

## Inhaltsverzeichnis

Vorwort *XIII*

### Teil I Die Koordinationschemie von Metalloenzymzentren 1

- 1 Säure-Base-Katalyse bei physiologischem pH-Wert: Zink(II) in Carboanhydrase und hydrolytischen Zinkenzymen 3**
  - 1.1 Carboanhydrasen 4
  - 1.1.1 Molekülbau von humaner Carboanhydrase II (hCA II) 4
  - 1.1.2 CA-Katalysezyklus 6
  - 1.1.3 Cadmium als Zentralmetall in einer  $\zeta$ -CA 7
  - 1.2 Alkoholdehydrogenase 8
  - 1.3 Hydrolytische Zinkenzyme, Klasse-II-Aldolase 8
  - 1.4 Nicht katalytische Zinkzentren 9
  - 1.5 Literatur 11
  
- 2 Funktion und Inhibition katalytischer Zentren: Urease und Ureasehemmstoffe 15**
  - 2.1 Harnstoff im Stickstoffstoffwechsel 15
  - 2.2 Molekülbau von Urease 16
  - 2.3 Ureasekatalysezyklus 17
  - 2.4 Ureasehemmung durch Diamidophosphat 18
  - 2.5 Ureasebiosynthese: Nickeleinbau durch UreE 19
  - 2.6 Elementaranalyse an kristalliner Urease: Sumners Irrtum 20
  - 2.7 Literatur 22
  
- 3 Superoxidreduktion in Anaerobiern: Rubredoxin (Rd) und Superoxidreduktasen (SORs) 25**
  - 3.1  $O_2^{\cdot-}$ -Reduktion 25
  - 3.2 Rubredoxin (Rd) 26
  - 3.2.1 Aufbau von Rubredoxin 26
  - 3.2.2 Das elektrochemische Potenzial von Rubredoxin: Thermodynamik der  $e^-$ -Übertragung 27

- 3.3 Desulforedoxin (Dx) 29
- 3.4 Reorganisationsenergie einkerniger Highspin-Eisenzentren:  
Kinetik der  $e^-$ -Übertragung 30
- 3.5 Superoxidreduktasen (SORs) 31
- 3.5.1 Molekülbau von SORs 31
- 3.5.2 SOR-Katalysezyklus 32
- 3.6 Literatur 33
  
- 4 Anionische Liganden senken das elektrochemische Potenzial:  
[2Fe-2S]-Ferredoxine und Rieske-Zentren 35**
- 4.1 Zweikernige Eisen-Schwefel-Proteine 35
- 4.2 [2Fe-2S]-Ferredoxin 35
- 4.3 Rieske-Zentren 36
- 4.4 Oxidationsstufen und Redoxpotenziale 37
- 4.5 Biosynthese von Fe-S-Clustern 38
- 4.6 Literatur 39
  
- 5 [4Fe-4S]-Cluster: Ein „altes“ Zentrum mit vielen Funktionen 41**
- 5.1 Ein Blick in die Evolution 42
- 5.2 [4Fe-4S]-Ferredoxine und HP-Proteine 42
- 5.2.1 [4Fe-4S]-Cluster als  $1e^-$ -Überträger 42
- 5.2.2 Molekülbau von [4Fe-4S]-Ferredoxinen 43
- 5.2.3 2[4Fe-4S]-Cluster 43
- 5.3 [3Fe-4S]-Cluster 43
- 5.4 [4Fe-3S]-Cluster 44
- 5.5 Aconitase 45
- 5.5.1 Molekülbau von Aconitase 46
- 5.5.2 Aconitasekatalysezyklus 47
- 5.6 IspG und IspH 48
- 5.7 Radikal-SAM-Enzyme 49
- 5.7.1 Molekülbau von Radikal-SAM-Enzymen 49
- 5.7.2 Bildung von 5'-Adenosylradikalen 51
- 5.7.3 Eisen-Schwefel-Cluster als Schwefelquellen 51
- 5.8 Literatur 52
  
- 6 Katalyse einer Redoxreaktion: Mangan- und Eisensuperoxiddismutase  
(MnSOD, FeSOD) 55**
- 6.1  $O_2^-$ -Disproportionierung 55
- 6.2 Molekülbau von Fe-, Mn- und Fe/Mn-SODs 56
- 6.3 Mn/Fe-SOD-Katalysezyklus 57
- 6.4 Weitere SODs 59
- 6.5 Literatur 59
  
