

Biochemie der Spurenelemente des Menschen

(772.309, 2 Std.)

Komplexchemie I

Komplexchemie I

- ◆ **Eigenschaften der *d*-Block Elemente**
- ◆ **HSAB-Theorie**
- ◆ **Chelat-Effekt und die Irving-Williams-Reihe**
- ◆ **Chelat-Therapie**
- ◆ **pK_a -Werte koordinierter Liganden**
- ◆ **Komplexgeometrie**
- ◆ **Redoxpotentiale**
- ◆ **Biologische Liganden**

Periodic Table

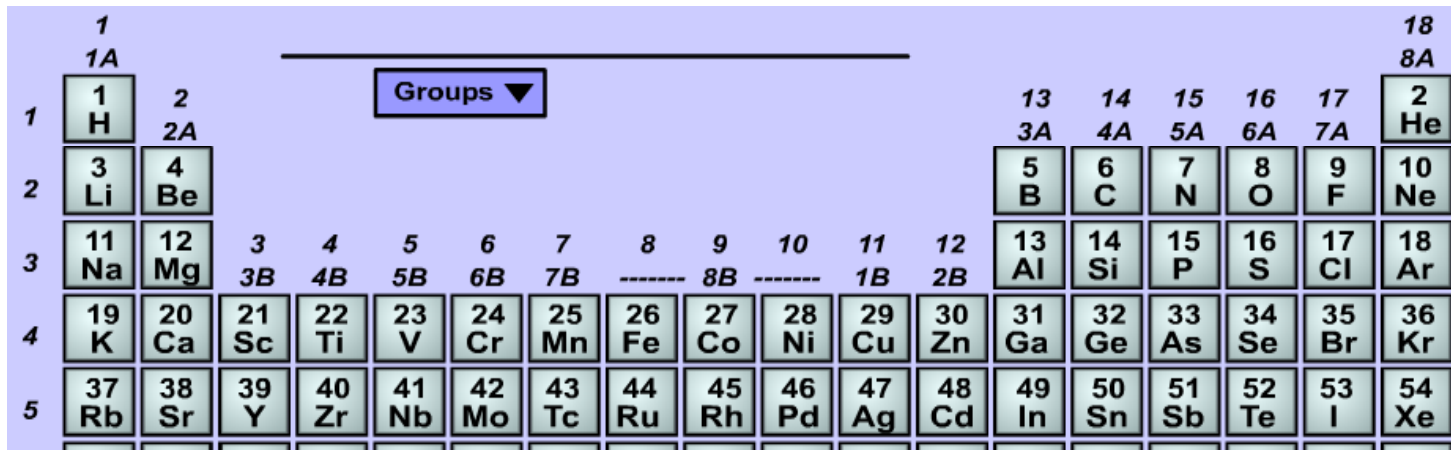
Electron Configuration

Plot Data

Element Data

	1 1A											18 8A						
	Groups ▼												13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He
1	1 H	2 2A											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
2	3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
3	11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 -----	9 8B	10 -----	11 1B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	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
5	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
6	55 Cs	56 Ba	71 Lu	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
7	87 Fr	88 Ra	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub		114 Uuq		116 Uuh		118 Uuo
			6	57 La	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	
			7	89 Ac	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	

Die Kenntnis der Elektronenkonfiguration der *d*-Block Elemente ist für das (bio-)chemische Verständnis vieler Spurenelemente entscheidend.



The image shows a standard periodic table of elements. A blue box with a dropdown arrow labeled 'Groups' is positioned above the table. The table is organized into rows (periods) and columns (groups). The groups are labeled as follows: 1A, 2A, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B, 1B, 2B, 3A, 4A, 5A, 6A, 7A, and 8A. The elements are arranged in their respective positions, with atomic numbers and symbols provided for each.

	1	2	Groups										13	14	15	16	17	18
	1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 H																2 He	
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	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
5	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

Ab Hauptquantenzahl $n = 3$ gibt es fünf ***d*-Orbitale**, die jeweils mit je zwei Elektronen besetzt werden können. Insgesamt 10 Elemente.

Die unvollständig aufgefüllten *d*-Schalen vieler *d*-Block Elemente sind Ursache für die **Farbenvielfalt** von Übergangsmetall-enthaltenden Verbindungen. Zudem hat in vielen dieser Verbindungen das Übergangsmetall ungepaarte Elektronen, sodass diese Verbindungen oftmals **paramagnetisch** sind.

Transition metals																			
Groups ▼																			
1	2											13	14	15	16	17	18		
1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A		
1	H																	2	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B	2B	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	21	22	23	24	25	26	27	28	29	Zn	31	32	33	34	35	36	
5	Rb	Sr	39	40	41	42	43	44	45	46	47	Cd	49	50	51	52	53	54	
6	Cs	Ba	71	72	73	74	75	76	77	78	79	Hg	81	82	83	84	85	86	
7	Fr	Ra	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112		114		116		118	
				6	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	
				7	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	

Alle *d*-Block Elemente sind **Metalle** (elektrisch leitend, Wärmeleiter, verformbar, silbrig glänzend (Ausnahme: Cu & Au), und haben hohe Schmelz- und Siedepunkte (Ausnahme: Hg).

Bei der Verbindungsbildung verlieren Übergangsmetalle ihre Valenz *s*-Elektronen und zum Teil ihre *d*-Elektronen. Übergangsmetalle können in **mehreren Oxidationszuständen** vorkommen (wichtig für die biochemische Reaktivität).

