

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 ζ -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^- -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 O₂-Aktivierung und Regulierung 69
 - 7.3.4 Bio-*Anorganisches*: Die Elektronenstruktur eines Highspin-Fe^{IV}O-Zentrums 69
 - 7.3.5 Reaktionen der transienten Fe^{IV}=O-Spezies 72
- 7.4 Literatur 73

- 8 O-Atom-Transfer: Der Molybdopterin-Kofaktor 75**
 - 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

- 9 Ein Strukturelement – viele Funktionen: Oxidodieisenzentren 83**
 - 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

- 10 Bioliganden und Bindungsmodelle 93**
 - 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

- 11 High- und Lowspin-Eisen: Myoglobin und Hämoglobin 101**
 - 11.1 O₂-Transport 101
 - 11.2 deoxyMb 102
 - 11.3 oxyMb 103
 - 11.4 MbCO 104
 - 11.5 ¹Fe^{II}-¹O₂, ²Fe^{III}-²O₂^{•-} oder ³Fe^{II}-³O₂? 106
 - 11.6 metMb 109

- 11.7 Dynamik der Be- und Entladung von Mb 110
- 11.8 Literatur 110

- 12 Häm-NO-Komplexe: P450_{nor}, Nitrophorine, MbNO, lösliche Guanylatcyclase (sGC) 113**
- 12.1 Cytochrom P450_{nor}, 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_A-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_A-Zentren 140

- 15 Aktivierung von O₂-Spezies in Kupfer-Redox-Zentren: O₂-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^{II}(His)₃ – 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 O₂-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 H₂-Aktivierung 171
 - 18.2 [NiFe]-Hydrogenasen 172
 - 18.2.1 Katalysezyklus 173
 - 18.2.2 Der μ -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 N₂-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 Methioninsynthese 187**
- 20.1 Vitamin-B₁₂-Derivate 187
 - 20.2 Methioninsynthese 188
 - 20.2.1 Methioninsynthese: Molekülbau und Oxidationsstufen 188
 - 20.2.2 Katalysezyklus 189
 - 20.3 Literatur 191

- 21 Organometallchemie in Organismen II:
CO-Dehydrogenase/Acetyl-CoA-Synthase 193**
 - 21.1 CO₂-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

- 22 Ein technisch genutztes Metallenzym: Xylose-Isomerase („Glucose-Isomerase“) 201**
 - 22.1 Xylose-Isomerase 201
 - 22.1.1 Molekülbau von Xylose-Isomerase 202
 - 22.1.2 Katalyse 204
 - 22.2 Literatur 205

- 23 Eisenstoffwechsel 207**
 - 23.1 Metallstoffwechsel 207
 - 23.2 Transferrin 210
 - 23.3 Bakterielle Siderophore 212

- 24 Koordinationschemische „Steckbriefe“ einiger Zentralmetalle 215**

- 25 Elektrochemische Potenziale von Sauerstoffspezies bei pH 7 219**

- Teil II Der Blick aufs Metall:
Grundlegende und spezielle Methoden 221**

- 26 Strukturanalyse von Proteinen 223**
 - 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 (*Multiwavelength Anomalous Dispersion*) 229
 - 26.3.3 Methode des molekularen Ersatzes (MR) 230
 - 26.4 Die Strukturverfeinerung 230
 - 26.5 Literatur 232

- 27 UV/Vis-, Fluoreszenz- und CD-Spektroskopie 233**
 - 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

31	Röntgenabsorptionsspektroskopie	293
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
32	Mößbauer-Spektroskopie	301
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
33	Elektronenspinresonanzspektroskopie	307
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
34	Magnetische Messungen mit SQUID	319
34.1	Allgemeine Grundlagen	319
34.2	Technisches	321
34.3	Anwendung	322
34.4	Zusammenfassung	322
34.5	Literatur	323
	Sachverzeichnis	325