- 7 Mononukleare Nichthäm-Eisen-Enzyme 61**
- 7.1 Isopenicillin-N-Synthase 63

7.2	Naphthalin-1,2-Dioxygenase, eine Rieske-Dioxygenase	65
7.3	Phenylalaninhydroxylase (PAH)	66
7.3.1	Monooxygenierung von Phenylalanin	67
7.3.2	Aufbau von PAH	68
7.3.3	O <sub>2</sub> -Aktivierung und Regulierung	69
7.3.4	Bio- <i>Anorganisches</i> : Die Elektronenstruktur eines Highspin-Fe <sup>IV</sup> O-Zentrums	69
7.3.5	Reaktionen der transienten Fe <sup>IV</sup> =O-Spezies	72
7.4	Literatur	73
<b>8</b>	<b>O-Atom-Transfer: Der Molybdopterin-Kofaktor</b>	<b>75</b>
8.1	Einkernige Molybdän-Enzyme	75
8.2	Sulfitoxidase	76
8.2.1	Katalyse	77
8.3	MoCu-CO-Dehydrogenase	80
8.4	Literatur	81
<b>9</b>	<b>Ein Strukturelement – viele Funktionen: Oxidodieisenzentren</b>	<b>83</b>
9.1	Hämerythrin (Hr)	84
9.1.1	Molekülbau von Hämerythrin	84
9.1.2	Sauerstofftransport in Hr	84
9.2	Lösliche Methanmonooxygenase (sMMO)	85
9.2.1	Methanotrophe Bakterien	85
9.2.2	Die Hydroxylasekomponente (sMMOH) der löslichen Methanmonooxygenase	86
9.2.3	sMMO-Katalyse	87
9.3	Ribonukleotidreduktase	88
9.4	Flavodieisenenzyme	89
<b>10</b>	<b>Bioliganden und Bindungsmodelle</b>	<b>93</b>
10.1	Histidin	94
10.2	Aspartat und Glutamat	95
10.3	Cysteinat	95
10.4	Tyrosinat	96
10.5	Methionin	96
10.6	Porphyrinliganden	96
10.7	Literatur	98
<b>11</b>	<b>High- und Lowspin-Eisen: Myoglobin und Hämoglobin</b>	<b>101</b>
11.1	O <sub>2</sub> -Transport	101
11.2	deoxyMb	102
11.3	oxyMb	103
11.4	MbCO	104
11.5	<sup>1</sup> Fe <sup>II</sup> - <sup>1</sup> O <sub>2</sub> , <sup>2</sup> Fe <sup>III</sup> - <sup>2</sup> O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> oder <sup>3</sup> Fe <sup>II</sup> - <sup>3</sup> O <sub>2</sub> ?	106
11.6	metMb	109

- 11.7 Dynamik der Be- und Entladung von Mb 110
- 11.8 Literatur 110
  
- 12 Häm-NO-Komplexe: P450<sub>nor</sub>, Nitrophorine, MbNO, lösliche Guanylatcyclase (sGC) 113**
  - 12.1 Cytochrom P450<sub>nor</sub>, eine fungale NO-Reduktase 116
  - 12.2 Die Fe-NO-Bindung in Häm- $\{FeNO\}^6$ -Zentren 117
  - 12.3 Nitrophorine 119
  - 12.4 NO-beladenes Mb, ein  $\{FeNO\}^7$ -Zentrum 120
  - 12.5 Die Fe-NO-Bindung in Häm- $\{FeNO\}^7$ -Zentren 120
  - 12.6 Lösliche Guanylatcyclase (sGC) 121
  - 12.7 Literatur 122
  
- 13 Redoxkatalyse mit Hämzentren: Cytochrom c, Katalase, Cytochrom P450 125**
  - 13.1 Cytochrom c 125
  - 13.2 Häm-Katalase 126
  - 13.3 Cytochrom P450 127
  - 13.4 NO-Synthasen 130
  - 13.5 Literatur 131
  
- 14 Redoxchemie bei hohem Potenzial: blaue Kupferproteine und Cu<sub>A</sub>-Zentren 133**
  - 14.1 Blaue Kupferzentren 136
  - 14.2 Plastocyanin 136
    - 14.2.1 Molekülbau von Plastocyanin 136
    - 14.2.2 Das Modell vom entatischen Zustand 137
    - 14.2.3 Der elektronische Grundzustand des Plastocyaninzentrens 137
    - 14.2.4 Die Bedeutung kovalenter Bindungen in Kupferzentren 139
  - 14.3 Cu<sub>A</sub>-Zentren 140
  
