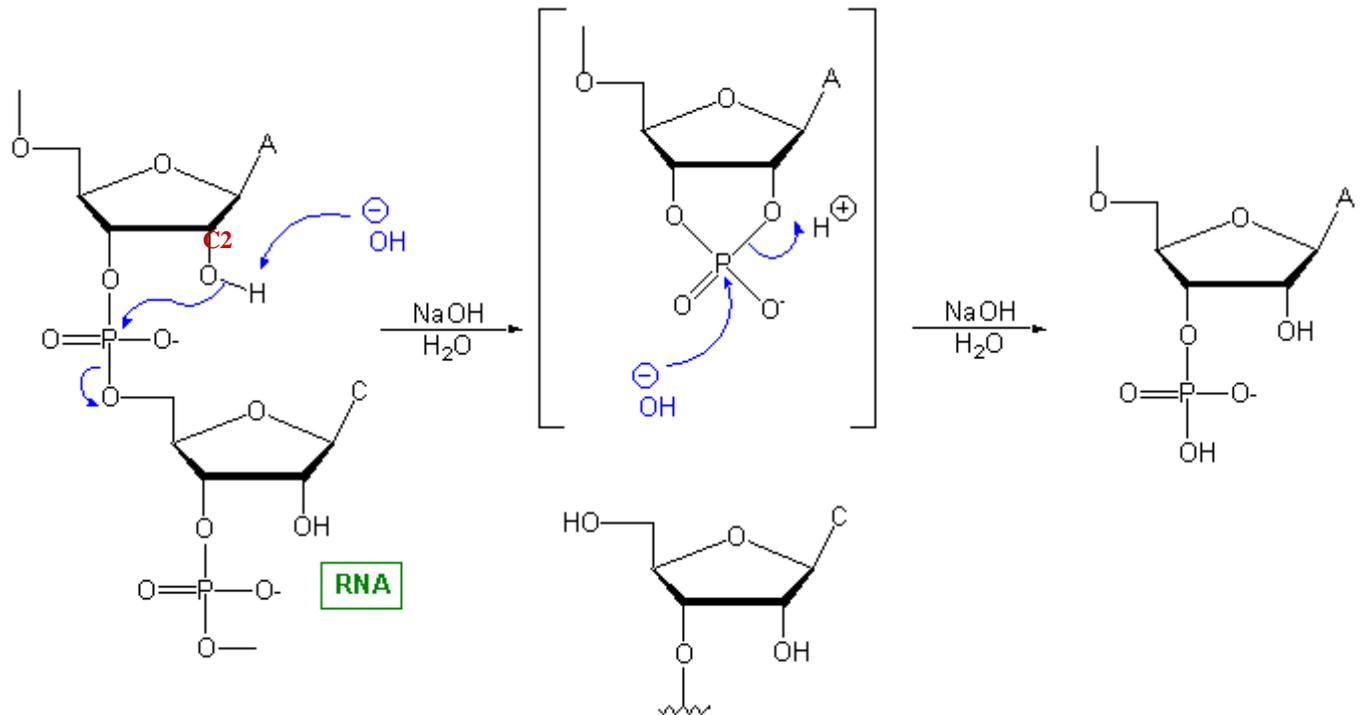
DNA und RNA: Chemische Eigenschaften

Zur sauren Hydrolyse wird eine starke Säure benötigt



Unter basischen Bedingungen ist DNA relativ stabil, während RNA schnell abgebaut wird (zyklischer Phosphorsäureester)

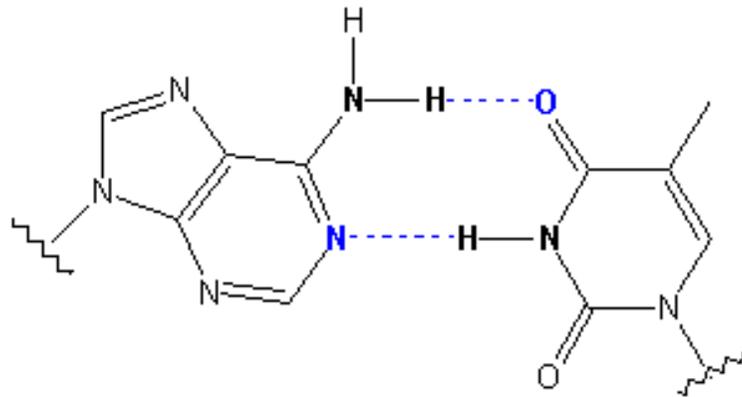
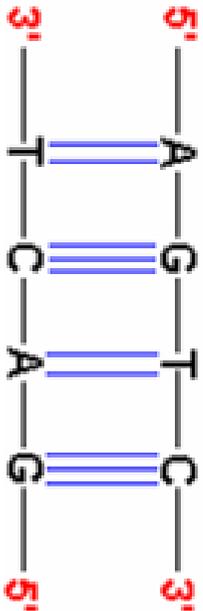
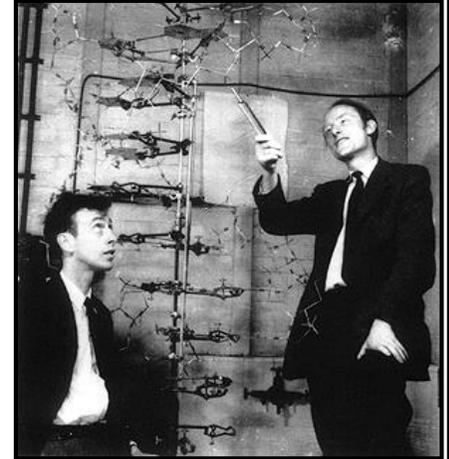
Bei der DNA fehlt die Hydroxylgruppe an **C2**



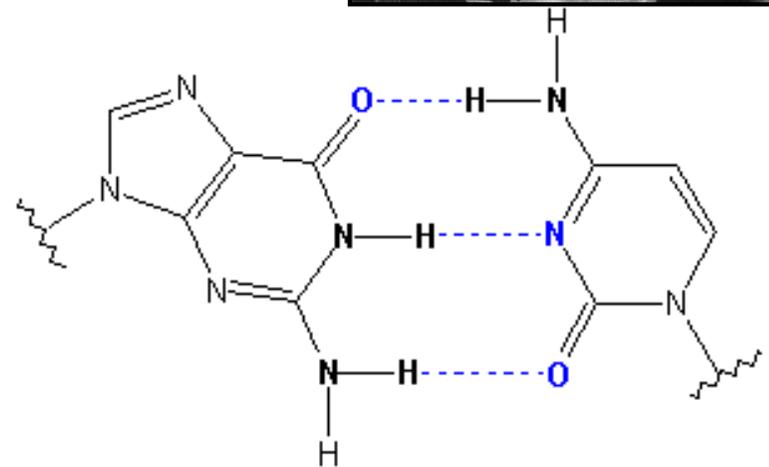
8. Eigenschaften der Biomoleküle

DNA: Sekundärstruktur geklärt 1953 durch James D. Watson und Francis Crick

- DNA ist eine Doppelhelix-Struktur, die aus zwei Strängen mit komplementärer Basensequenz besteht
- Das Verhältnis von A zu T sowie G zu C ist stets eins zu eins
- Die Basen A und T sowie die Basen G und C sind über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden



$$\Delta G^\circ \sim -1.2 \text{ kcal/mol}$$

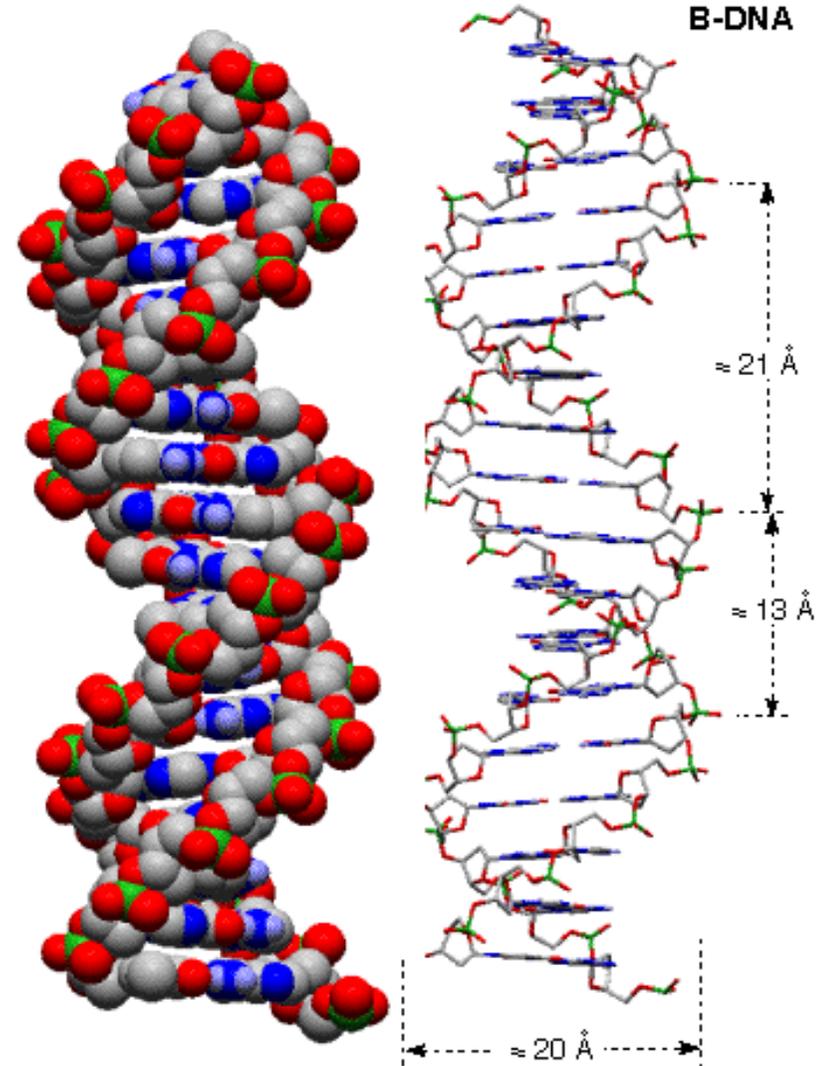
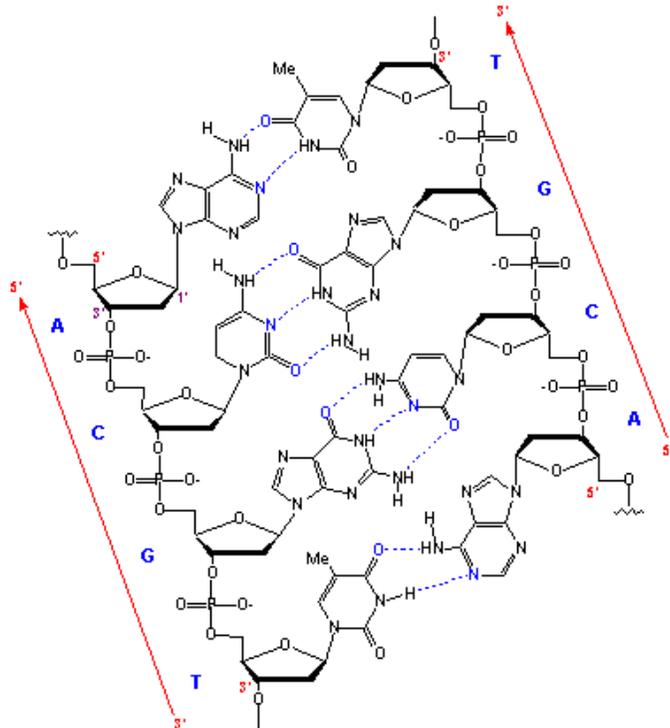


$$\Delta G^\circ \sim -2.4 \text{ kcal/mol}$$

8. Eigenschaften der Biomoleküle

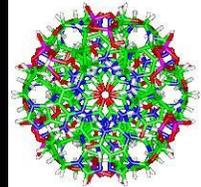
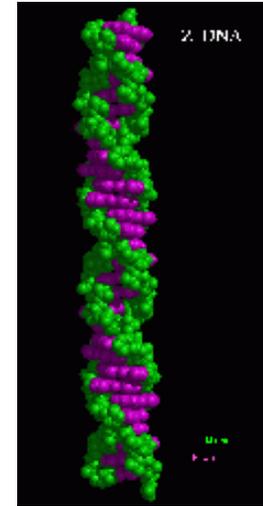
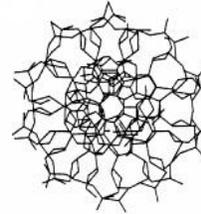
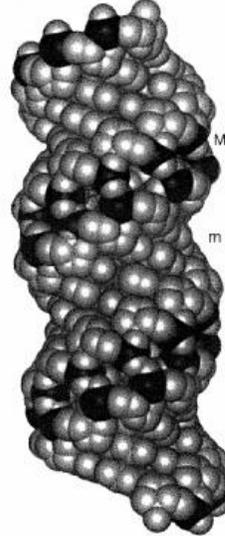
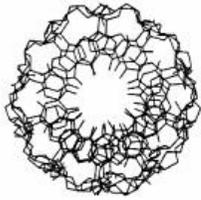
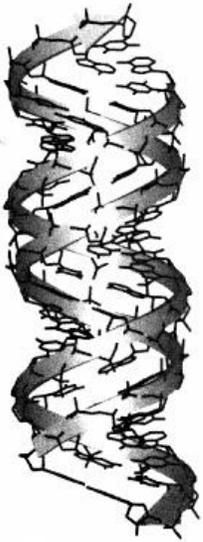
DNA: Sekundärstruktur ist eine Doppelhelix

Aufgrund struktureller Gegebenheiten ist die Anordnung, in der die Wasserstoffbrücken optimal ausgebildet werden und die sterische Abstoßung minimiert ist, eine Doppelhelix



8. Eigenschaften der Biomoleküle

DNA: Sekundärstruktur A-, B-, und Z-DNA



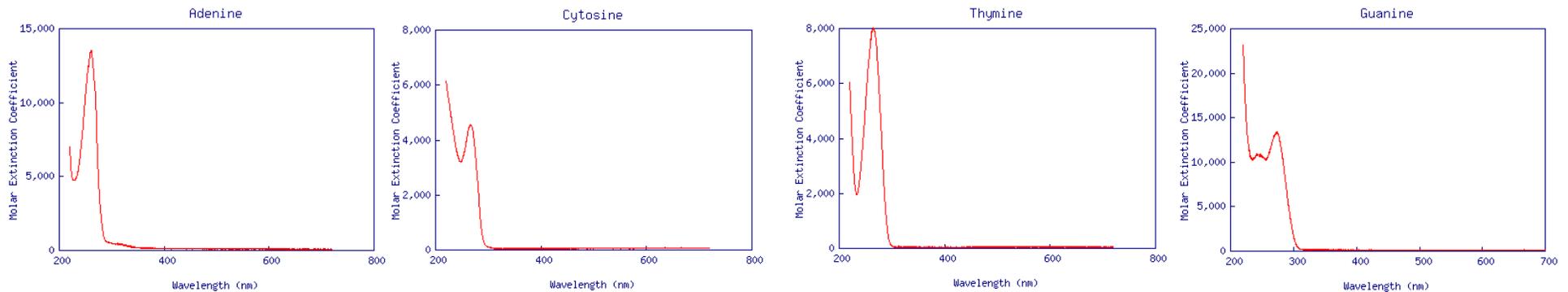
Parameter	A-DNA	B-DNA	Z-DNA
Gestalt	breit	mittel	schmal
Anstieg pro Bp [nm]	0.23	0.34	0.38
Helixdurchmesser [nm]	2.6	2.4	1.8
Drehsinn	rechts	rechts	links
Bp pro Helixwindung	11	10.4	12
Ganghöhe [nm]	2.5	3.5	4.7
Neigung der Bp zur Helixachse	19°	1°	9°

Lit.: Neidle, Stephen, *Nucleic Acid Structure and Recognition*, Oxford University Press, 2002, p. 36.

8. Eigenschaften der Biomoleküle

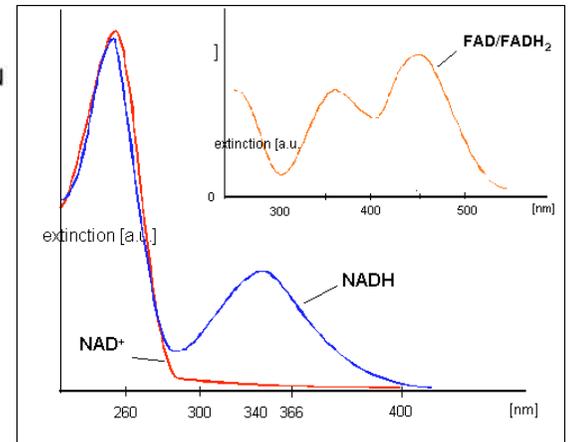
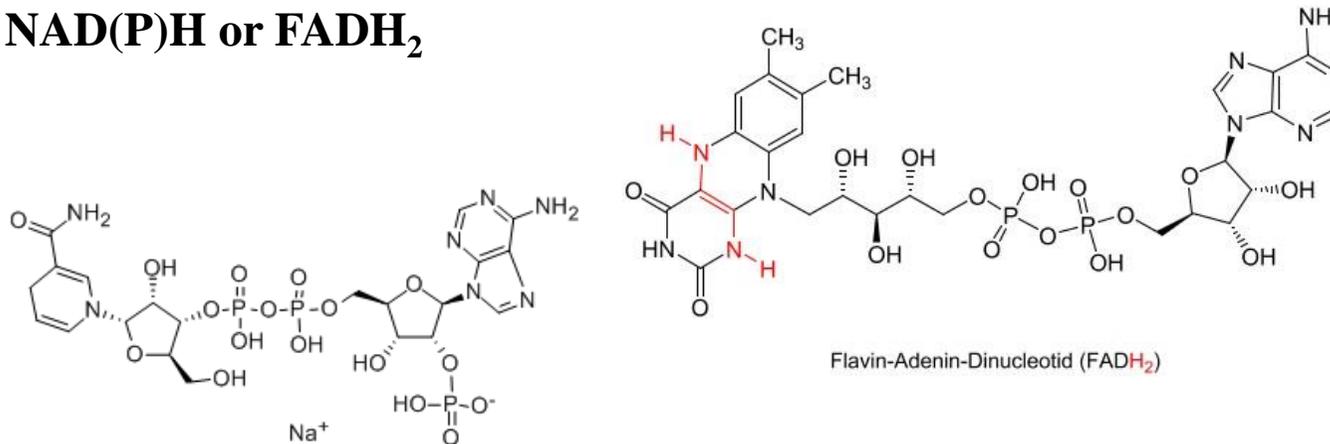
Spektroskopische Eigenschaften der Nucleobasen

Absorptionsbanden bei 265 nm (A, T, C, G) und bei 240 nm (G)



Andere Biomoleküle, die sogar im nahen UV oder blauen Spektralbereich absorbieren sind

NAD(P)H or FADH₂

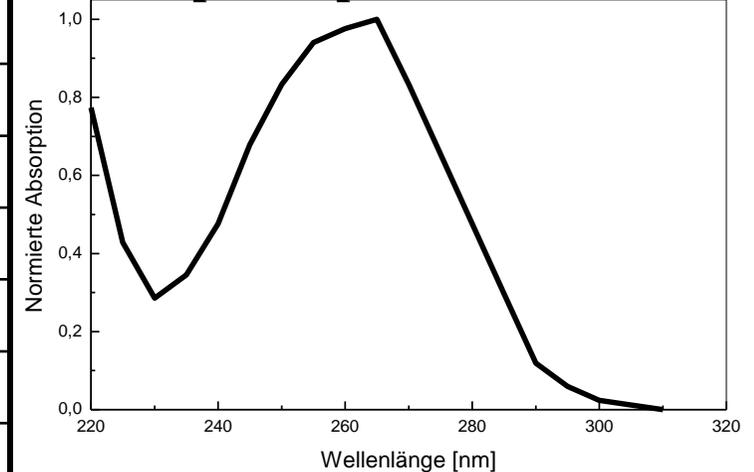


8. Eigenschaften der Biomoleküle

Spektroskopische Eigenschaften der Nucleobasen

Spezies	λ_{\max} [nm]	ϵ [l \cdot mol $^{-1}$ cm $^{-1}$]	Übergang
Adenin	260	13400	n- π^* , π - π^*
Guanin	275	8100	n- π^* , π - π^*
Cytosin	267	6100	n- π^* , π - π^*
Thymin	264	7900	n- π^* , π - π^*
AMP	260	15500	n- π^* , π - π^*
ss-poly-AMP	260	10600	n- π^* , π - π^*
ds-poly-AMP	258	9600	n- π^* , π - π^*

Absorptionsspektrum von dTMP



Sylvia S Mader, Biology, 6th edition. © 1998 The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.

Informationen aus dem UV-Absorptionsspektrum

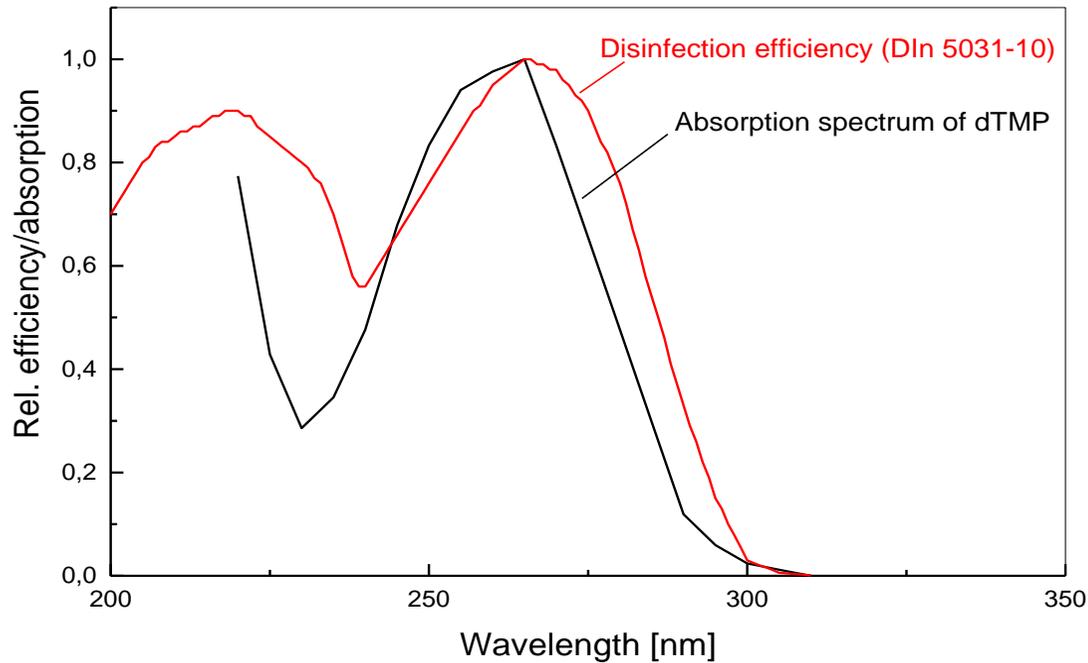
- AT- bzw. GC-Gehalt
- Einzel- oder Doppelhelix
- Thermische Stabilität der DNA
- Schmelzpunkt der DNA
(Temperatur, bei der die Doppelhelix aufgespalten wird)

Chargaff's DNA Data Base Composition in Various Species (%)

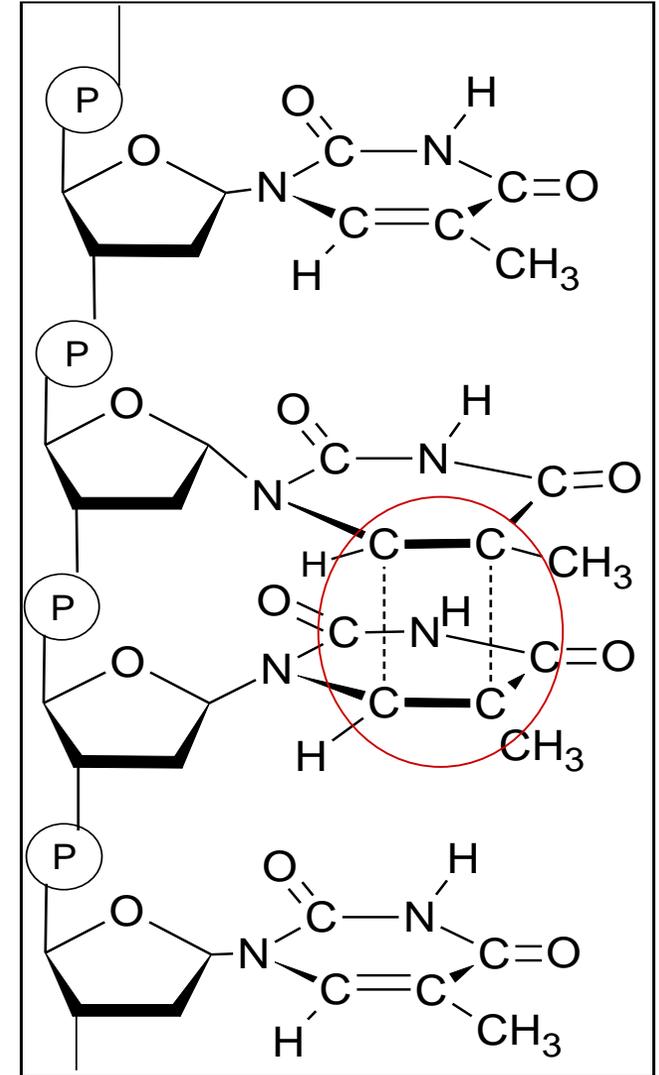
Species	A	T	G	C
<i>Homo sapiens</i>	31.0	31.5	19.1	18.4
<i>Drosophila melanogaster</i>	27.3	27.6	22.5	22.5
<i>Zea mays</i>	25.6	25.3	24.5	24.6
<i>Neurospora crassa</i>	23.0	23.3	27.1	26.6
<i>Escherichia coli</i>	24.6	24.3	25.5	25.6
<i>Bacillus subtilis</i>	28.4	29.0	21.0	21.6

8. Eigenschaften der Biomoleküle

Spektroskopische Eigenschaften der Nucleobasen

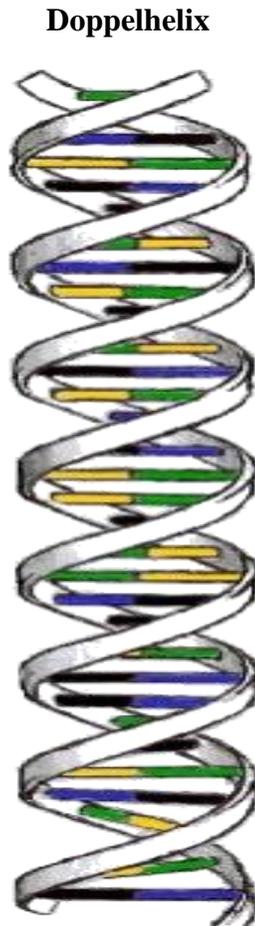
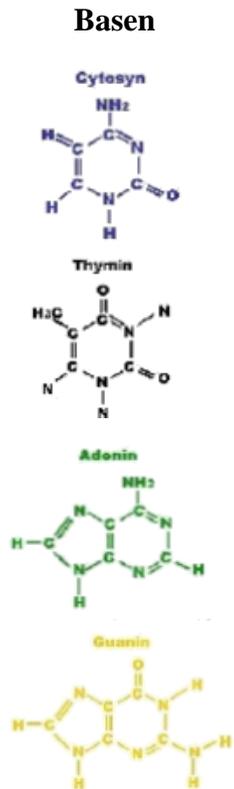


<u>Nucleotid</u>	<u>Extinktionskoeffizient ϵ bei 260 nm</u>
dAMP	15200 l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
dTMP	8400 l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
dGMP	12000 l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
dCMP	7100 l $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$

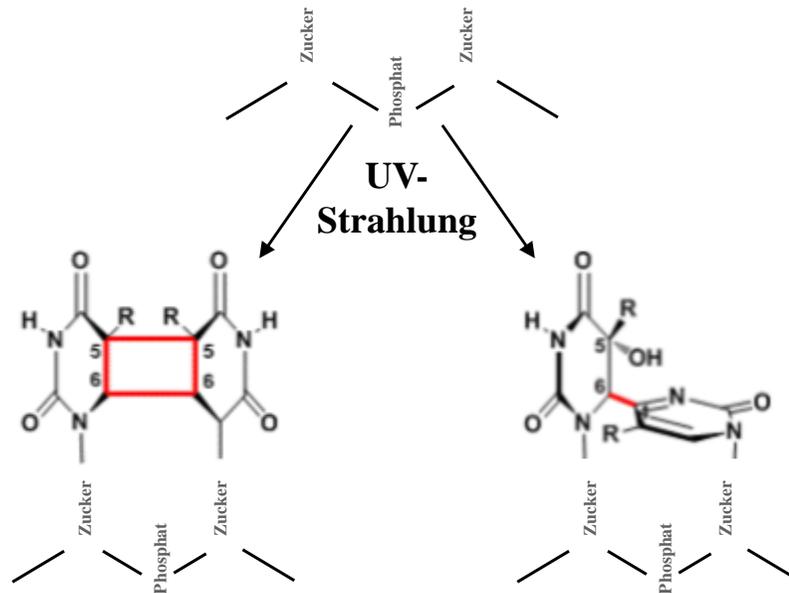
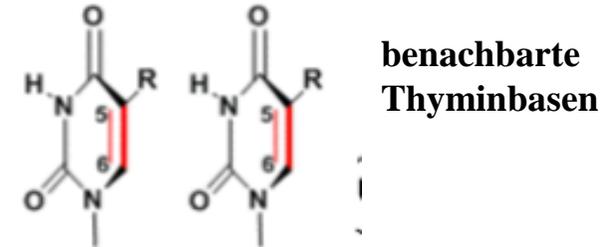


8. Eigenschaften der Biomoleküle

Spektroskopische Eigenschaften der Nucleobasen



Zucker- und Phosphateinheiten



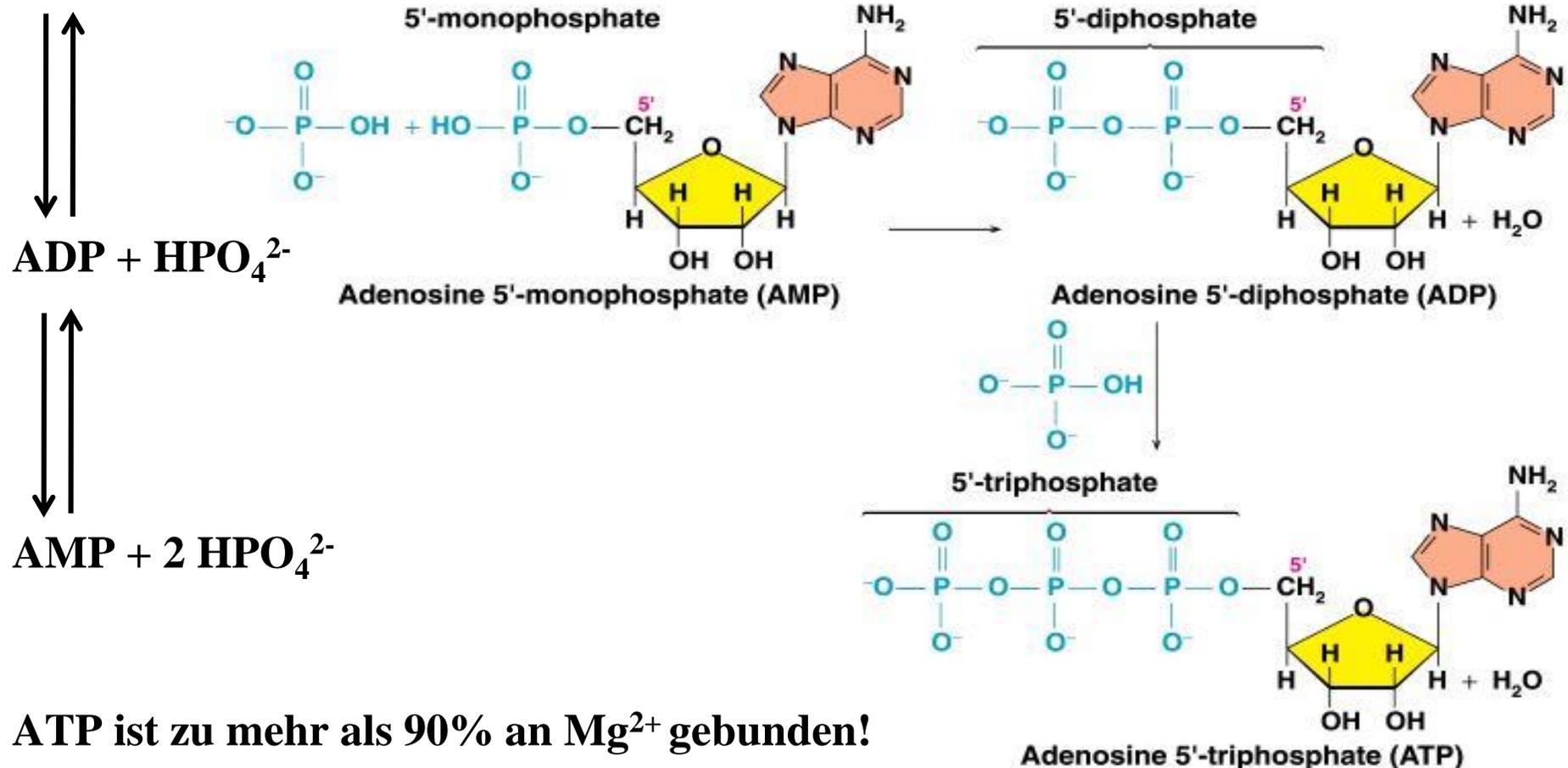
Cyclobutan-Pyrimidindimer (CPD) 70-80%
[2+2]-Cycloaddition

Pyrimidin-Pyrimidon-Photoprodukt (64PP) 20-30%
[2+2]-Cycloaddition + Etherspaltung

8. Eigenschaften der Biomoleküle

Nucleosid-5'-monophosphat bilden auch Diphosphate und Triphosphate

⇒ ATP ist die wichtigste Energiequelle für viele zelluläre Aktivitäten



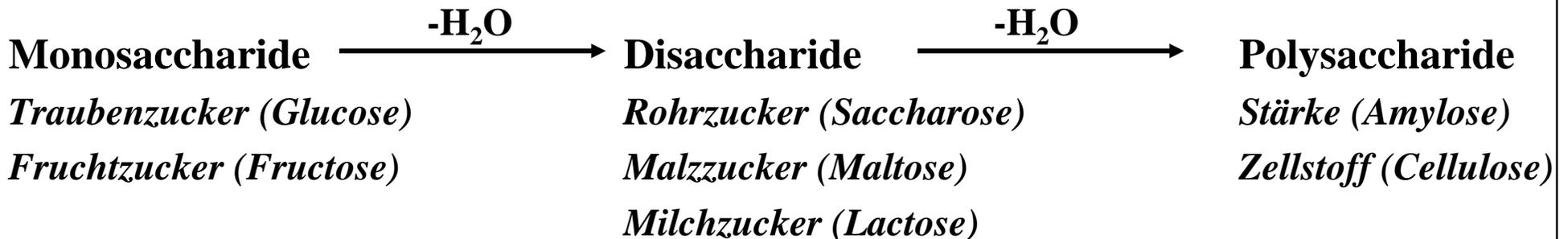
⇒ ATP ist zu mehr als 90% an Mg^{2+} gebunden!

8. Eigenschaften der Biomoleküle

Kohlenhydrate: Definition und Nomenklatur

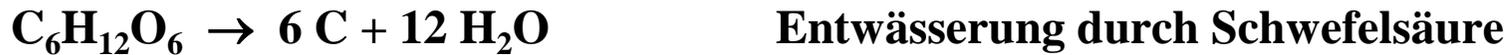
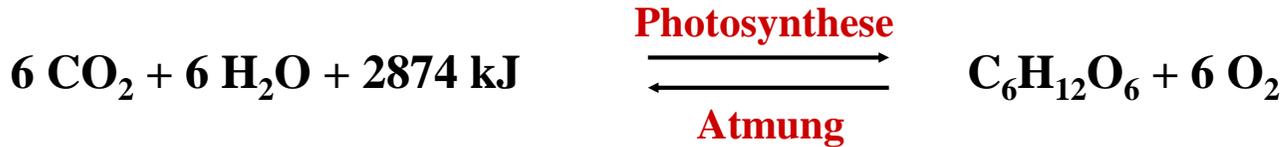
Unter Kohlenhydraten versteht man eine große Gruppe von Naturstoffen, wie den Zuckern, Stärke und Cellulose. Der Name leitet sich formal aus der allgemeinen Formel $C_x(H_2O)_n$ ab.

Je nach der Kettenlänge unterscheidet man zwischen Triosen ($x = 3$), Tetrosen ($x = 4$), Pentosen ($x = 5$) und Hexosen ($x = 6$), die als Monosaccharide bezeichnet werden.

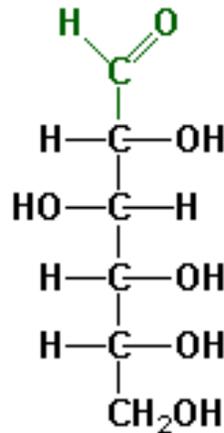


8. Eigenschaften der Biomoleküle

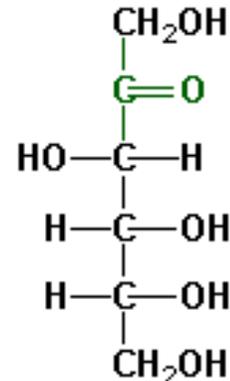
Kohlenhydrate: Synthese und Eigenschaften



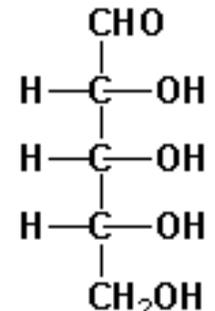
Kohlenhydrate sind mehrwertige Alkohole, die über eine **Aldehyd-** oder **Ketogruppe** verfügen



Glucose
(eine **Aldohexose**)



Fructose
(eine **Ketohexose**)



Ribose
(eine **Aldopentose**)

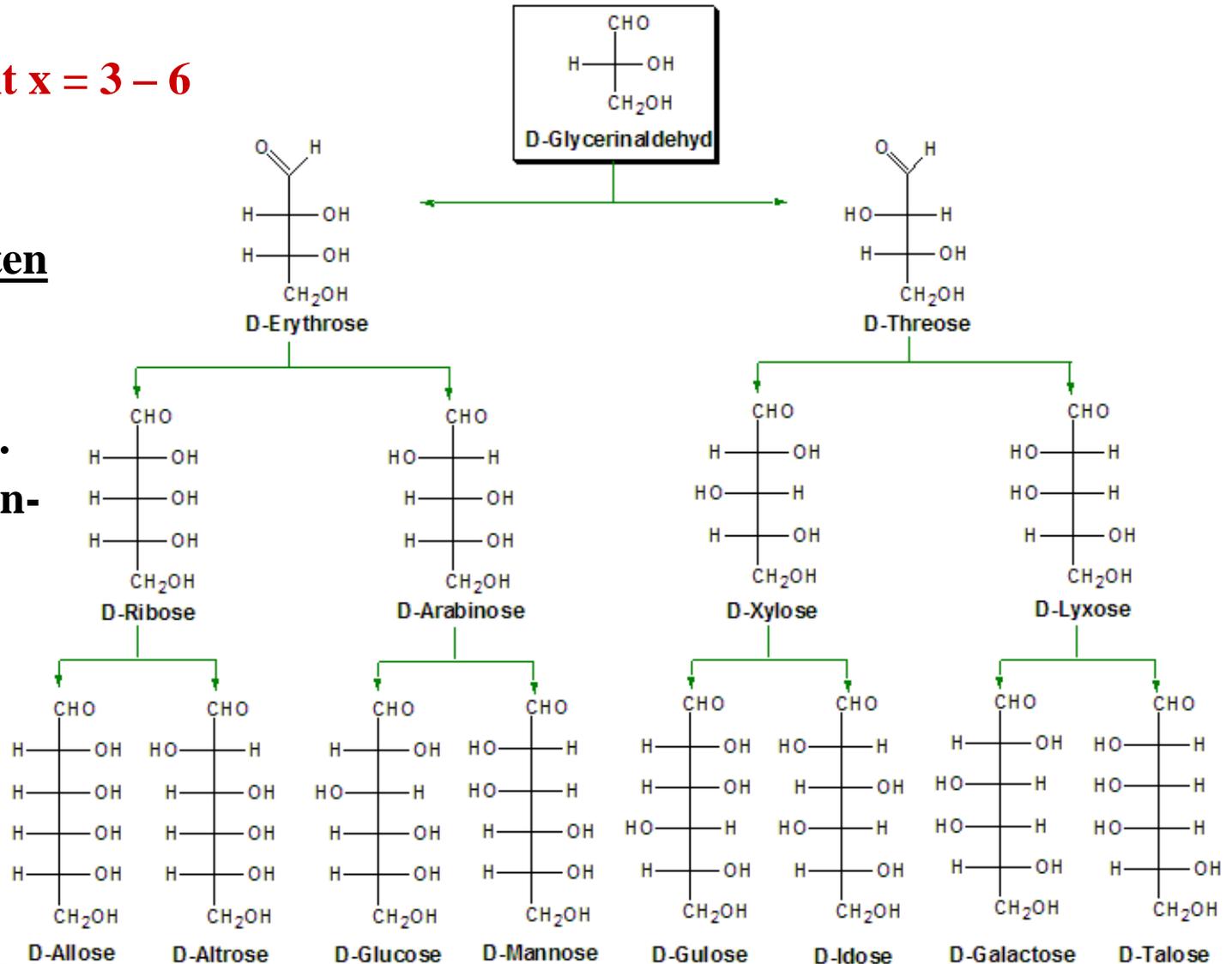
8. Eigenschaften der Biomoleküle

Kohlenhydrate:

Aldosen $C_x(H_2O)_n$ mit $x = 3 - 6$

Optische Eigenschaften

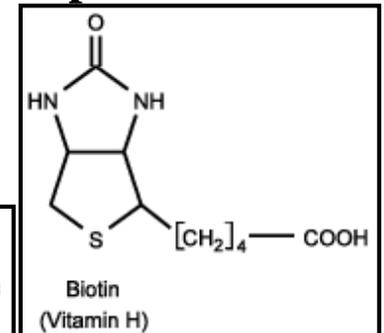
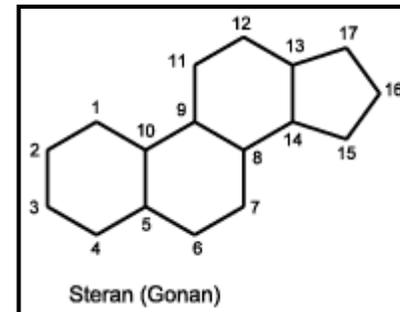
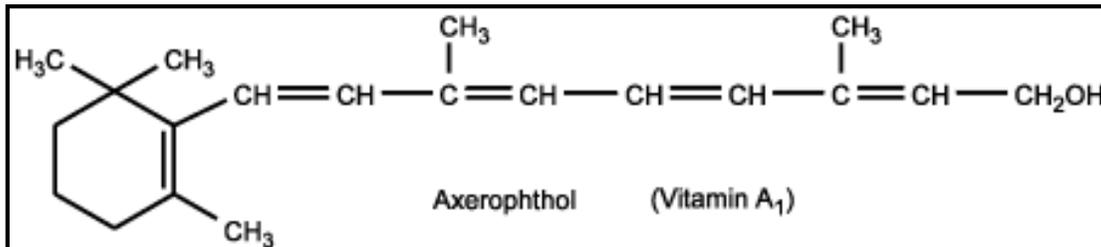
- **Transparenz bis ca. 210 nm**
- **Optisch aktiv, d.h. ändern den Phasenwinkel von polarisiertem Licht**
- **Zeigen Circular-dichroismus (CD)**



8. Eigenschaften der Biomoleküle

Weitere Biomoleküle: Übersicht

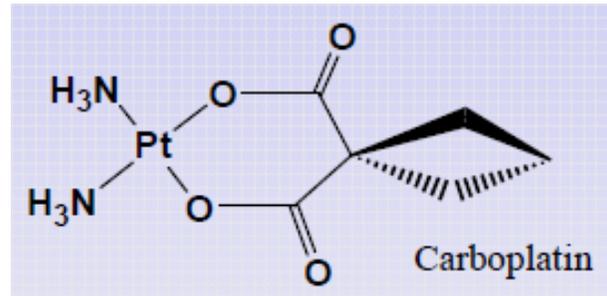
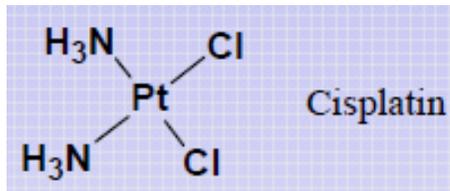
Stoffklasse	Beispiel	Funktionen
Lipide	Fette	(Zell)Membranen
Phospholipide	Lecithin	(Zell)Membranen
Terpene	Isopren	Pflanzeninhaltsstoffe, Vitamine, Hormone, Pigmente
Steroide	Steran	Vitamine, Hormone
Heterozyklen	Biotin	Vitamine, Co-Faktoren
Porphyrine	Häm	Vitamine, Pigmente, Enzyme, Transportproteine
Komplexe	cis-Platin [Gd(dota)]	Pharmazeutika Diagnostika



8. Eigenschaften der Biomoleküle

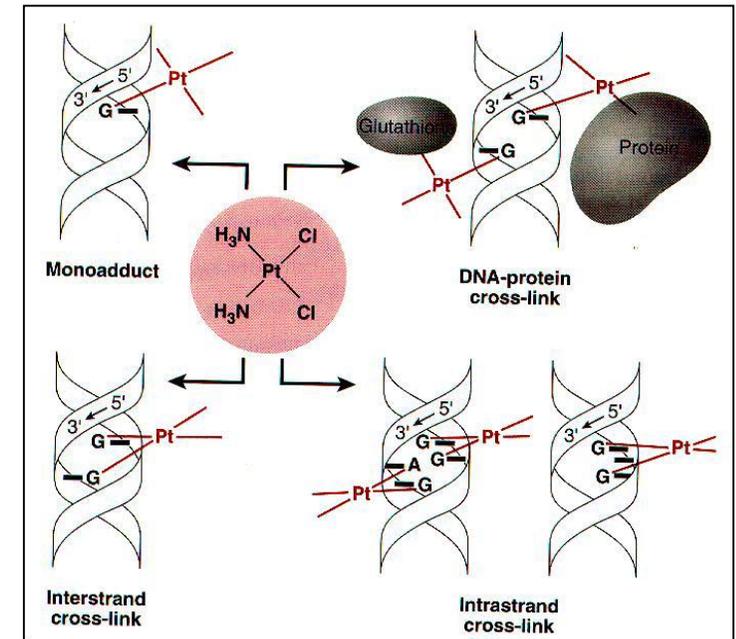
Weitere Biomoleküle: cis-Platin

cis-Diammin-dichloro-platin(II) und Carboplatin



Das quadratisch-planare cis-Platin stört die DNA-Struktur und führt zum Absterben schnell wachsender Tumorzellen