- 15 Aktivierung von O<sub>2</sub>-Spezies in Kupfer-Redox-Zentren: O<sub>2</sub>-Transport, Oxygenase-, Oxidase- und SOD-Aktivität 143**
  - 15.1 Hämocyanin (Hc) 143
    - 15.1.1 Molekülbau von Hämocyanin 143
    - 15.1.2 TS-3-Cu<sup>II</sup>(His)<sub>3</sub> – ein starkes Oxidationsmittel 144
  - 15.2 Tyrosinase 146
    - 15.2.1 Molekülbau von Tyrosinase 146
    - 15.2.2 Oxidationszustände und Reaktionsschritte 147
  - 15.3 Partikuläre Methanmonooxygenase (pMMO) 148
  - 15.4 CuZnSOD 149
    - 15.4.1 Der Molekülbau von CuZnSOD 149
    - 15.4.2 Katalysezyklus 150
  - 15.5 Mononukleare Cu-Monooxygenasen 151
  - 15.6 Kupfer(III) in der Biochemie? 152
  - 15.7 Literatur 153

- 16 Proteinogene Radikale als Liganden: Galactose-Oxidase (GO) und Cytochrom-*c*-Oxidase (CcO) 155**
  - 16.1 Galactose-Oxidase 155
    - 16.1.1 Molekülbau von GO 156
    - 16.1.2 Katalyse 157
  - 16.2 Cytochrom-*c*-Oxidase (CcO) 158
    - 16.2.1 Struktur des Häm- $a_3$ -Cu $_B$ -Zentrums in Cytochrom-*c*-Oxidase 159
    - 16.2.2 Katalysezyklus 160
  - 16.3 Literatur 161
  
- 17 Vierelektronen-Katalyse, zweiter Teil: Der O $_2$ -freisetzende Komplex in Photosystem II 163**
  - 17.1 Die fünf Zustände 163
  - 17.2 Die Struktur des Photosystems II 164
  - 17.3 Oxidationszustände des OEC und Katalysezyklus 166
  - 17.4 Synthetische Katalysatoren für die Wasseroxidation 168
    - 17.4.1 Redoxkatalyse mit Manganoxiden 169
    - 17.5 Literatur 169
  
- 18 Hydrogenasen 171**
  - 18.1 H $_2$ -Aktivierung 171
  - 18.2 [NiFe]-Hydrogenasen 172
    - 18.2.1 Katalysezyklus 173
    - 18.2.2 Der  $\mu$ -Hydrido-Zustand 174
    - 18.2.3 Die Biosynthese des aktiven Zentrums 174
  - 18.3 [FeFe]-Hydrogenase 175
  - 18.4 [Fe]-Hydrogenase (Hmd) 177
  - 18.5 Literatur 178
  
- 19 Nitrogenase 181**
  - 19.1 N $_2$ -Reduktion 181
  - 19.2 Molekülbau von Nitrogenase 182
  - 19.3 Katalysezyklus 183
  - 19.4 Biosynthese von P- und M-Cluster 184
  - 19.5 Literatur 185
  
- 20 Organometallchemie in Organismen I: cobalaminabhängige Methioninsynthase 187**
  - 20.1 Vitamin-B $_{12}$ -Derivate 187
  - 20.2 Methioninsynthase 188
    - 20.2.1 Methioninsynthase: Molekülbau und Oxidationsstufen 188
    - 20.2.2 Katalysezyklus 189
  - 20.3 Literatur 191

<b>21</b>	<b>Organometallchemie in Organismen II: CO-Dehydrogenase/Acetyl-CoA-Synthase</b>	<b>193</b>
21.1	CO <sub>2</sub> -Reduktion: anaerobe CO-Dehydrogenasen und bifunktionelle CODH/ACSs	193
21.2	Der C-Cluster in NiCODHs	194
21.3	Der A-Cluster in NiCODHs	196
21.3.1	Die Struktur des A-Clusters in CODH/ACS	196
21.3.2	A-Cluster-Katalyse	197
21.4	Literatur	197
<b>22</b>	<b>Ein technisch genutztes Metallenzym: Xylose-Isomerase („Glucose-Isomerase“)</b>	<b>201</b>
22.1	Xylose-Isomerase	201
22.1.1	Molekülbau von Xylose-Isomerase	202
22.1.2	Katalyse	204
22.2	Literatur	205
<b>23</b>	<b>Eisenstoffwechsel</b>	<b>207</b>
23.1	Metallstoffwechsel	207
23.2	Transferrin	210
23.3	Bakterielle Siderophore	212
<b>24</b>	<b>Koordinationschemische „Steckbriefe“ einiger Zentralmetalle</b>	<b>215</b>
<b>25</b>	<b>Elektrochemische Potenziale von Sauerstoffspezies bei pH 7</b>	<b>219</b>
<b>Teil II Der Blick aufs Metall:</b>		
<b>Grundlegende und spezielle Methoden</b>		
<b>26</b>	<b>Strukturanalyse von Proteinen</b>	<b>223</b>
26.1	Kristallisation der Proteine	223
26.2	Röntgenbeugung	224
26.3	Röntgenstrukturanalyse	227
26.3.1	Methode des isomorphen Ersatzes	228
26.3.2	MAD-Methode ( <i>Multiwavelength Anomalous Dispersion</i> )	229
26.3.3	Methode des molekularen Ersatzes (MR)	230
26.4	Die Strukturverfeinerung	230
26.5	Literatur	232
<b>27</b>	<b>UV/Vis-, Fluoreszenz- und CD-Spektroskopie</b>	<b>233</b>
27.1	Allgemeine Grundlagen der UV/Vis-Spektroskopie	233

- 27.2 Technisches 238
- 27.3 Allgemeine Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie 239
- 27.4 Technisches 242
- 27.5 Fluoreszenzlöschung 243
- 27.6 Förster-Energie-Transfer 244
- 27.7 Allgemeine Grundlagen der CD-Spektroskopie 245
- 27.8 Zusammenfassung 248
- 27.9 Literatur 248
  
- 28 Elektrochemie 249**
- 28.1 Allgemeine Grundlagen 249
- 28.2 Cyclovoltammetrie 250
- 28.3 Einfluss der Diffusion 253
- 28.4 Reversible Systeme 254
- 28.5 Quasireversible und irreversible Systeme 256
- 28.6 Wichtige Kenngrößen 256
- 28.7 Technische Details 257
- 28.8 Pulsvoltammetrie 259
- 28.9 Differenzielle Pulsvoltammetrie 260
- 28.10 Square Wave Voltammetrie 261
- 28.11 Theorie des Elektronentransfers 262
- 28.12 Zusammenfassung 265
- 28.13 Literatur 265
  
- 29 Theoretische Methoden 267**
- 29.1 Allgemeine Grundlagen 267
- 29.2 Dichtefunktionaltheorie 270
- 29.3 Beschreibung des Lösungsmittels 274
- 29.4 Optimierung der Geometrie 276
- 29.5 Berechnung thermodynamischer und optischer Eigenschaften 278
- 29.5.1 Frequenzen, Energien 278
- 29.5.2 UV/Vis-Spektren 280
- 29.5.3 NMR- und EPR-Spektren 281
- 29.5.4 Molekülorbitale und Ladungsverteilungen 282
- 29.6 Zusammenfassung 284
- 29.7 Literatur 284
  
- 30 Resonanz-Raman-Spektroskopie 285**
- 30.1 Der Raman-Effekt 285
- 30.2 Resonanz-Raman-Spektroskopie 287
- 30.3 Technisches 289
- 30.4 Anwendung 291
- 30.5 Zusammenfassung 292
- 30.6 Literatur 292

<b>31</b>	<b>Röntgenabsorptionsspektroskopie</b>	<b>293</b>
31.1	Allgemeine Grundlagen	293
31.2	Technisches	295
31.3	Auswertung	296
31.4	Anwendung	298
31.5	Zusammenfassung	300
31.6	Literatur	300
<b>32</b>	<b>Mößbauer-Spektroskopie</b>	<b>301</b>
32.1	Allgemeine Grundlagen	301
32.2	Technisches	302
32.3	Mößbauer-Spektren und ihre Parameter	303
32.4	Anwendung: Rieske-Proteine	305
32.5	Zusammenfassung	306
32.6	Literatur	306
<b>33</b>	<b>Elektronenspinresonanzspektroskopie</b>	<b>307</b>
33.1	Allgemeine Grundlagen	307
33.2	Technisches	309
33.3	Spin-Bahn-Kopplung	310
33.4	Hyperfeinkopplung	311
33.5	Systeme mit einem Spin $> 1/2$	313
33.6	Anwendung I: Blaue Kupferproteine	314
33.7	Anwendung II: Eisen-Porphyrin-Systeme	315
33.8	Moderne Entwicklungen	316
33.9	Zusammenfassung	317
33.10	Literatur	318
<b>34</b>	<b>Magnetische Messungen mit SQUID</b>	<b>319</b>
34.1	Allgemeine Grundlagen	319
34.2	Technisches	321
34.3	Anwendung	322
34.4	Zusammenfassung	322
34.5	Literatur	323
	<b>Sachverzeichnis</b>	<b>325</b>