⇒ Chemotherapeutikum bei Bronchialkarzinomen und Tumoren im Urogenitaltrakt



8. Eigenschaften der Biomoleküle

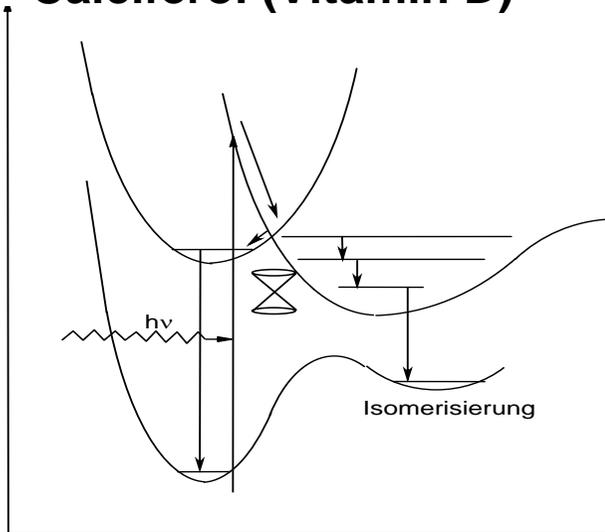
Weitere Biomoleküle: Vitamin D

Bildung durch eine Photoisomerisationsreaktion

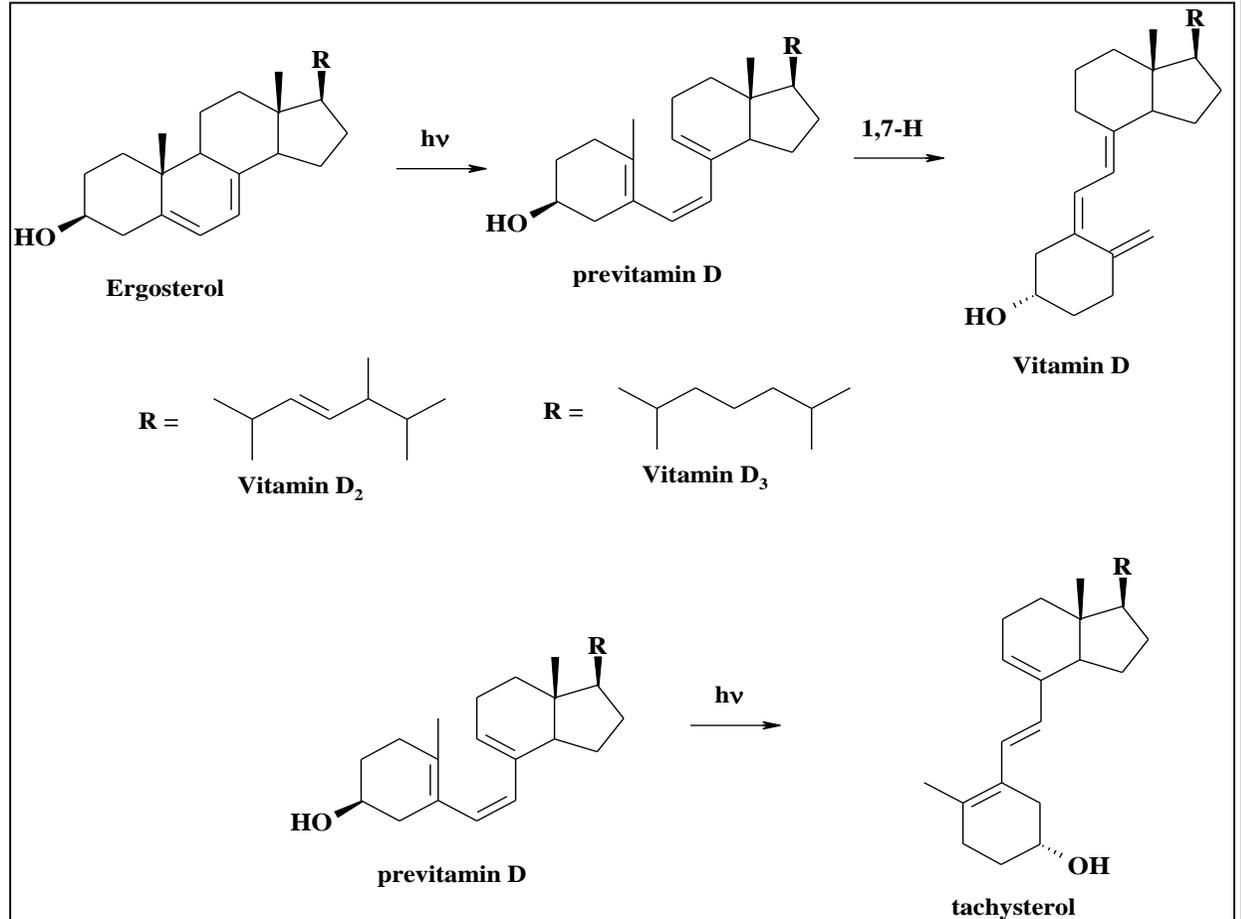
Präcalciferol (Provitamin D)

+ $h\nu(282 \text{ nm})$

→ Calciferol (Vitamin D)



Kernkoordinate



8. Eigenschaften der Biomoleküle

Weitere Biomoleküle: Luciferin (D-LH₂)

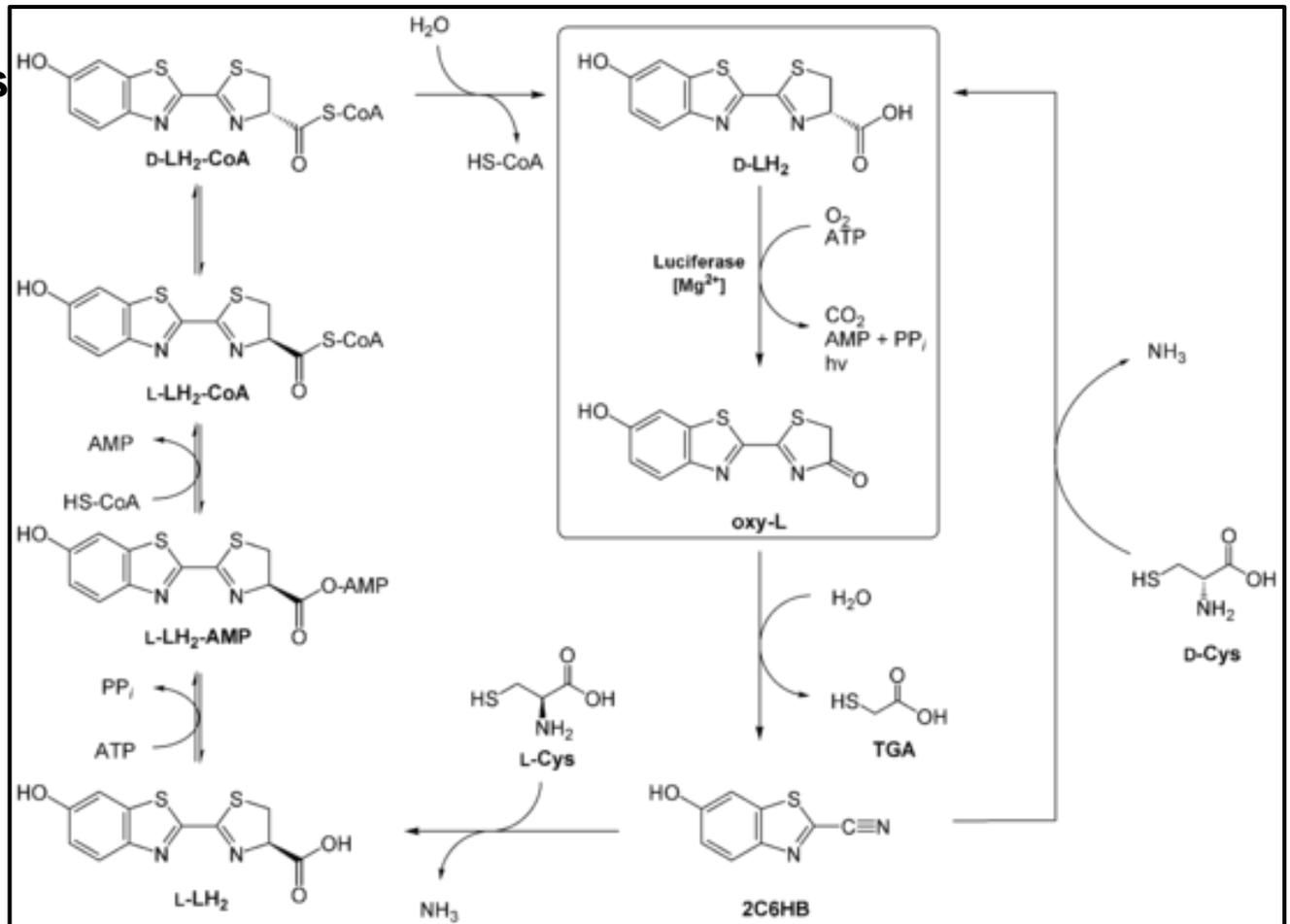
Die Oxidation wird durch Luciferase katalysiert, das Mg²⁺-abhängig ist

Glühw.-Luciferin kommt in Lampyridae Arten vor

Vorteile

- Attraktion
- Kommunikation
- Verteidigung

Anwendung: Luciferin Assays für ATP Analyse



9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Alkalimetallkationen

Ion	KZ	Ionenradius [pm]	Geometrie	Liganden	KFSE
Li⁺	4 - 8	73 – 106	variabel	0	0
Na⁺	4 – 12	113 – 153	variabel	0	0
K⁺	4 – 12	151 – 178	variabel	0	0
Rb⁺	6 – 12	166 – 186	variabel	0	0
Cs⁺	6 – 12	181 – 202	variabel	0	0
Fr⁺	6 – 12	194 (KZ = 6)	(radioaktiv)	0	0

9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Alkalimetallkationen

Funktionen

- Osmotische Kontrolle
- Elektrolytische Gleichgewichte
- Ionenströme
- Ionenkanalkontrolle („Gating“)
- Strukturstabilisierung, z.B. von Enzymen wie Pyruvatkinase

Typische Säugetierzelle: ~ 100 mV über eine 5 nm dicke Membran $\Rightarrow 200000$ Vcm $^{-1}$

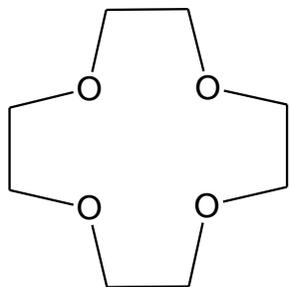
Ion	Extracellulär[mM]	Intracellulär[mM]	Membran-Potential [mV]
Na ⁺	150	12	+68
K ⁺	4	140	-99

9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Alkalimetallkationen

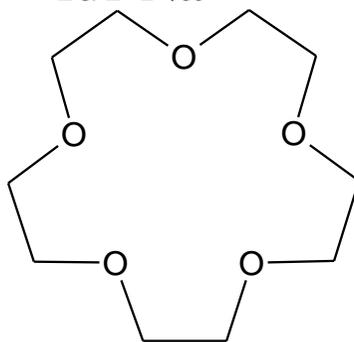
Transport

a) Ionophore →



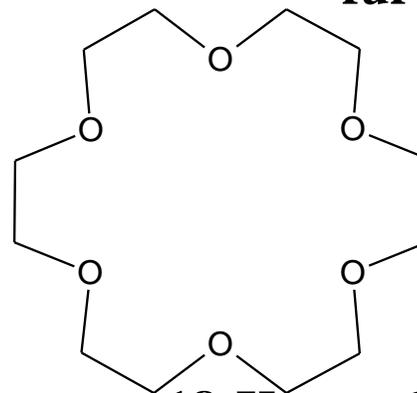
12-Krone-4

für Na⁺



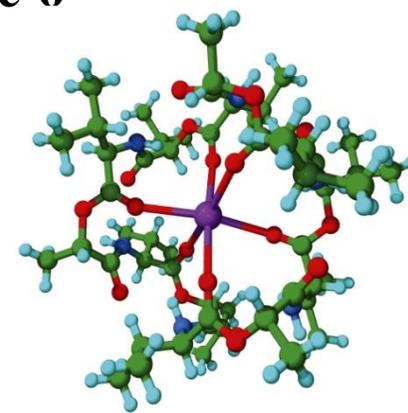
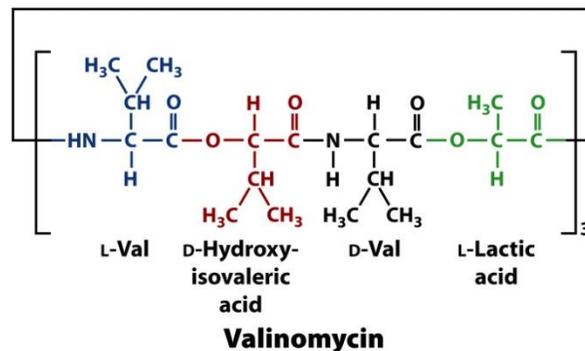
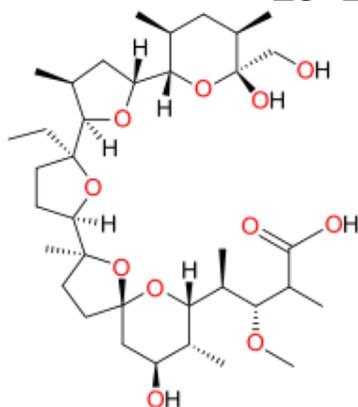
15-Krone-5

für K⁺



18-Krone-6

Monensin A



© 2008 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

© 2008 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

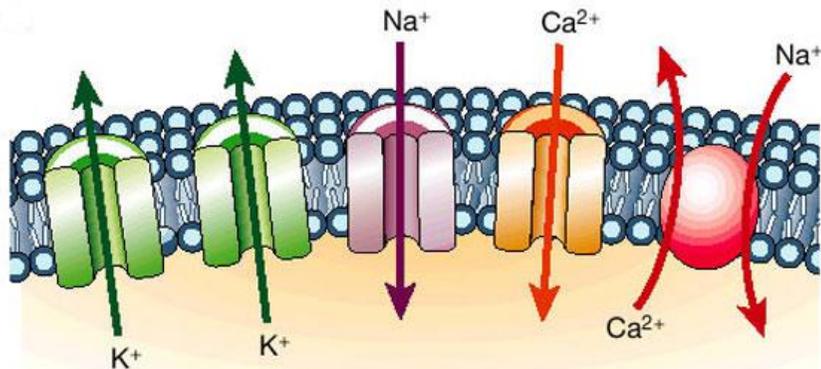
9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Alkalimetallkationen

Transport

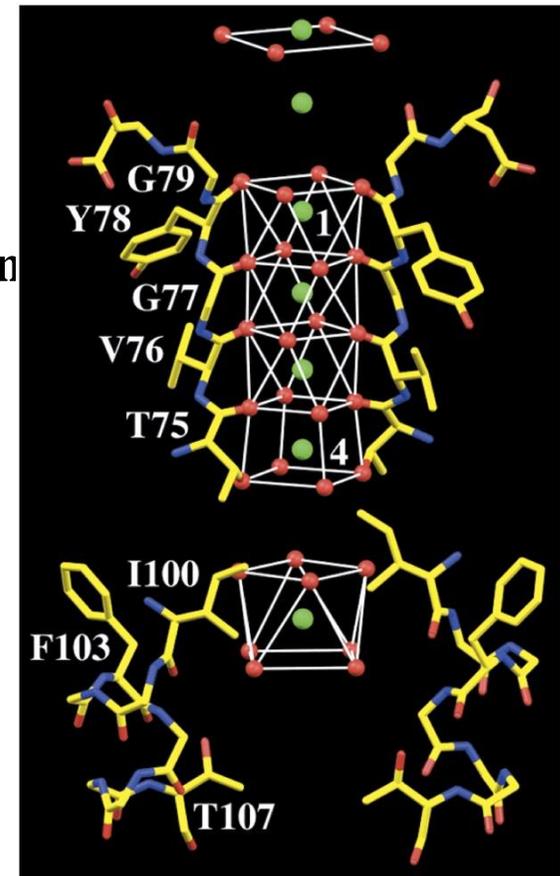
b) Ionenkanäle

- Integrale Membranproteine hoher Selektivität
- bilden Poren in der Membran, welche Transport der Ionen entlang des elektrochemischen Potentials erlauben
- können geöffnet oder geschlossen werden, z.B. durch Neurotransmitter (Liganden oder Ca^{2+})



Beispiel: KcsA K⁺ Ionenkanal

10000fache Selektivität für K^+ vs. Na^+
Homotetramer, d.h. vier identische Proteineinheiten



© 2008 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Alkalimetallkationen

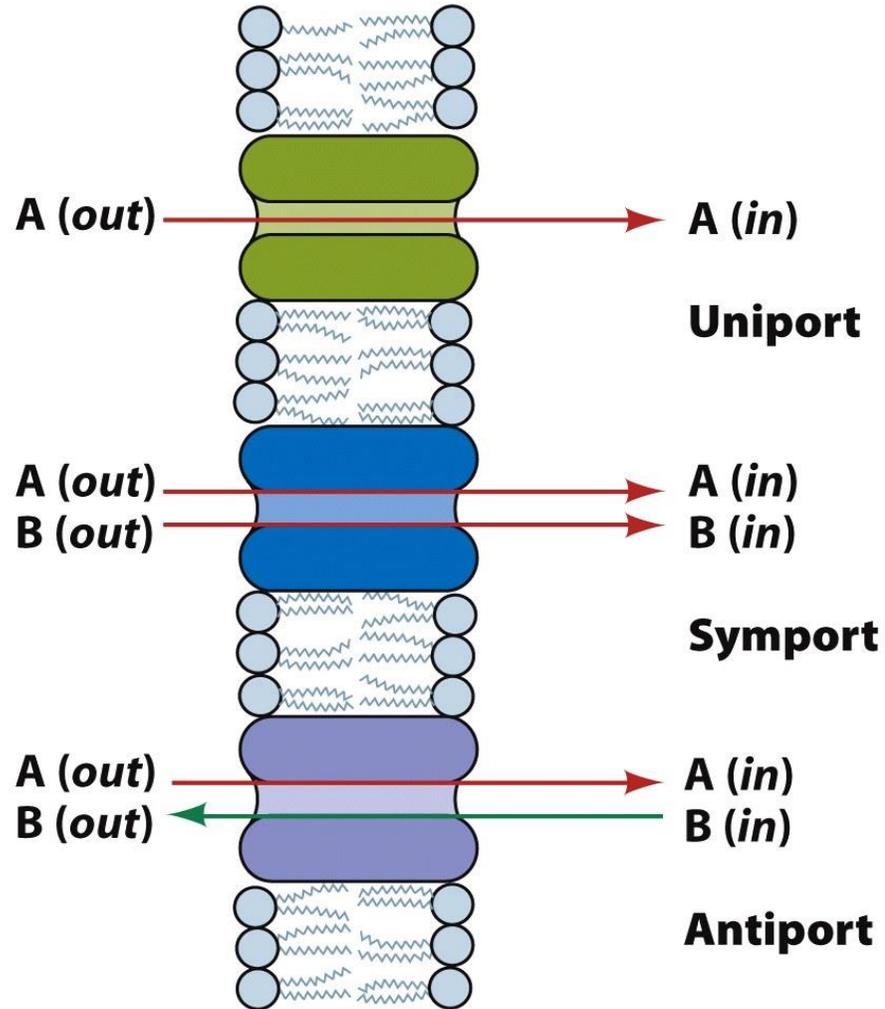
Transport

b) Ionenkanäle

Uniport: $\text{Na}^+ \rightarrow$ oder $\text{Glucose} \rightarrow$

Symport: $\text{Na}^+/\text{Glucose} \rightarrow$

Antiport: $\text{Na}^+ \rightarrow / \leftarrow \text{K}^+$
 $\text{Na}^+ \rightarrow / \leftarrow \text{Ca}^{2+}$



© 2008 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

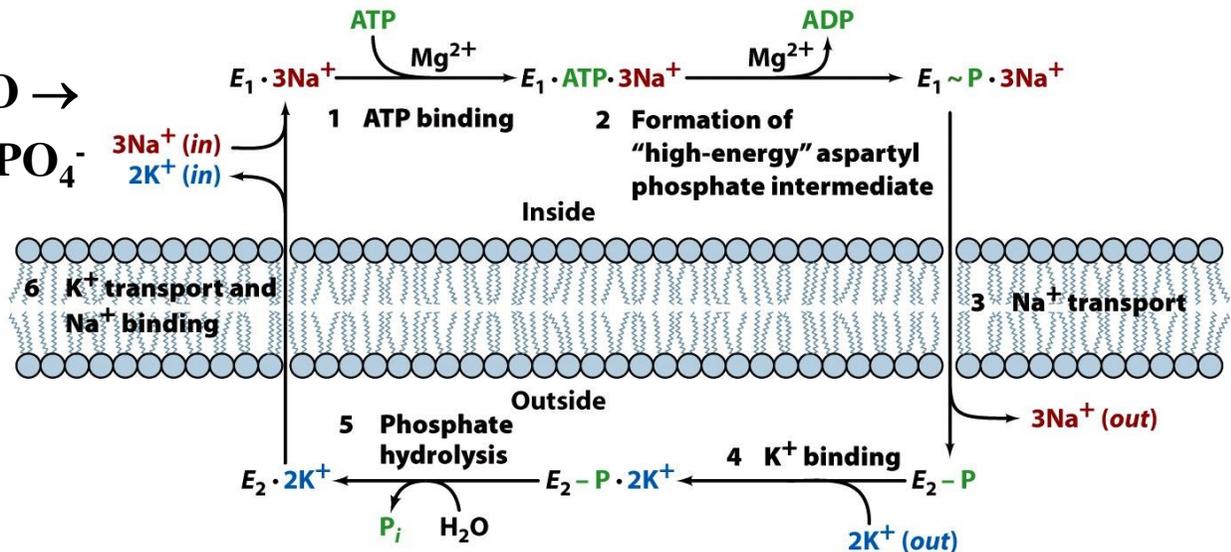
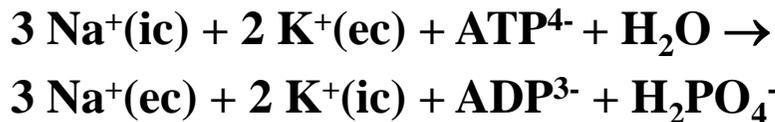
9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Alkalimetallkationen

Transport

c) Ionenpumpen → Na⁺/K⁺-Pumpe (ATPase)

- Erhalt des Ruhepotentials
- Regulation des Zellvolumens
- Signaltransduktion bzw. -integration



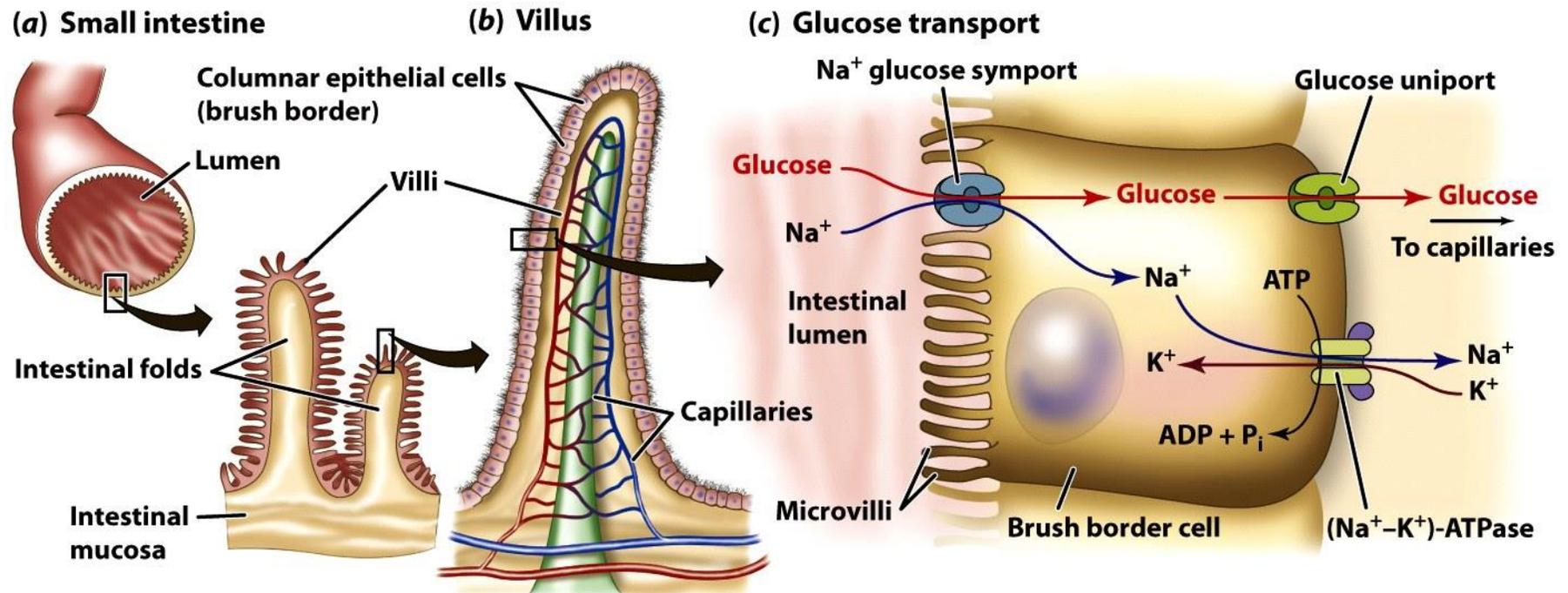
© 2008 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Alkalimetallkationen

Transport

c) Ionenpumpen → Na^+/K^+ -Pumpe (ATPase) → Glucoseaufnahme im Dünndarm



© 2008 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

Ion	KZ	Ionenradius [pm]	Geometrie	Liganden	KFSE
Be²⁺	3 - 6	30 - 59	variabel	O	0
Mg²⁺	4 - 8	71 - 103	variabel	N,O	0
Ca²⁺	6 - 12	114 - 148	variabel	O	0
Sr²⁺	6 - 12	132 - 158	variabel	O	0
Ba²⁺	6 - 12	149 - 175	variabel	O	0
Ra²⁺	8 - 12	162 - 184	(radioaktiv)	O	0

9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

Funktionen im Überblick

Mg²⁺ **Phosphatmetabolismus**
Protein-/ Nukleinsäurestruktur
Zentralatom im Chlorophyll

Ca²⁺ **Muskelkontraktion**
Zellsignale
Enzymaktivierung
Blutgerinnung
Mineralisation (Endoskelette)
Morphogenese
Genregulation



**Demineralisierter Knochen zeigt Kollagen,
in dem die Kristalle eingelagert werden**

<u>Ion</u>	<u>Extracellulär[mM]</u>	<u>Intracellulär[mM]</u>
Mg²⁺	1.5	2.5
Ca²⁺	2.5	0.1

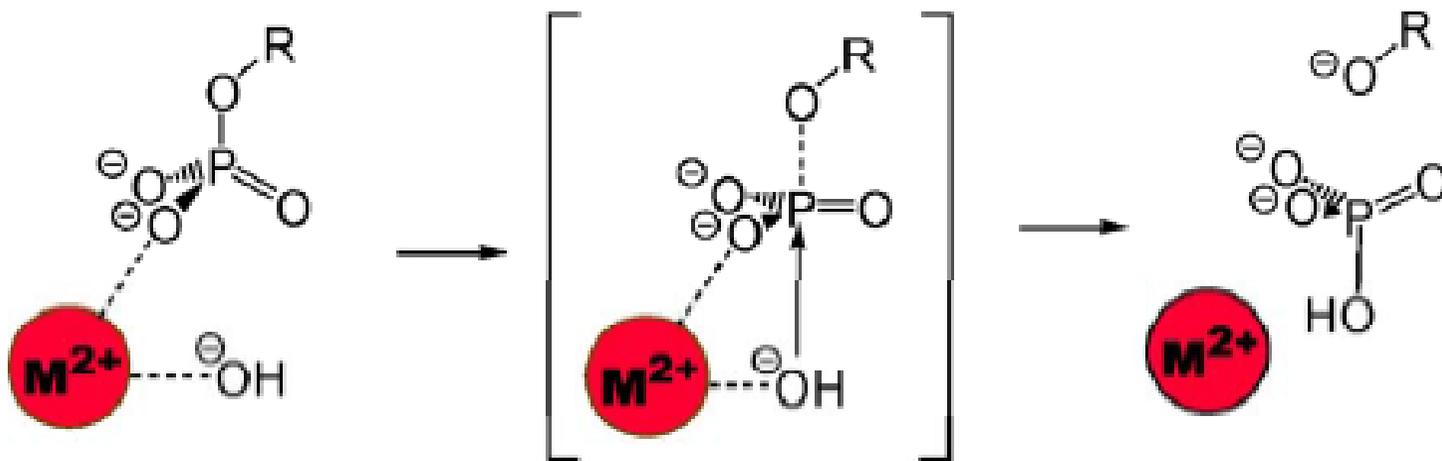
9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

Mg^{2+} ist sehr hart und hat eine hohe Affinität zu Phosphat $\rightarrow Mg(NH_4)PO_4 / MgKPO_4$

Funktionen im Detail

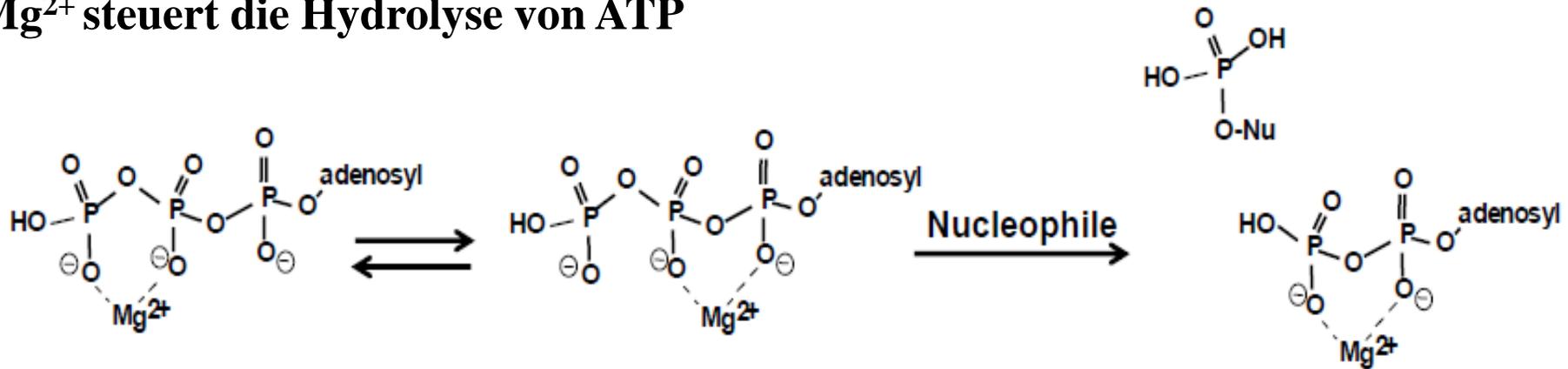
- Ladungskompensation, z.B. bei ATP (Reduktion der negativen Ladungsdichte)
- Polarisation zur Erhöhung des nukleophilen Characters: $Mg^{2+} + H_2O \rightarrow [Mg \cdots OH]^+ + H^+$
- Stereochemische Fixierung der Reaktanden bei der Phosphatabspaltung $\rightarrow ATP/ADP$



9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

Mg^{2+} steuert die Hydrolyse von ATP

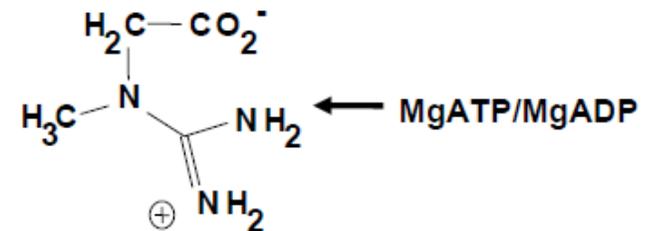


ATP geschützt

ATP aktiviert für die Hydrolyse

Phosphattransfer zu Glycerat \rightarrow 2-Phosphoglycerat

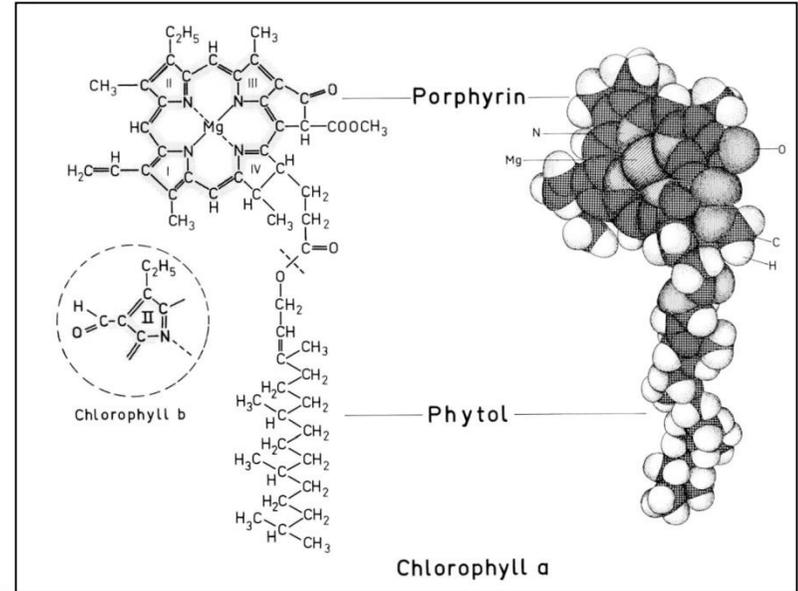
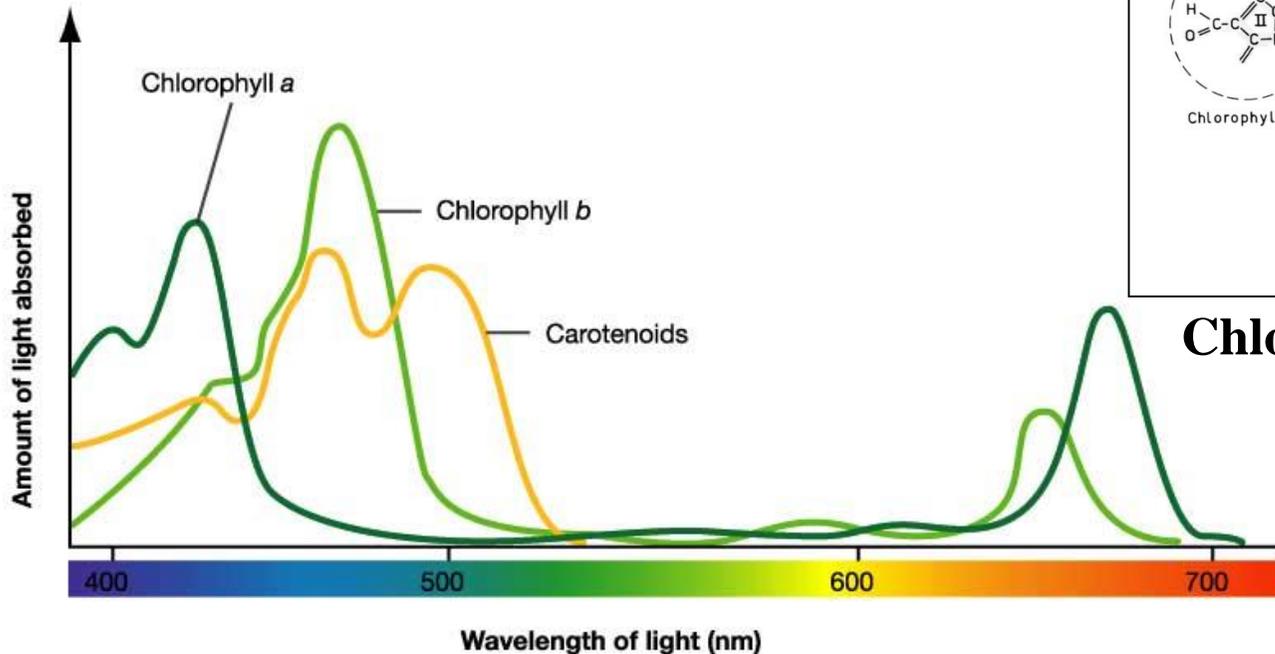
Phosphattransfer zu Kreatin \rightarrow Kreatinphosphat



9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

Mg^{2+} ist das Metallzentrum, das durch den Liganden Porphyrin im Chlorophyll a/b



Chlorophyll-Molekülstruktur

Absorptionsspektrum der wichtigsten Pigmente in der Photosynthese

9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

Fluoreszenz

Intakte Blätter

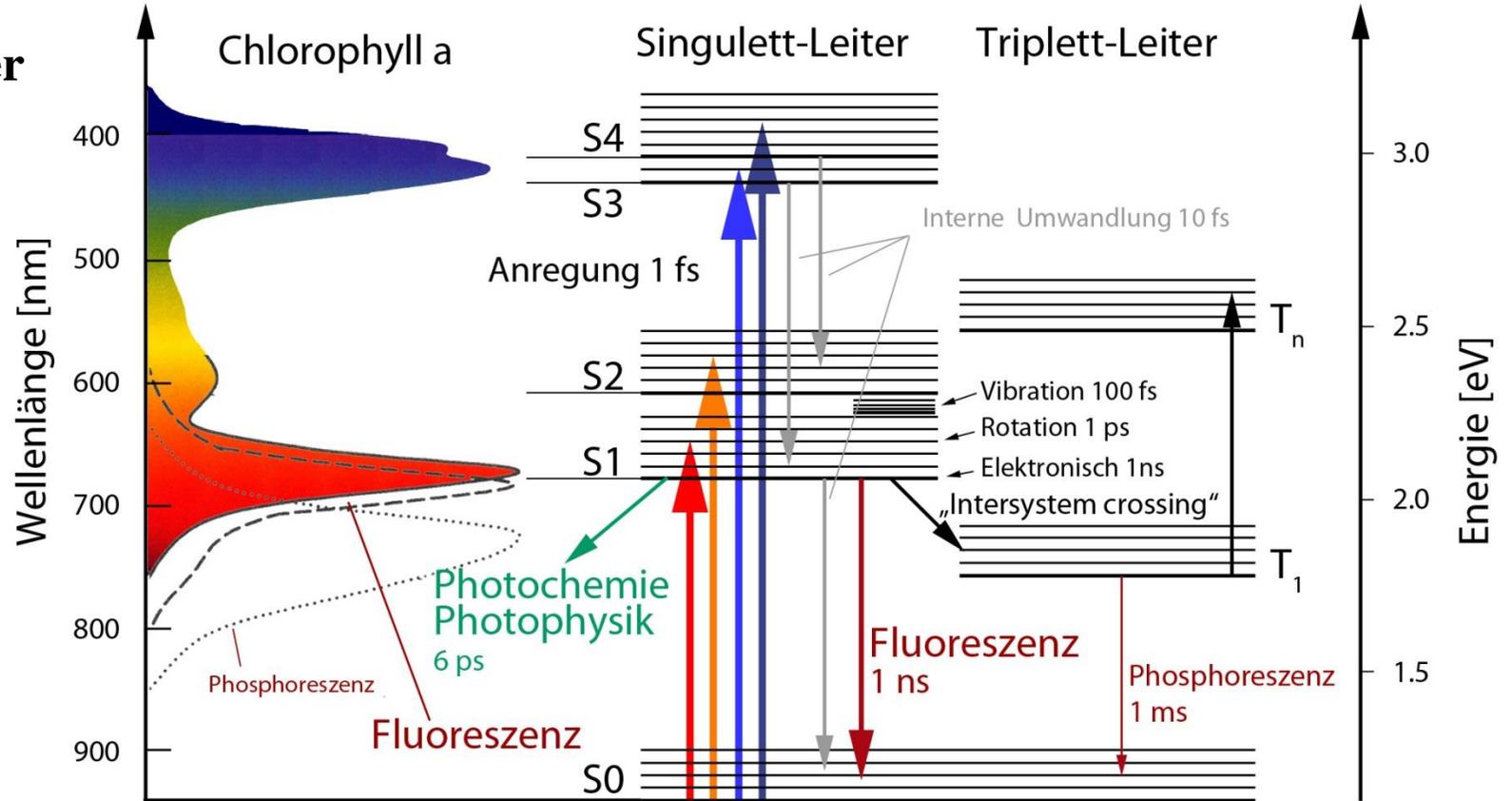
~ 3 - 7%

d.h. ET zum

**Reaktions-
zentrum**

**Isoliertes
Chlorophyll**

~ 30%

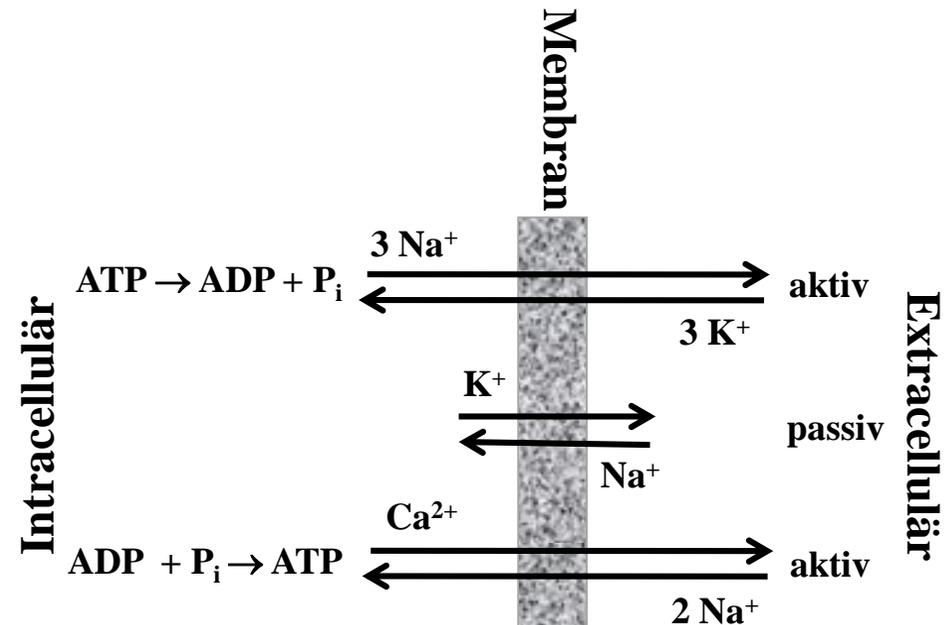


9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

Ca^{2+} verfügt über eine große Bandbreite von Funktionen

- **Strukturbildende Funktion: Proteinfaltung und Skelettaufbau**
 - Exoskelette
 - Molluska (Muscheln, Schnecken)
 - Cnidaria (Korallen, Nesseltiere)
 - Arthropoda (Gliederfüßer)
 - Endoskelette
 - Vertebrata (Wirbeltiere)
 - Cephalopoda (Kopffüßer)
- **Trigger- und Aktivierungsfunktion**
 - Bindung zu μ_2 -Carboxylaten von Proteinen
 - Labile Komplexe erlauben schnelle Strukturänderungen (Muskelkontraktion)
- **Elektrolyttransport**

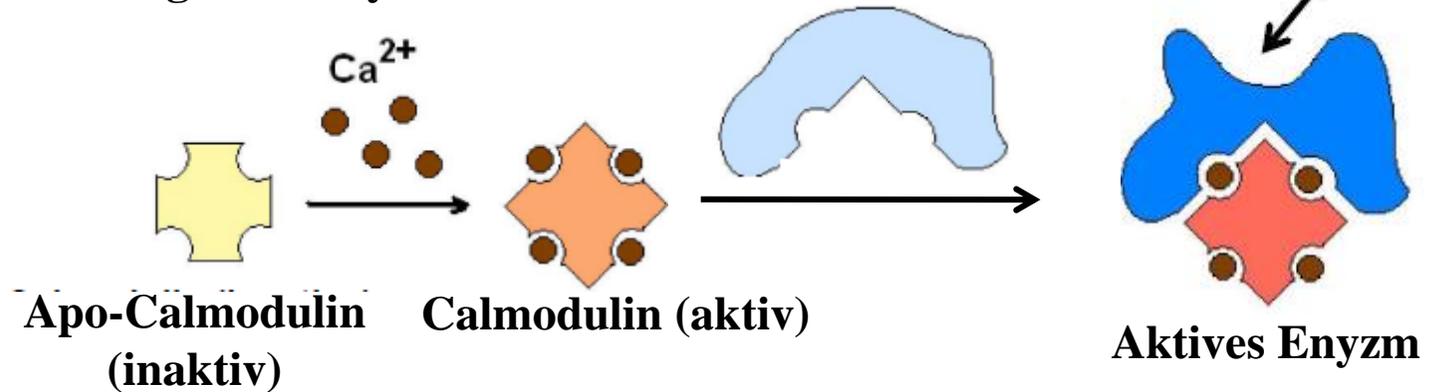


9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

Aktivierung

- Calmodulin = Calcium modulierendes Protein
- Konformationsänderung des Apo-Calmodulins bei der Calciumaufnahme
- Erkennung und Aktivierung von Enzymen



Muskelkontraktion

- Depolarisation der Zellmembran durch Öffnung der Na-Ionenkanäle
- Freisetzung von Ca^{2+} vom saurem Speicherprotein: Calsequestrin
- Calsequestrin enthält bis zu 50 Ca^{2+} -Bindungsstellen, d.h. Carboxylatgruppen: Glu, Asp
- Aufnahme von Ca^{2+} durch Troponin C, das mit der ATP-Hydrolyse gekoppelt ist

9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

Biomineralisation (CaCO₃)

- In Muscheln, Schnecken, Otholithen, ...
- Morphologische Kontrolle und Orientierung durch organische Liganden
 - Carboxylgruppen (Glu, Asp, ...)
 - Oxidierte Kohlenhydrate
- Laborbeispiele
 - Spindelförmige Calcitkristalle in Gegenwart von Malonsäure
 - Scheibenförmige Vateritkristalle durch Stearinsäure

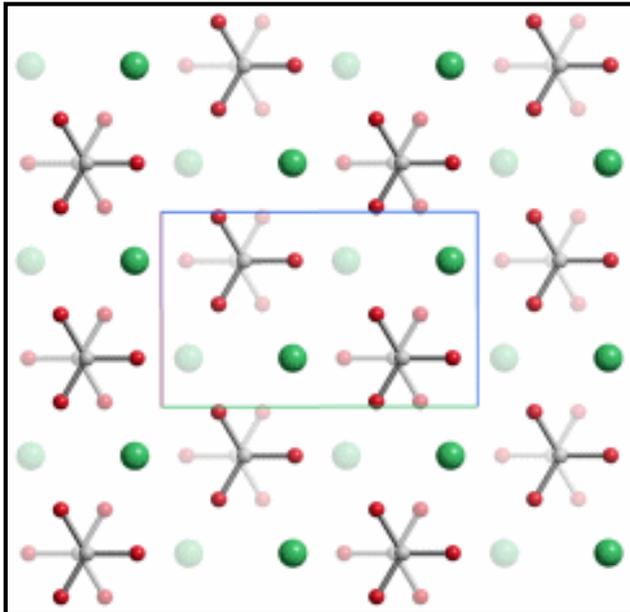
Modifikation	CaCO ₃ (Aragonit)	CaCO ₃ (Calcit)	CaCO ₃ (Vaterit)
Kristallsystem	Orthorhombisch	Trigonal	Hexagonal
Raumgruppe	Pnma (#62)	R-3ch (#167)	P63/mmc (#194)
Koordinationszahl	9	6	8
Formeleinheit pro Elementarzelle	4	6	2

9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

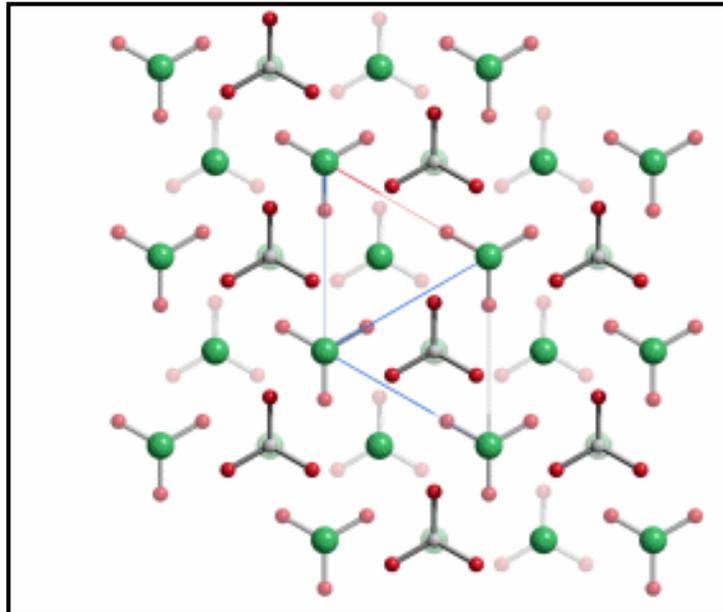
Biomineralisation von CaCO_3

Aragonit (Metastabil)



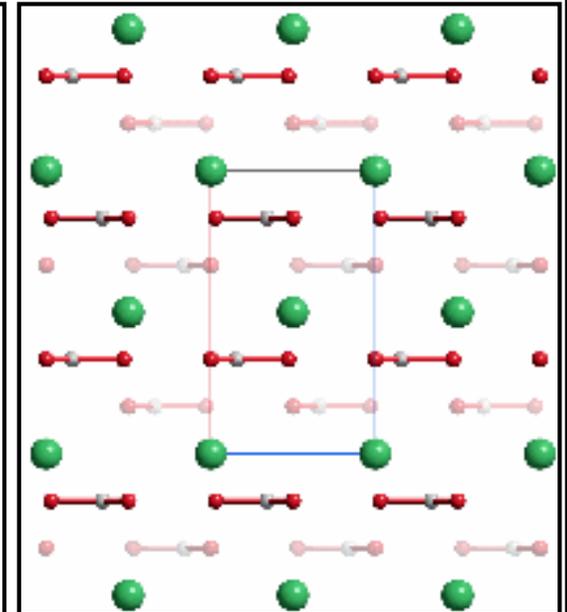
**Fisch-Otholithen, Korallen,
Perlen**

Calcit (stabil)



Muschelschalen

Vaterit (metastabil)



Spherolithen

9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

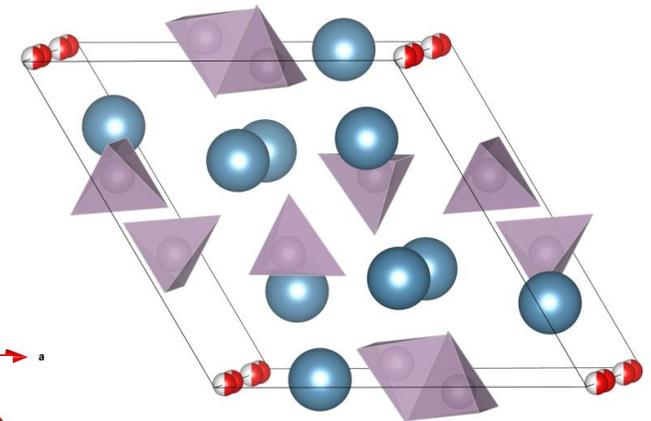
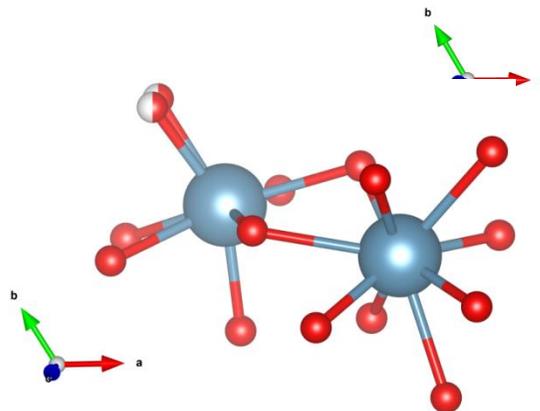
Die Erdalkalimetallkationen

Biomineralisation von $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{X}$ mit $\text{X} = \text{OH}$

- In Knochen von Vertebraten und Cephalopoden
- Kollagen dient als Templat, d.h. es definiert die Orientierung der Apatitkristalle
- Bindung des Ca^{2+} über Carboxylgruppen von Osteocalcin und über Phosphoproteine

Hydroxyapatit $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{OH}$

Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	Pnma (#176)
Koordinationszahl	8 und 9
Formeleinheit pro Elementarzelle	2

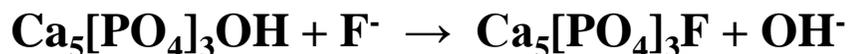


9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

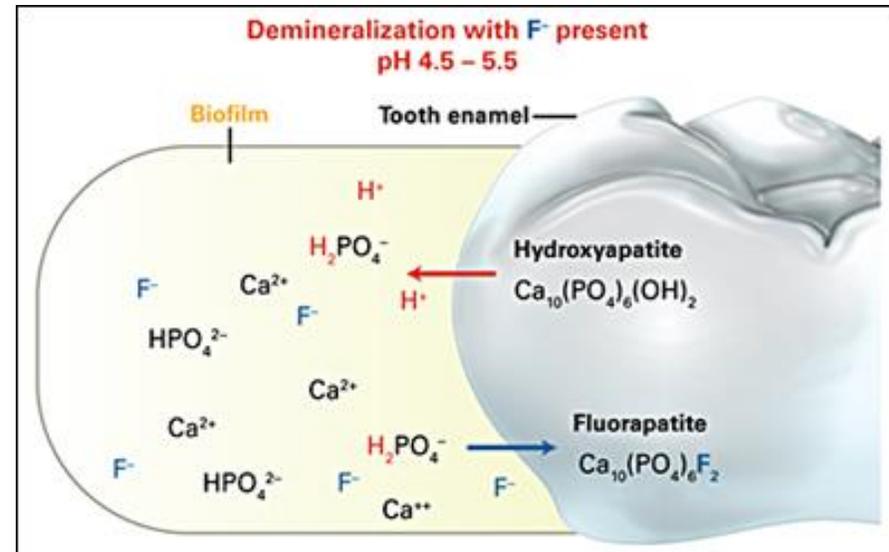
Biomineralisation von $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{X}$ mit $\text{X} = \text{F}$

- In Zähnen (Enamel) von Vertebraten und Cephalopoden
- Entsteht durch Fluorierung von Hydroxyapatit (Zahnpasta enthält $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)



Fluoroapatit $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$

Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	Pnma (#176)
Koordinationszahl	7 und 9
Formeleinheit pro Elementarzelle	2

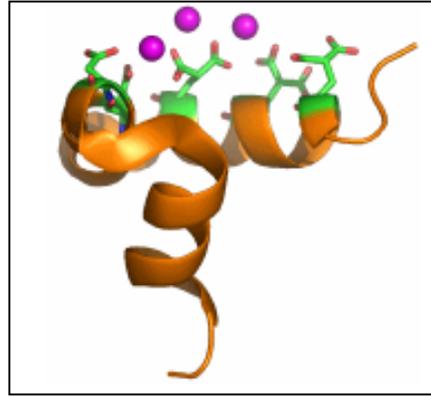


9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

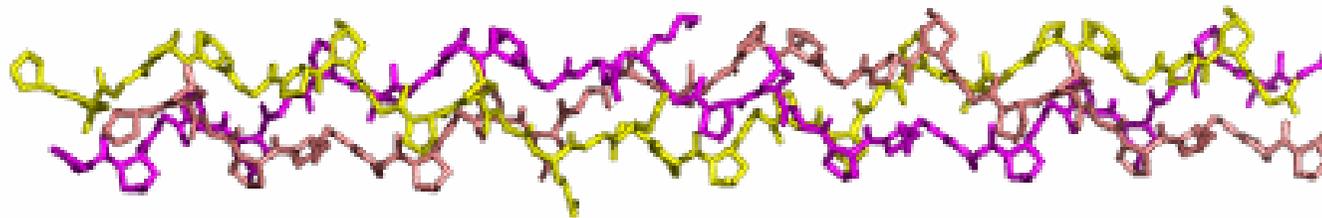
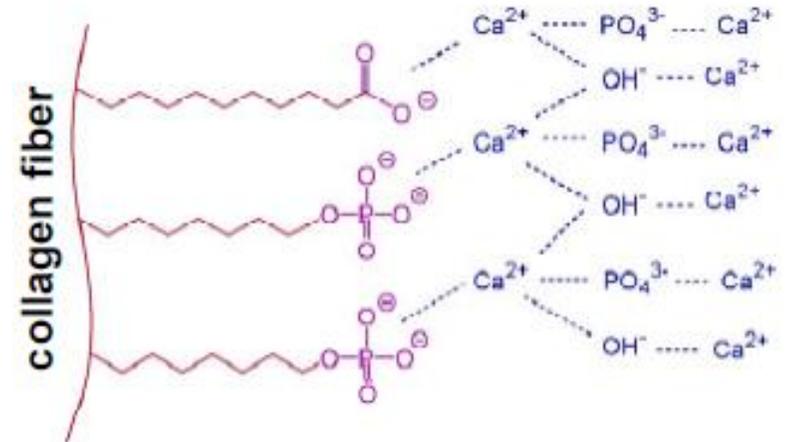
Osteocalcin

- Fixiert Apatit



Kollagen

- Drei linksgängige Helices, die zu einer rechtsgängigen Superhelix kombiniert sind
- Kompositmaterial ohne Bindungsstellen für Ca^{2+}
- Apatitkristalle werden parallel zur Kollagenhelix eingelagert



9. Biochemie der Hauptgruppenelemente

Die Erdalkalimetallkationen

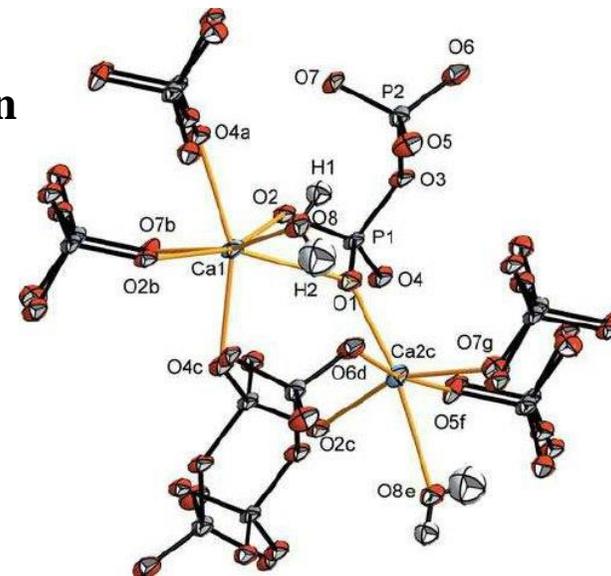
Calciumpyrophosphat

Formel	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Krystallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P1	$\text{P2}_1/\text{n}$
Z	2	4
Koordinationszahl		7 (Ca1), 6 (Ca2)

Verursacht “Crowned Dens Syndrom” akute Nackenschmerzen

Literatur:

- Acta Cryst. B31 (1975) 1730
- J. Bone Joint Surg. Am. 89 (2007) 2732
- Acta Cryst. C70 (2014) 862



10. Biochemie der Übergangsmetalle

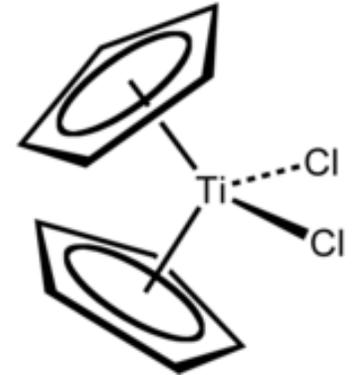
Die Titangruppe

Titan



Ti^{4+} [Ar] **TiO₂ ist schwerlöslich und selbst oral aufgenommen vollkommen ungiftig**
[Ti(cp)₂Cl₂] (Titanocendichlorid) und cis,cis,cis-Δ-[Ti(bzac)₂(OEt₂)] (Budotitan) werden als Cancerostatika verwendet (mit bzac = 1-Phenylbutan-1,3-dion)

Anwendung: Ti-Implantate



Zirkonium

Zr^{4+} [Kr] **ZrO₂, ZrSiO₄ und Zirkonate (MZrO₃) sind schwerlöslich**

Hafnium

Hf^{4+} [Xe] **Hafnium ist in der Erdkruste recht selten und HfO₂ zudem sehr schwer löslich, so dass Hafnium für die Biosphäre bedeutungslos ist**

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Vanadiumgruppe

Vanadium

V^{2+}	$[Ar]3d^3$	$[V(H_2O)_6]^{2+}$	violett
V^{3+}	$[Ar]3d^2$	$[V(H_2O)_6]^{3+}$	grün
V^{4+}	$[Ar]3d^1$	$[VO(H_2O)_4]^{2+}$	blau
V^{5+}	$[Ar]$	VO_4^{3-} bzw. $[VO_2]^+$	farblos

Niob

Nb^{5+} $[Kr]$ Nb_2O_5 und Niobate ($MNbO_4$) sind schwerlöslich

Tantal

Ta^0 $[Xe]5d^5$ Metallisches Tantal ist hochschmelzend und chemisch sehr inert
Dauerimplantate wie Knochennägel, Federn oder Platten

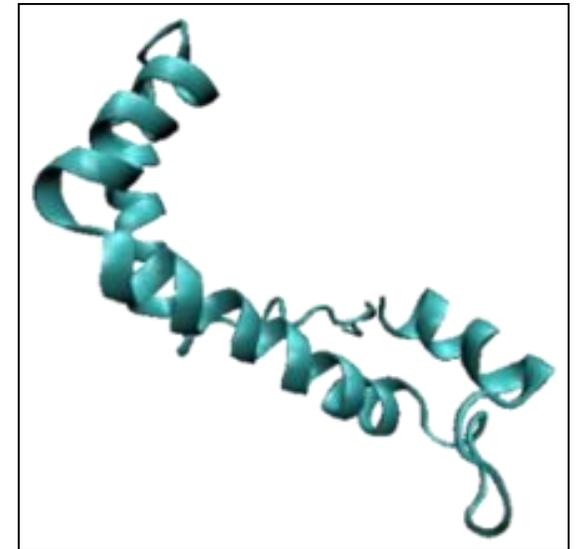
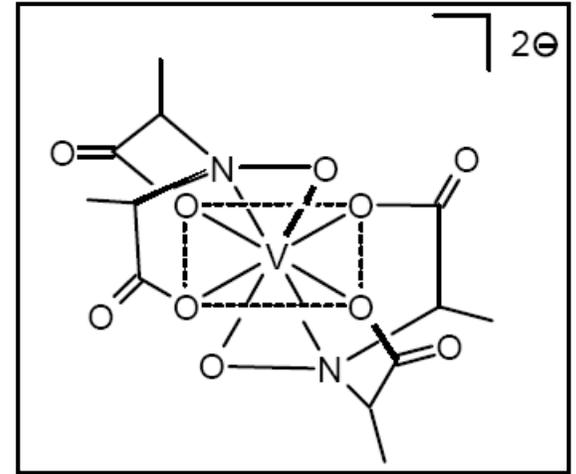
Ta^{5+} $[Xe]$ Ta_2O_5 und Niobate ($MNbO_4$) sind schwerlöslich

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Vanadiumgruppe

Anreicherung

- **Amavadin**
Im Fliegenpilz (*Amanita muscaria*) wird V^{4+} im Pilzfuß angereichert
- **Speicherprotein Vanabin** ist in Seescheiden (*Ascidia gemmata*) für die VO^{2+} -Anreicherung in Vanadocyten verantwortlich

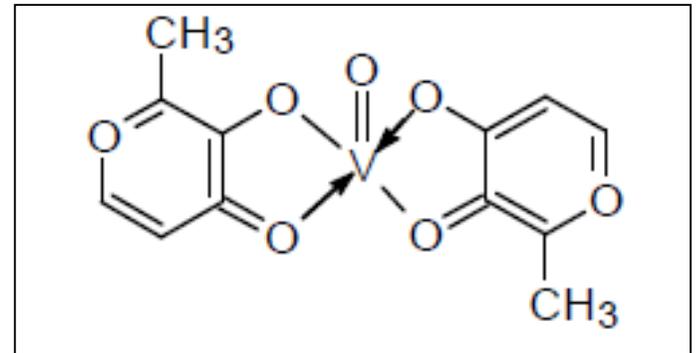


10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Vanadiumgruppe

Sauerstofftransport

- Tunicaten (Manteltiere) verwenden für den Sauerstofftransport Vanadocyten, die anstelle von Eisen(II)-Ionen Vanadiumionen enthalten
- Insulinmimetika
 VO_4
 $[\text{VO}(\text{acac})_2]$
Bis(maltolato)oxovanadium

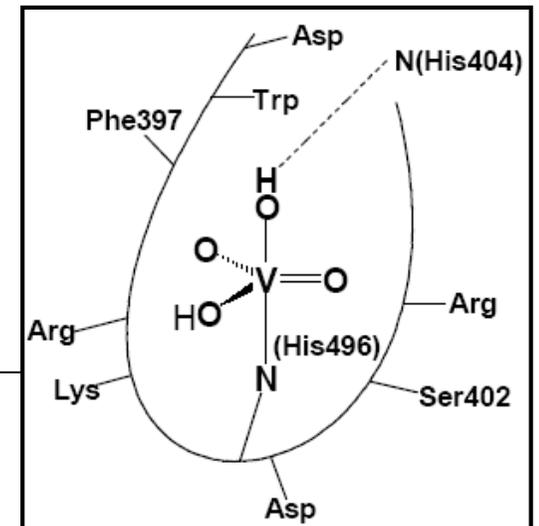
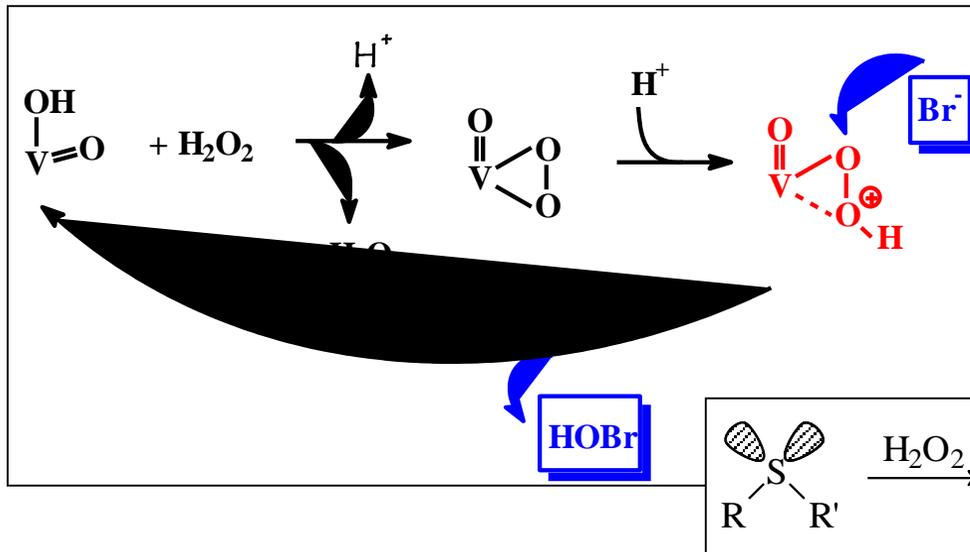
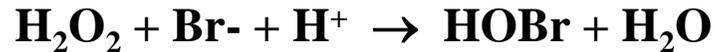


10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Vanadiumgruppe

Metalloenzyme

- Haloperoxidasen (z.B. Im Knotentang *Ascophyllum nodosum*)
enthalten in ihrer aktiven Form Vanadium(V)-
Ionen in trigonal-bipyramidaler Koordination

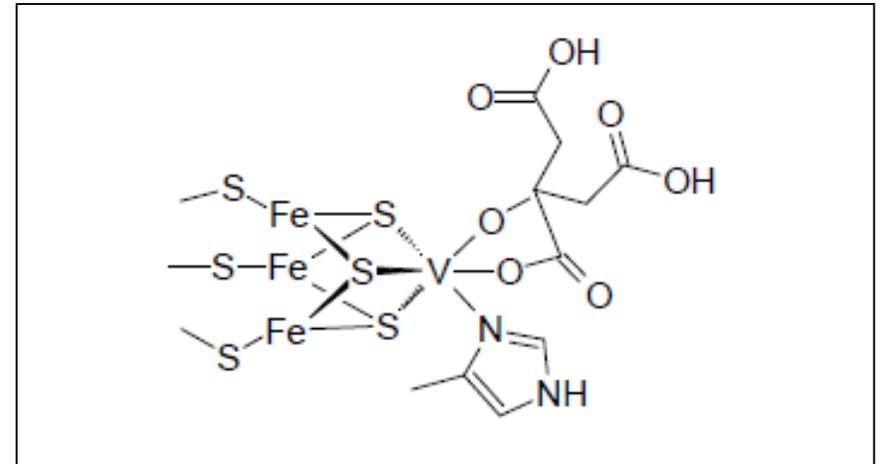


10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Vanadiumgruppe

Metalloenzyme

- **Nitrogenasen**
z.B. Aus *Azotobacter chroococcum* und *Azotobacter vinelandii*
Einige Varianten enthalten Fe-V-Cluster
Mo kann durch V ersetzt werden
→ Schrägbeziehung Cr/Mo



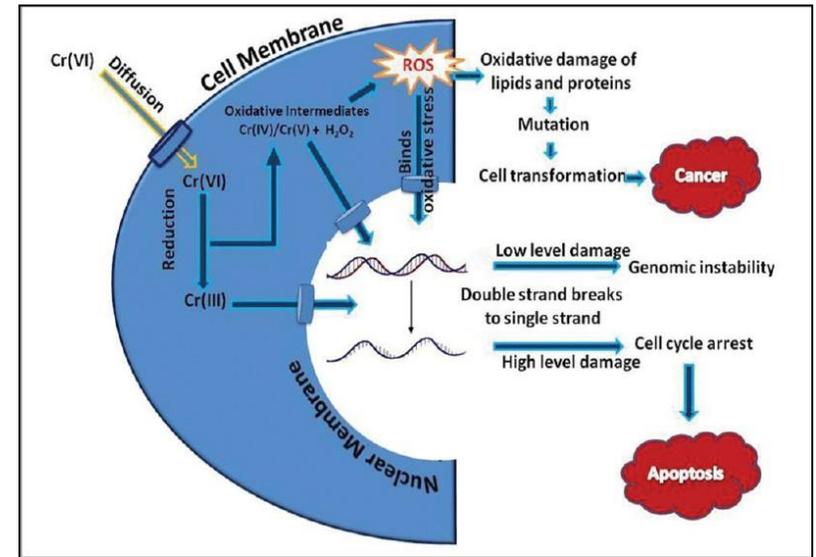
- $\text{N}_2 + 14 \text{H}^+ + 12 \text{e}^- + 40 \text{MgATP} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3 \text{H}_2 + 40 \text{MgADP} + 40 \text{HPO}_4^{2-}$
- **Modellkomplexe für die Stickstofffixierung**
 $[\text{V}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3)] + \text{N}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow [\text{V}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3(\text{N}_2\text{H}_4))]$
 $[\text{V}(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)]$

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

Chrom

Cr^{2+}	$[\text{Ar}]3d^4$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
Cr^{3+}	$[\text{Ar}]3d^3$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
Cr^{4+}	$[\text{Ar}]3d^2$	$[\text{CrO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
Cr^{5+}	$[\text{Ar}]3d^1$	CrO_4^{3-}
Cr^{6+}	$[\text{Ar}]$	$\text{CrO}_3, \text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ toxisch & mutagen



Molybdän

Mo^{4+}	$[\text{Kr}]4d^2$	beteiligt an 2-Elektronenreduktionen (Nitrat-Reduktase)
Mo^{6+}	$[\text{Kr}]$	MoO_4^{2-} und $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$

Wolfram

W^{4+}	$[\text{Xe}]5d^2$	WO_4^{4-}	Wolframblau Wolframate sind schwerlöslich
W^{5+}	$[\text{Xe}]5d^1$	WO_4^{3-}	
W^{6+}	$[\text{Xe}]$	WO_4^{2-}	

10. Biochemie der Übergangsmetalle

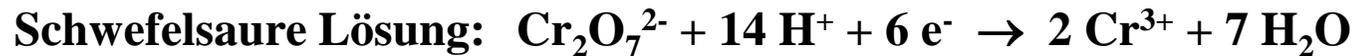
Die Chromgruppe

Chrom

- **Chrom(VI)** wirkt kanzerogen, da es OH-Gruppen der Desoxyribose der DNA und auch Proteine oxidieren kann

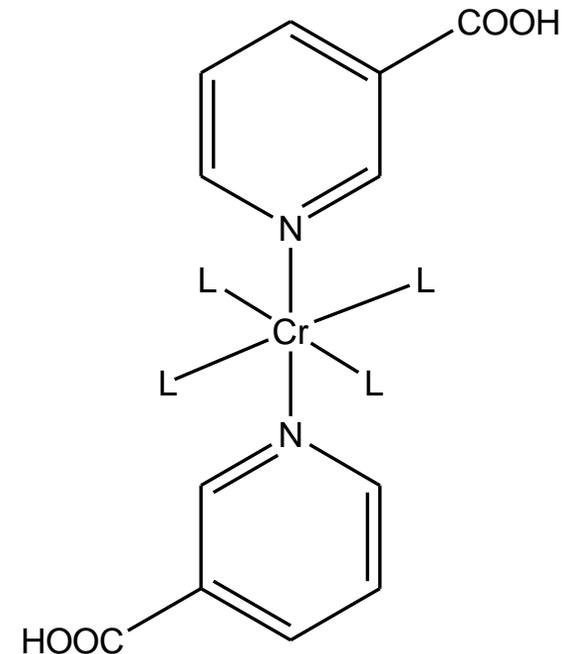


$$E^0 = + 0,6 \text{ V}$$



$$E^0 = + 1,33 \text{ V}$$

- **Chrom(III)** reguliert zusammen mit Insulin und Glukagon den Blutzuckerspiegel Glukose-Toleranzfaktor
- Cr^{3+} wird durch Transferrin (Fe-Transporter) transportiert
- Chrommangel fördert Bluthochdruck



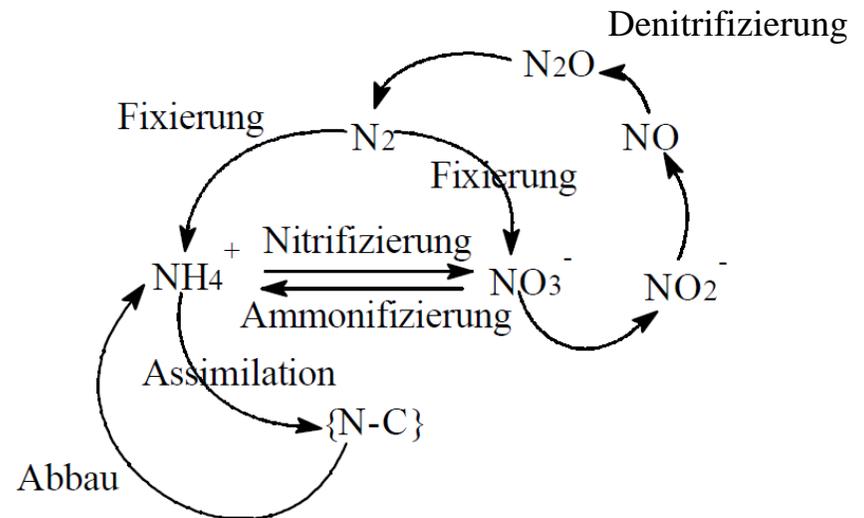
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

Molybdän

- Einziges Element der 2. Übergangsmetallreihe mit biologischer Bedeutung
- Als Molybdat MoO_4^{2-} gut löslich und daher im Meerwasser verfügbar
- Bildet Polyoxomolybdate $\rightarrow \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$, etc.
- Biochemisch relevante Oxidationsstufen: IV, V, VI
 \Rightarrow 1- oder 2-Elektronentransferreaktionen
- Beteiligt an der Stickstofffixierung
- Koordination durch O-, S- und N-Liganden
- Relevante Enzyme
 - Nitrogenasen
 - Nitratreduktasen
 - Aldehydoxidasen
 - Oxotransferasen

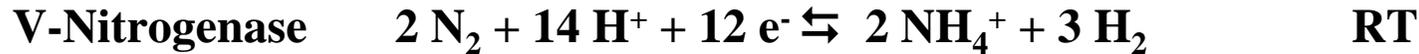
Azotobacter



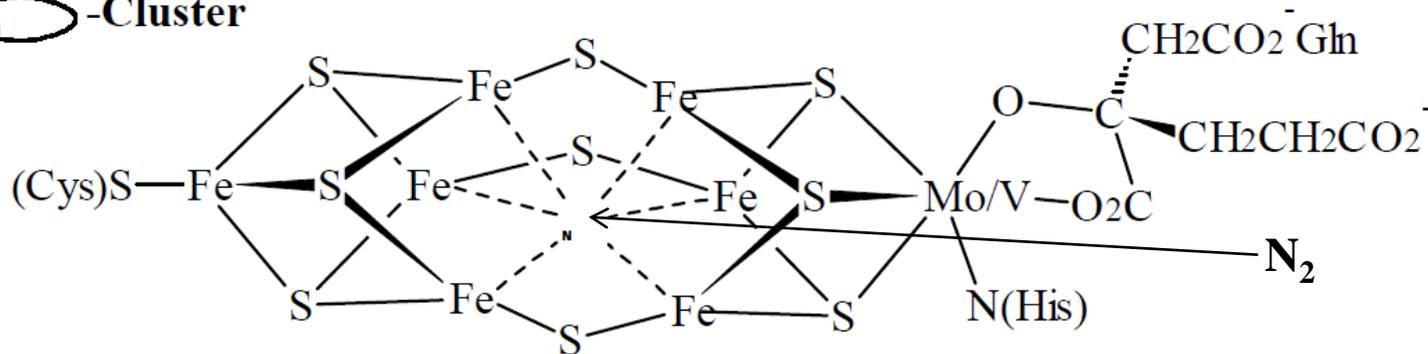
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

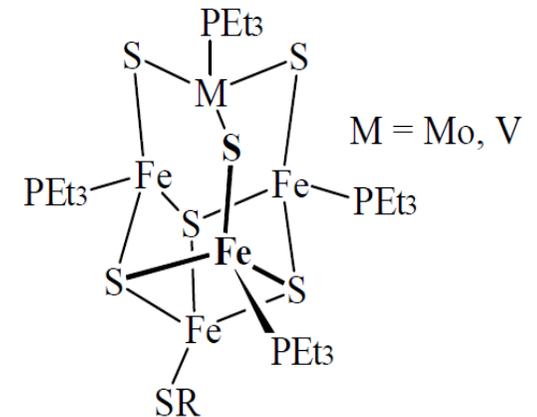
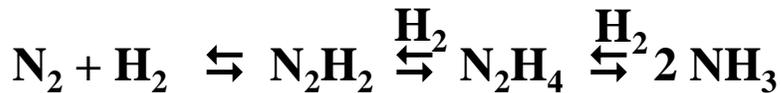
Stickstofffixierung durch Nitrogenasen



-Cluster



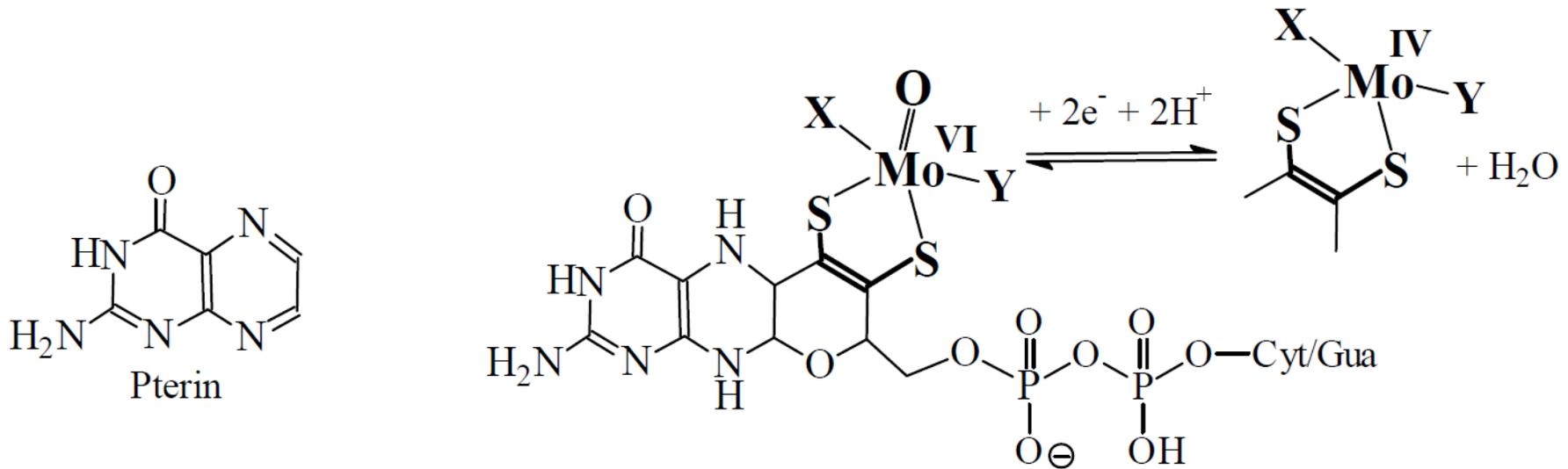
Strukturelle Modelle zur Aufklärung der Funktion



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Chromgruppe

Oxotransferasen mit Molybdän (Molybdopterine)



→ 2-Elektronentransferreaktion

DMSO-Reduktase: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 \rightarrow \text{Methylsulfonsäure } (\text{CH}_3)_2\text{SO} \rightarrow \text{Dimethylsulfid } (\text{CH}_3)_2\text{S}$
„Indikator für Seevögel für biologische Aktivität“

10. Biochemie der Übergangsmetalle

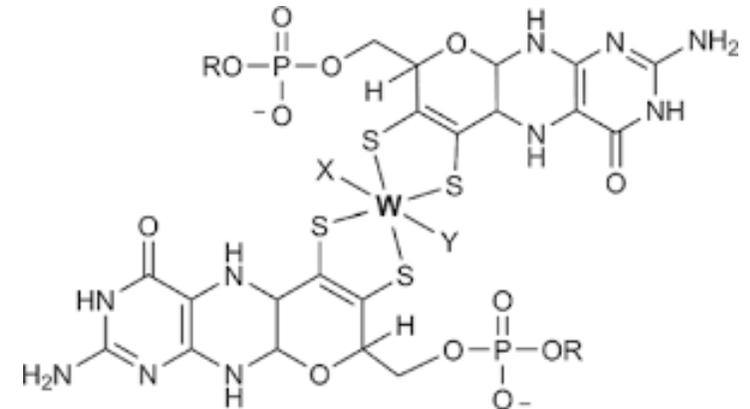
Die Chromgruppe

Wolfram

- Einziges Element der 3. Übergangsmetallreihe mit biologischer Bedeutung
- Metalloenzyme in hyperthermalen Archaeobakterien sind bis zu 110 °C stabil, da die starke Metall-Ligand-Wechselwirkung die Enzyme stabilisiert
- Stabilität der W-O-Bindungen → siehe Wolframate
- Beispiel: Acetylenhydratase $C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$

Literatur

- Coord. Chem. Rev. 255 (2011) 1039
- J. Mol. Microbiol. Biotechnol. 26 (2016) 119



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Mangan

Mn^{2+}	$[\text{Ar}]3d^5$	hellrosa	
Mn^{3+}	$[\text{Ar}]3d^4$	rot	neigt zur Disproportionierung
MnO_4^{4-}	$[\text{Ar}]3d^3$	braun	
MnO_4^{3-}	$[\text{Ar}]3d^2$	blau	neigt zur Disproportionierung
MnO_4^{2-}	$[\text{Ar}]3d^1$	grün	neigt zur Disproportionierung
MnO_4^-	$[\text{Ar}]$	violett	starkes Oxidationsmittel

Technetium

Radioaktiv und extrem selten

^{99}Tc wird in der diagnostischen Nuklearmedizin in komplexierter Form, d.h. als Citrat- oder Diphosphonatomethankomplex verwendet → Single Photon Emission Computer Tomography (SPECT)

Rhenium

Rhenium ist extrem selten und Rheniumoxide schwer löslich

ReO_4^- $[\text{Xe}]4f^{14}$ farblos und nur schwach oxidierend

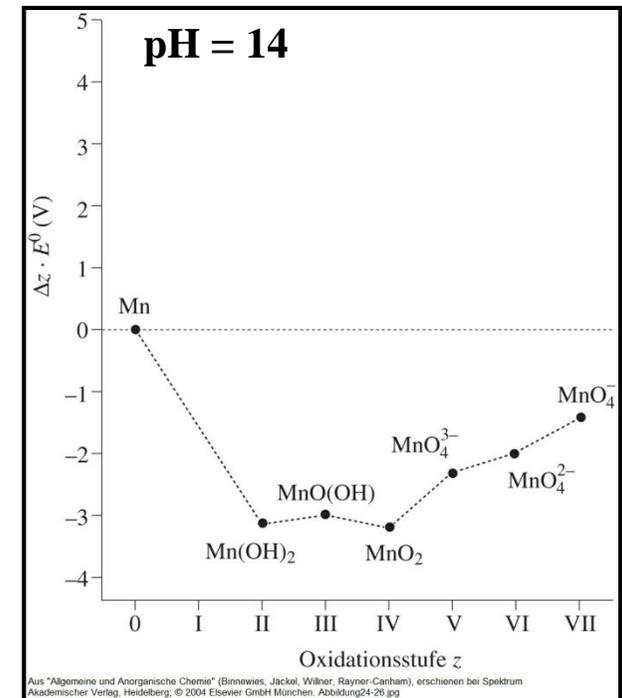
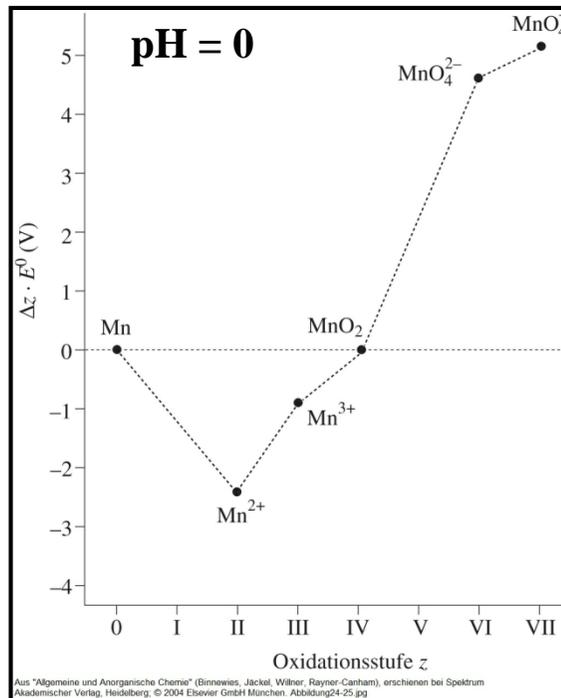
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Mangan Redoxchemie

- Metallisches Mangan ist unedel $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 e^-$ $E^\circ = -1,19 \text{ V}$
- In saurer Lösung ist Mn^{2+} die stabilste Oxidationsstufe
- In alkalischer Lösung ist Mn^{4+} die stabilste Spezies, aber auch Mn^{2+} und Mn^{3+} besitzen eine ähnliche Stabilität

**Frost-Diagramm
für Mangan in
saurer (rechts)
bzw. in alkalischer
(links) Lösung**

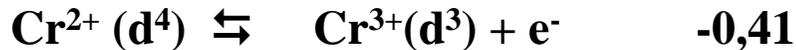
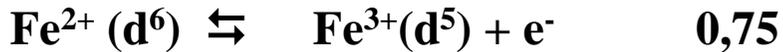


10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Oxidationsstufe +II ([Ar]3d⁵)

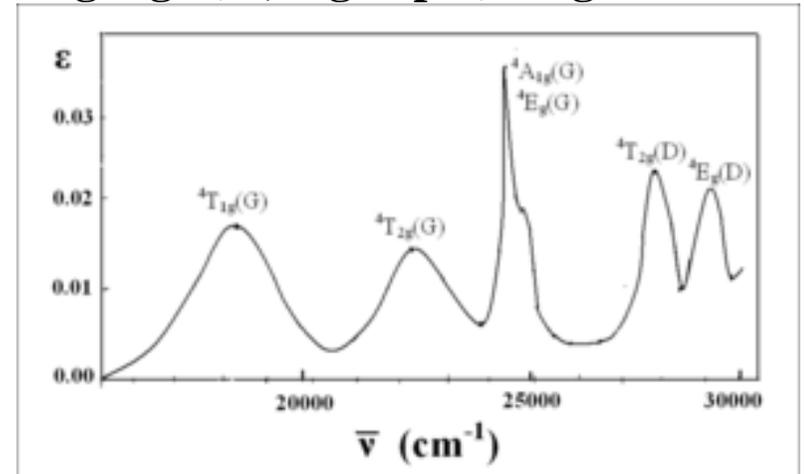
- **Mn²⁺ ist im Vergleich zu anderen zweiwertigen ÜM-Ionen recht stabil und in saurer Lösung kein Reduktionsmittel: E⁰ [V] bei pH 0**



- **Mangan(II)-salze bzw. -lösungen sind nur schwach gefärbt, da Absorption im sichtbaren Spektralbereich nur durch spinverbotene 3d-3d-Übergänge (d⁵, high-spin) möglich ist**

MnSO ₄ ·7H ₂ O	rosa
MnCl ₂ ·4H ₂ O	rosa
[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	blass rosa

- **Stark gefärbte low-spin Komplexe bilden sich nur mit sehr starken Liganden, z.B.**



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Oxidationsstufe +III ([Ar]3d⁴)

- Auflösen von Braunit Mn_2O_3 in konz. H_2SO_4
$$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 9 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$$

liefert eine Lösung des granatroten Hexaaquamangan(III)-Ions
- Mangan(III)-Ionen neigen zur Disproportionierung
$$2 \text{Mn}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+$$

wenn kein Reduktionsmittel zugegen ist
- Das stabile, dunkelrote Mangan(III)-acetat entsteht bei der Einwirkung von Permanganat auf Mangan(II)-acetat in Eisessig:
$$3 \text{KMnO}_4 + 12 \text{Mn}(\text{OAc})_2 + 11 \text{HOAc} + 3 \text{H}^+ \rightarrow 5 [\text{Mn}_3\text{O}(\text{OAc})_6]\text{OAc}\downarrow + 7 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{K}^+$$

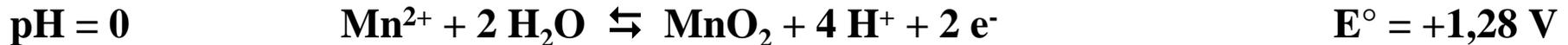
(HOAc = $\text{CH}_3\text{-COOH}$)
- Gemischtvalente Verbindungen sind stark gefärbt \rightarrow MMCT
$$[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_3]^{2+}$$
 mit L = dreizähliger Ligand
$$[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})]^{2+}$$

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Oxidationsstufe +IV ([Ar]3d³)

$\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}(\text{OH})_2$ ist in saurer Lösung ein starkes Oxidationsmittel



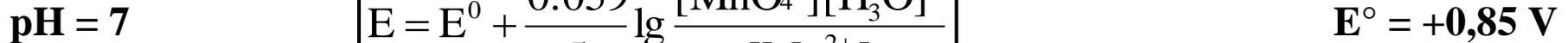
⇒ Labordarstellung von Chlor



⇒ O_2 oxidiert Mangan(II)-hydroxid zu $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Oxidationsstufe +VII ([Ar]3d⁰)

Das violette Permanganat-Ion MnO_4^- ist in saurer Lösung ein sehr starkes Oxidationsmittel



$$E = E^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Permanganat lässt sich durch Oxidation von Mn^{2+} mit PbO_2 im sauren Medium darstellen

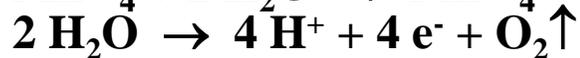
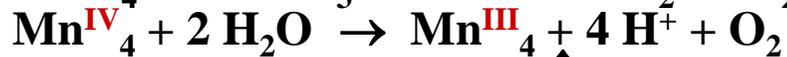


10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Mangangruppe

Mangan in der Biosphäre

- Mangan ist das Schlüsselement in der Lichtreaktion der Photoynthese, d.h. es wird im sauerstoffentwickelnden Cluster für die Wasserspaltung benötigt:



→ Photosystem II (Lichtreaktion)

- Arginase

Stickstoffhaltige Metabolite → Harnstoffsynthese $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$

- Superoxiddismutase

Zersetzung des Superoxidradikals O_2^-



Mn ist neben Zn, Cu, Fe und Se ein Co-Faktor für antioxidativ wirkende Enzyme

- Pyruvatcarboxylase

Umsetzung von Pyruvat in Oxalacetat durch Aktivierung von HCO_3^-

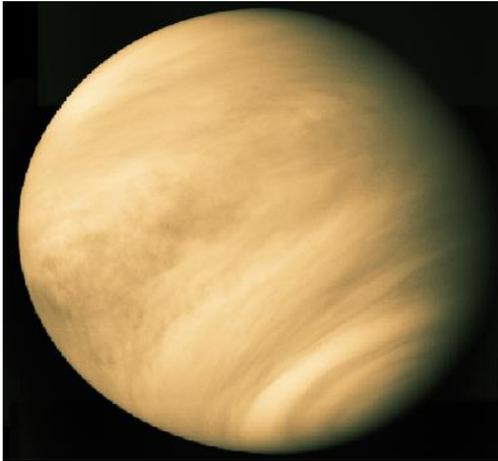


Enzym-Biotin- CO_2 + Pyruvat → Enzym-Biotin + Oxalacetat

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Die energetische Basis der Biosphäre (Mn-katalys. H₂O-Spaltung)

Venus



2,61 kW/m²
Albedo = 0,76
→ T_e = 232 K
96% CO₂ + 3% N₂ +
SO₂ + H₂O + Ar (ppms)
93 bar → T_{eff} = 740 K

Erde



1,37 kW/m² = 1,56 · 10¹⁸ kWh/a
Albedo = 0,30
→ T_e = 255 K
78% N₂ + 21% O₂ + 0,9% Ar
+ CO₂ + H₂O + CH₄ (ppms)
1 bar → T_{eff} = 288 K
Leben = Aquatische Chemie
Wasser = H₂ and O₂ → Energie!

Mars



0,59 kW/m²
Albedo = 0,15
→ T_e = 213 K
95% CO₂ + 3% N₂ +
1,5% Ar + H₂O (ppms)
5,6 mbar
→ T_{eff} = 225 K

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Fast die gesamte Energie, die von lebenden Organismen verbraucht wird, stammt aus der Sonnenergie (Ausnahme: Thermophile in der Tiefsee)

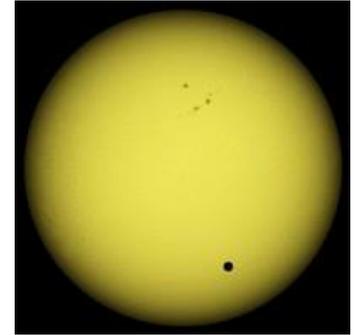
Energiequelle im Sonnensystem: Die Sonne

Leuchtkraft (Strahlungsfluss): $3,8 \cdot 10^{26}$ W

Jahresstrahlungsleistung: $1,24 \cdot 10^{34}$ J (zur Zeit ...)

Habitable Zone:

Venus (Frühphase des Sonnensystems), Erde (heute), Mars (Spätphase ...)



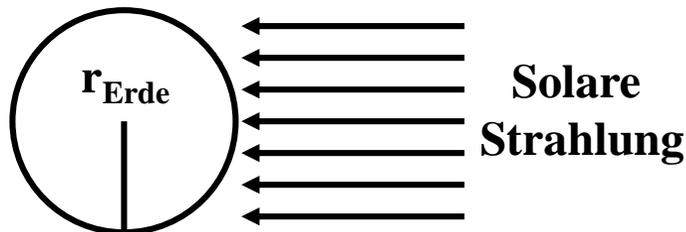
Planet	Perihel- und Aphel-Abstand in astronomischen Einheiten	Solare Strahlung Maximum und Minimum (W/m ²)
Merkur	0,3075 – 0,4667	14,446 – 6,272
Venus	0,7184 – 0,7282	2,647 – 2,576
Erde	0,9833 – 1,017	1,413 – 1,321
Mars	1,382 – 1,666	715 – 492
Jupiter	4,950 – 5,458	55,8 – 45,9
Saturn	9,048 – 10,12	16,7 – 13,4
Uranus	18,38 – 20,08	4,04 – 3,39
Neptun	29,77 – 30,44	1,54 – 1,47

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Fast die gesamte Energie, die von lebenden Organismen verbraucht wird, stammt aus der Sonnenergie (Ausnahme: Thermophile in der Tiefsee)

Energiefluss im Sonnensystem

	Strahlungsfluss [W]	Bestrahlungsstärke I [W/m ²]	Energiefluss/Tag [J]
Sonne	$3.8 \cdot 10^{26}$	$6.37 \cdot 10^7$	$3.3 \cdot 10^{31}$
	↓	$(r_{\text{Sonne-Erde}}^2 / r_{\text{Sonne}}^2 \sim 46200)$	↓
Erde	$7.0 \cdot 10^{17}$	1420 (Aphel) 1328 (Perihel) 1367 (Extraterrestrische Solarkonstante) = I_C	$6.0 \cdot 10^{22}$



$$\text{Global } I_C = \frac{\pi r^2 \text{Earth}}{4\pi r^2 \text{Earth}} = I_C / 4$$

$$\text{Globaler Albedo (Reflexionsgrad) } a_g = 0.3$$

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Solarer Strahlungseintrag auf der Erde

- Extraterrestrische Solarkonstante $I_C = 1367 \text{ W/m}^2$
- Globale extraterrestrische Bestrahlung $I_{CG} = (1-a_g) \cdot 1/4 \cdot I_C = 239 \text{ W/m}^2$ (absorbiert)
- Oberfläche der Erde $510 \cdot 10^{12} \text{ m}^2$ (**510 Mio. km²**)
- Global absorbierte Solarenergie pro Jahr $3,86 \cdot 10^{24} \text{ J} \Rightarrow 1,2 \cdot 10^5 \text{ TJ/s (TW)}$
- Jährliche Biomasseproduktion $1,7 \cdot 10^{14} \text{ kg}$
 $\Rightarrow \sim 1,0 \cdot 10^{17} \text{ kJ}$ ($\Delta G^0(\text{Hexose}) = 2872 \text{ kJ/mol}$)

Primärenergieverbrauch (1998)

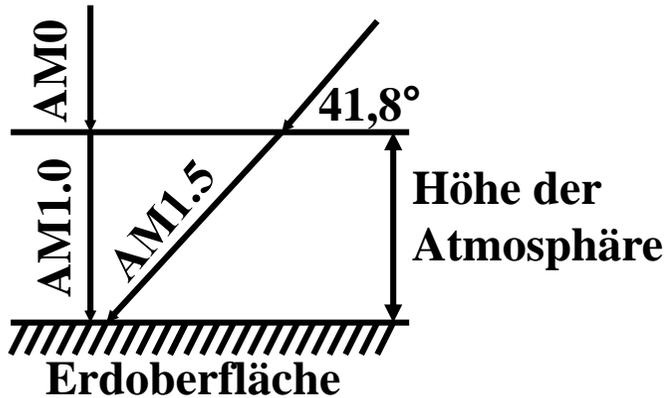
- Welt 14 TW ($\cong 1,2 \cdot 10^{10} \text{ t Kohle}$) $\Rightarrow \sim 4,4 \cdot 10^{17} \text{ kJ}$
- USA 3 TW
- BRD 0,5 TW
- Photovoltaik (Energieeffizienz 15%)
 $510 \times 10^{12} \text{ m}^2 \cdot (14 \text{ TW} / 1,2 \cdot 10^5 \text{ TW}) / 0,15 = 4 \times 10^{11} \text{ m}^2 \approx$ **0,4 Mio. km²**

Fossile Brennstoffe

- Globale Ressourcen $m_{O_2} = 10^{15} \text{ t}$ (O_2 in der Atmosphäre) $\rightarrow 400 \cdot 10^{12} \text{ t C}$
- Bekannte Ressourcen $10,4 \cdot 10^{12} \text{ t C}$

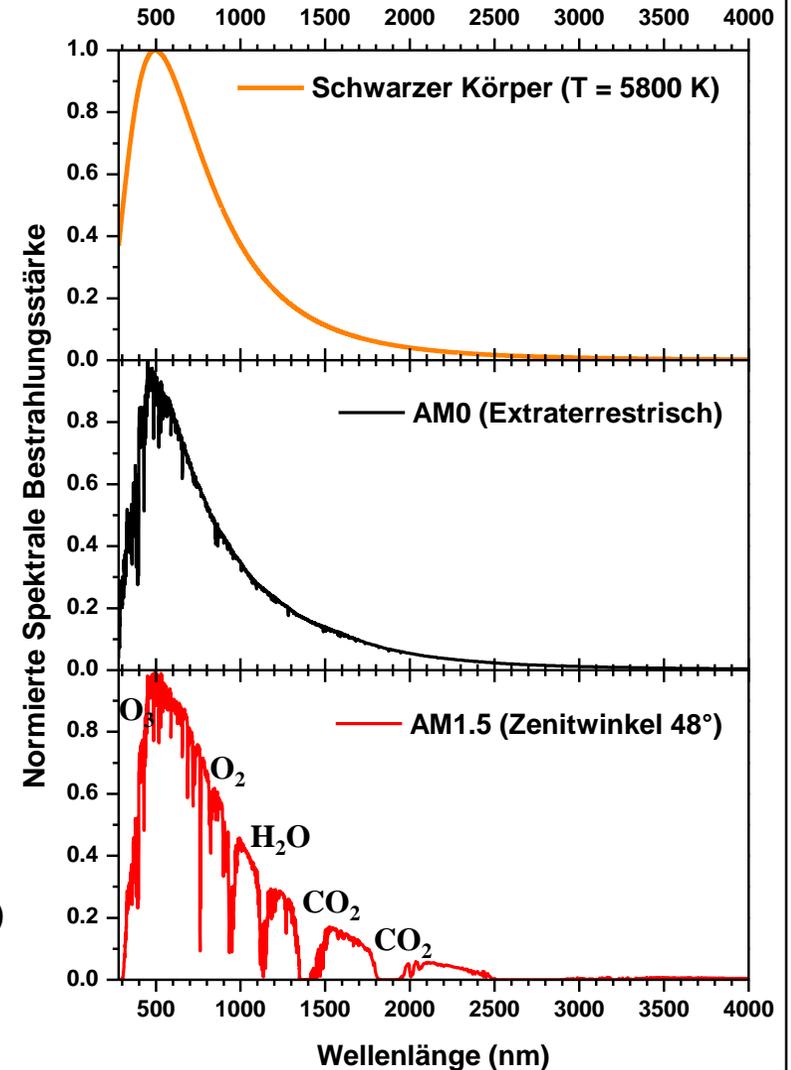
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Spektrale Verteilung der Strahlung an der Erdoberfläche



AM = Air mass	<u>AM</u>	<u>1,5 (global)</u>
	UV ~	5%
	VIS ~	51%
	IR ~	44%

Die solare Energieerzeugung in dünnen Schichten, d. h. Blättern erfordert starke Absorber (Antennenmoleküle)
Absorptionskonstante $\epsilon > 1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 400 – 700 nm
⇒ Chlorophylle, Carotin, Phycocyanin, Phycoerthrin



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Absorption der eingestrahlten solaren Energie

$$A + R + T = 1$$

mit **A** = Absorption, **R** = Reflexion (Albedo), **T** = Transmission

Bestrahlung der Erde

$$T = 0 \Rightarrow A = 1 - R$$

<u>Oberflächentyp</u>	<u>R (Albedo)</u>
Erde	10 – 25%
Sand	25 – 40%
Gras	15 – 25%
Wald	10 – 20%
Schnee	75 – 95%
Meer	10%
Erde (global)	30%

<u>Solare Energieumwandlung</u>	<u>Absorptionsprozess</u>
Si-Solarzellen	VB – LB Übergänge
Graetzel-Solarzellen	Metal-to-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)
Chlorophylle, β -Carotin, akzessorische Pigmente	$\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$
Hohe Absorptionsstärke nur durch erlaubte Übergänge	

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Energieerzeugung in autotrophen Organismen

- Lichtreaktion:** Photolyse eines Wasserstoffdonors (Energieaufnahme)
$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 \uparrow + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \text{ (höhere Pflanzen)} \\ \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{S} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \text{ (grüne Schwefelbakterien)} \end{array}$$

\downarrow \downarrow
ATP NADPH

Photosynthetic Active Radiation (PAR) = 400 – 700 nm (170 – 300 kJ/mol)

- Dunkelreaktion:** Synthese von Kohlenhydraten (Energiespeicherung)
$$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{NADPH} \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_x + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NADP}^+ \quad \text{via ATP}$$

Photosynthetische CO₂-Fixierung in Glukose erfordert ca. 470 kJ/mol pro C-Atom

Photochemische Arbeit

$$W = I \cdot A \cdot \Phi$$

mit

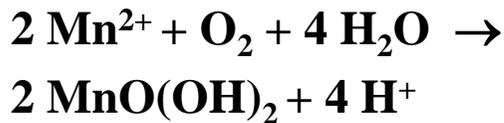
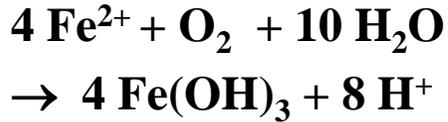
I = Bestrahlungsstärke [W/m²]

A = Absorption

Φ = Quantenausbeute

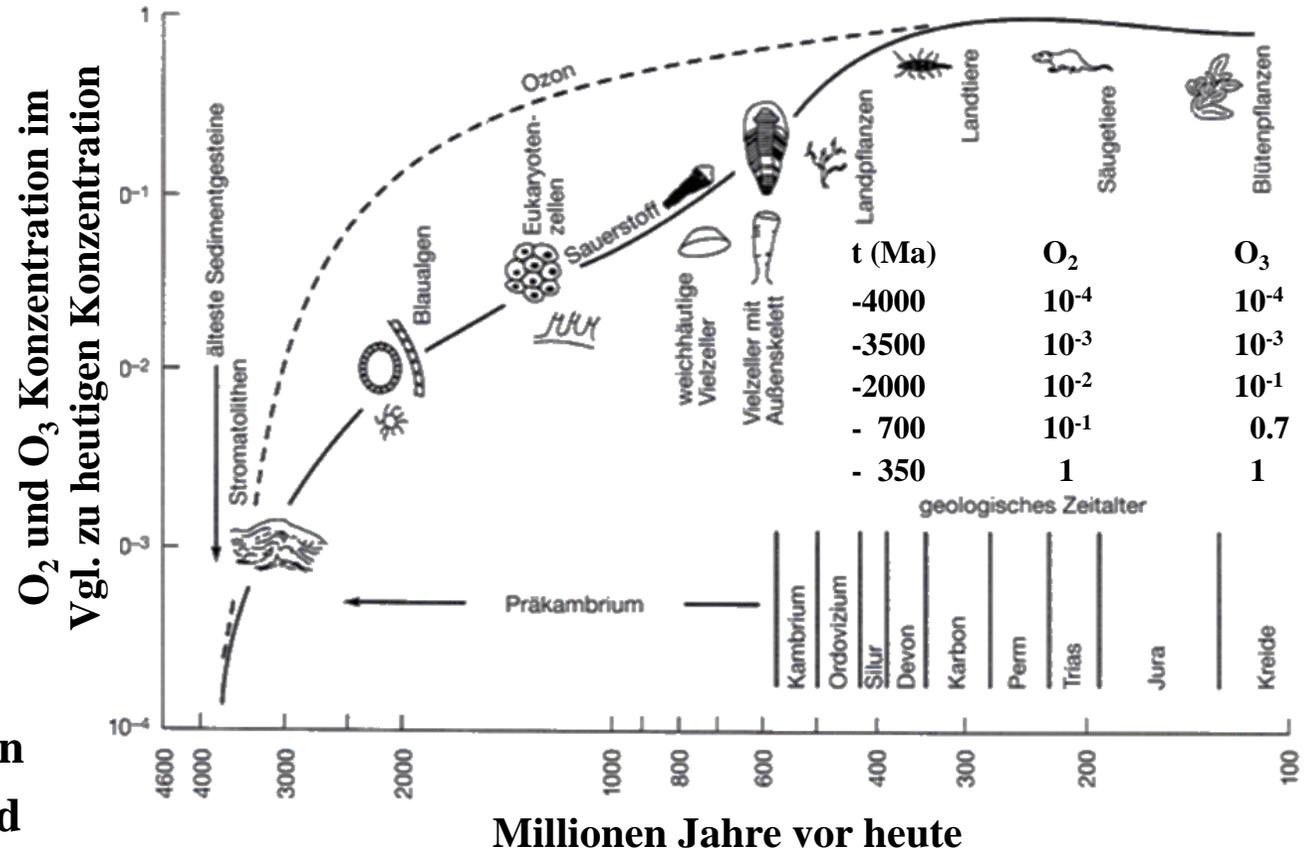
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Sauerstoffproduktion als Nebeneffekt → Bildung der Ozonschicht



→ Fe- und Mn-Mangel
→ Selbstinhibition der Photosynthese

Karbon: Auftreten von Lignin
→ starke CO₂ Reduktion und O₂-Konzentration steigt auf 30%

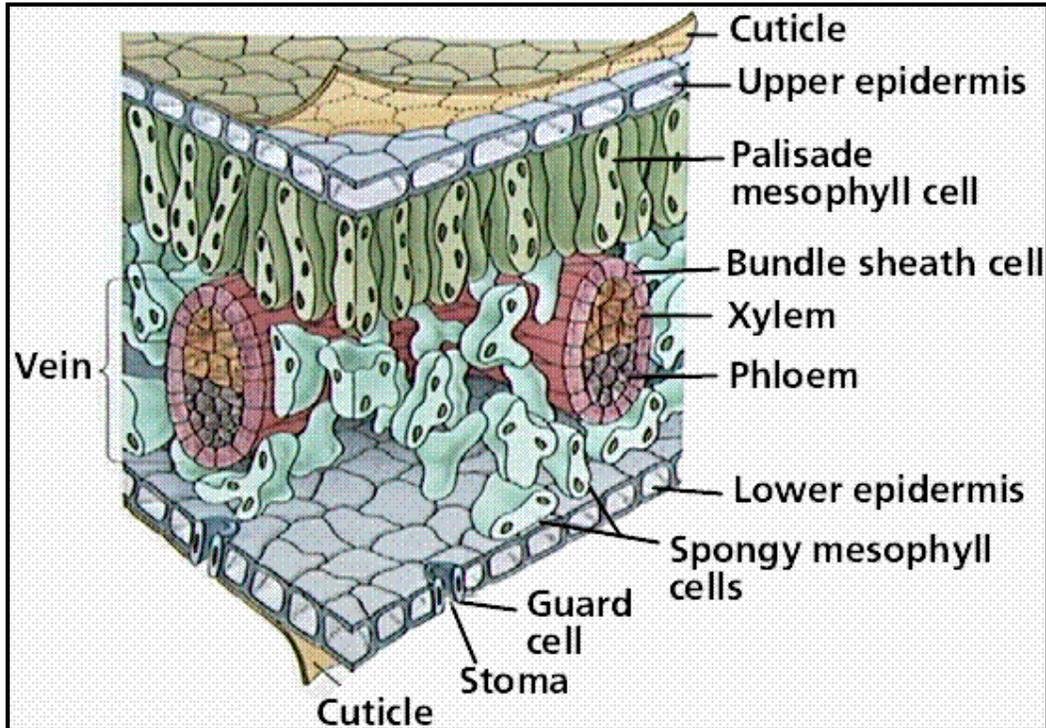


Lit.: Graedel Crutzen 1994

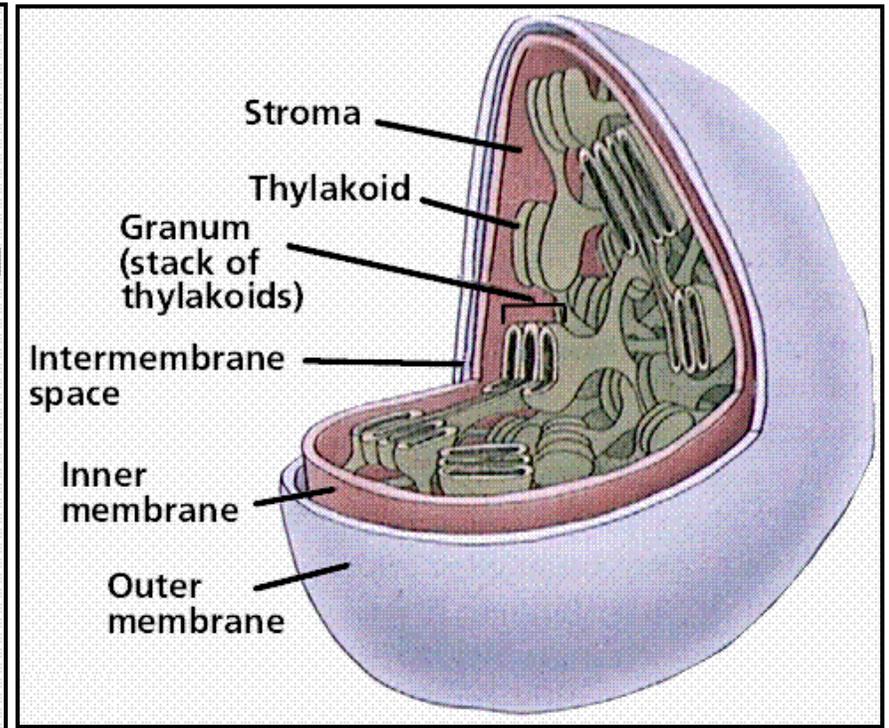
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Lage und Struktur der Chloroplasten

Querschnitt eines Blattes einer höheren Pflanze



Schematischer Aufbau eines Chloroplasten



Photosynthetische Aktivität findet in der Thylakoidmembran statt:

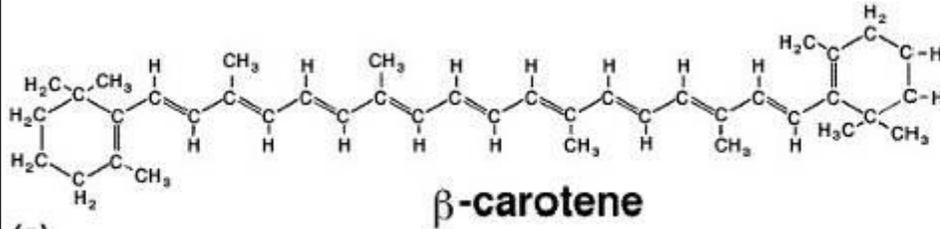
- Membranpotential $\sim 0,2 \text{ V}$
- Lipid/Protein-Verhältnis $\sim 1:1$

10. Biochemie der Übergangsmetalle

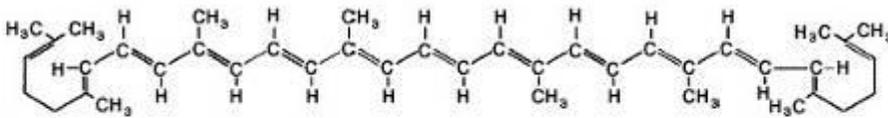
Photosynthese: Antennenfarbstoffe

Akzessorisches Pigment

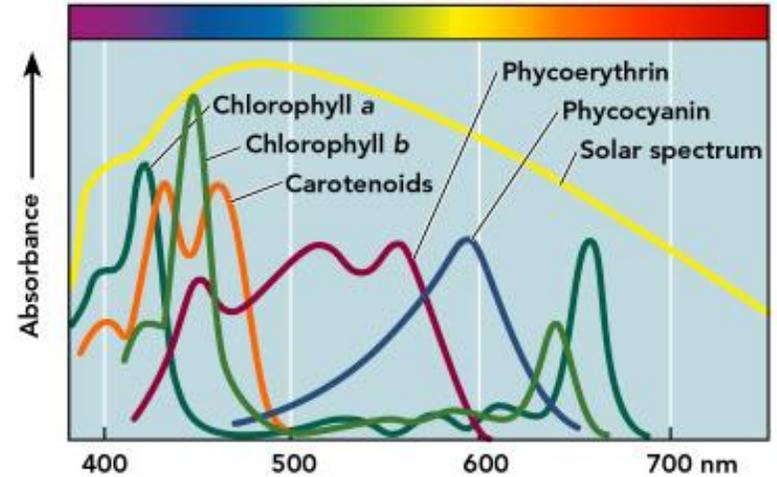
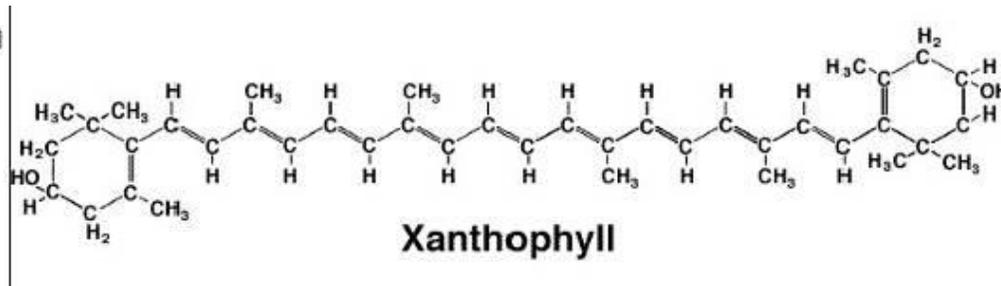
Farbstoff, welcher das Absorptionsspektrum des Chlorophylls im sichtbaren Bereich ergänzen:
 β -Carotin, Lycopin, Phycocyanin, Phycoerythrin, ...



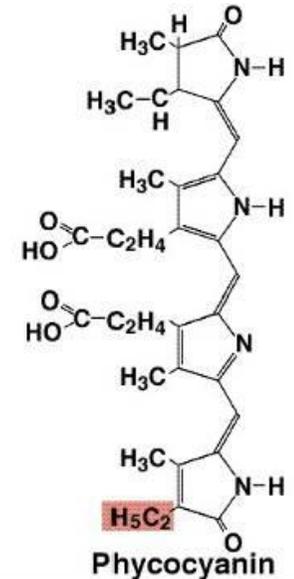
(a)



(b)



(b) Absorption of pigments



10. Biochemie der Übergangsmetalle

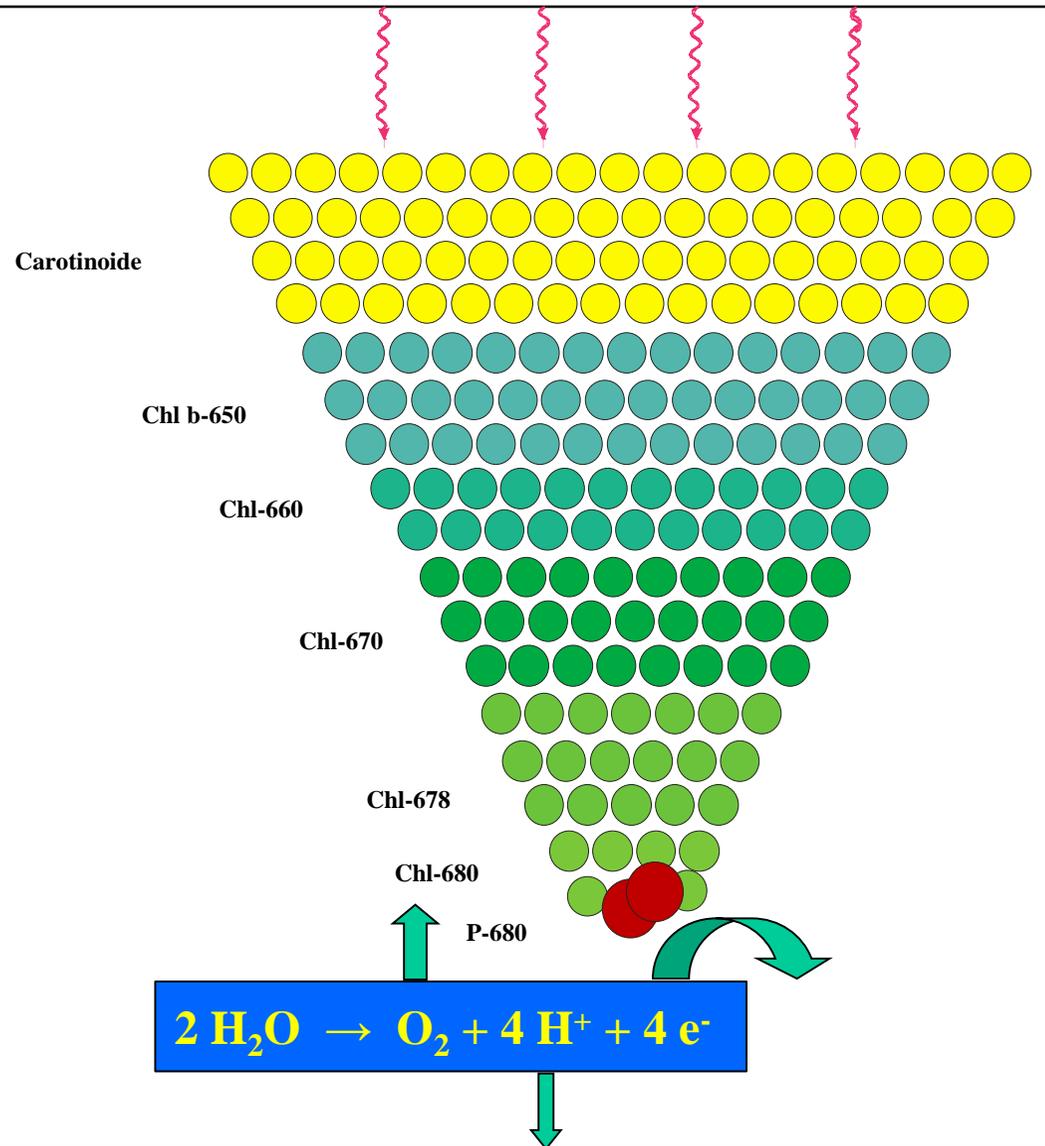
Photosynthese: Antennenfarbstoffe

Energieransfer (ET) zum Reaktionszentrum Photosystem II (PS II)

**Problem: Bildung von Singlett-Sauerstoff,
welches Proteine zerstören kann**

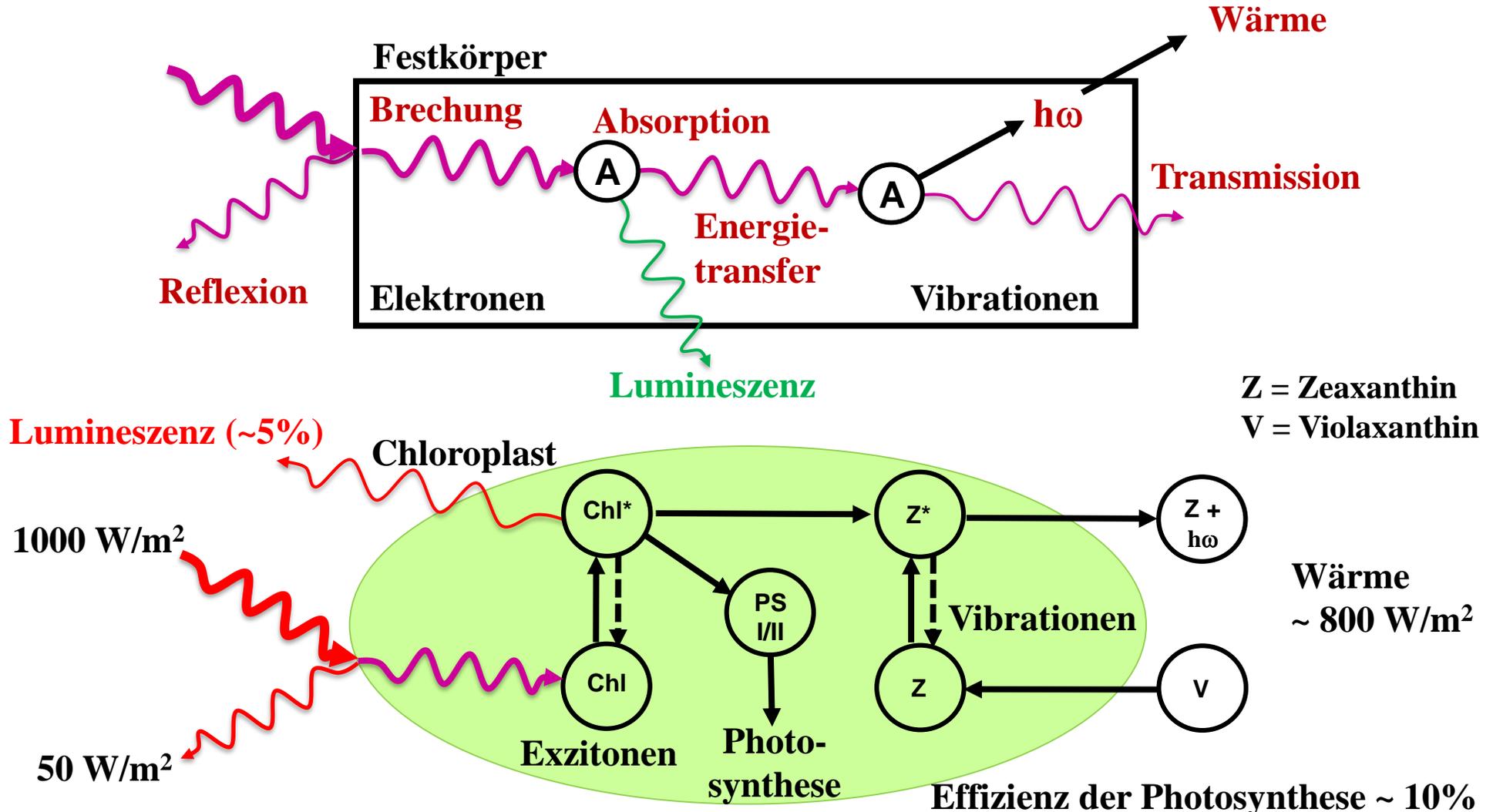
- $^1\text{Chl} + h\nu \rightarrow ^1\text{Chl}^*$
- $^1\text{Chl}^* \rightarrow ^3\text{Chl}^*$
- $^3\text{Chl}^* + ^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{Chl} + ^1\text{O}_2$

**Lösung: Mg^{2+} Einbau verhindert
die Bildung von $^3\text{Chl}^*$ wegen der
niedrigen Spin-Bahn Aufspaltung:
 $\Lambda(\text{Mg}^{2+}) \ll 100 \text{ cm}^{-1}$**



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Absorption der eingestrahlten solaren Energie



10. Biochemie der Übergangsmetalle

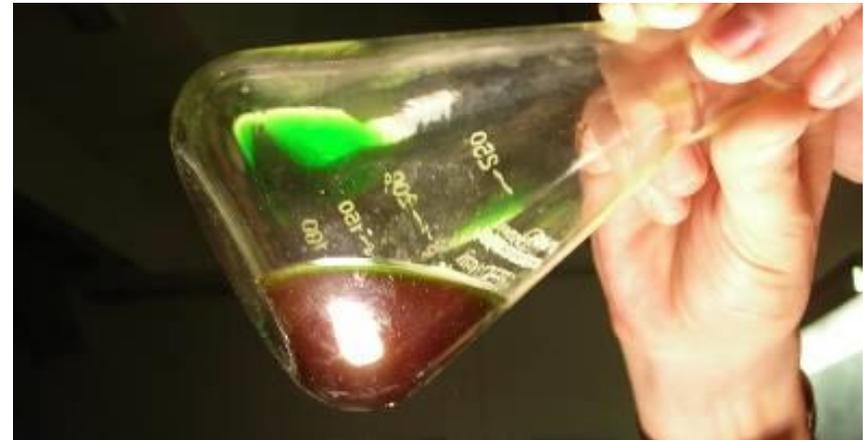
Photosynthese: Zeitskala

- Absorption Photon: Grundzustand → Singletzustand: 10^{-15} s
- Higher singlet-state → singlet state: $10^{-14} - 10^{-13}$ s
- Lowest singlet state → ground state: $10^{-11} - 10^{-9}$ s
- Lifetime triplet state $10^{-4} - 10^{-2}$ s
(nicht relevant)
- Transfer of energy between adjacent molecules: 10^{-10} s
- Transfer of energy to trigger chemical reactions: 10 ms
(ET zum Reaktionszentrum)

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Fluoreszenz des Chlorophylls

- **Reines Chlorophyll + Blaues Licht**
 - Intensive rote Fluoreszenz
 - Keine Energiemigration
- **Chlorophyll im Chloroplast + Licht**
 - Schwache Fluoreszenz
 - Energietransfer zum PSI/II



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Aktionsspektren

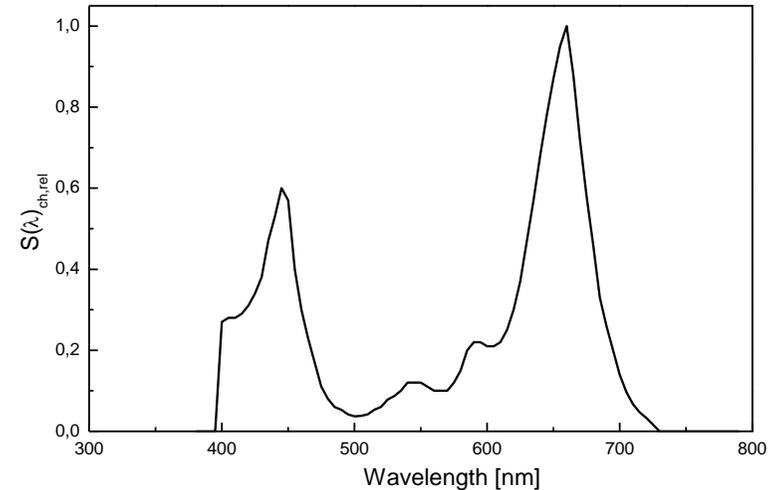
Absorbierte Energie im PSI und II

1. Wärmedissipation 80%
2. Lumineszenz 3-7%
3. Chemische Reaktionen 10-15%
z.B. Chlorophyll- und Zuckersynthese

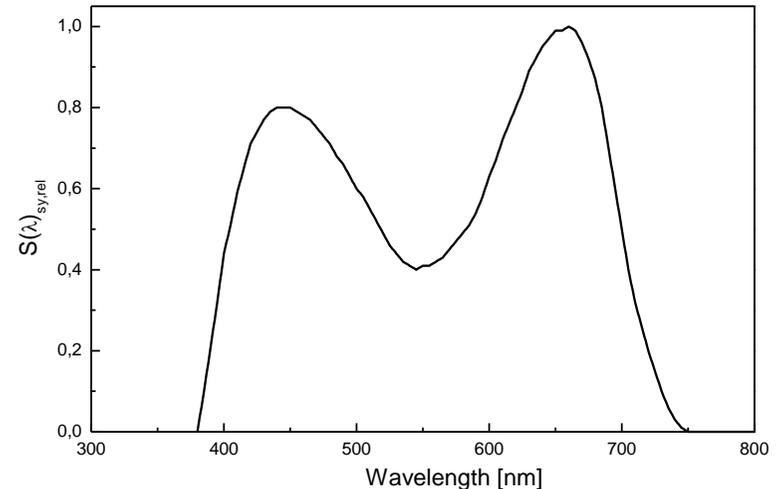
Aktionsspektren

Relative Wirksamkeit verschiedener Photonenenergien, um einen messbaren Effekt zu erzielen
→ Verlauf ähnlich zum Absorptionsspektrum von Chlorophyll

Chlorophyllsynthese Aktionsspektrum



Photosynthese Aktionsspektrum



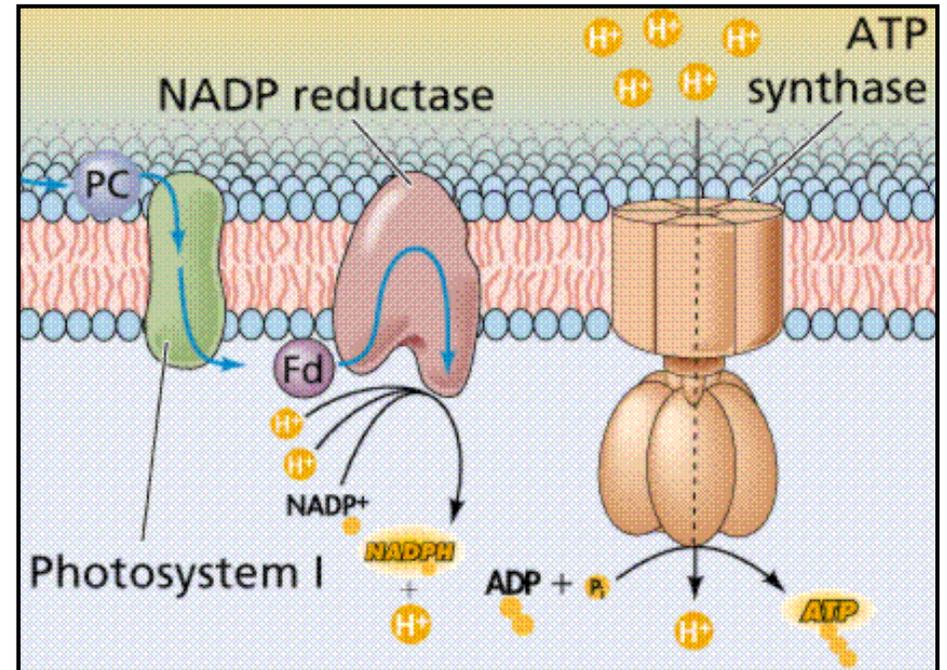
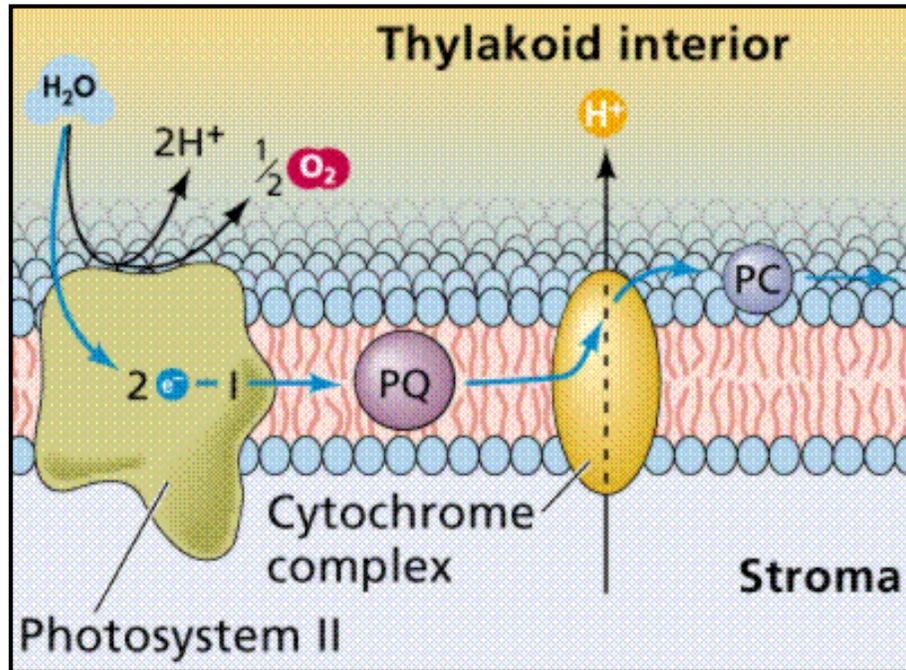
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Emerson-Experiment

⇒ Die Lichtreaktion besteht aus gekoppelten Photosystemen: Photosystem I und II

Photosystem II: Absorption bis zu 680 nm (P 680)

Photosystem I: Absorption bis zu 700 nm (P 700)



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosystem I und II: Elektronenfluss

Mn-cluster

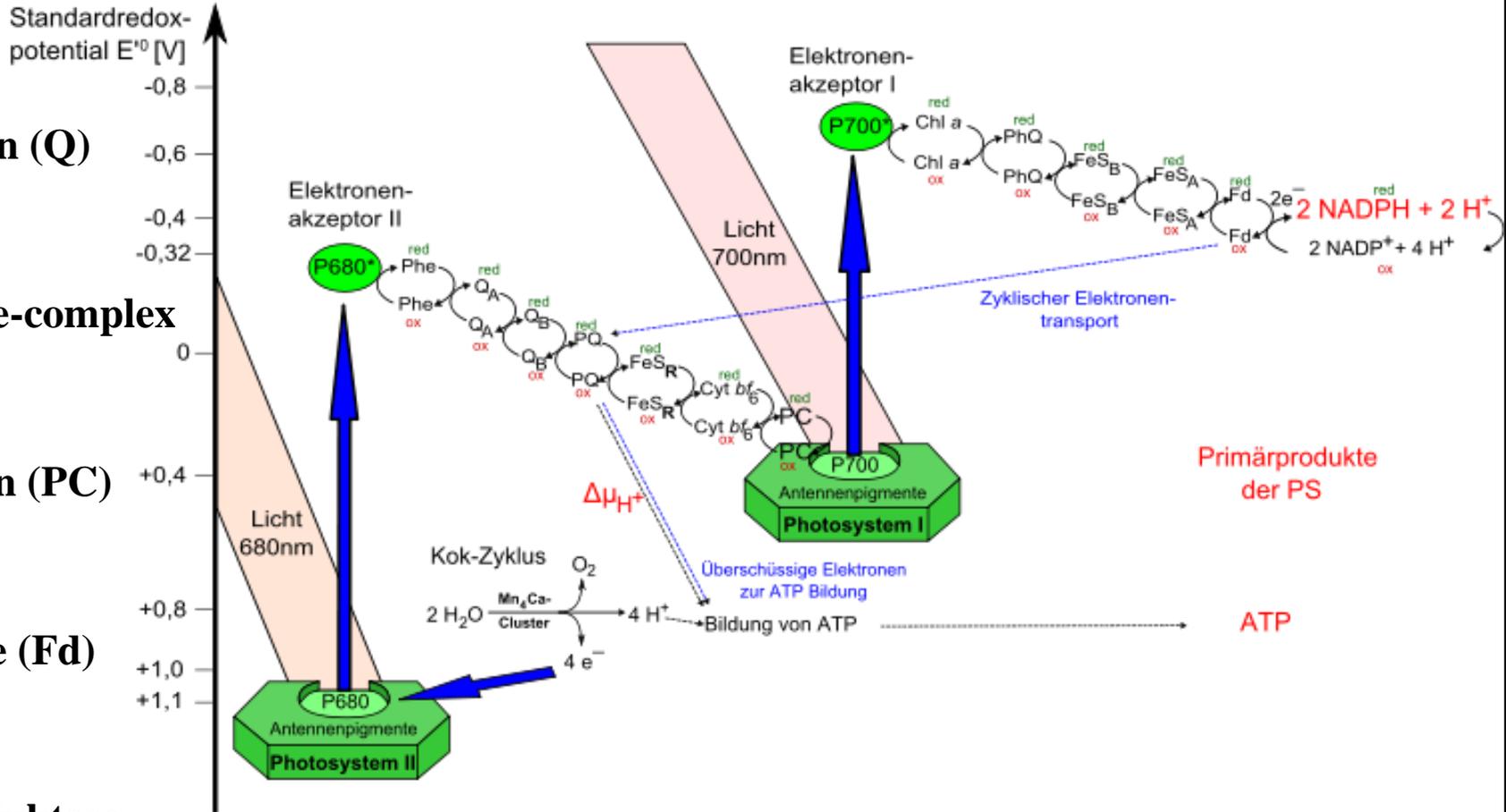
Plastochinon (Q)

Cytochrome-complex

Plastocyanin (PC)

Ferreodoxine (Fd)

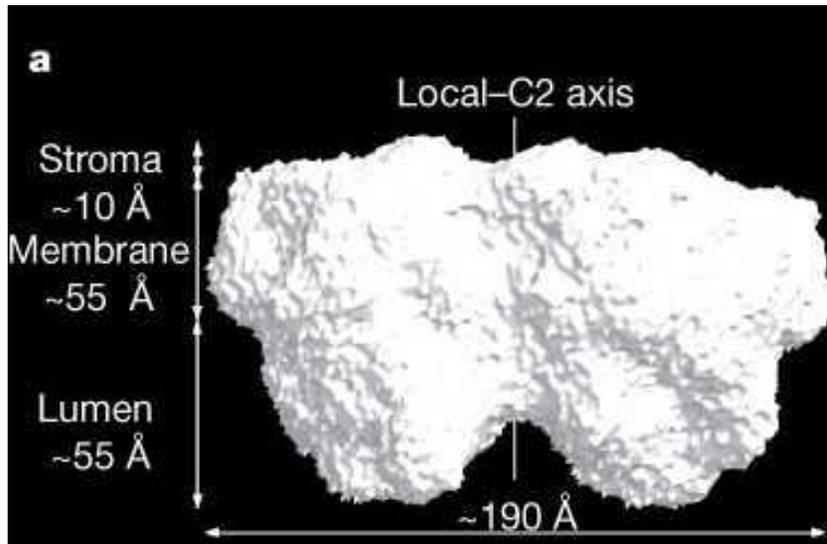
NADP⁺ Reduktase



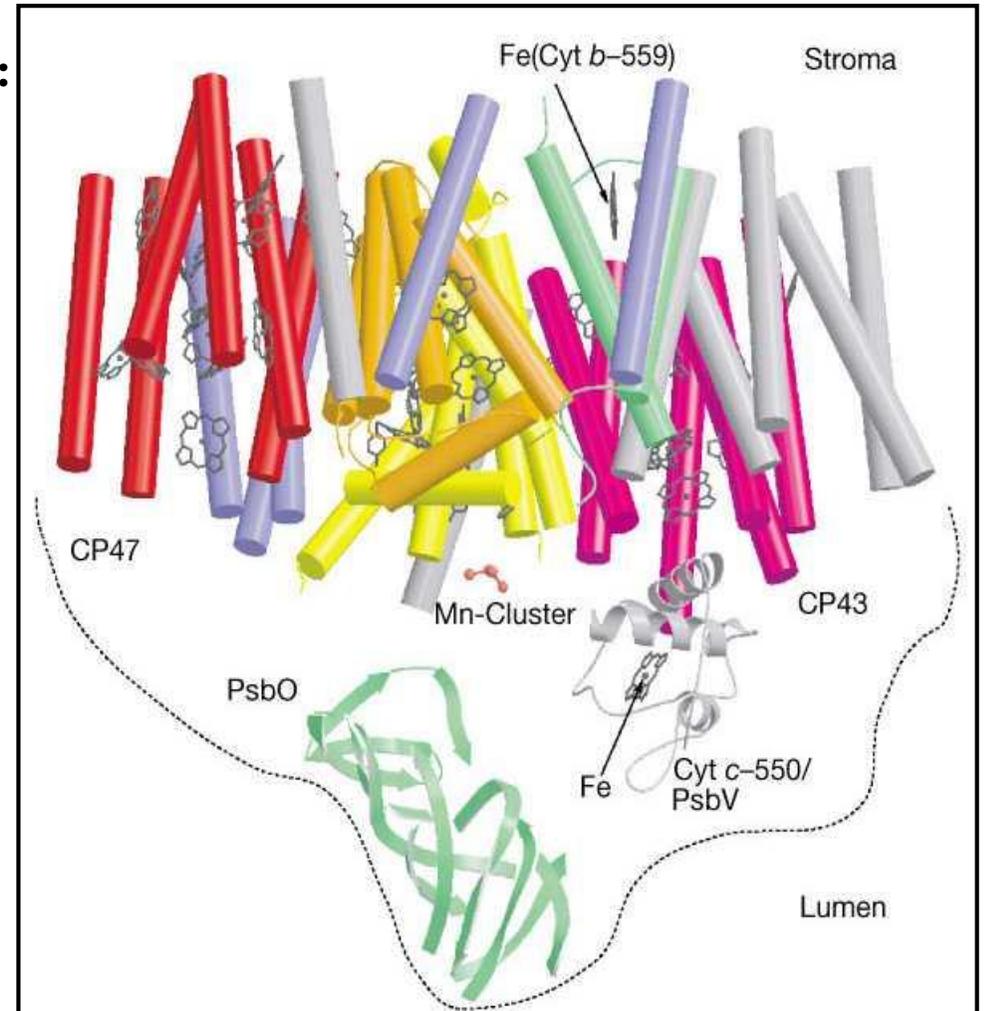
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Struktur des Photosystems II (Dimer)

Elektronendichte an der Oberfläche des PS II:
(Cyanobakterium: *Synechococcus elongatus*)



- **Zentraler Mn-Cluster enthält vier Mn-Ionen, Ca^{2+} und Cl^-**
- **2 Mn-Mn Abstände mit 2,7 Å**
- **1 Mn-Mn abstände mit 3,3 Å**

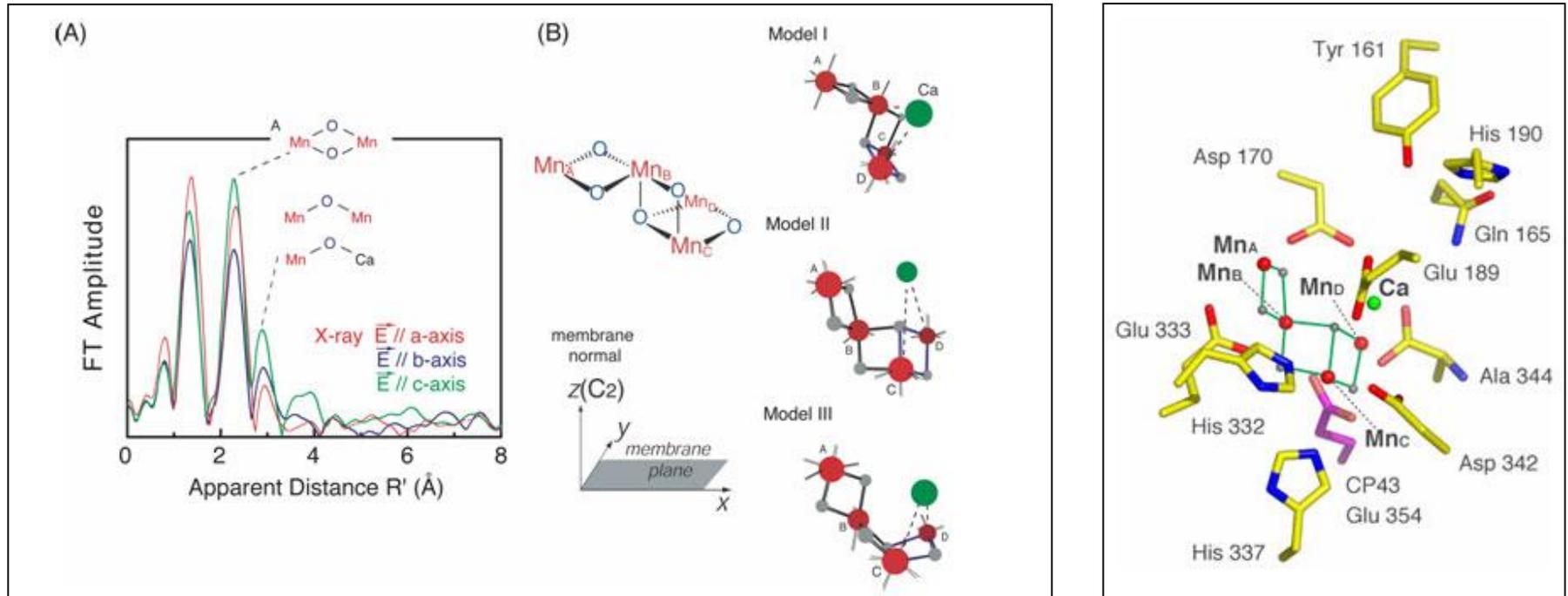


10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Struktur des Photosystems II – Spektroskopische Untersuchungen

a) Extended X-ray Absorption at Fine Structure (EXAFS)

→ Bestimmung der Abstände zwischen den Schweratomen (Mn- und Ca-Ionen)



b) EPR-Spektroskopie → Oxidationszustand der Manganatome

c) T-abhängige magnetische Suszeptibilität → Magnetische Kopplung (Superaustausch)

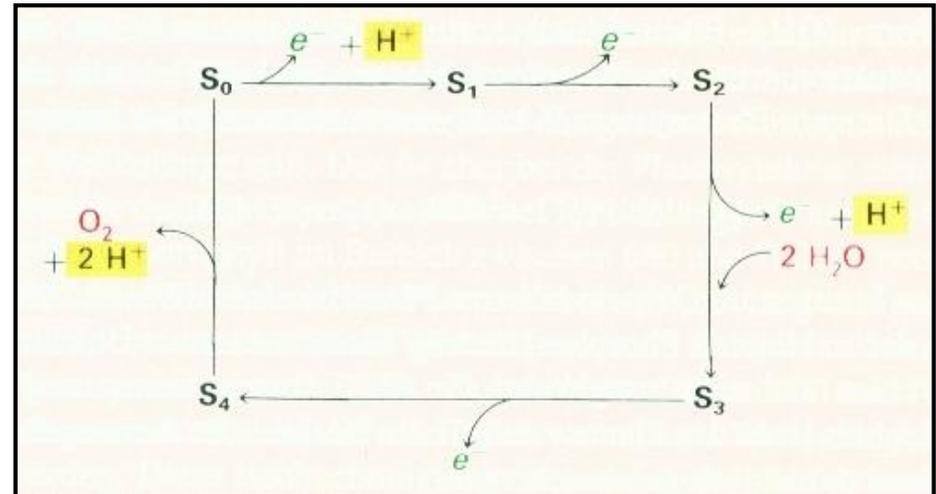
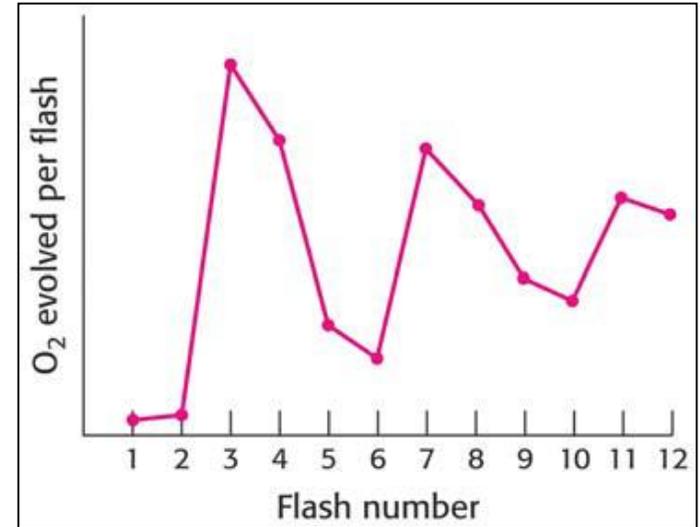
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Oxidationszustand des Mn-Clusters (Oxygen evolving center OEC)

d) Photolyseexperimente

Befunde:

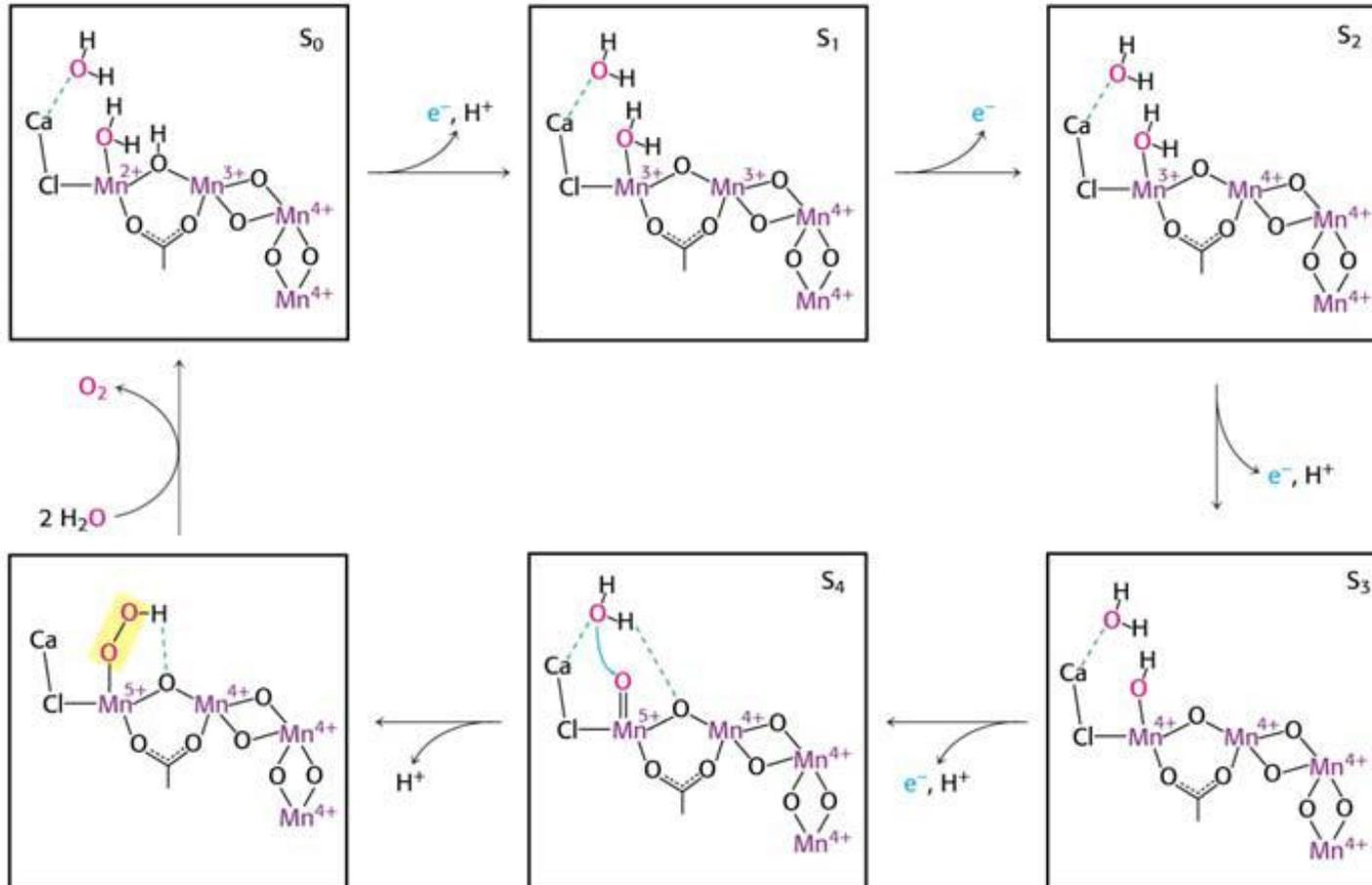
- Die Sauerstofffreisetzung ist oszillierend (S₀ S₄)
- Oxidation findet nach der Anregung von P680 zu P680* statt
- P680* oxidiert den OEC (über eine Tyr-Seitenkette)
- Mn²⁺ wird schrittweise zu Mn⁵⁺ oxidiert
- O₂ wird wahrscheinlich nach Bildung einer Peroxo-Einheit freigesetzt
(Hinweise aus der Struktur von Modellkomplexen)



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Mechanismus der Wasserspaltung im Mn-Cluster

→ Der Mn-Cluster wirkt als „Homogener Katalysator“



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Erzeugung des biochemischen Energieträgers ATP durch einen elektrochemischen Gradienten



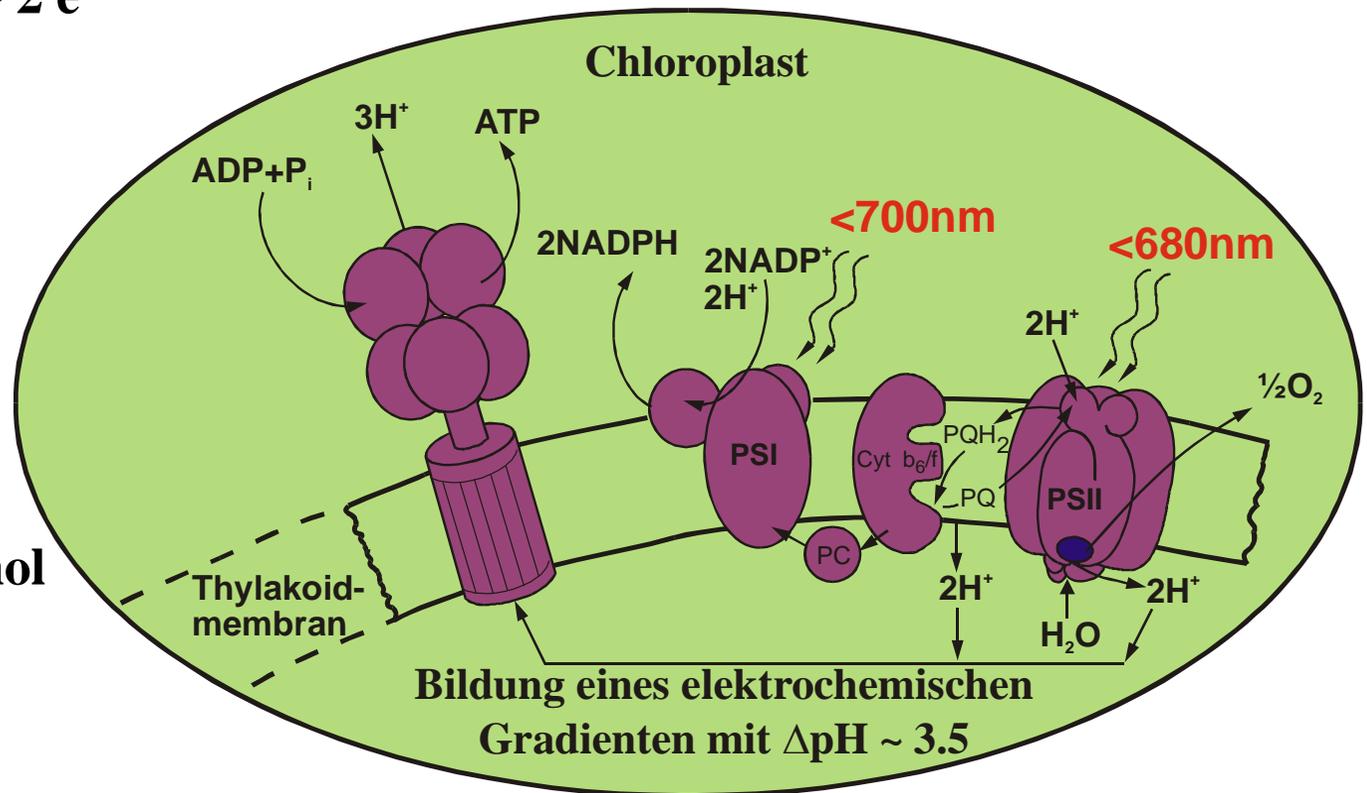
$$\rightarrow \Delta\text{pH} \sim 3,5$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_1 - E_2 \\ &= 0.059/z \cdot \log(c_1/c_2) \\ &= 0.059 \cdot \Delta\text{pH} \\ &= 0,2 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E = -20 \text{ kJ/mol}$$

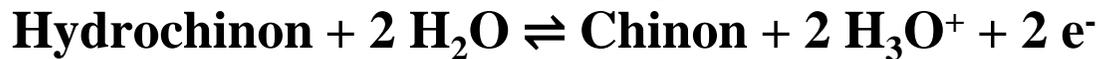
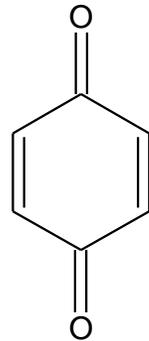
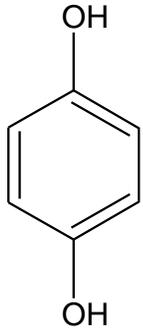


$$\Delta G = 30,5 \text{ kJ/mol}$$



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Das mobile Elektronentransportsystem Chinon/Hydrochinon



$$E^0 = -0,70 \text{ V}$$

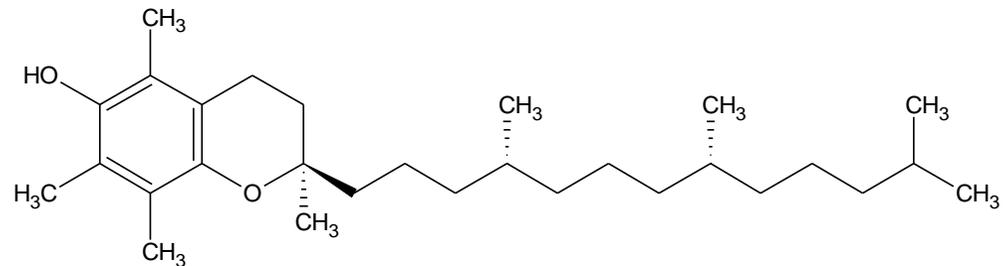
$$E = E^0 + \frac{0.059}{z} \lg \frac{[\text{Chinon}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Hydrochinon}]} = E^0 + \frac{0.059}{z} \lg \frac{[\text{Chinon}]}{[\text{Hydrochinon}]} - 0.059 \cdot \text{pH}$$

Biochemisch wichtige Chinon/Hydrochinon-Systeme

Plastoquinon

Ubichinon (Coenzym Q)

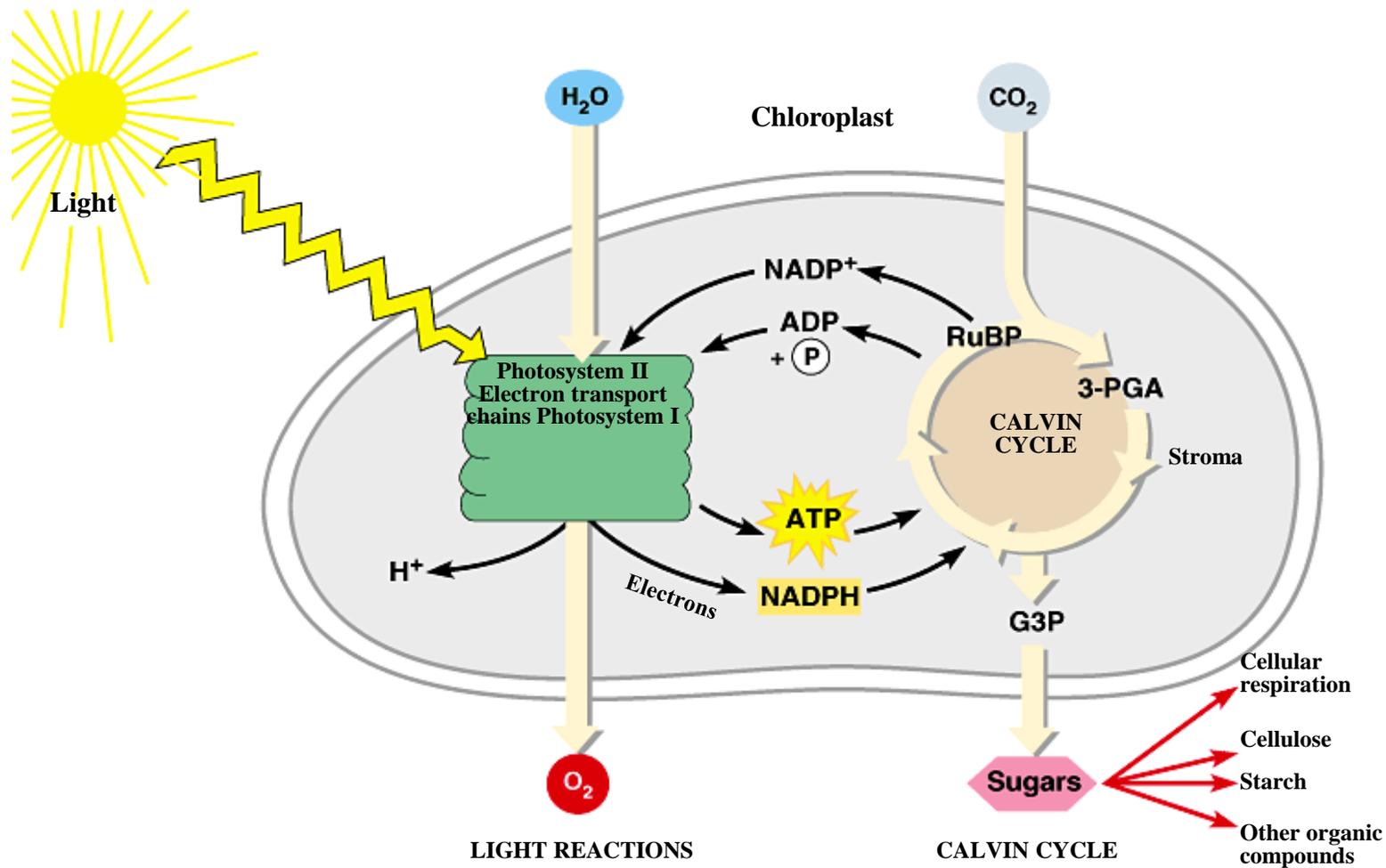
Tocopherol (Vitamin E) →



⇒ Elektronentransport zwischen PSI und PSII

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Zusammenfassung aller relevanten Prozesse



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Die Dunkelreaktion (Calvin-Zyklus)

- Diese findet im Stroma der Chloroplasten statt
- Die CO₂ -Fixierung bei

C₃-Pflanzen **Bäume, Sträucher, ...** **90%**

durch Ribulose-1,5-biphosphat → 2 Glycerat-3-phosphat

C₄-Pflanzen **Gräser, Hirse, Mais, Zuckerrohr** **2%**

durch Phosphoenolpyruvat → Oxalacetat

CAM-Pflanzen **Sukkulente: Crassulaceae** **8%**

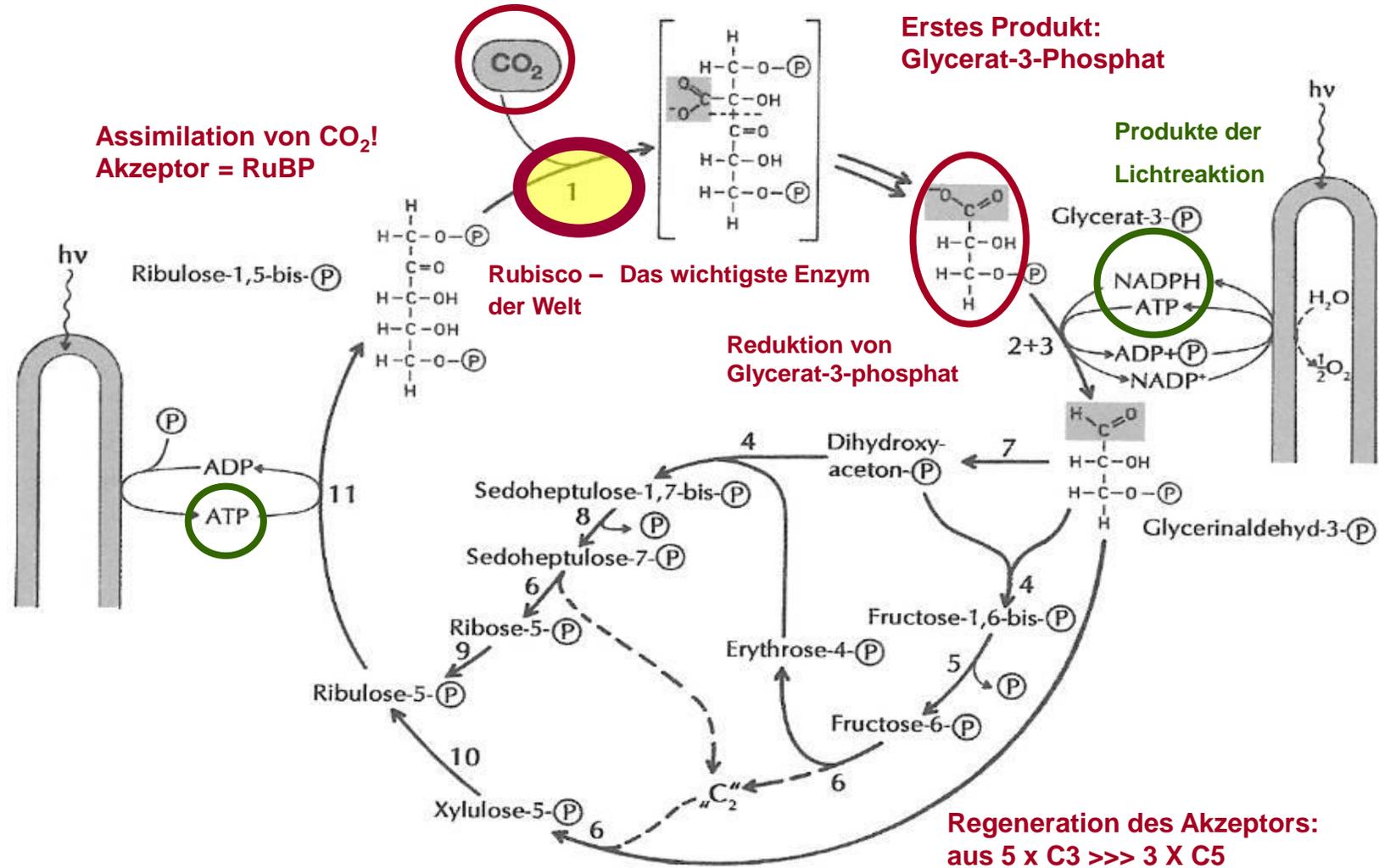
durch Phosphoenolpyruvat → Oxalacetat

(CAM = Crassulacean Acid Metabolism)

verläuft also nach unterschiedlichen biochemischen Synthesepfaden!

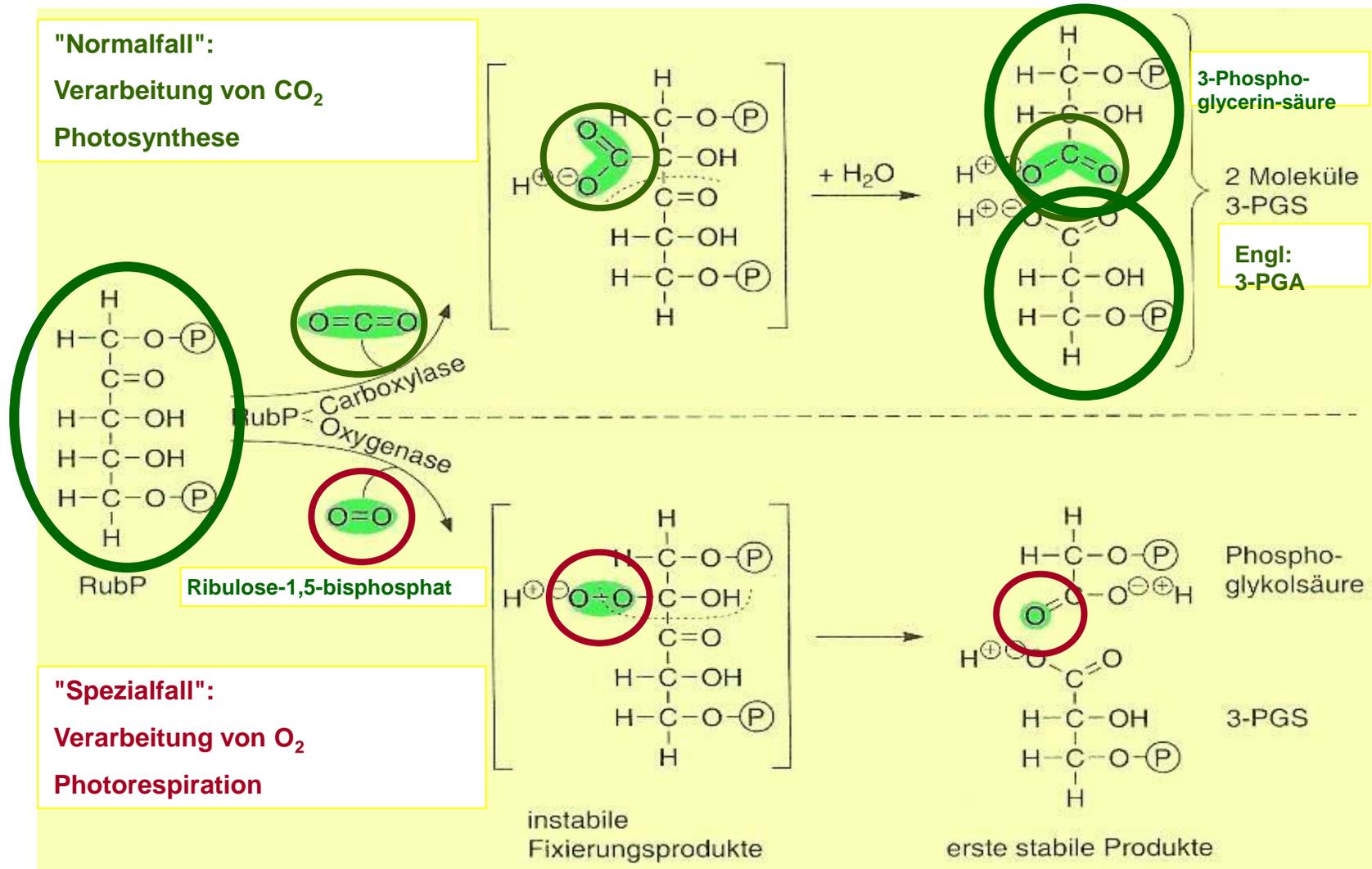
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photosynthese: Die Dunkelreaktion (Calvin-Zyklus)



10. Biochemie der Übergangsmetalle

RuBisCo – Das wichtigste Enzym der Welt



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Photorespiration

- **Rubisco katalysiert zwei enzymatische Reaktionen**
 - **Carboxylierung**
 - **Addition von CO_2 an RuBP**
 - **Unter normalen Bedingungen bevorzugt**
 - **Photorespiration**
 - **Oxidation von RuBP durch die Addition von O_2**
 - **Bevorzugt wenn die Stoma bei Hitze geschlossen sind**
 - **Läuft ab, wenn der CO_2 -Partialdruck niedrig und der von O_2 hoch ist**
- **CO_2 und O_2 konkurrieren also um die Bindung an Ribulose-1,5-biphosphat!**

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Eisengruppe

Eisen

Fe^{2+}	$[\text{Ar}]3d^6$
Fe^{3+}	$[\text{Ar}]3d^5$
Fe^{4+}	$[\text{Ar}]3d^4$
Fe^{5+}	$[\text{Ar}]3d^3$
Fe^{6+}	$[\text{Ar}]3d^2$

Ruthenium

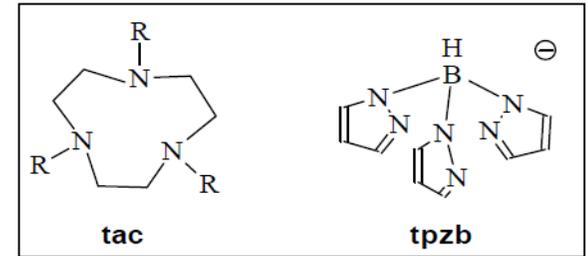
Sehr selten

Ru^{2+}	$[\text{Kr}]4d^6$ l.s.
Ru^{3+}	$[\text{Kr}]4d^5$ l.s.
Ru^{4+}	$[\text{Kr}]4d^4$ l.s.
Ru^{8+}	$[\text{Kr}]$

Osmium

Extrem selten

Os^{8+}	$[\text{Xe}]4f^{14}$
------------------	----------------------



mäßig starkes Reduktionsmittel

recht redoxstabil, aber kinetisch labil

$[\text{L}_2\text{Fe}_2(\text{cat})_2(\mu\text{-N})]^+$ sind starke Oxidationsmittel

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{porph})\text{N}_3] \rightarrow [\text{Fe}^{\text{V}}(\text{porph})\text{N}] + \text{N}_2$

Na_2FeO_4 , K_2FeO_4 , BaFeO_4 sind starke Oxidationsmittel

$\text{Fe}^{3+} + 12 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{e}^- \quad E^0 = +2,20 \text{ V}$

Ruthenium(II)-komplexe als Antennen in Graetzellen

Ruthenium(II/III)-komplexe als Cancerostatika

RuO_2

RuO_4 gelb, stark oxidierend

OsO_4 gelb, extrem giftig (oxidiert 1,2-Diole)

10. Biochemie der Übergangsmetalle

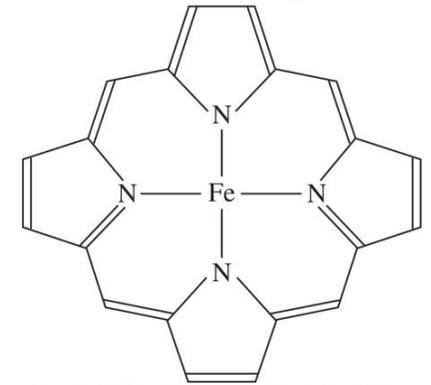
Die Eisengruppe

Bioanorganische Chemie des Eisens

Eisen ist am Sauerstofftransport und an vielen Elektronentransferreaktionen beteiligt

Häm-Proteine (Eisen-Porphyrin-Komplexe)

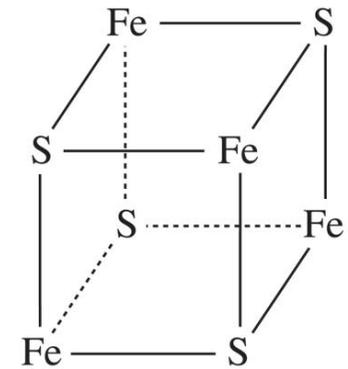
		<u>E^0 [V]</u>
• Hämoglobin	O_2 -Transport	0,17
• Myoglobin	O_2 -Speicherung	0,05
• Cytochrome (a,b,c)	Elektronentransfer	0,04 – 0,40
• Oxygenasen	Oxygenierungen	
• Oxidasen	O_2 -Reduktion zu O_2^- , O_2^{2-} , O^{2-}	
• Peroxidasen	Oxidation mit H_2O_2	
• Katalasen	H_2O_2 -Disproportionierung zu H_2O und O_2	



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnemeyer, Jäckel, Wilber, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung24-31.jpg

Nicht-Häm-Proteine (Eisen-Schwefel-Cluster)

		<u>E^0 [V]</u>
• Rubridoxine	Elektronentransfer	-0,06
• Ferredoxine	Elektronentransfer	-0,42
• Nitrogenasen	N_2 -Reduktion zu NH_3	
• Transferrine	Eisentransport	
• Ferritine	Eisenspeicherung	



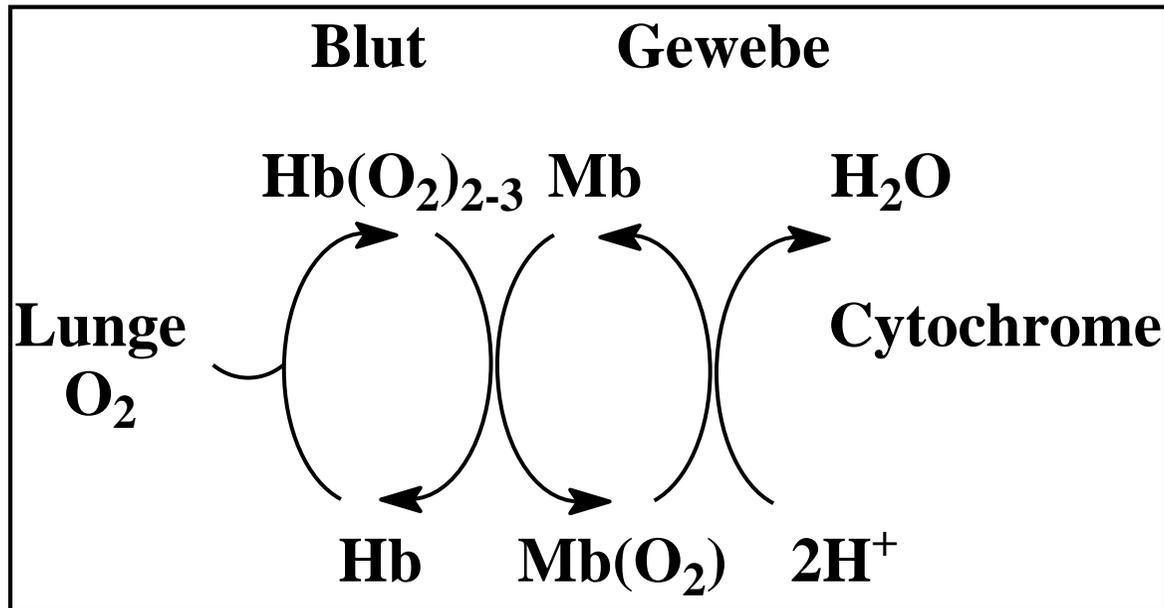
Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnemeyer, Jäckel, Wilber, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung24-32.jpg

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Fe-Proteine: Vom Sauerstofftransport zur Atmungskette

Ein erwachsener Mensch (70 kg) enthält ca. 4,2 g Fe, wobei etwa 75% davon in den Erythrocyten im Hämoglobin gebunden sind (10% in Enzymen, 15% in Depots)

Sauerstofftransportkette (Lunge - Blut - Gewebe) → Atmungskette (Mitochondrien)
Fe-Transportproteine **Fe-Redoxproteine**



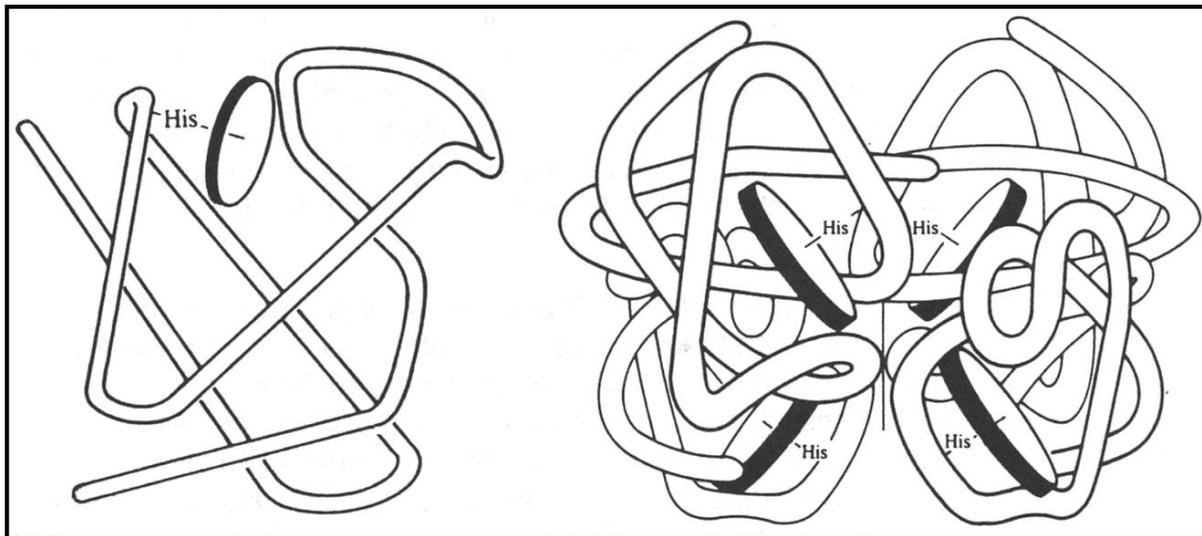
10. Biochemie der Übergangsmetalle

O₂-Transport-Fe-Proteine: Hämoglobin und Myoglobin

In Vertebraten und einigen Arthropoden

**Tetramere (Hb) bzw. Monomere (Mb)
mit einem Fe²⁺ pro Untereinheit**

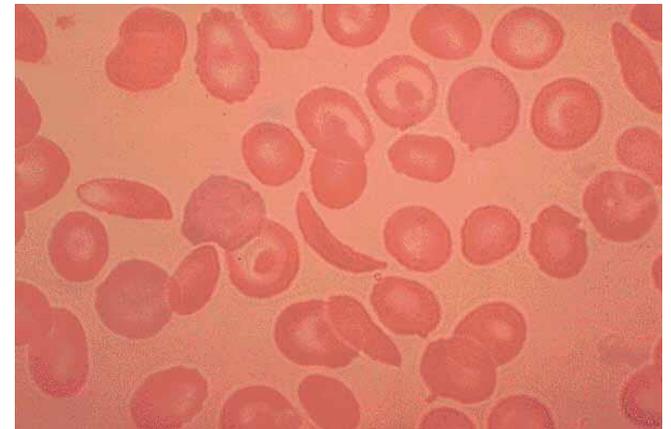
Aufbau von Myoglobin (Mb) und Hämoglobin (Hb)



Erythrocyten

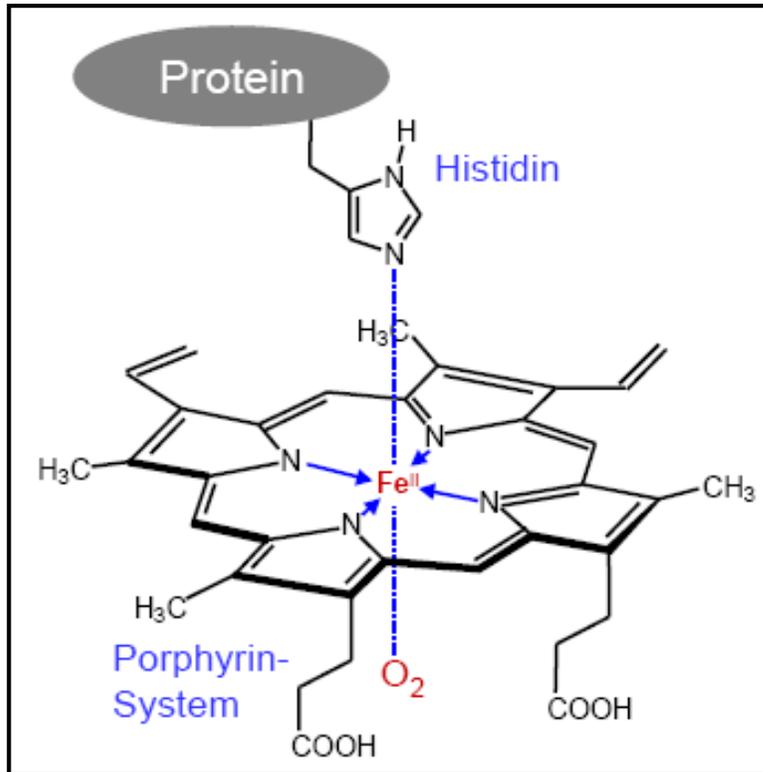
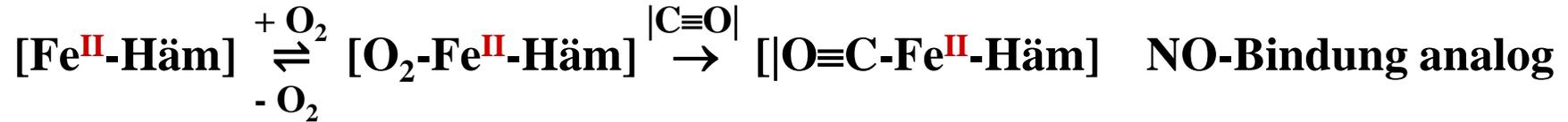


Sichelzellenanämie (Gen-Defekt)

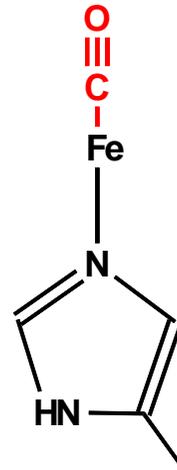


10. Biochemie der Übergangsmetalle

O₂-Transport-Fe-Proteine: Hämoglobin

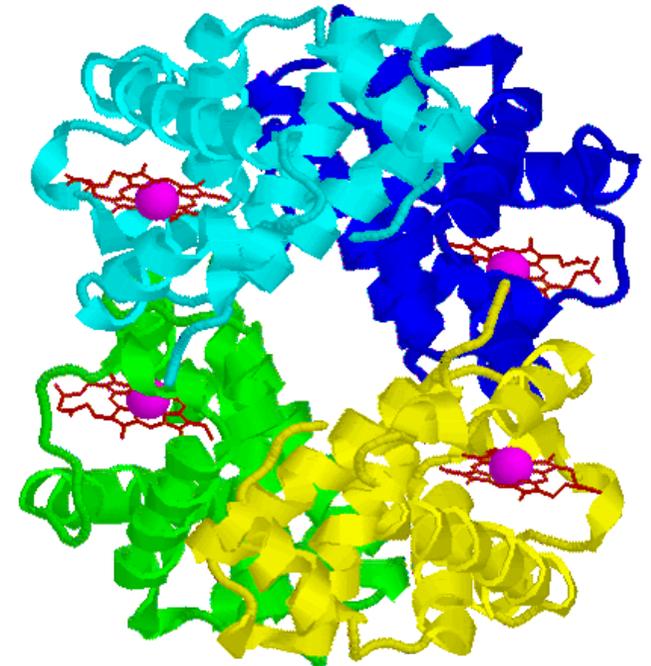


CO-Bindung am
Häm-Komplex



25000mal
stärker als die
O₂-Bindung

Hämoglobin ist ein
Tetramer (M = 65 kD)



10. Biochemie der Übergangsmetalle

O₂-Transport-Fe-Proteine: Hämoglobin

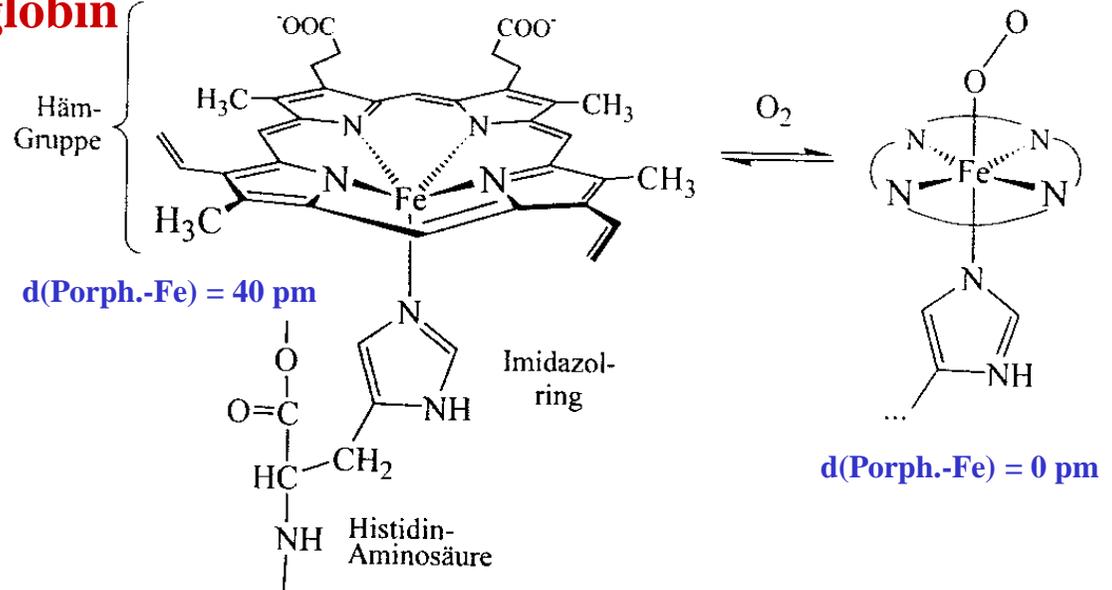
Funktion und Struktur des Häms

Oxyhämoglobin

Fe²⁺, [Ar]3d⁶ l.s., diamagnetisch
r = 75 pm ⇒ in-plane Struktur

Desoxyhämoglobin

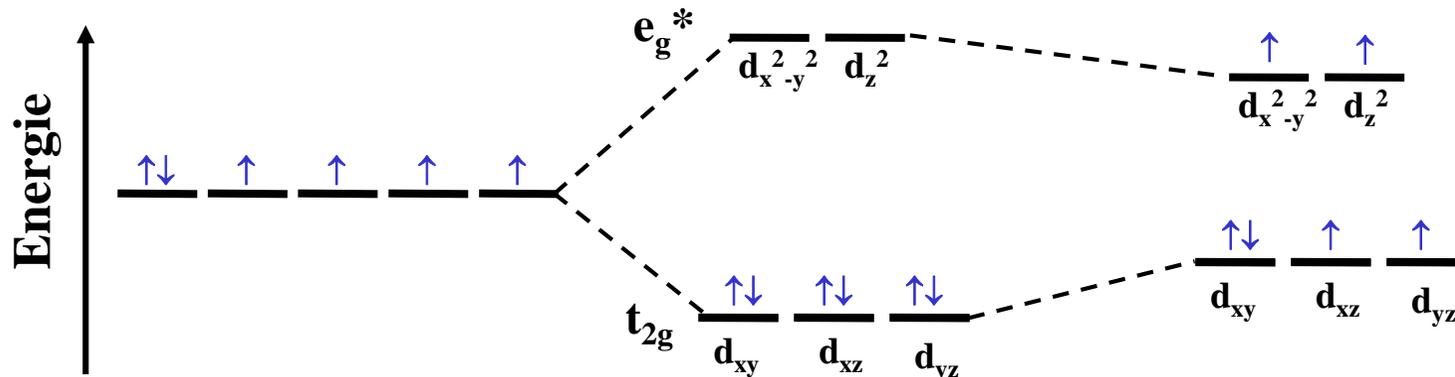
Fe²⁺, [Ar]3d⁶ h.s., paramagnetisch
r = 92 pm ⇒ out-of-plane Struktur



Freies Fe²⁺

Fe²⁺ in Oxyhämoglobin

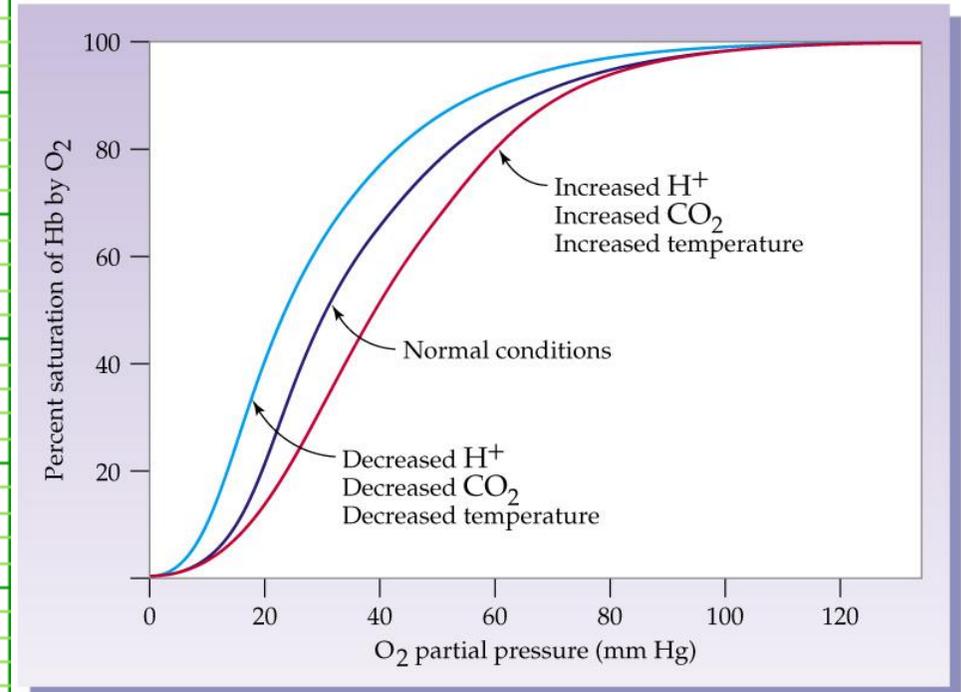
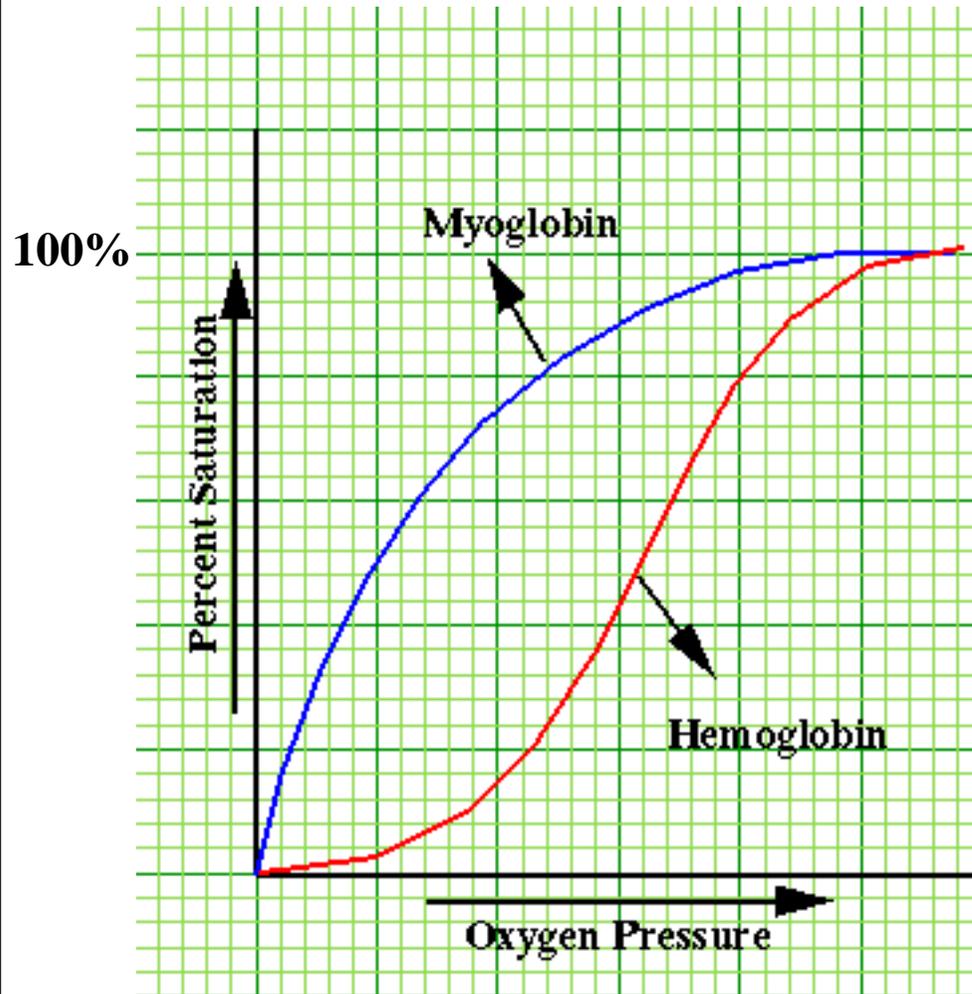
Fe²⁺ in Desoxyhämoglobin



O₂ ist ein σ -Donor
und π -Akzeptorligand

10. Biochemie der Übergangsmetalle

O₂-Transport-Fe-Proteine: Hämoglobin und Myoglobin - Sauerstoffaffinität

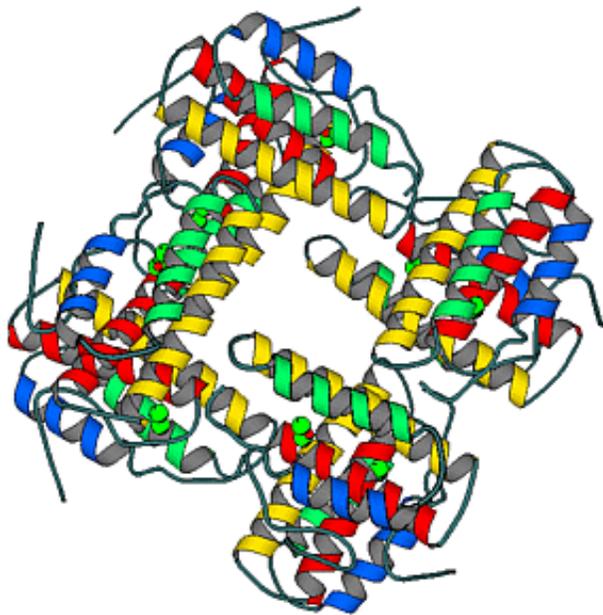


10. Biochemie der Übergangsmetalle

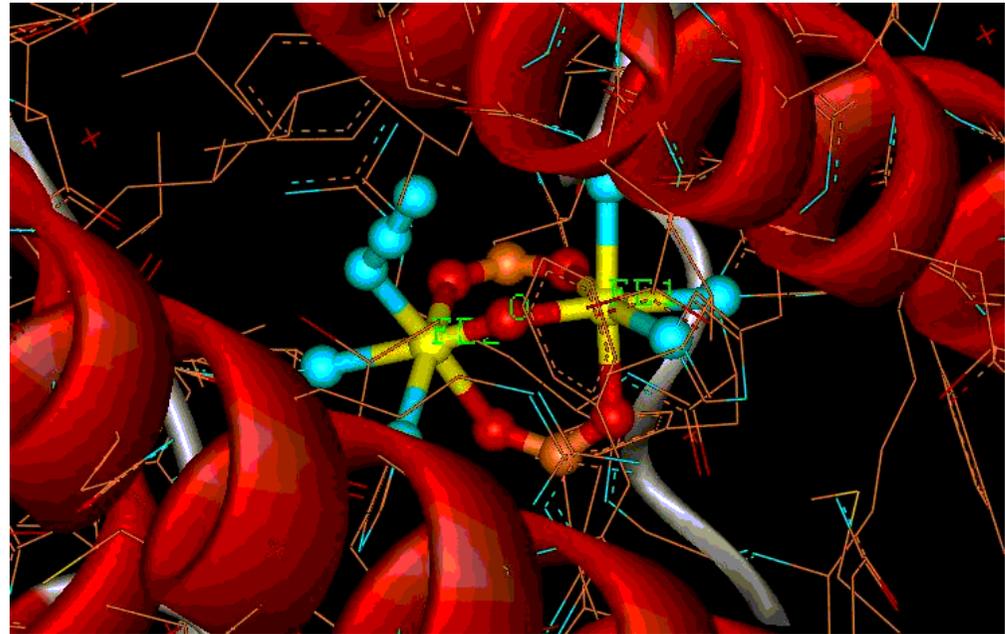
O₂-Transport-Fe-Proteine: Hämerythrin

In Sipunculidae (Spritzwürmer, Meeresbewohner)

Oktamere mit je zwei Fe^{2+/3+} pro Untereinheit (D₄-Symmetrie)



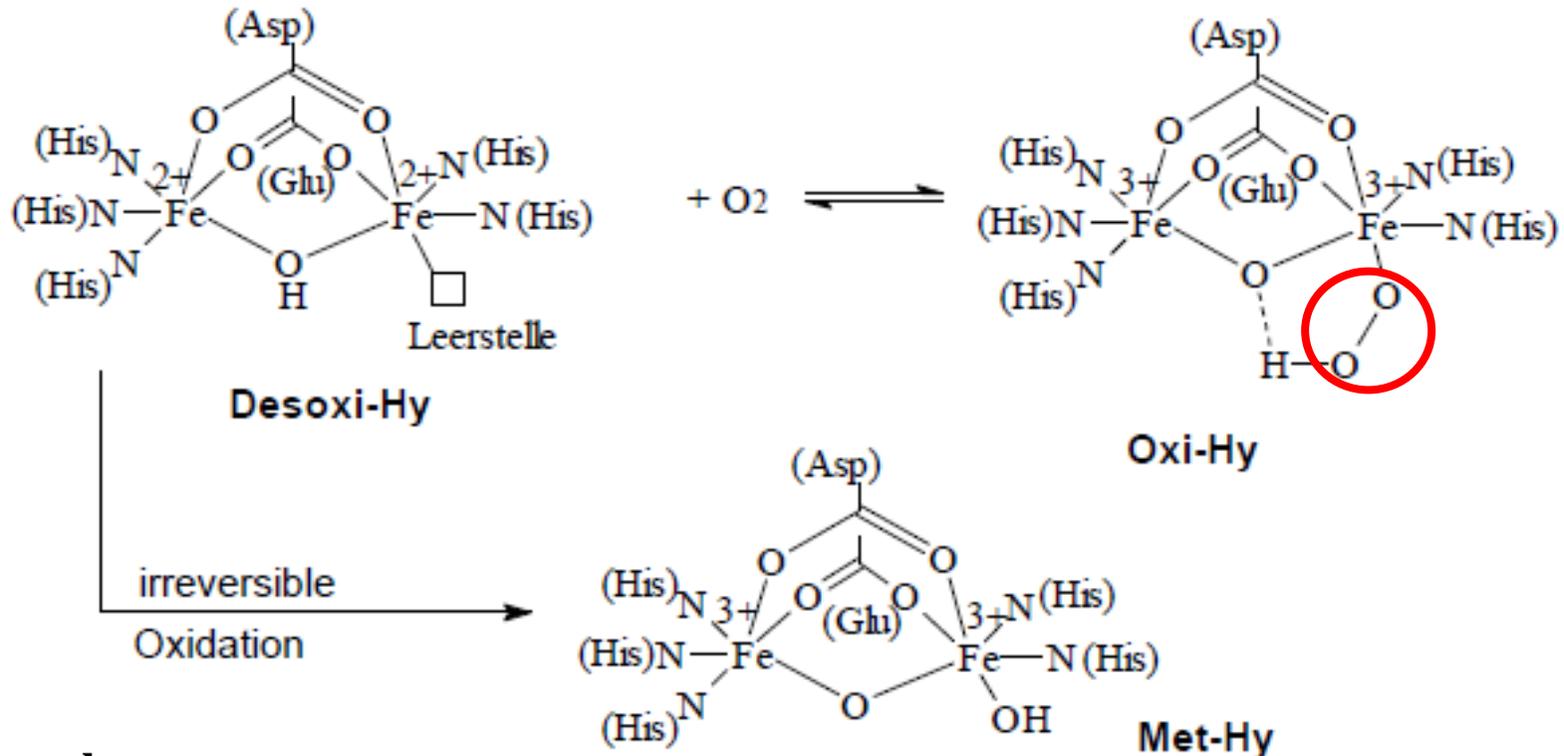
Hemerythrin



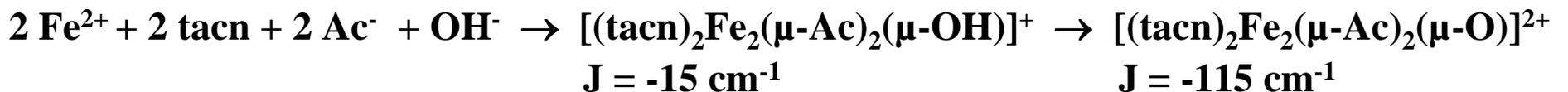
10. Biochemie der Übergangsmetalle

O₂-Transport-Fe-Proteine: Hämerythrin

Aufbau der O₂-bindenden Einheit



Modellkomplexe

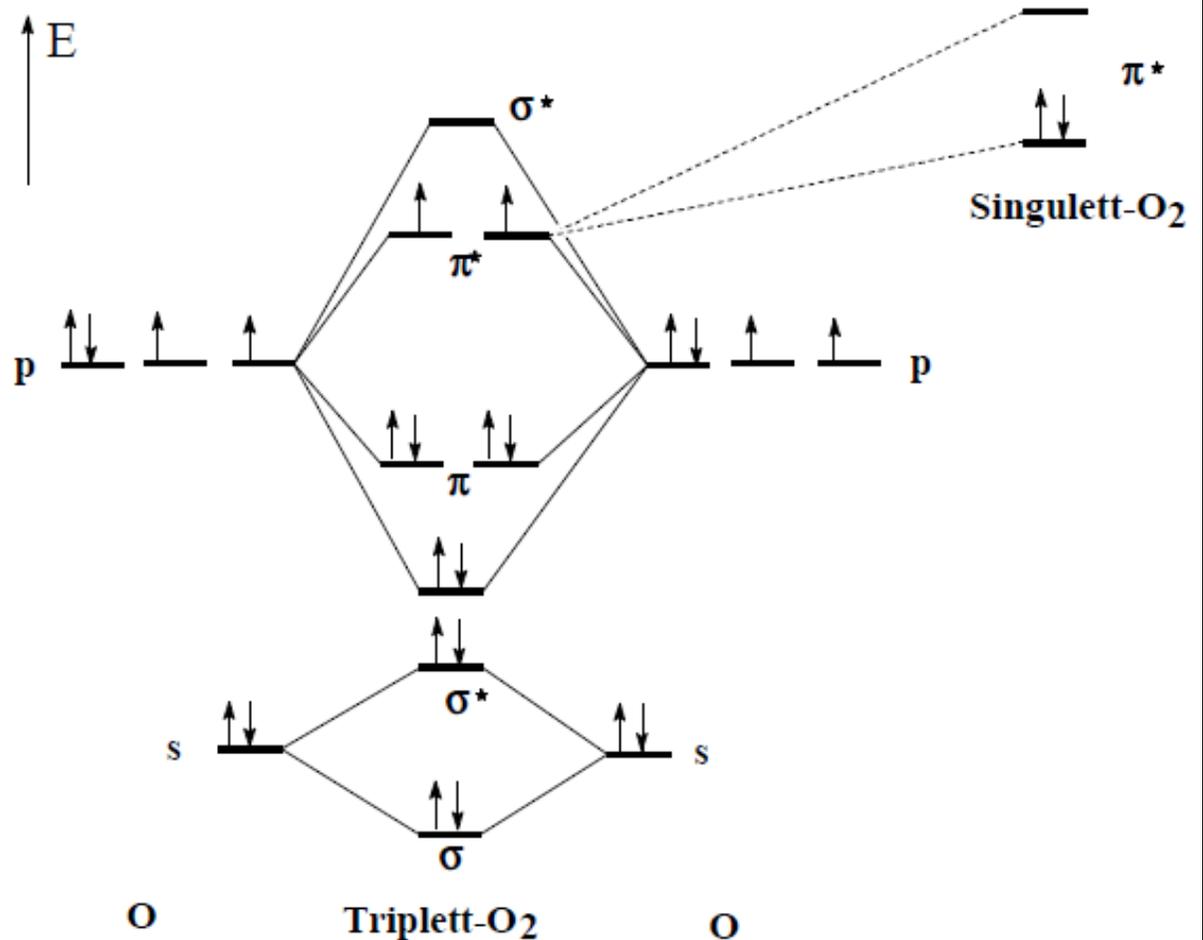


10. Biochemie der Übergangsmetalle

O₂-Transport-Fe-Proteine: Sauerstoffreduktion

Molekül	B.O.	d(O-O) [pm]	v(O-O) [cm ⁻¹]
O ₂ ⁺ (Dioxygenylkation)	2,5	112	1860
³ O ₂ (Triplett-Sauerstoff)	2,0	121	1555
O ₂ ⁻ (Superoxidanion)	1,5	133	1145
O ₂ ²⁻ (Peroxidation)	1,0	149	770
Mb·O ₂ (oxygeniertes Myoglobin)	2,0	122	1107

Bei der Bindung von O₂ an Hb oder Mb wird die O₂-Bdg. nur wenig geschwächt, d.h. O₂ wird beim Transport nicht reduziert!



10. Biochemie der Übergangsmetalle

O₂-Transport-Fe-Proteine: Elektronenkonfiguration von Eisen in Hämoglobin (Hb) und oxidiertem Hämoglobin (Hi)

Bestimmung durch Mössbauer-
und EPR-Spektroskopie mit

S = Gesamtspin

δ [mms⁻¹] = Isomerieverschiebung

Δ [mms⁻¹] = Quadrupolaufspaltung

Table 13.2 Mössbauer spectra for haemoglobin derivatives [10]

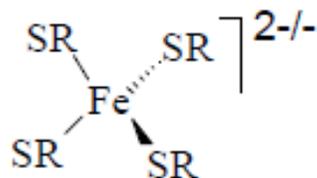
Compound*	S	T/K	Δ /(mm s ⁻¹)	δ (Fe) /(mm s ⁻¹)
HbCO	0	195	0.36	0.18
		4	0.36	0.26
Hb reduced	2	195	2.40	0.90
		4	2.40	0.91
HbNO	?	195-1.2	magnetically broadened	
HbO ₂	0	195	1.89	0.20
		77	2.19	0.26
		1.2	2.24	0.24
HiF	$\frac{5}{2}$	195-1.2	magnetically broadened	
HiH ₂ O	$\frac{5}{2}$	195	2.00	0.20
HiOH	$\frac{1}{2}$?	195	1.57	0.18
		77	1.9	0.2
HiN ₃	$\frac{1}{2}$	195	2.30	0.15
HiCN	$\frac{1}{2}$	195	1.39	0.17

* The abbreviation Hb is used for a Fe(II) haemoglobin compound and Hi for a Fe(III) haemoglobin compound.

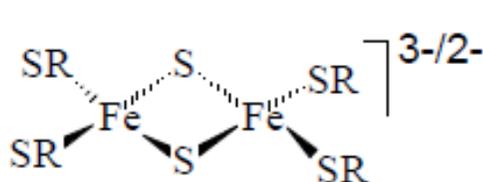
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Fe-Schwefelproteine

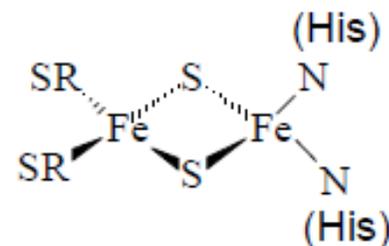
Clusterverbindungen mit 1, 2, 3 oder 4 Eisenatomen sowie Cys- und/oder His-Liganden



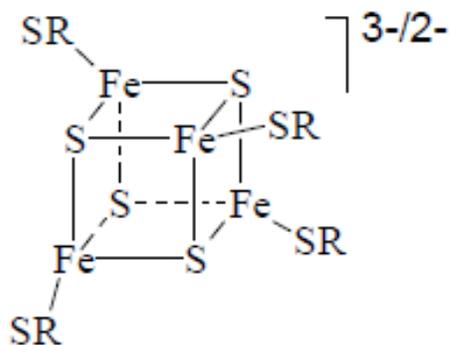
Rubredoxin



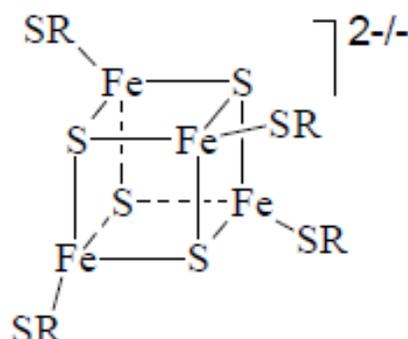
[2Fe-2S]-Ferredoxin



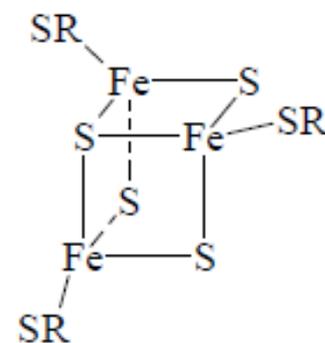
Rieske-Zentrum



[4Fe-4S]-Ferredoxin



HiPIP



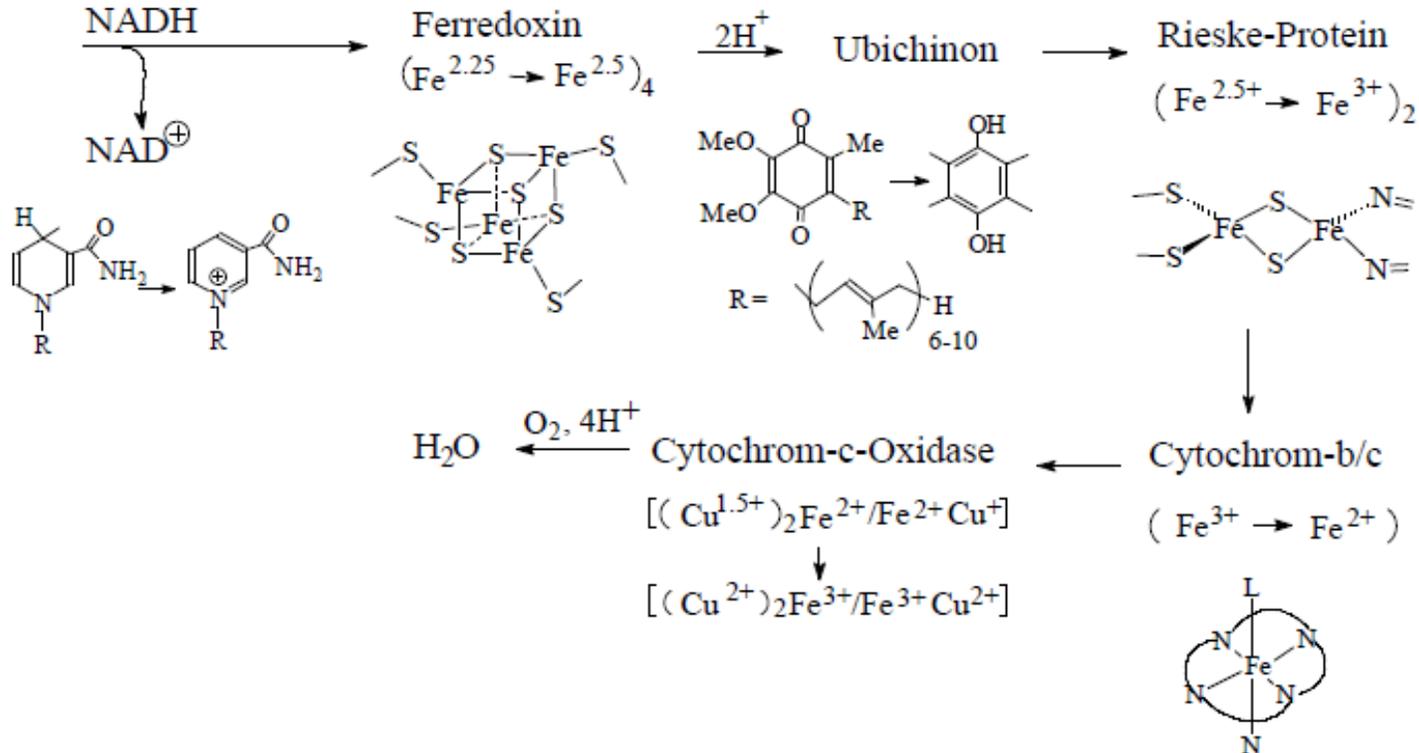
[3Fe-4S]-Ferredoxin

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Fe-Redoxproteine: Mitochondrielle Atmungskette



Mechanismus der Sauerstoffreduktion in der mitochondrialen Atmungskette

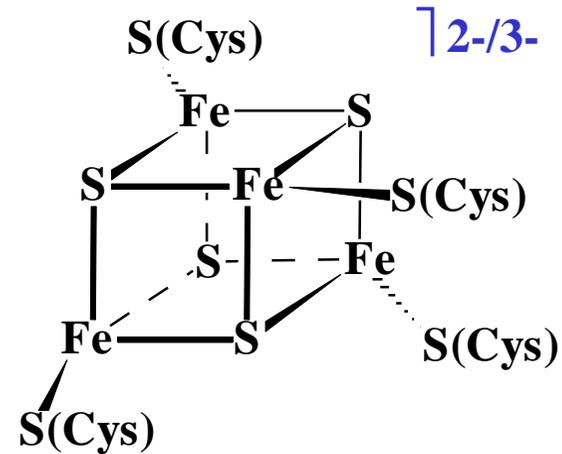
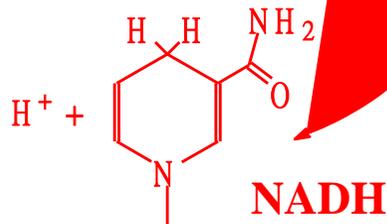
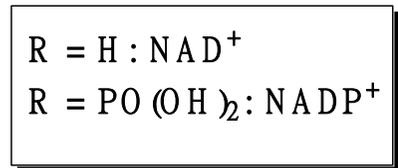
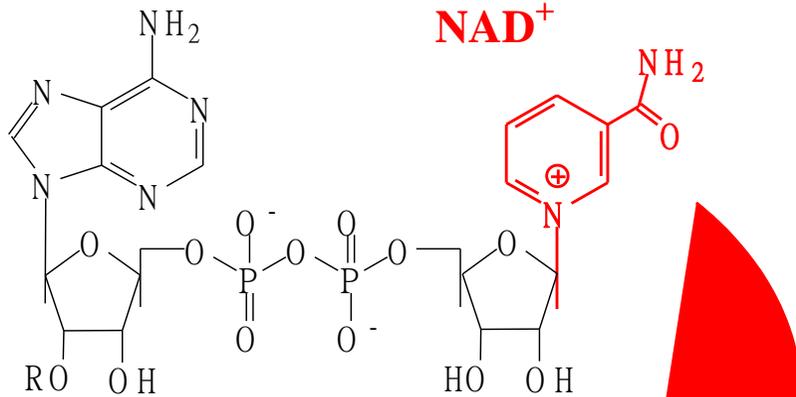
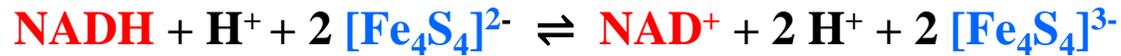


10. Biochemie der Übergangsmetalle

Fe-Redoxproteine: Mitochondrielle Atmungskette

1. Schritt

Übertragung von Reduktionsäquivalenten von **NADH** auf ein **Ferredoxin**

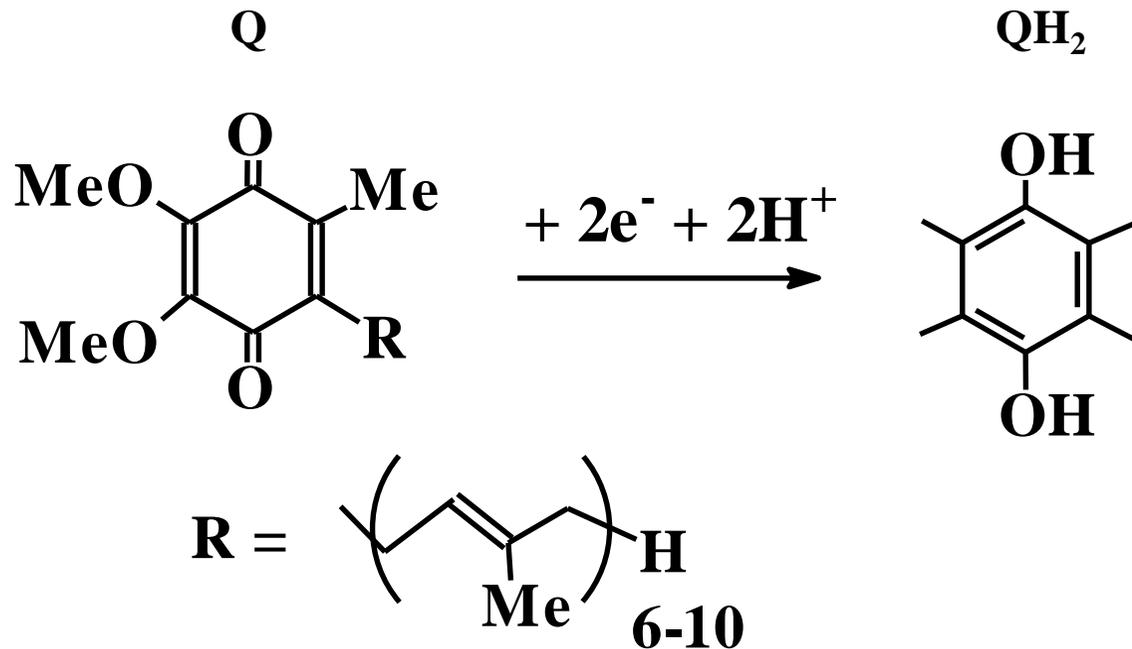


10. Biochemie der Übergangsmetalle

Fe-Redoxproteine: Mitochondrielle Atmungskette

2. Schritt

Übertragung der Elektronen auf Ubichinon (Q, ein Chinon)

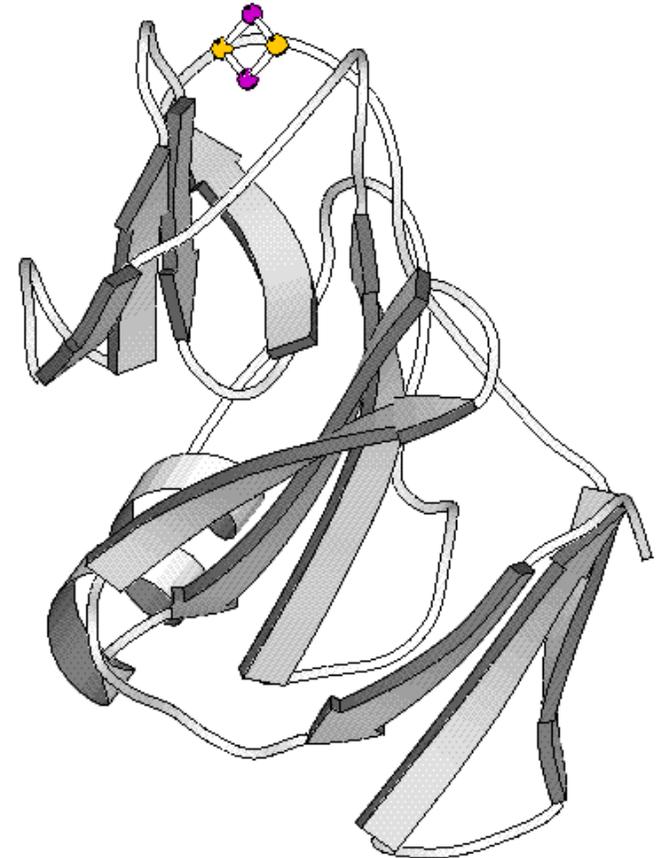
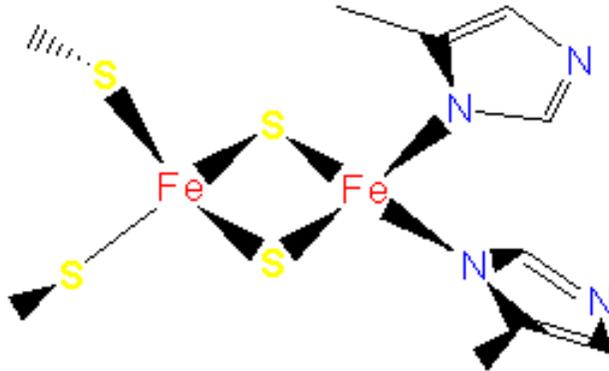


10. Biochemie der Übergangsmetalle

Fe-Redoxproteine: Mitochondrielle Atmungskette

3. Schritt

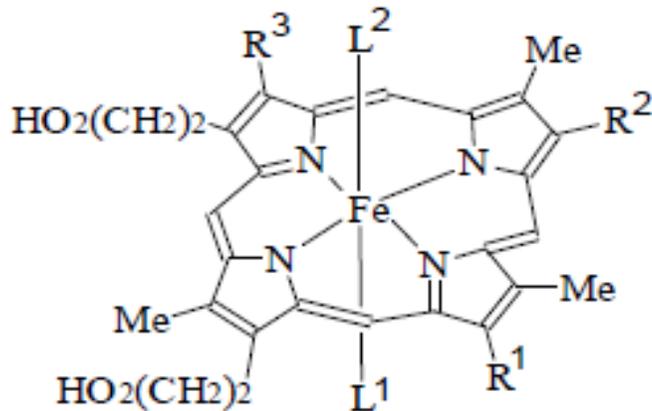
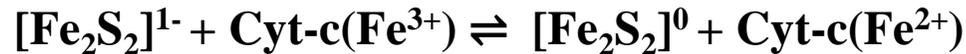
Transfer der Elektronen vom Ubihydrochinon auf ein **Rieske-Protein**



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Fe-Redoxproteine: Mitochondrielle Atmungskette

4. Schritt Transfer der Elektronen vom Rieske-Protein auf Cytochrom-b und -c



Cytochrom a: $R^1 = \text{Vinyl}$, $R^2 = \text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{OH}$, $R^3 = \text{Formyl}$

$L^1 = L^2 = \text{His}$

Cytochrom b: $R^1 = R^2 = \text{Vinyl}$, $R^3 = \text{Me}$

L^1 und L^2 frei oder His

Cytochrom c: $R^1 = R^2 = -\text{CH}(\text{Me})-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$

$R^3 = ; L^1 = \text{His}, L^2 = \text{Met}$

Cytochrom P_{450} : $R^1 = R^2 = \text{Vinyl}$, $R^3 = \text{Me}$

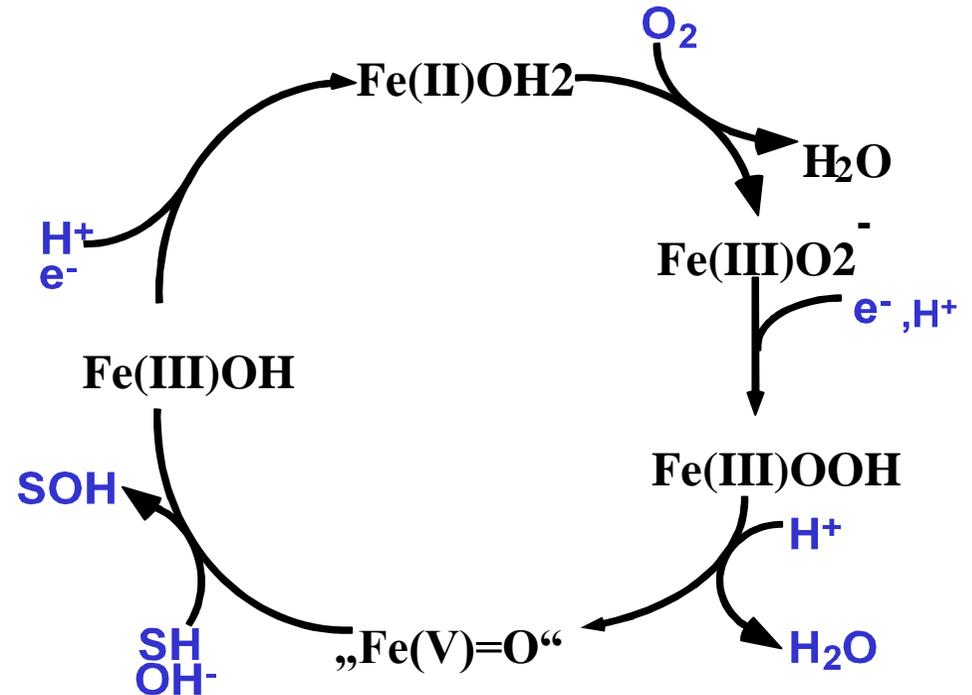
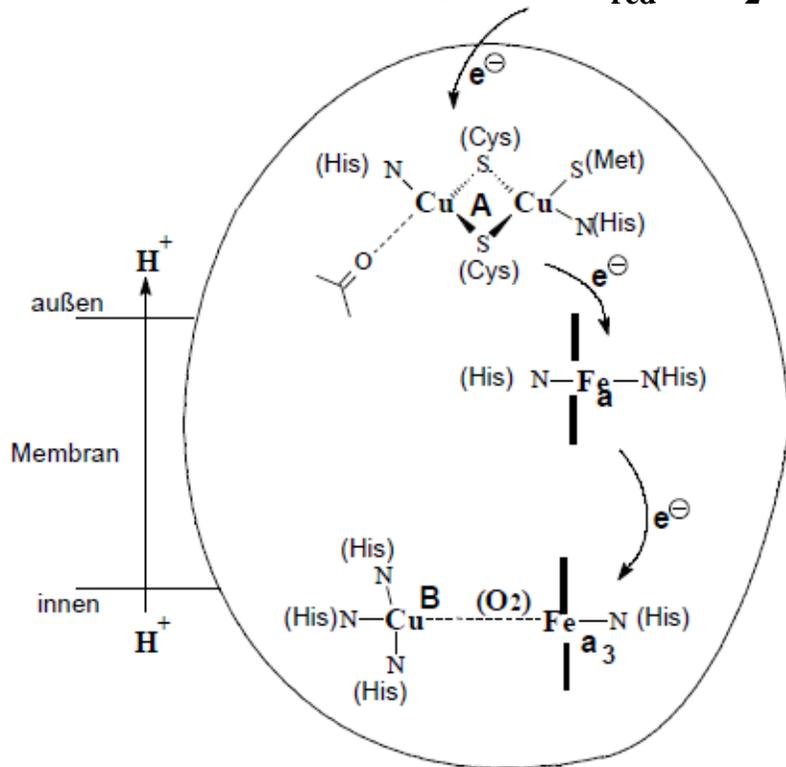
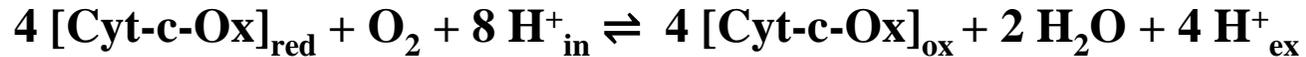
$L^1 = \text{Cys}, L^2 = \text{H}_2\text{O}$

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Fe-Redoxproteine: Mitochondrielle Atmungskette

5. Schritt

Transfer der Elektronen vom Cytochrom-c auf Cytochrom-c-Oxidase und Reduktion von Sauerstoff zu Wasser (unter Protonenpumpen)

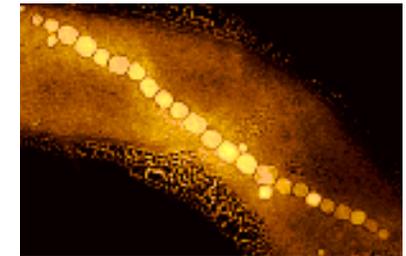
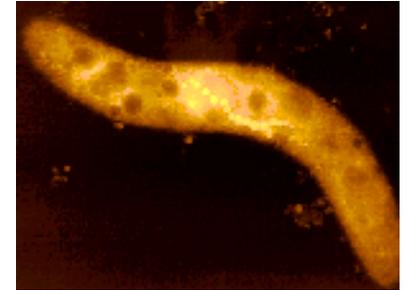


10. Biochemie der Übergangsmetalle

Fe-Biomineralisation und Fe-Speicherung

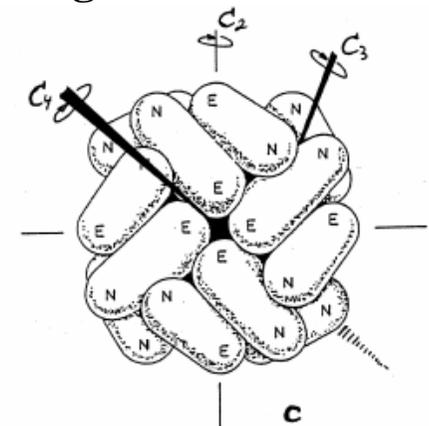
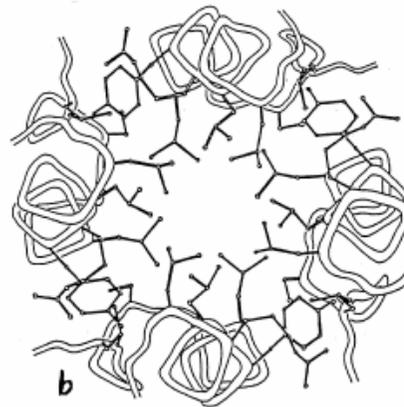
Bildung mineralischer Fe-Salze durch Lebewesen

- | | | |
|---------------------------|----------|------------------------------|
| - $\alpha\text{-FeO(OH)}$ | Goethit | Napfschnecken (Raspelzunge) |
| - Fe_3O_4 | Magnetit | magnetotaktische Bakterien |
| - Fe_3S_4 | Greigit | magnetotaktische Bakterien |
| - FeS_2 | Pyrit | sulfatreduzierende Bakterien |



Ferritine enthalten ein Goethit-ähnliches Material der Zusammensetzung

„ $8 \text{FeO(OH)} \cdot \text{FeO(H}_2\text{PO}_4\text{)}$ “



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Cobaltgruppe

Cobalt

Co^+	$[\text{Ar}]3\text{d}^8$	starkes Reduktionsmittel, high-spin oder low-spin
Co^{2+}	$[\text{Ar}]3\text{d}^7$	schwaches Reduktionsmittel, high-spin oder low-spin
Co^{3+}	$[\text{Ar}]3\text{d}^6$ l.s.	recht redoxstabil, sehr hohe kinetische Stabilität, l.s.-Komplexe, außer $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Rhodium

Extrem selten

Rh^{2+}	$[\text{Kr}]4\text{d}^7$ l.s.	
Rh^{3+}	$[\text{Kr}]4\text{d}^6$ l.s.	$[\text{Rh}(\text{bqdi})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ binden an DNA und können diese durch Photoaktivierung spalten (mit Bqdi = Benzochinondiimin oder andere Diimine)

Iridium

Extrem selten

Ir^{3+}	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^6$ l.s.	Ir^{3+} -Komplexe sind kinetisch extrem stabil (OLEDs)
Ir^{4+}	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^5$ l.s.	IrO_2

10. Biochemie der Übergangsmetalle

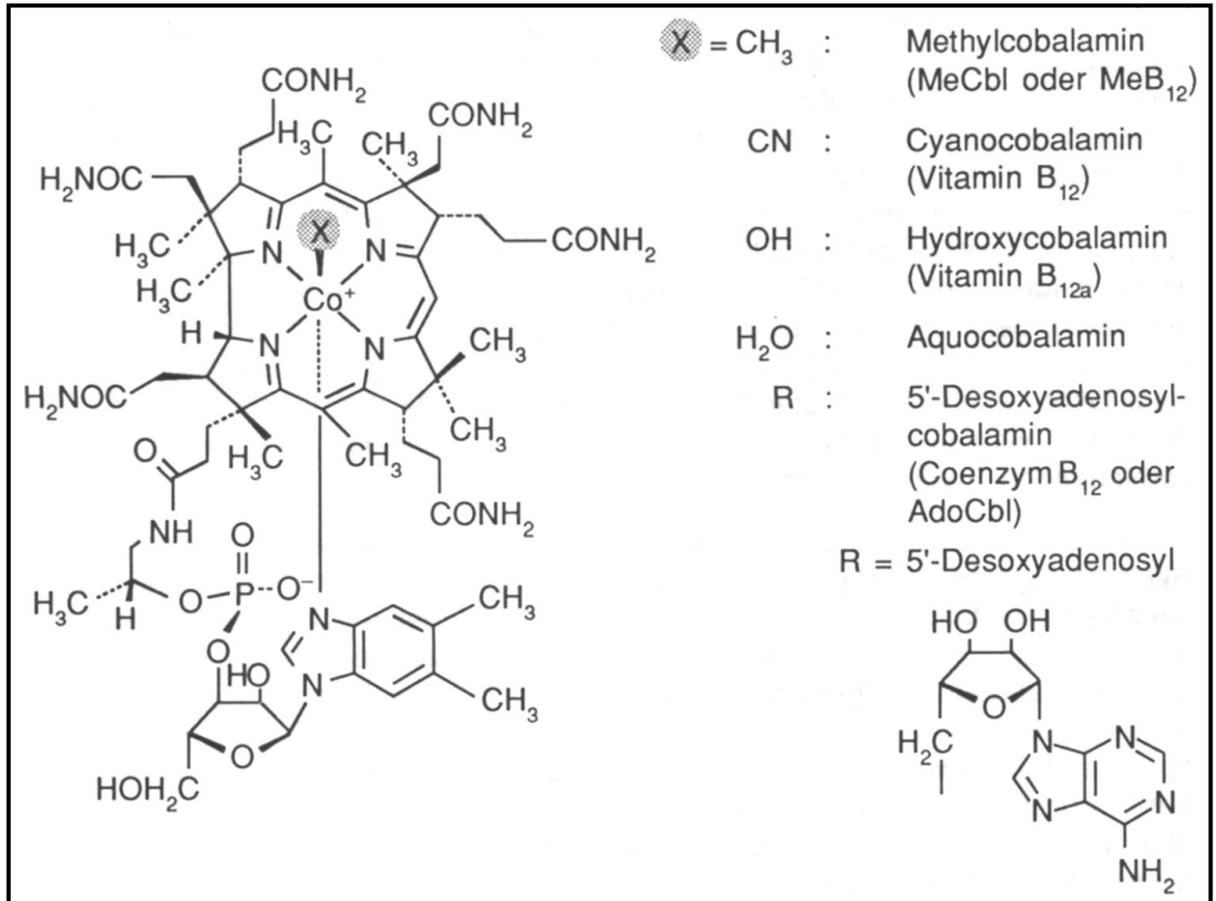
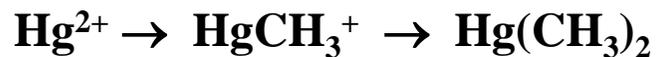
Cobalt-Proteine

Der erwachsene Mensch enthält ca. 2,5 mg Cobalt, die vor allem im Cobalamin (Vitamin B₁₂) gebunden sind. Der zentrale Ligand ist ein Corrinring

Alkylcobalamine nehmen an Redoxreaktionen, Alkylierungen und Umlagerungen teil.

An Einelektronen-Reduktionen und -Oxidationen können Co^{III}-, Co^{II}- und Co^I-Spezies teilnehmen

Methylierungen (auch von Hg²⁺):



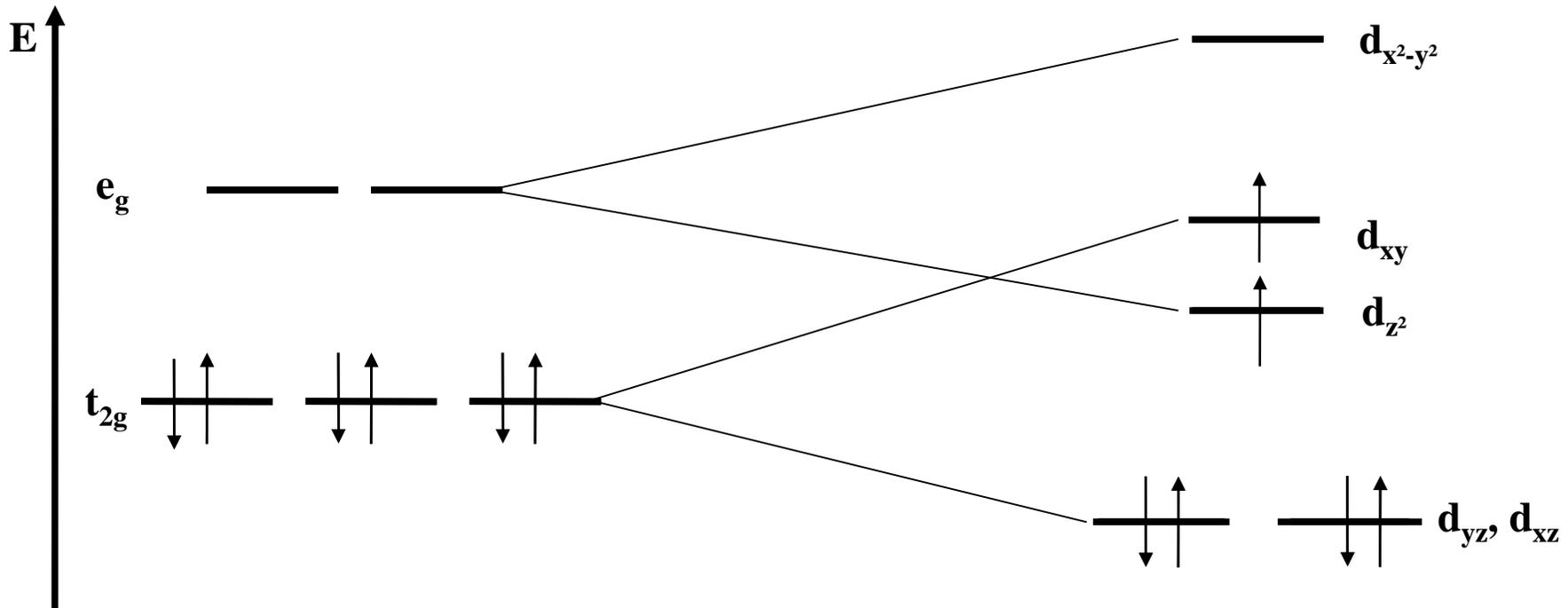
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Cobalamin: Einige Fakten

- Cobalt ist das seltenste Element der 3d-Reihe, d.h. es ist ein Spurenelement (Mn: 1060 ppm; Fe: 62000 ppm; Co: 29 ppm; Ni: 99 ppm; Cu: 68 ppm). Co ist offensichtlich aufgrund einer spezifischen Funktion „ausgewählt“ worden
- Der Corrin-Ring (15 Atome) ist kleiner als der Porphyrinring (16 Atome, d.h. es gibt eine CH₂-Einheit weniger im Ring,). Co-Porphyrinkomplexe sind demnach keine Funktionsmodelle für Cobalamine. Die Bindungsebene ist verzerrt planar
- Mit der Variante MeB₁₂ ist das Coenzym die einzige gesicherte metallorganische Verbindung in Lebewesen, wobei MeB₁₂ wasserstabil ist
- Vitamin B₁₂ wurde zur Behandlung einer gravierenden (perniziöse) Anämie in den 20er-Jahren des 20. Jhds entdeckt. Verabreicht wurden zunächst Extrakte aus Tierleber, wenig später fand man heraus, dass Cobalt essentieller Bestandteil ist
- Erst 1948 gelang die Synthese von Cyanocobalamin = Vitamin B₁₂ (kommt im Körper so nicht vor, als Therapeutikum jedoch wirksam)
- Coenzym B₁₂ wird von Tieren produziert und in der Leber gespeichert
- Die Struktur von Vitamin B₁₂ und danach des Coenzym B₁₂ gelang Dorothy Crowfoot-Hodgkins (Nobelpreis 1964)

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Cobalamin: Kristallfeldaufspaltung in Co^{3+} -Komplexen

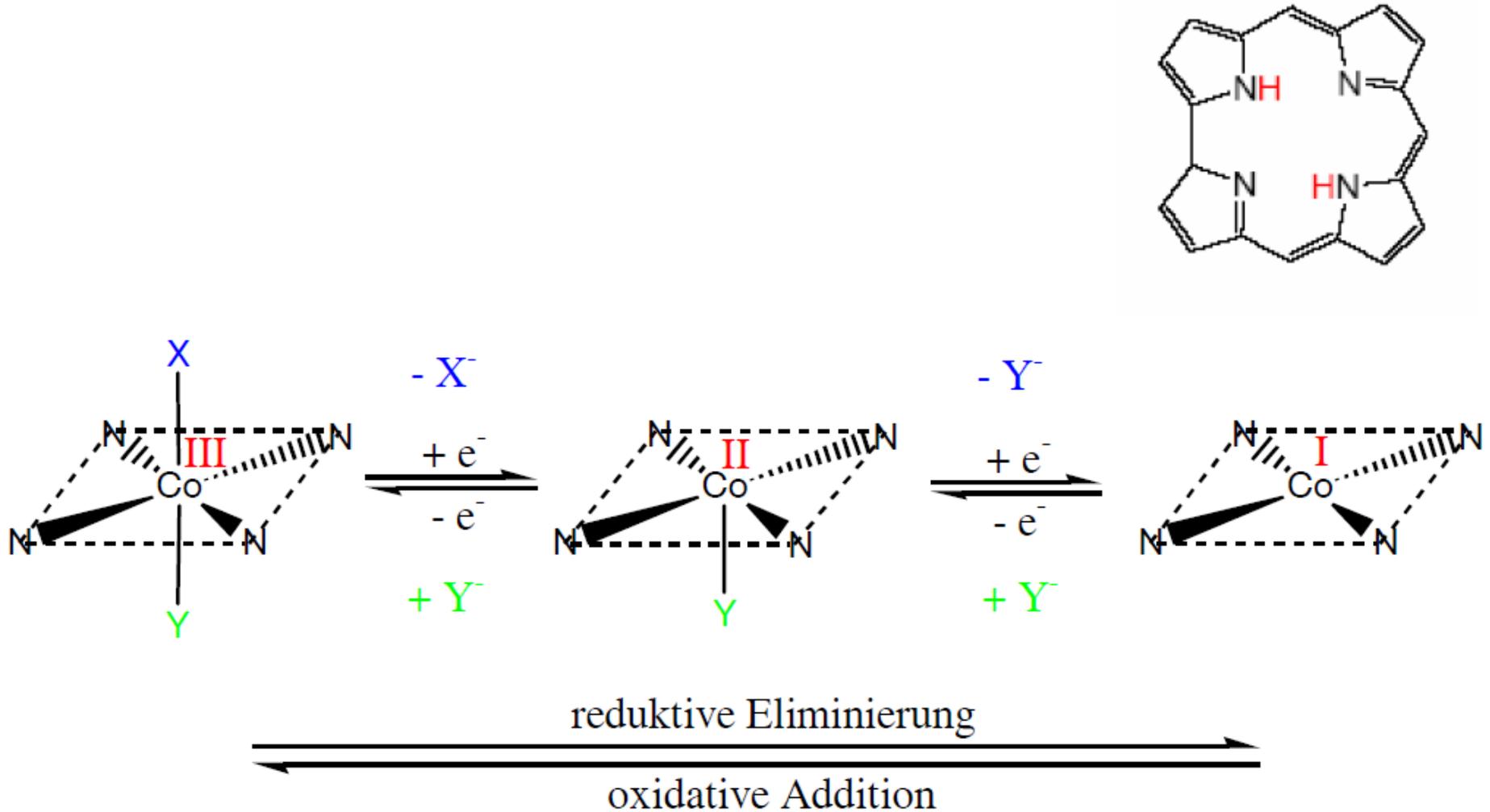


Oktaedrisch
diamagnetisch
KFSE = $-24 Dq_0$

Quadratisch-planar
diamagnetisch
1- und 2-Elektronenreduktion

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Cobalamin: Ein-Elektronen-Reduktion und -Oxidation



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Co-C-Bindungsspaltung

Heterolytische Spaltung

Nur in Anwesenheit eines
Reaktionspartners



Unter
Substitution
durch z.B. H₂O
zu Co(III) und
einem Carbanion
(ESR-inaktiv)

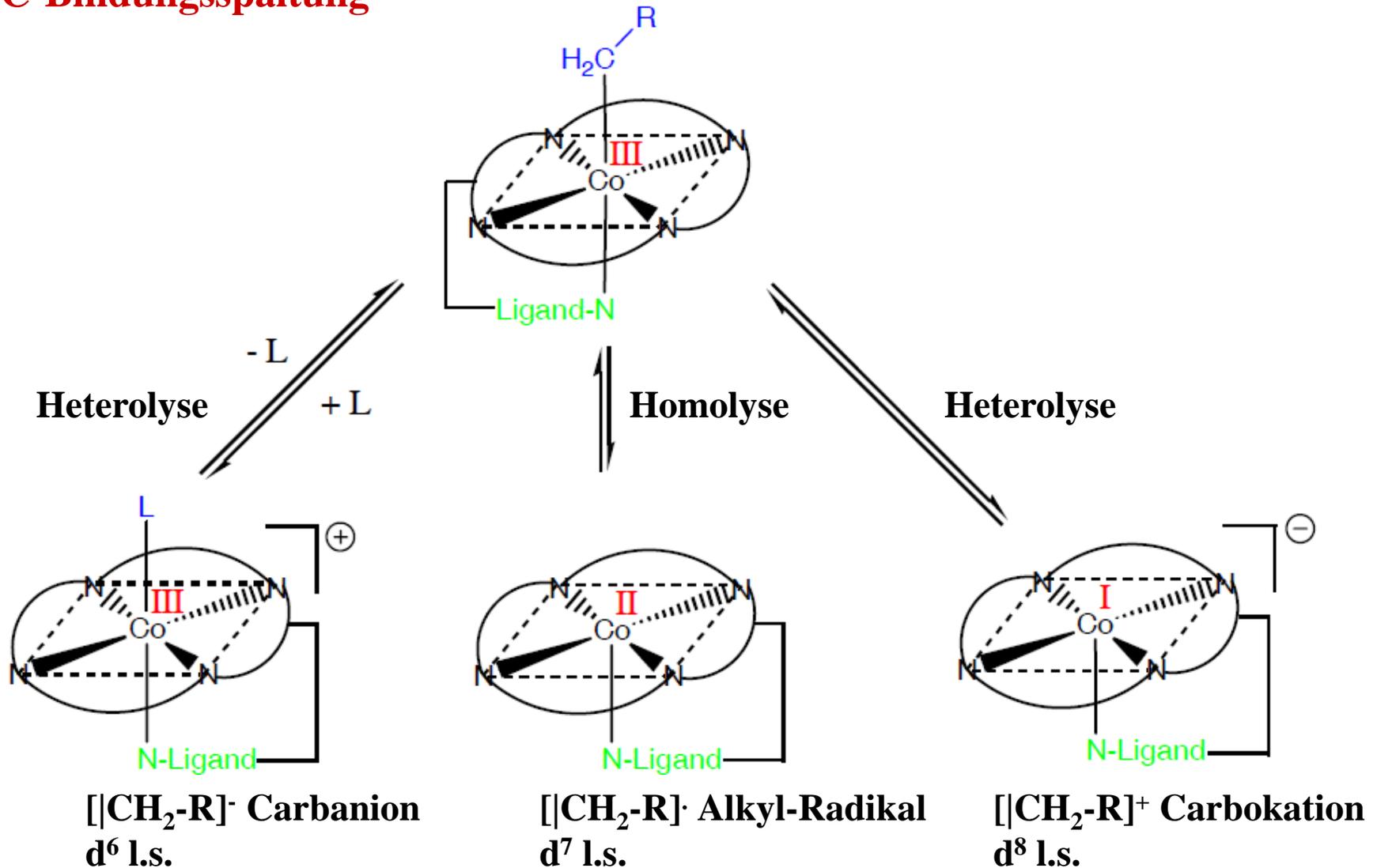
Bildung eines
Supernukleophils
Co(I) und eines
Carbokations

Homolytische Spaltung

Bildung eines reaktiven primären
Alkylradikals und low-spin d⁷-
Cobalt(II)
(ESR-aktiv)

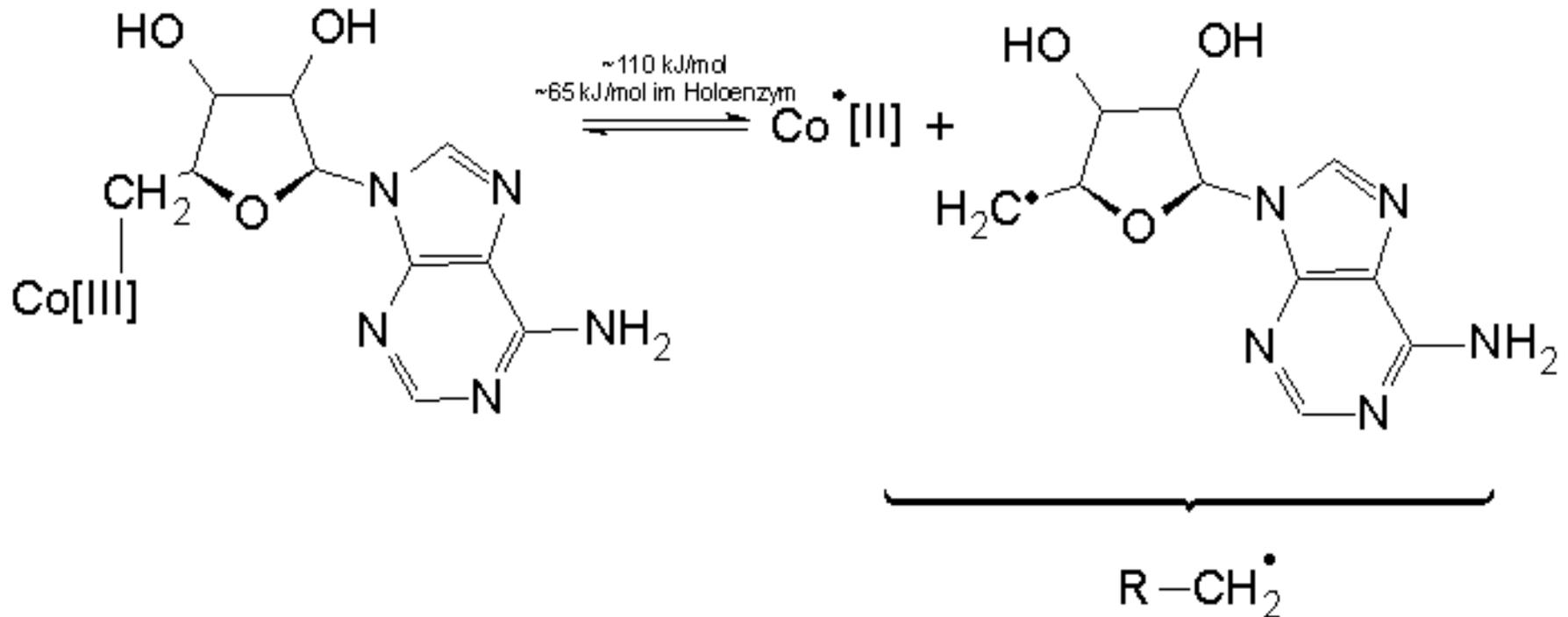
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Co-C-Bindungsspaltung



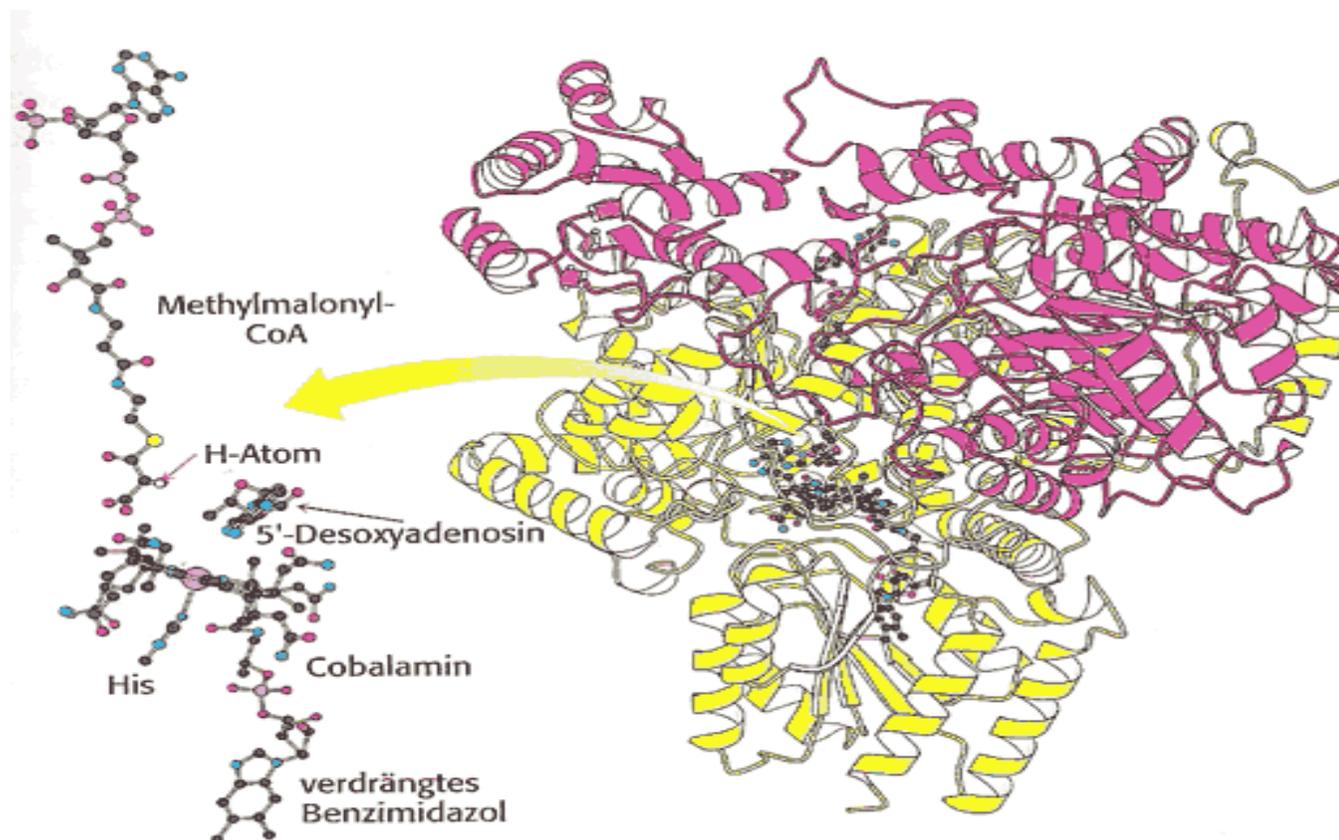
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Homolytische Bindungsspaltung (des Co-Faktors 5'-Desoxyadenosin)



10. Biochemie der Übergangsmetalle

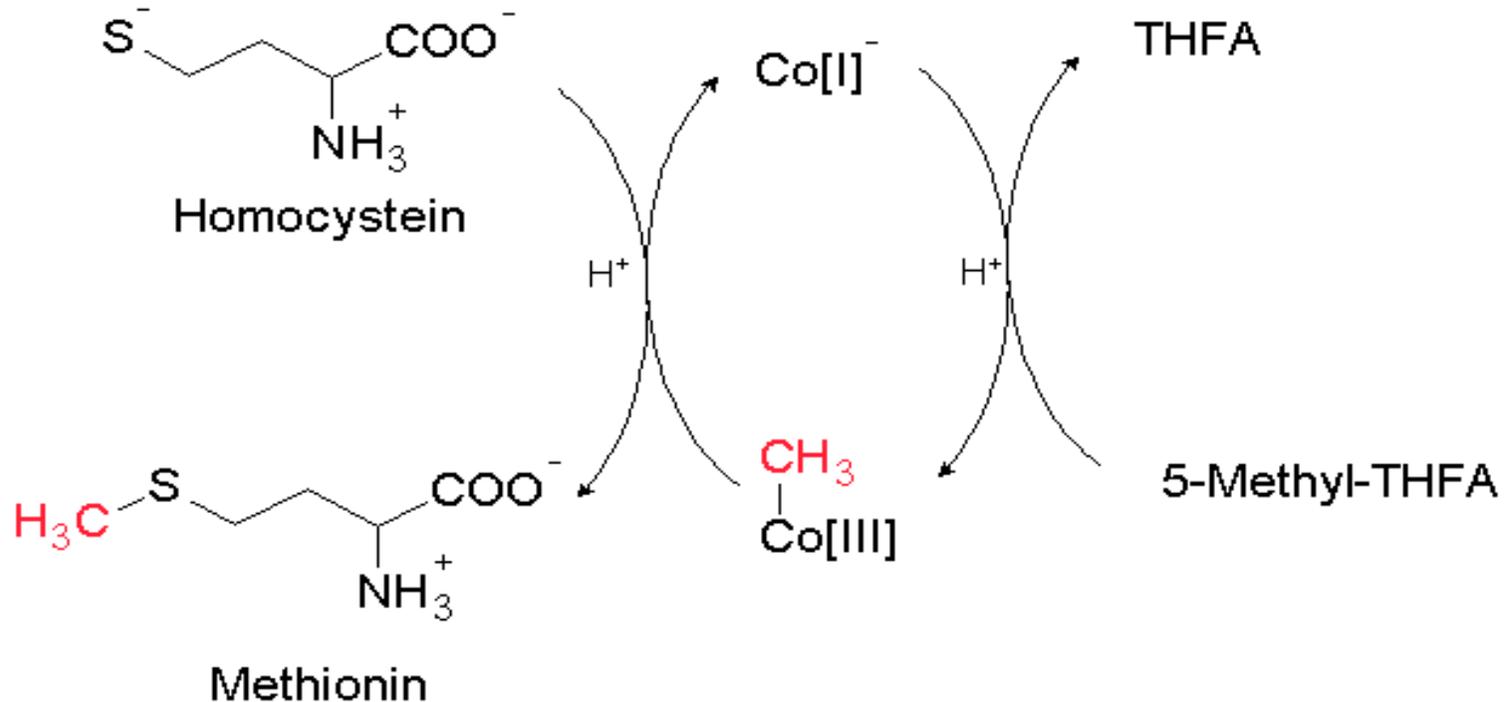
Methylmalonyl-CoA Mutase



Lit.: <http://www1.tu-darmstadt.de/fb/ch/akplenio/moproc/metalloproteine/cobalamin/cob3.htm>

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Methylierung durch Tetrahydrofolsäure (THFA) über das Methylcobalamin MeB_{12}



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Nickelgruppe

Nickel

Ni^+	$[\text{Ar}]3\text{d}^9$	starkes Reduktionsmittel
Ni^{2+}	$[\text{Ar}]3\text{d}^8$ l.s.	stabil
Ni^{3+}	$[\text{Ar}]3\text{d}^7$ l.s.	starkes Oxidationsmittel, low-spin

Palladium

Extrem selten

Pd^{2+}	$[\text{Kr}]3\text{d}^8$ l.s.
Pd^{4+}	$[\text{Kr}]3\text{d}^6$ l.s.

Platin

Extrem selten

Pt^{2+}	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}3\text{d}^8$ l.s.	Cis-Platin $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ist ein Cancerostatikum
Pt^{4+}	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}3\text{d}^6$ l.s.	Pt^{4+} -Komplexe sind kinetisch extrem stabil (OLEDs)

10. Biochemie der Übergangsmetalle

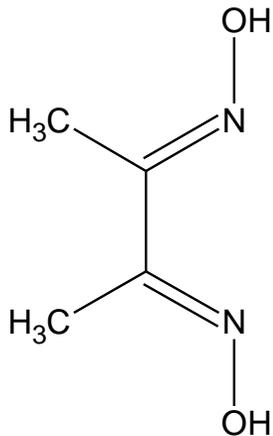
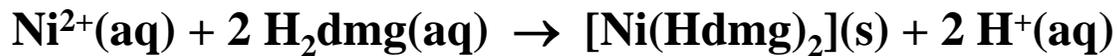
Die Nickelgruppe

Nickel(II)-chemie

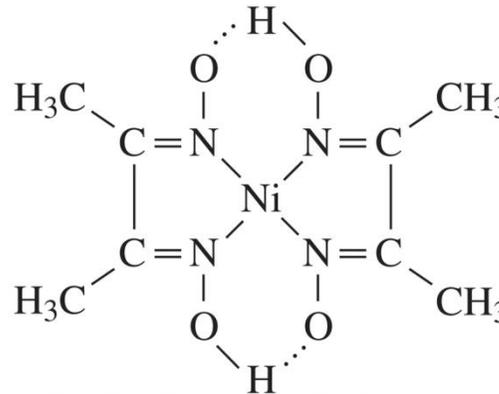
Hydrolyse



Komplexverbindungen



Dimethylglyoxim (H₂dmg)



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wölner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, © 2004 Elsevier GmbH München, Abbildung24-34b.jpg

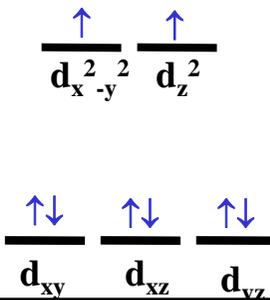
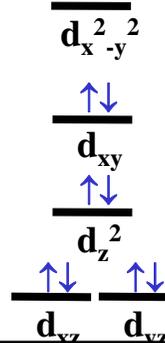
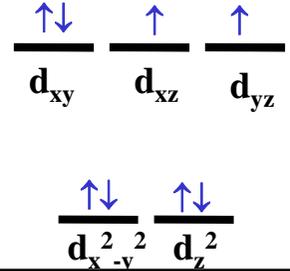
Bis(Dimethylglyoximate)nickel(II)

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Nickelgruppe

Nickel(II)-komplexe

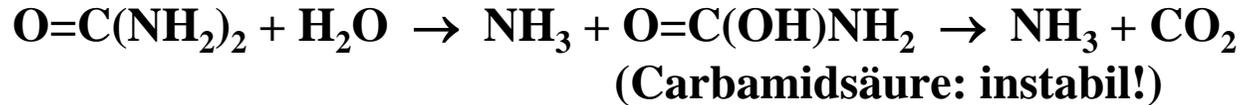
Typisch für Ni²⁺ sind oktaedrische, quadratisch-planare und tetraedrische Komplexe

oktaedrisch	quadratisch-planar	tetraedrisch
H ₂ O NH ₃ Ethylendiamin	Starke Liganden, wie CN ⁻ oder Liganden, die wie z.B. Hdmg eine quadratisch-planare Anordnung erzwingen	Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻
Grün, blau bis violett Paramagnetisch	Gelb, rot Diamagnetisch	Blau Paramagnetisch
		

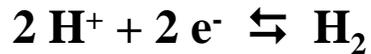
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Nickel(II)-proteine

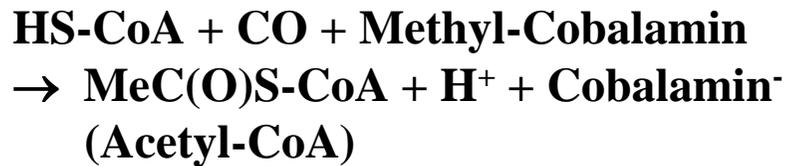
a) Ureasen: Katalysieren den Abbau von Harnstoff



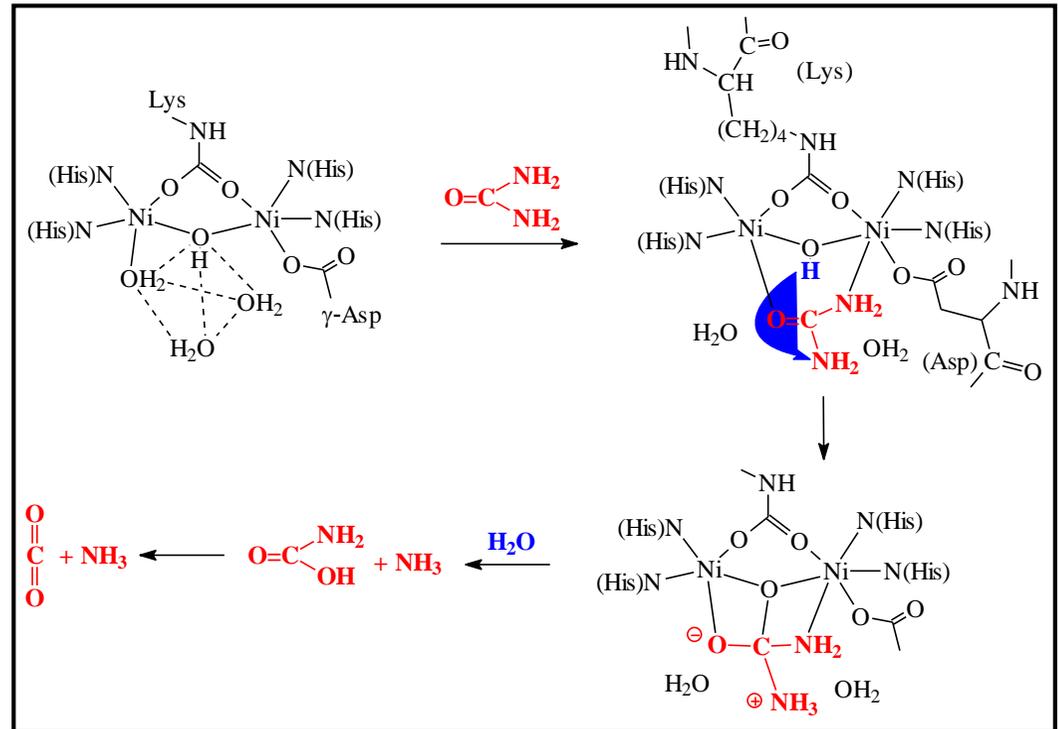
b) Ni-Fe-CO-Hydrogenasen:



c) Acetyl-CoA-Synthetasen:



⇒ Acetyl-CoA = Edukt für Acetylierungsreaktionen



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe

Kupfer

Cu^0	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10}5\text{s}^1$	kolloidales Kupfer wirkt antiseptisch
Cu^+	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10}$	neigt zur Disproportionierung, labile Komplexe
Cu^{2+}	$[\text{Ar}]3\text{d}^9$	moderates Oxidationsmittel (Glucose-Nachweis)
Cu^{3+}	$[\text{Ar}]3\text{d}^8$	starkes Oxidationsmittel, stabile l.s.-Komplexe

Silber

Selten

Ag^0	$[\text{Kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^1$	kolloidales Silber wirkt antimikrobiell
Ag^+	$[\text{Kr}]4\text{d}^{10}$	starkes Oxidationsmittel
Ag^{2+}	$[\text{Kr}]4\text{d}^9$	sehr starkes Oxidationsmittel

Gold

Extrem selten

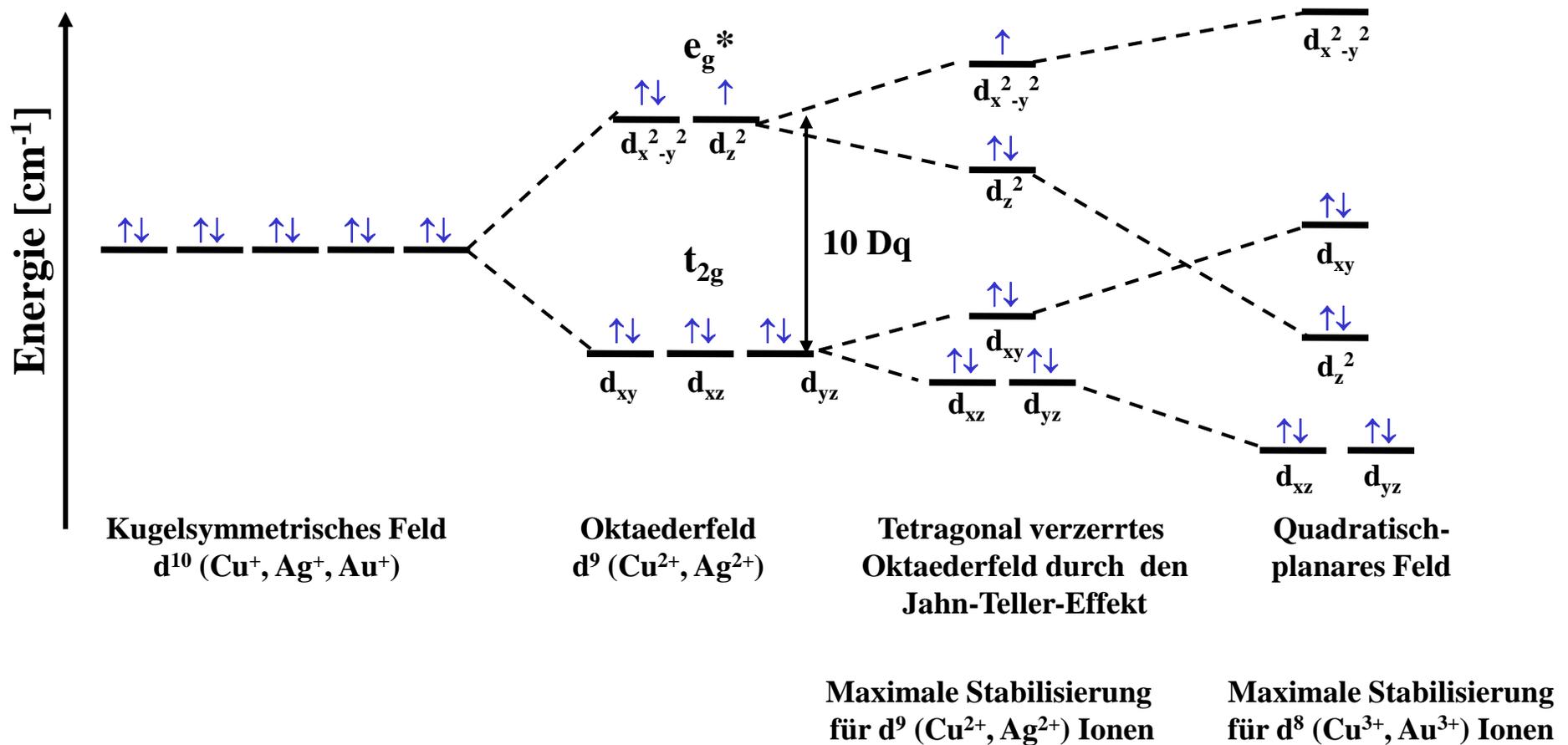
Au^0	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}6\text{s}^1$	„Blattgold“ ist für Lebensmittel zugelassen → E175
Au^+	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}$	$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ → Behandl. der rheumatischen Arthritis
Au^{3+}	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^8$	$\text{H}[\text{AuCl}_4]$ → Gewinnung von Goldpurpur



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Kupfergruppe

Kristallfeldaufspaltung und Stereochemie



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Kupferproteine

Einige Funktionen

- **Elektronentransport, z.B. in der Atmungskette (Cytochrom-*c*-Oxidase) und in der Elektronenübertragungskette von PSII nach PSI: Plastocyanin + Azurin**
- **Sauerstofftransport: Hämocyanine**
- **Regulation der Eisen- und Kupferresorption: Ceruloplasmin**
- **Einelektronen-Redoxprozesse, z.B. in der Nitritreduktase: $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}$**
- **Zweielektronen-Redoxprozesse, z.B. in der Galaktoseoxidase: $\text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCHO}$**
- **Disproportionierung: Detoxifikation des Superoxidanionradikals durch CuZn-Superoxiddismutase: $2 \text{O}_2^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$**
- **Oxygenierung organischer Substrate, z.B. durch Tyrosinase:
Tyrosin \rightarrow Dopa \rightarrow Indolchinon \rightarrow Melanin**
- **Acetyl-Coenzym-A-Synthetase: $\text{CO} + \{\text{CH}_3\} + \text{CoA} \rightarrow \text{CH}_3\text{-C(O)-CoA}$**
- **Als Biomineral: Atacamit = $\text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{Cu(OH)Cl}$
in den Zähnen des marinen Blutwurmes**



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Kupferproteine: Typ I „Blaue Cu-Proteine“

Aufbau: Trigonale Koordinationsgeometrie; Cys, His und Met als Liganden

Opt. Spektren: LMCT-Bande ($\text{Cys}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) bei 600 nm (ϵ ca. $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

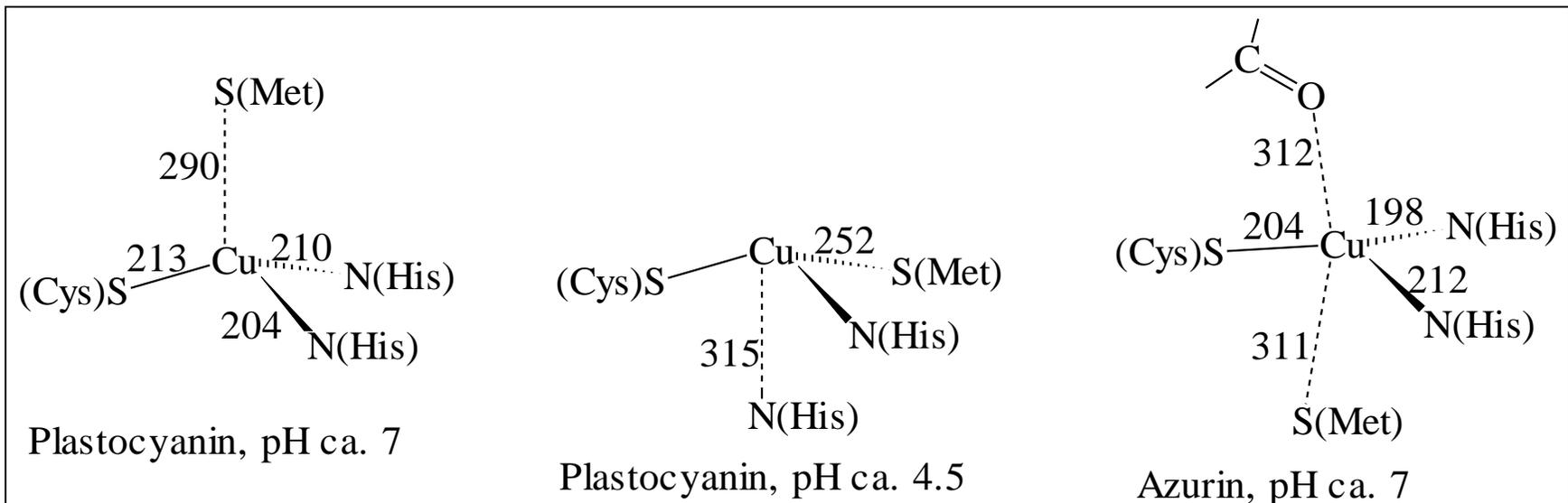
EPR-Spektren: 4 Hyperfeinlinien durch Kopplung mit den Kernen ($A = 5 \text{ mT}$)

^{63}Cu ($I = 3/2$, $N = 70\%$)

^{65}Cu ($I = 3/2$, $N = 30\%$)

Funktion: Meist Elektronentransport

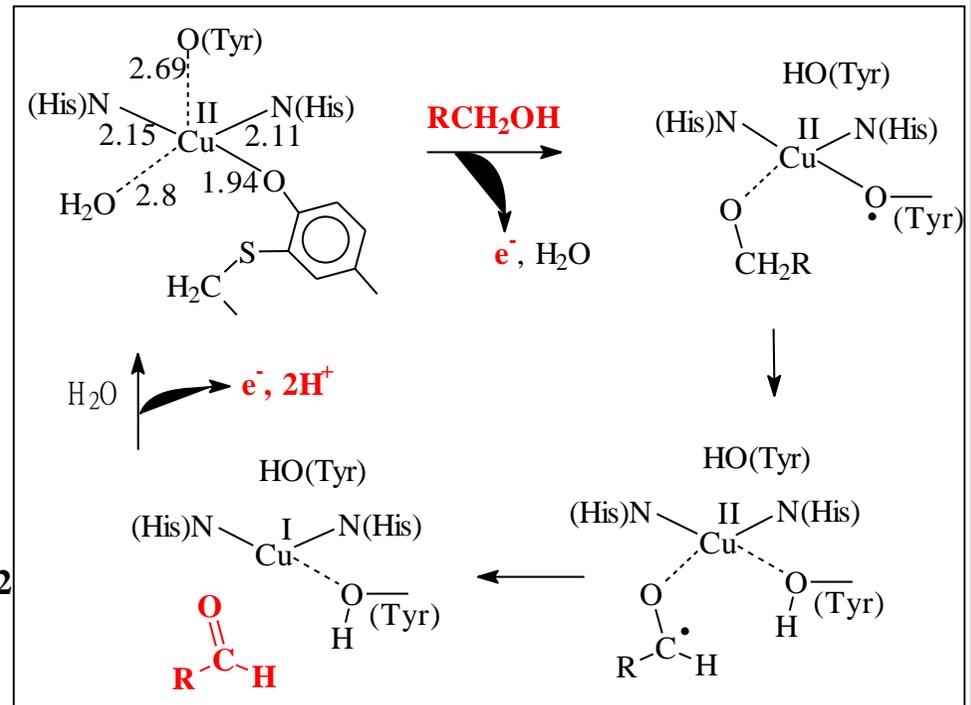
Beispiele: Plastocyanin, Azurin



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Kupferproteine: Typ II

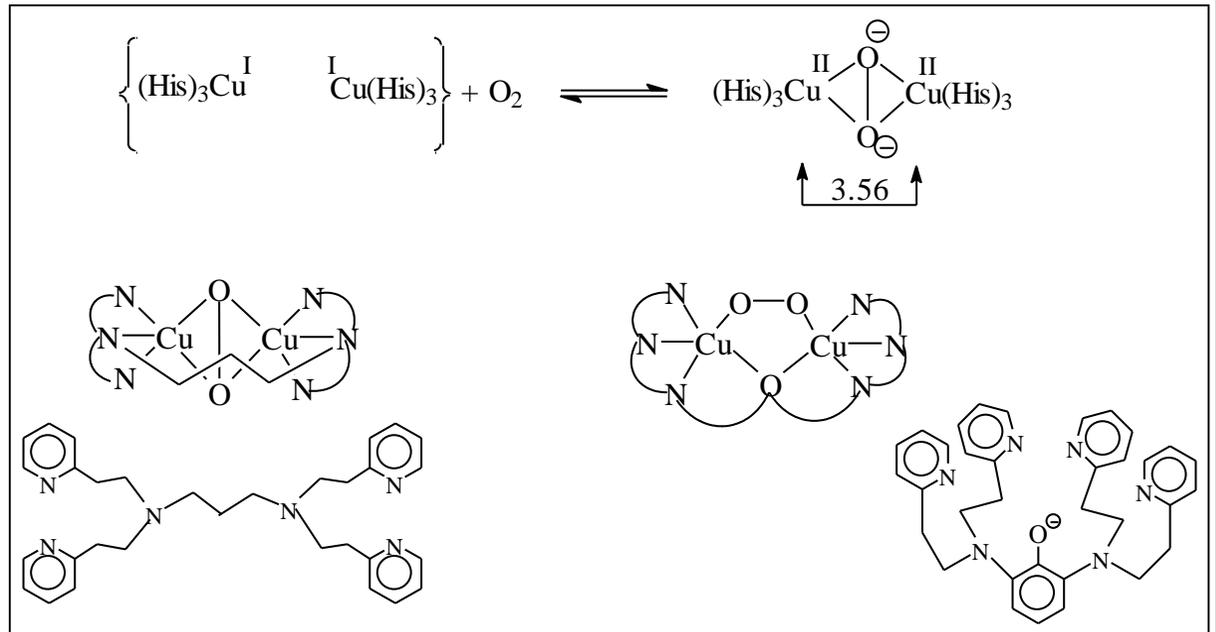
- Aufbau:** Tetragonale Koordinationsgeometrie, d.h.
3 His- sowie weitere O- und N-funktionelle Liganden
- Opt. Spektren:** 3d-3d Absorptionsbanden
- EPR-Spektren:** 4 Hyperfeinlinien durch Kopplung mit den Kernen ($A = 18 \text{ mT}$)
 ^{63}Cu ($I = 3/2$, $N = 70\%$)
 ^{65}Cu ($I = 3/2$, $N = 30\%$)
- Funktion:** Oxidasen und Oxigenasen
- Beispiele:** Galaktoseoxidase:
 $\text{R-CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{R-CHO} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
 CuZn-Superoxiddismutase:
 $2 \text{O}_2^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Kupferproteine: Typ III

- Aufbau:** Zwei Kupferzentren in trigonaler Koordination
Je 3 His-Liganden, Peroxidbrücke, ggf. weitere Oxobrücke
- Opt. Spektren:** LMCT-Bande ($\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$) bei 600 nm (ϵ ca. $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
- EPR-Spektren:** EPR-inaktiv durch antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Cu^{2+} -Ionen
- Funktion:** O_2 -Transport
- Beispiel:** Hämocyanin
 $2 \text{Cu}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^{2+} + \text{O}_2^{2-}$
„Oxidative Addition“



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Kupferproteine: Typ A

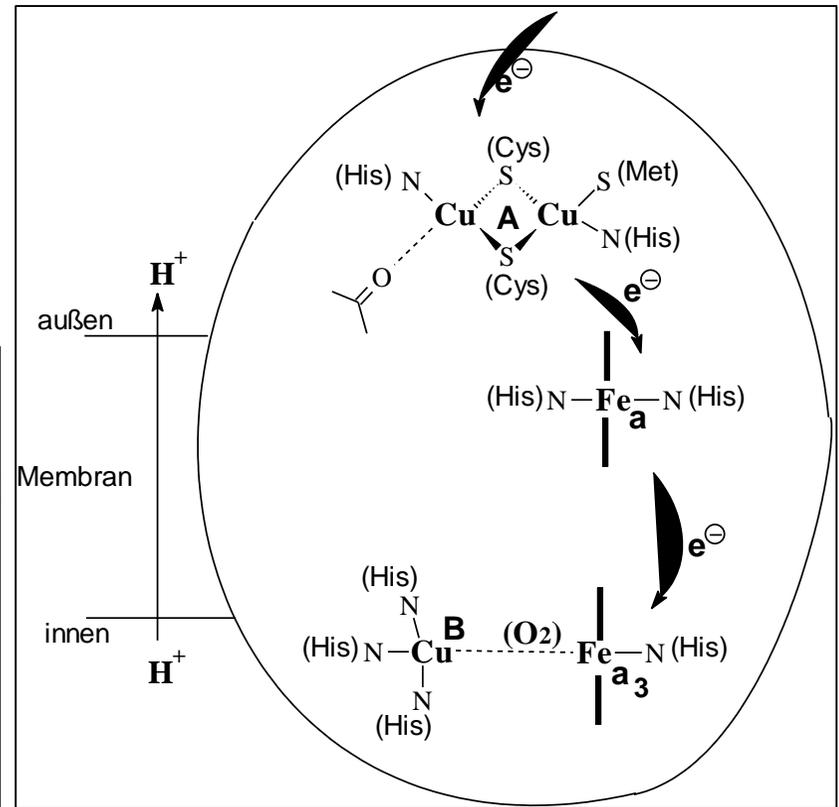
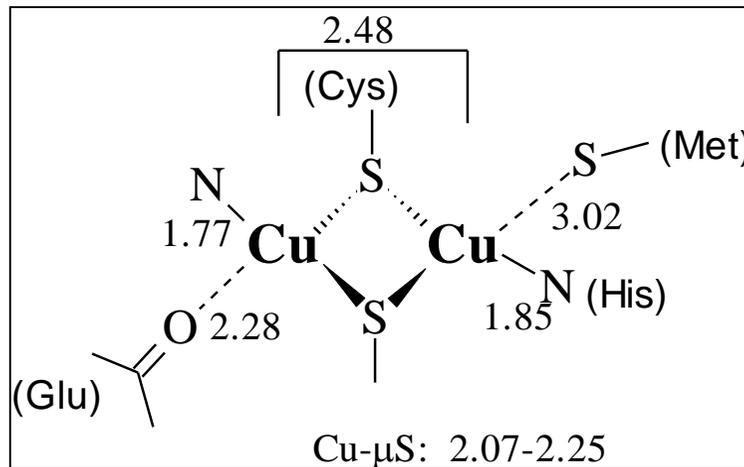
Aufbau: Zweikernige, Cystein-verbrückte Kupfer(I)-zentren

Opt. Spektren: Rosafarben durch MLCT

EPR-Spektren: EPR-inaktiv \rightarrow $[\text{Ar}]3d^{10}$ -Konfiguration

Funktion: Elektronentransport

Beispiele: N_2O -Reduktase
Cytochrom-c Oxidase
(Cu^{A} -Zentrum: siehe unten)



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Die Zinkgruppe

Zink

Zn^0	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10}5\text{s}^2$	starkes Reduktionsmittel
Zn^{2+}	$[\text{Ar}]3\text{d}^{10}$	(verzerrt) tetraedrische labile Komplexe

Cadmium

Selten

Cd^0	$[\text{Kr}]4\text{d}^{10}5\text{s}^2$	wird beim Rauchen inhaliert (20 Zigaretten ~ 1 μg Cd)
Cd^{2+}	$[\text{Kr}]4\text{d}^{10}$	redoxstabil, oktaedrische labile Komplexe

Quecksilber

Extrem selten

Hg^0	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}6\text{s}^2$	Aufnahme über die Atemwege (MAK-Wert = 0.1 mg/m^3)
Hg^+	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}6\text{s}^1$	$[\text{Hg}-\text{Hg}]^{2+}$ ist diamagnetisch, Hg_2Cl_2 ist weiß und zersetzt sich durch Belichten \rightarrow Hg (Kalomel = schön schwarz) Abführmittel, das allerdings die Nieren schädigt
Hg^{2+}	$[\text{Xe}]4\text{f}^{14}5\text{d}^{10}$	HgS: hexagonal schwarze + kubisch rote Modifikation HgO: amorphe gelbe + kristalline rote Modifikation

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Zinkproteine

Mensch:	2-2,5 g Zn pro 70 kg Körpergewicht
Transport:	Resorbiertes Zn bindet an Serumalbumin und Transferrin
Proteine:	Carboanhydrase, Carboxypeptidase, Zinkfinger, DNA-Reparaturprotein, etc. (mehrere 100 bekannt!)

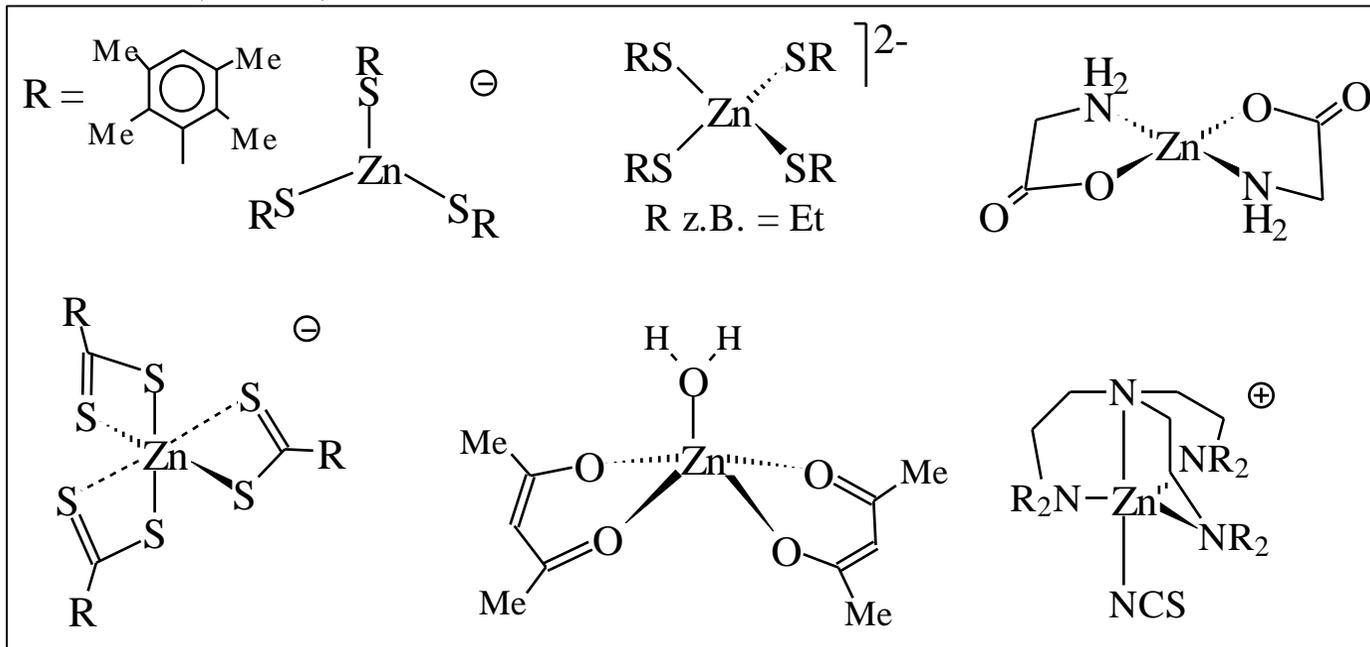
Einige Funktionen

- **Katalytische Funktion: Hydrolasen (Peptidasen, Phosphatasen, Lipasen), Synthetasen, Isomerasen, Ligasen**
- **Strukturfunktion: Stabilisierung der Tertiärstruktur von Proteinen**
- **Hormonale Regulation: Die hexamere Speicherform des Insulins wird durch drei an His koordinierte Zn^{2+} -Ionen stabilisiert, wobei drei Aqualiganden die Koordinationszahl des Zinks zu 6 ergänzen**
- **Ada DNA Repair-Protein: Ein an vier Cys koordiniertes Zn-Zentrum entmethyliert Methylphosphat**
- **Zinkspeicherung: Durch Thioneine (schwermetallbindende Proteine)**

10. Biochemie der Übergangsmetalle

Zinkproteine: Koordinationsgeometrien und Liganden

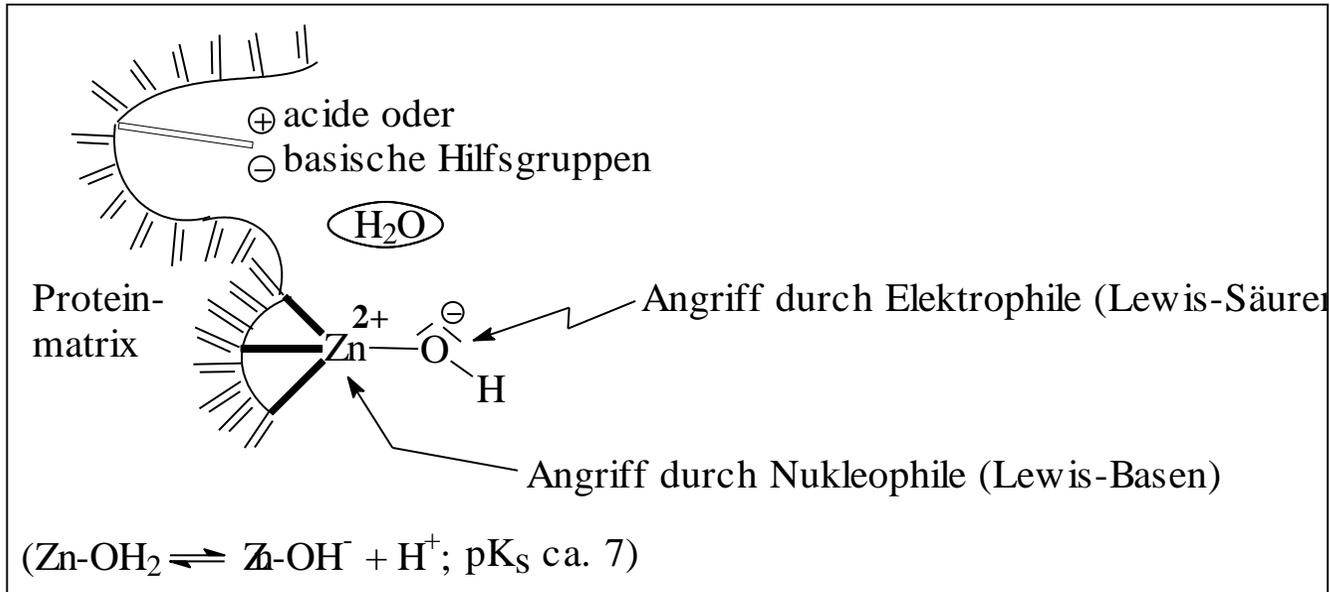
KZ	Koordinationsgeometrie	Liganden
3	Trigonal-pyramidal (selten)	S
4	verzerrt tetraedrisch, verzerrt tetragonal	S, O, N
5	verzerrt tetragonal-pyramidal, verzerrt trigonal bipyramidal	O, N
6	oktaedrisch (selten)	S



10. Biochemie der Übergangsmetalle

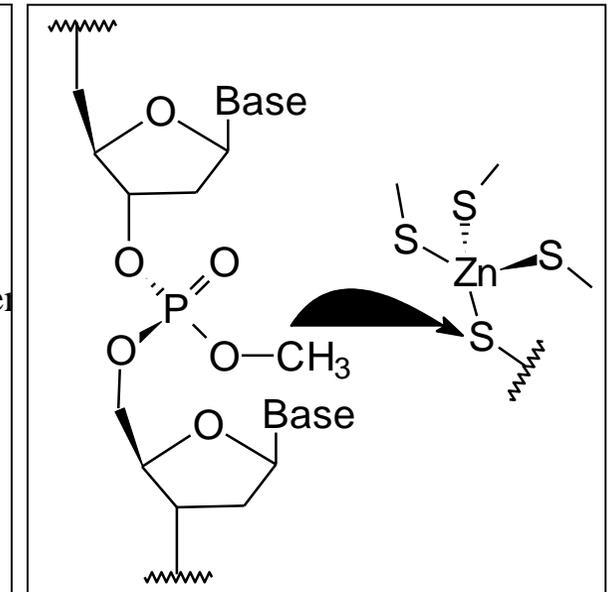
Zinkproteine: Reaktionstypen

Substrataktivierung



z.B. in der Alkoholdehydrogenase

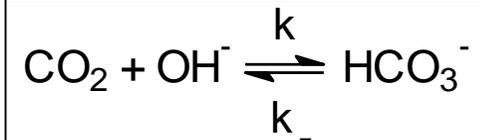
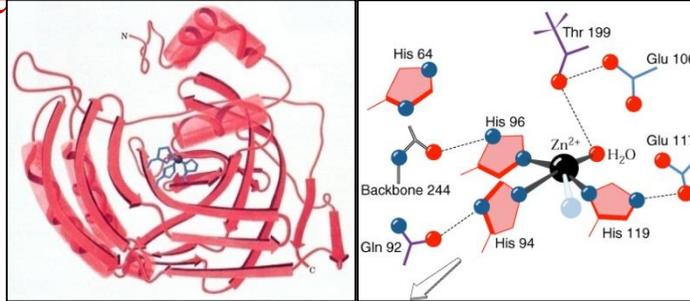
Methylgruppenübertragung



im Ada DNA Repair-Protein

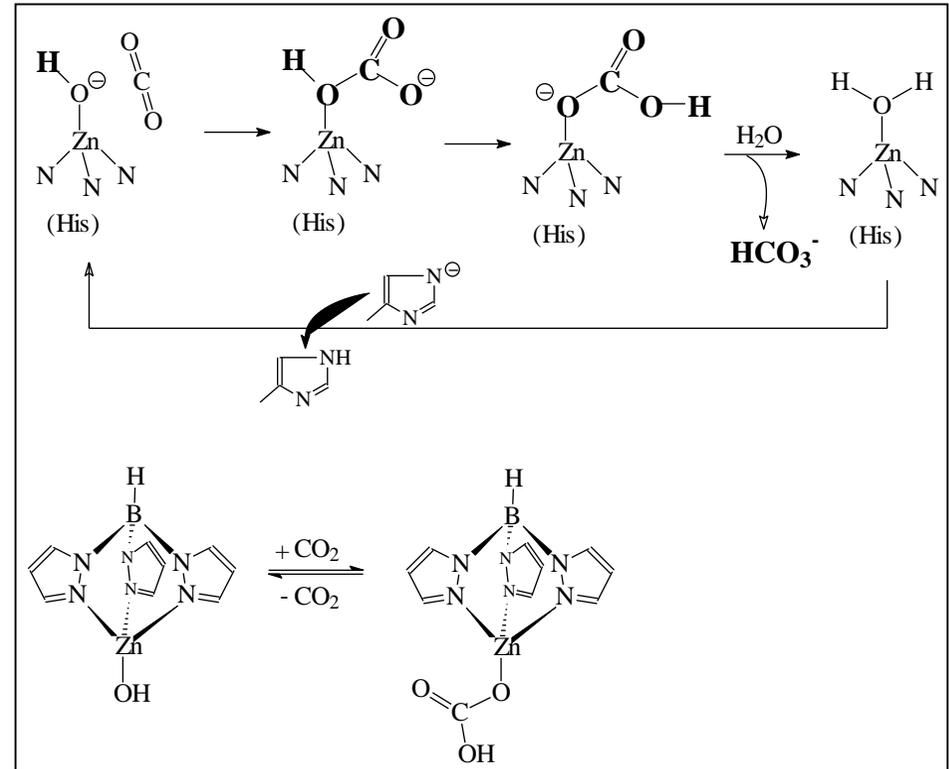
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Zinkproteine: Carboanhydrase



Geschwindigkeit

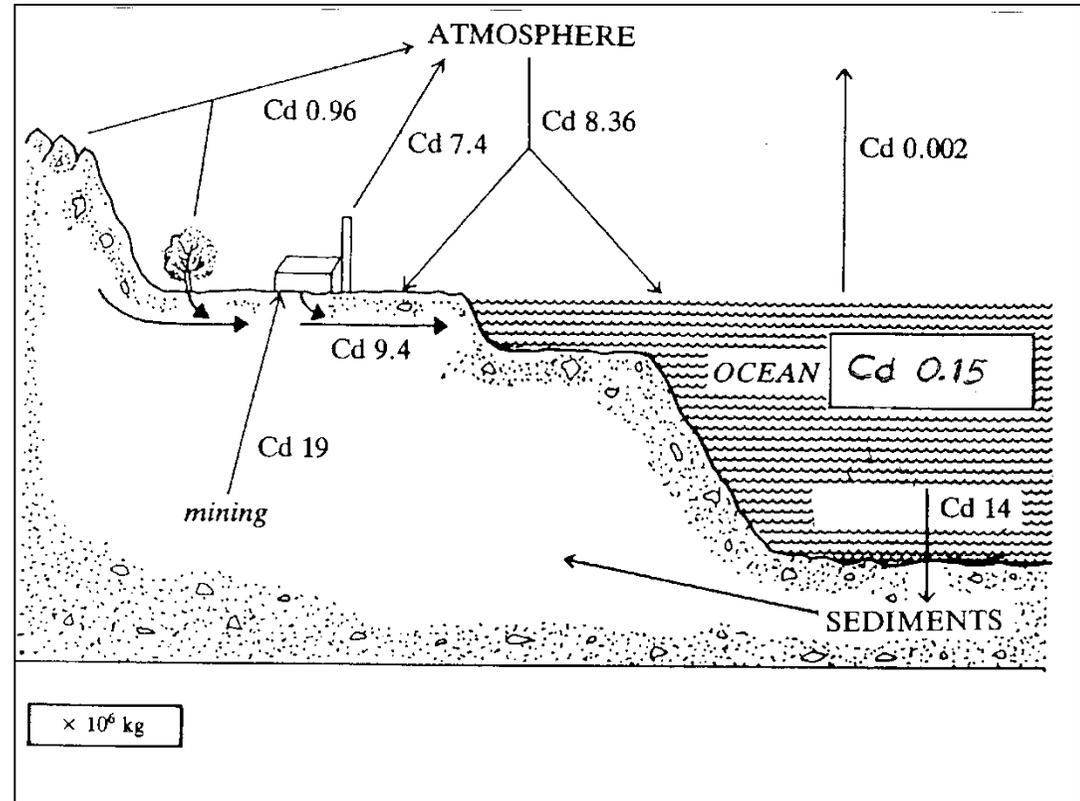
- **Ohne Katalysator :**
 $k = 8.5 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $k_- = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- **Enzymatisch:**
Gleichgewichtseinstellung etwa 10^7 mal schneller
- **Aufgabe: Überführung von CO_2 am Ort des Entstehens in HCO_3^-**
 $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Hb} \cdot \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{Hb} \cdot \text{H}^+ + \text{O}_2$
- **Modellkomplex: $[\text{Zn}(\text{tpzb})(\text{OH})]$**
 (tpzb = Trispyrazolylborat)



10. Biochemie der Übergangsmetalle

Cadmium: Biologische Aspekte von Cd^{2+}

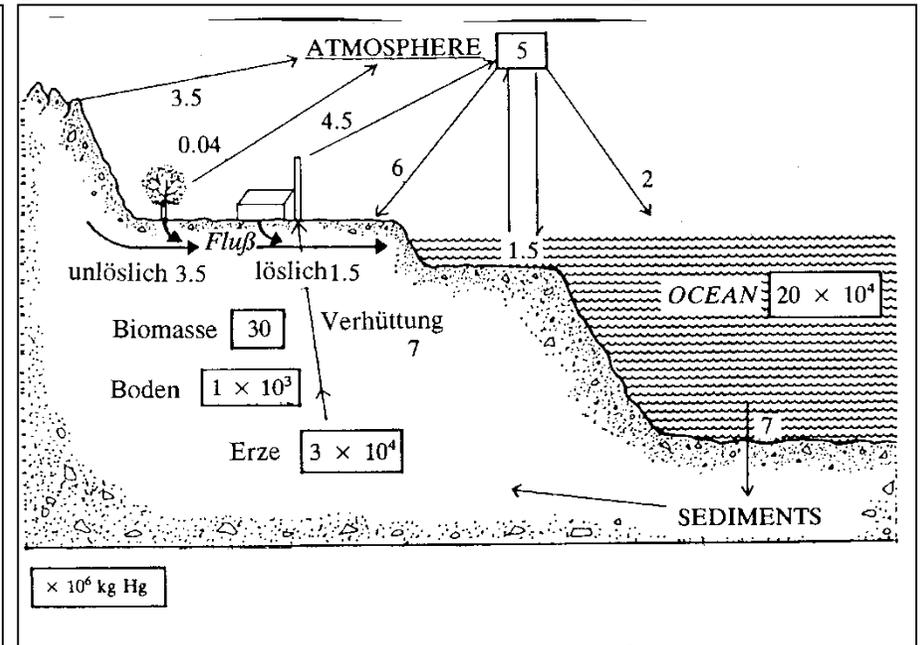
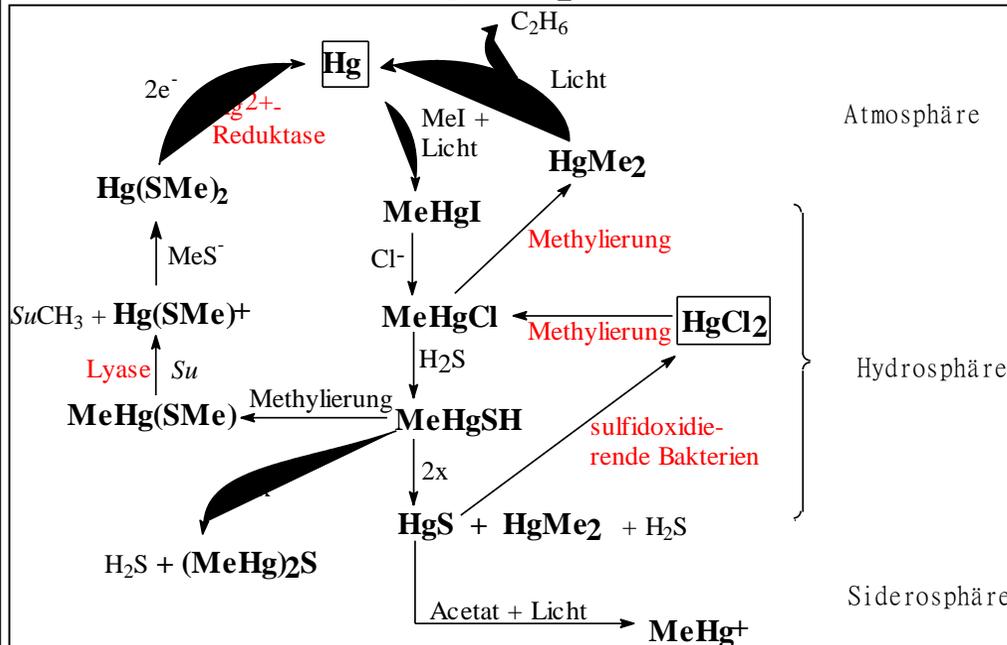
- Verwandtschaft zu Zink → Desaktivierung von Zinkenzymen durch Verdrängen des Zn^{2+} aus dem aktiven Zentrum
- Ähnlicher Ionenradius zum Ca^{2+} → Eingriff in die Ca^{2+} -Bilanz, z.B. Störung der Ca^{2+} -ATPase und des Knochenaufbaus
- Akute Cd-Vergiftungen können mit Glutathion therapiert werden



Lit.: P. O'Neill, Environmental Chemistry, 2nd Ed., Chapman & Hall, London 1993

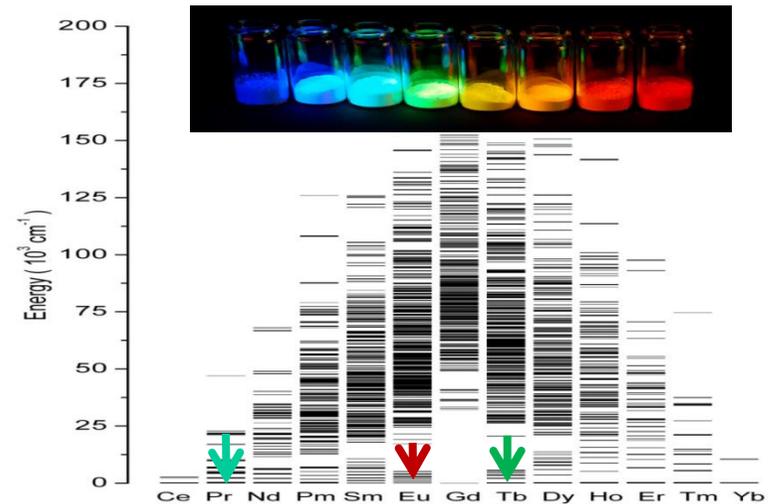
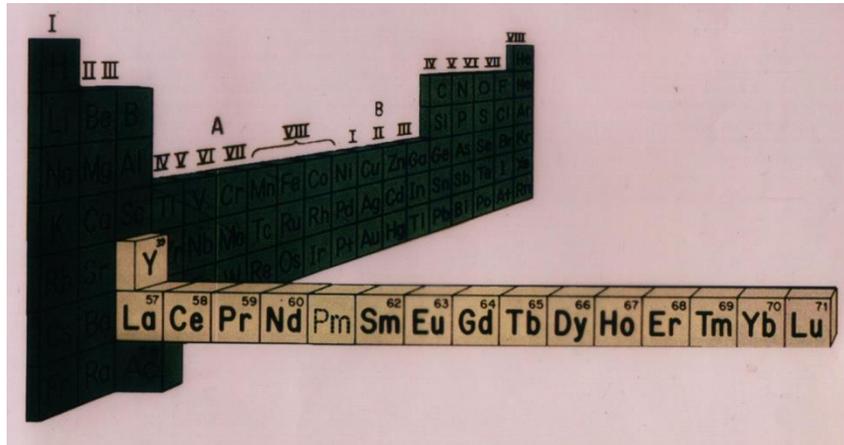
10. Biochemie der Übergangsmetalle

Quecksilber: Biologische Aspekte von Hg und Hg²⁺



11. Biochemie der Lanthanoiden und Aktinoiden

Lanthanoiden



Kationen

[Xe]	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
	Ce ⁴⁺	Pr ⁴⁺	Nd ⁴⁺				Sm ²⁺	Eu ²⁺	Dy ⁴⁺					Tm ²⁺	Yb ²⁺
								Tb ⁴⁺							
4f ⁿ	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Elektronenkonfiguration

z.B. von Gd³⁺/Eu²⁺/Tb⁴⁺

m _l	-3	-2	-1	0	1	2	3	-2	-1	0	1	2	0	-1	0	1
[Xe]	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑							□ □ □ □ □					□	□ □ □		
	4f							5d					6s	6p		

Ce³⁺ - Yb³⁺, Pr⁴⁺, Nd⁴⁺, Tb⁴⁺, Dy⁴⁺, Sm²⁺, Eu²⁺, Tm²⁺ → stark paramagnetische Ionen
 Ce³⁺ - Yb³⁺ → Ionen mit komplexen optischen Spektren

11. Biochemie der Lanthanoiden und Aktinoiden

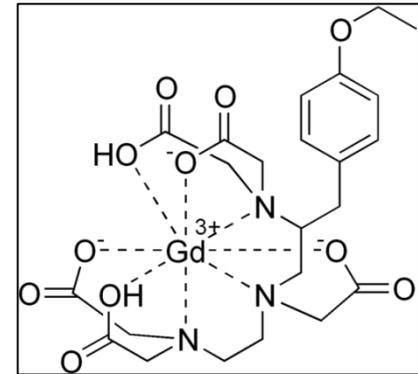
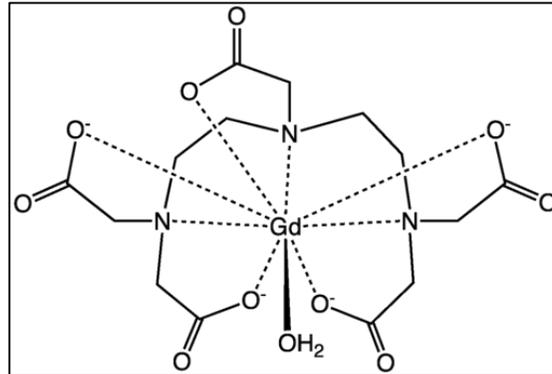
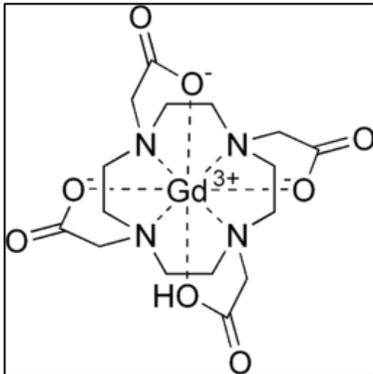
Lanthanoiden

Gadolinium

Gd^{3+} [Xe]4f⁷ akut toxisch, nur inkomplexierter Form recht unbedenklich
extrem starker Paramagnet, lange elektronische Relaxationszeit
Reduktion der Relaxationszeit von Protonen der Aqualiganden,
die an Gd^{3+} koordiniert sind

Gd^{3+} -Komplexe als Kontrastreagenzien bei MRI-Untersuchungen

- $[Gd(DOTA)]^{2-}$ "Dotarem" DOTA = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecantetraacetat
- $[Gd(DTPA)(OH_2)]^{2-}$ "Magnevist" DTPA = Diethylentriaminpentaacetat
- $[Gd(Gadoxetsäure)]^{2-}$ "Primovist"



11. Biochemie der Lanthanoiden und Aktinoiden

Lanthanoiden

Dreiwertige Ionen

La^{3+} [Xe]4f⁰

La-citrate as additive in agriculture to improve feed conversion rate in livestock
Phosphate binder in hyperphosphatemia

Sm^{3+} [Xe]4f⁵

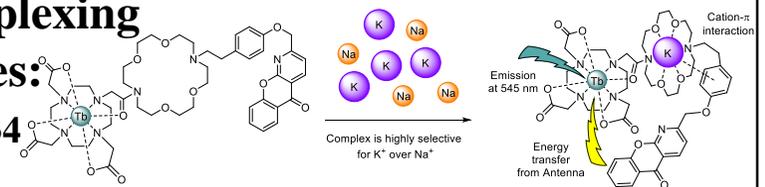
Antibacterial properties of samarium complexes
 β -emitter ^{153}Sm -EDTMP accumulates in bone metastases and has a half-life of 46.3 hours

Tb^{3+} [Xe]4f⁸

Luminescent bioassays: Long-lived and bright PL, possibility of multiplexing

K^+ sensor complexes:

Lit.: JACS 131 (2008) 434



Lu^{3+} [Xe]4f¹⁴

^{177}Lu as emitter of low-energy gamma radiation for imaging and medium energy β -particles for therapy
 LuPO_4 nanoparticles doped with Pr^{3+} and/or Nd^{3+} as UV-C scintillator

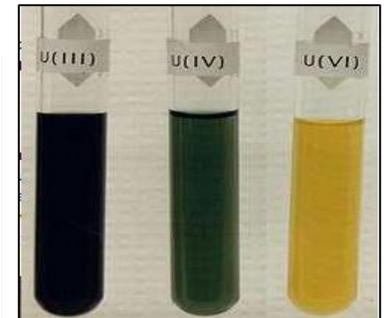
11. Biochemie der Lanthanoiden und Aktinoiden

Aktinoiden

<u>Uran</u>		
U^0	$[Rn]5f^36d^17s^2$	reagiert mit heißem Wasser: $U + 2 H_2O \rightarrow UO_2 + 2 H_2$ kommt weit verteilt vor, pro Mensch ca. 70 μg
U^{3+}	$[Rn]5f^3$	reduzierend
U^{4+}	$[Rn]5f^2$	reduzierend
U^{6+}	$[Rn]$	UO_2^{2+} ist das stabilste Ion in vivo bzw. in wässr. Lösung $Na_2U_2O_7$ „Yellow cake“

Plutonium

Pu^0	$[Rn]5f^67s^2$	
Pu^{3+}	$[Rn]5f^5$	$[Pu(H_2O)_n]^{3+}$
Pu^{4+}	$[Rn]5f^4$	$[Pu(H_2O)_n]^{4+}$ ähnliche ILD wie Fe^{3+} Einbau in eisenhaltige Metalloenzyme PuO_2 in Radionuklidbatterien
Pu^{5+}	$[Rn]5f^3$	PuO_2^+
Pu^{6+}	$[Rn]5f^2$	PuO_2^{2+}
Pu^{7+}	$[Rn]5f^1$	$[PuO_4]^-$



12. Modellkomplexe

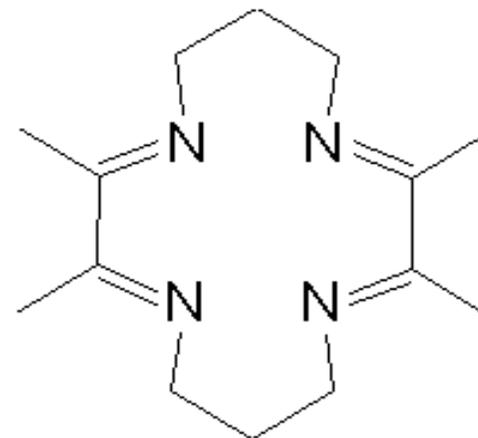
Ziele der Herstellung von Modellkomplexen

Strukturelle Modelle

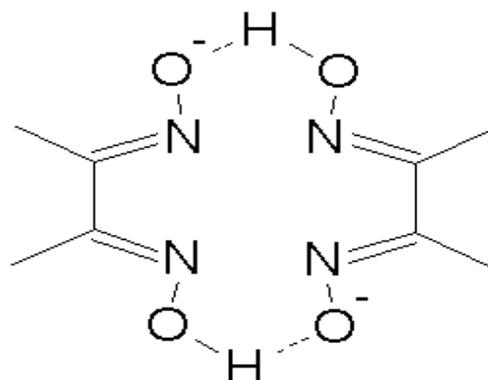
- Beitrag zur Strukturaufklärung von Metalloenzymen
- Modellierung optischer Spektren und magnetischer Eigenschaften

Funktionelle Modelle

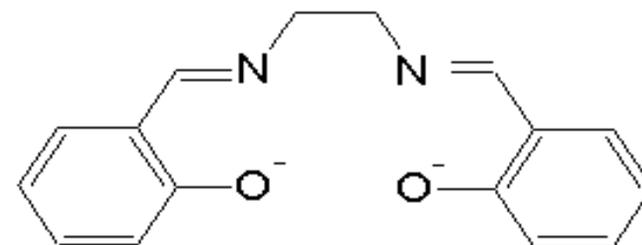
- Aufklärung enzymatischer Reaktionsmechanismen
- Untersuchung der katalytischen Aktivität
- Anwendung zur Synthese kleiner Moleküle im Labormaßstab



COSTA Ligand



Bis(diacetyldioxim)



salen Ligand

13. Analytische Methoden

Übersicht

- 1. Beugungsmethoden (→ Aufklärung der 3D Struktur)**
 - **Probleme: Kristallisation von Proteinen, komplexe Strukturen erlauben nur eine Auflösung von ca. 0,2 nm, d.h. Identifikation von Wasserstoffatomen ist unmöglich**
- 2. Elektronenmikroskopie (→ 3D Struktur mit mittlerer Auflösung > 1 nm)**
- 3. NMR-Spektroskopie (→ lokale Struktur und dynamische Eigenschaften)**
- 4. Röntgenabsorptionsspektroskopie, z.B. EXAFS, XANES (→ lokale Struktur)**
- 5. ESR-Spektroskopie (→ elektronische Eigenschaften einer Spezies mit mind. einem ungepaarten Elektronen)**
- 6. Mößbauerspektroskopie (→ Identifikation von Spezies mit Quadrupolmoment)**
- 7. Optische Spektroskopie (→ Farbe und elektronische Eigenschaften)**
- 8. SQUID (→ Charakterisierung von magnetischen Materialien)**
- 9. Zyklische Voltammetrie (→ Charakterisierung von Redoxvorgängen, z.B. Elektronentransfervorgängen)**
- 10. Schwingungsspektroskopie, z.B. IR-, Raman-, Resonanz-Raman-Spektroskopie (→ Nachweis funktioneller Gruppen)**
 - **Problem: Komplexität der Proteine**

14. Anwendungen der Bioanorganik

a) Großtechnischer Bereich und Biotechnologie

- Anaerober bakterieller Abbau in Kläranlagen oder Sedimenten: Fe, Ni, Co
- Bakterieller Leaching (z. B. > 25% der Weltkupferproduktion): Fe, Cu, Au, U

b) Umweltchemie

- Landwirtschaftliche Spurenelementprobleme: Stickstoff-Fixierung (Fe, Mo, V)
- Umweltbelastung: Pb, Cd, Hg, As, Al, Cr
- Schadstoff-Abbau und -Detoxifikation, z.B. durch Peroxidasen: Fe, Mn, V
- „Phytoextraction/-leaching“: Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Ge, Sn, As, Eu, Gd, Tb, Lu, ...

c) Pharmazie

- Diagnostika: Fe³⁺, Gd³⁺, Ba²⁺, Tc³⁺, Xe
- Therapeutika: Pt, Au, Li, B, Gd, Bi, As, Hg
- „Cis-Platin“, cis-PtCl₂(NH₃)₂, für die Behandlung bestimmter Tumorformen
- Radio-Iod-Therapie, z.B. bei einer Überfunktion der Schilddrüse
- Metabolismus durch P-450-Enzyme, Metalloenzymblocker: Fe, Zn

14. Anwendungen der Bioanorganik

d) Biomaterialien

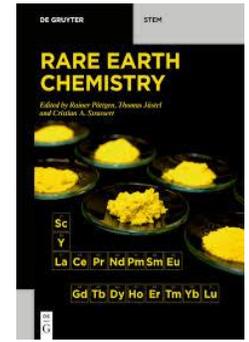
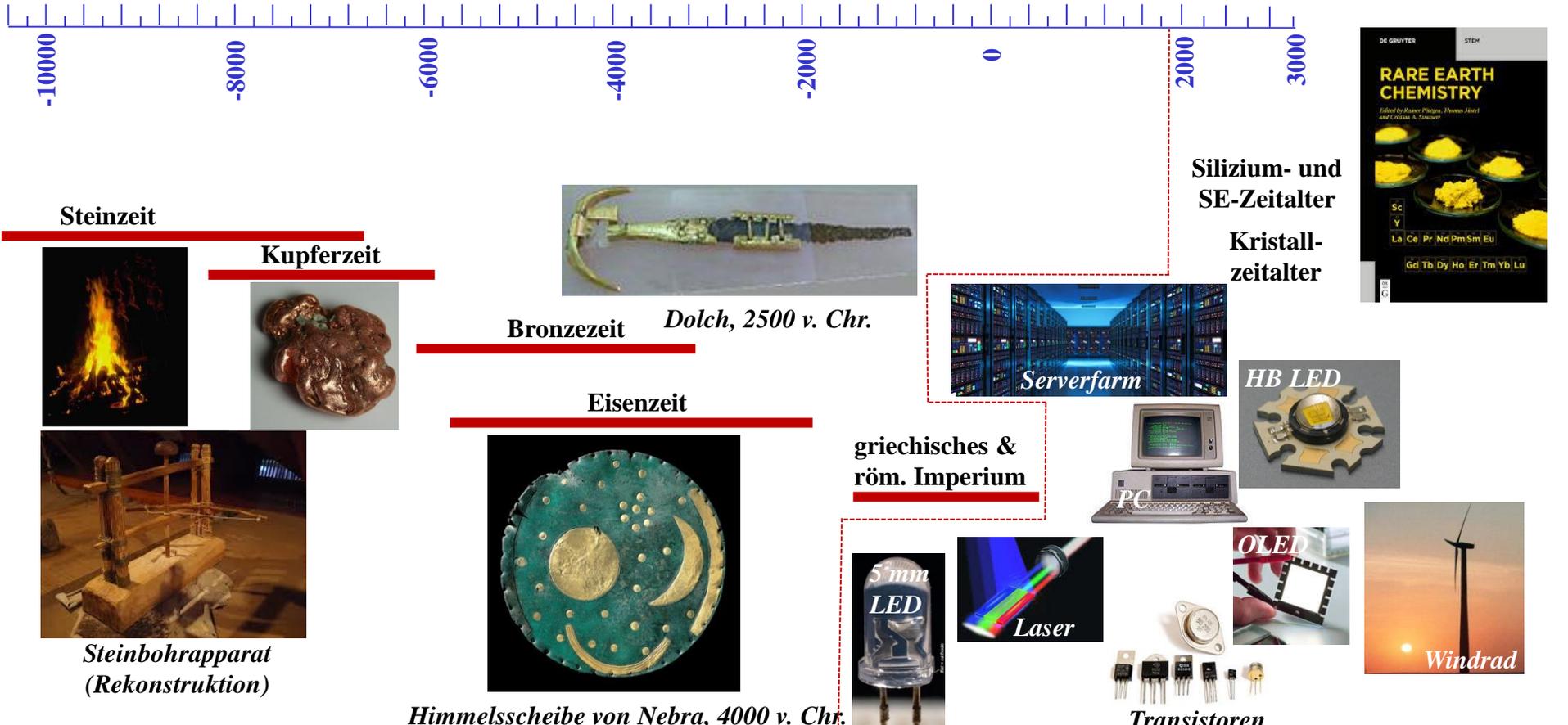
- Biokompatible (Zahn)Implantate
- Behandlung unerwünschter Demineralisationsprozesse wie Osteoporose oder Karies: Ca^{2+} , PO_4^{3-} , F^-
- Biokompatible Lichtleiter

e) Anorganische Nahrungsmittelbestandteile

- Mangelsymptome → Supplementierung: Fe, Co, Zn, Se,
- Vergiftungen → Komplexierung, z.B. bei der EDTA-Therapie
- Vorbeugung → Iodblockade durch KI-Gabe, z.B. bei einer potentiellen Belastung durch ^{131}I im Falle eines Kernreaktorunglücks
- Lebensmitteldesign → TiO_2 Nanopartikel

14. Anwendungen der Bioanorganik

(Umwelt)Einfluss von Schwermetallen: Dissipation ↔ Toxikologie



Bekannte Metalle: Cu Au Ag Sn Fe Hg Pt Pb As Sb Zn Bi Cr Cd Al Ir Ga In Ge REE

Quelle: Modifiziert nach Dr. Rytz, FEE

14. Anwendungen der Bioanorganik

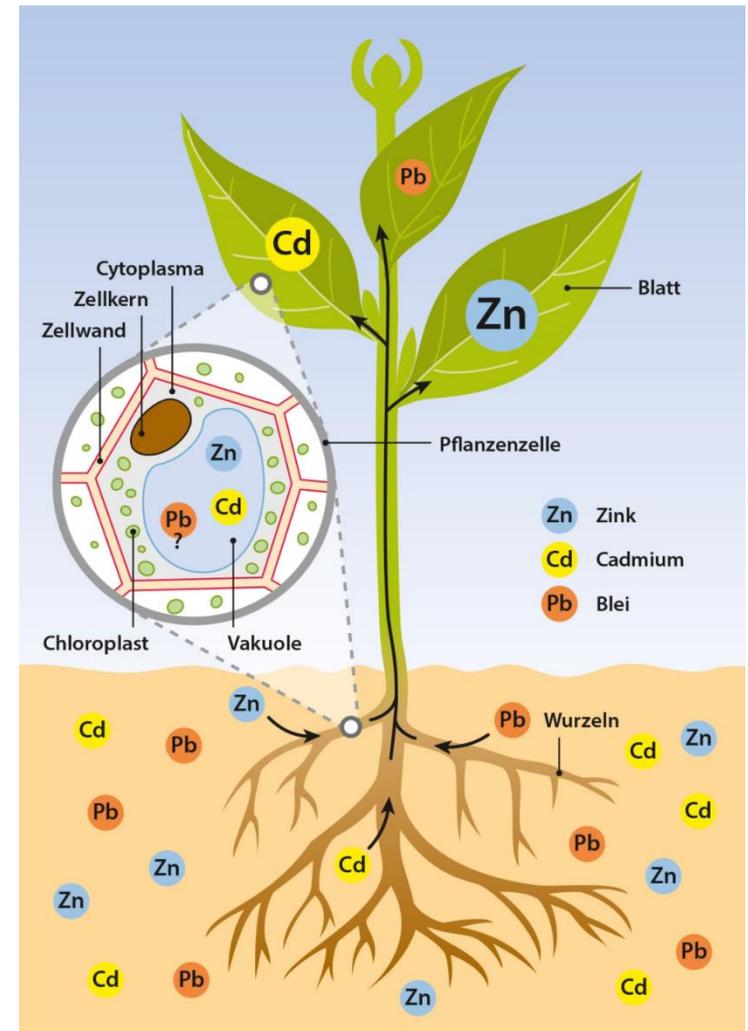
“Phytoextraktion/-auslaugung”

“Phytoextraction/-leaching” is to extract metal from soil substrates where plants capable of growing in high mineral environments

(Lit.: Chaney et al.,1998)

“Phytomining” concerns extracting metals from soil substrates by harvesting specially selected hyper-accumulating plants

(Lit.: Sheoran, S. Sheoran & Poonia, 2013)



Lit.: <https://motherboard.vice.com/de/article/phytomining>