Element Data

Vanadium, V

Atomic number (Z) 23	Electronegativity (Pauling) 1.63	Ionic radius 61 (4+) pm
Molar Mass 50.94 g/mol	Electron configuration [Ar]3d ³ 4s ²	Ionization energy (1) 650 kJ/mol (2) 1414 kJ/mol (3) 2828 kJ/mol
Atomic Radius 135 pm	Stable isotopes ⁵⁰ V, ⁵¹ V	
Normal state solid / metal	Melting point 1910 °C	Density 6.11 g/cm ³
Enthalpy of fusion 17.6 kJ/mol	Boiling point 3407 °C	Molar heat capacity 24.9 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Enthalpy of vaporization 458.6 kJ/mol		Standard molar entropy 28.9 J K ⁻¹ mol ⁻¹

				18 8A
14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He
6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
114 Uuq		116 Uuh		118 Uuo
66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

Element Data

Chromium, Cr

Atomic number (Z) 24	Electronegativity (Pauling) 1.66	Ionic radius 84 (2+) pm
Molar Mass 52 g/mol	Electron configuration [Ar]3d ⁵ 4s ¹	Ionization energy (1) 653 kJ/mol (2) 1492 kJ/mol (3) 2987 kJ/mol
Atomic Radius 129 pm	Stable isotopes ⁵⁰ Cr, ⁵² Cr, ⁵³ Cr, ⁵⁴ Cr	
Normal state solid / metal	Melting point 1907 °C	Density 7.19 g/cm ³
Enthalpy of fusion 15.3 kJ/mol	Boiling point 2671 °C	Molar heat capacity 23.4 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Enthalpy of vaporization 348.78 kJ/mol	Standard molar entropy 23.8 J K ⁻¹ mol ⁻¹	

				18 8A
14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He
6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
114 Uuq		116 Uuh		118 Uuo
66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

Element Data

Manganese, Mn

Atomic number (Z)
25

Electronegativity (Pauling)
1.55

Ionic radius
91 (2+) pm

Molar Mass
54.94 g/mol

Electron configuration
[Ar]3d⁵4s²

Ionization energy
(1) 717 kJ/mol

Atomic Radius
137 pm

Stable isotopes
⁵⁵Mn

(2) 1509 kJ/mol
(3) 3248 kJ/mol

Normal state
solid / metal

Melting point
1246 °C

Density
7.47 g/cm³

Enthalpy of fusion
14.4 kJ/mol

Boiling point
2061 °C

Molar heat capacity
26.3 J K⁻¹ mol⁻¹

Enthalpy of vaporization
219.7 kJ/mol

Standard molar entropy
32 J K⁻¹ mol⁻¹

				18
				8A
	14	15	16	17
	4A	5A	6A	7A
	2			He
6	7	8	9	10
C	N	O	F	Ne
14	15	16	17	18
Si	P	S	Cl	Ar
32	33	34	35	36
Ge	As	Se	Br	Kr
50	51	52	53	54
Sn	Sb	Te	I	Xe
82	83	84	85	86
Pb	Bi	Po	At	Rn
114		116		118
Uuq		Uuh		Uuo
66	67	68	69	70
Dy	Ho	Er	Tm	Yb
98	99	100	101	102
Cf	Es	Fm	Md	No

Element Data

Iron, Fe

Atomic number (Z)
26

Electronegativity (Pauling)
1.83

Ionic radius
82 (2+) pm

Molar Mass
55.85 g/mol

Electron configuration
[Ar]3d⁶4s²

Ionization energy
(1) 759 kJ/mol

Atomic Radius
124 pm

Stable isotopes
⁵⁴Fe, ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe, ⁵⁸Fe

(2) 1561 kJ/mol
(3) 2957 kJ/mol

Normal state
solid / metal

Melting point
1538 °C

Density
7.87 g/cm³

Enthalpy of fusion
14.9 kJ/mol

Boiling point
2861 °C

Molar heat capacity
25.1 J K⁻¹ mol⁻¹

Enthalpy of vaporization
351 kJ/mol

Standard molar entropy
27.3 J K⁻¹ mol⁻¹

				18
				8A
	14	15	16	17
	4A	5A	6A	7A
	2			2
	C	N	O	F
	10			10
	Ne			Ne
	14	15	16	17
	Si	P	S	Cl
	18			18
	Ar			Ar
	32	33	34	35
	Ge	As	Se	Br
	36			36
	Kr			Kr
	50	51	52	53
	Sn	Sb	Te	I
	54			54
	Xe			Xe
	82	83	84	85
	Pb	Bi	Po	At
	86			86
	Rn			Rn
	114		116	
	Uuq		Uuh	
	118			118
	Uuo			Uuo
	66	67	68	69
	Dy	Ho	Er	Tm
	70			70
	Yb			Yb
	98	99	100	101
	Cf	Es	Fm	Md
	102			102
	No			No

Element Data

Cobalt, Co

Atomic number (Z) 27	Electronegativity (Pauling) 1.88	Ionic radius 64 (3+) pm
Molar Mass 58.93 g/mol	Electron configuration [Ar]3d ⁷ 4s ²	Ionization energy (1) 760 kJ/mol (2) 1646 kJ/mol (3) 3232 kJ/mol
Atomic Radius 125 pm	Stable isotopes ⁵⁹ Co	
Normal state solid / metal	Melting point 1495 °C	Density 8.8 g/cm ³
Enthalpy of fusion 15.2 kJ/mol	Boiling point 2927 °C	Molar heat capacity 24.8 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Enthalpy of vaporization 382.4 kJ/mol	Standard molar entropy 30 J K ⁻¹ mol ⁻¹	

				18 8A
14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He
6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
114 Uuq		116 Uuh		118 Uuo
66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

Element Data

Nickel, Ni

Atomic number (Z)
28

Electronegativity (Pauling)
1.91

Ionic radius
78 (2+) pm

Molar Mass
58.71 g/mol

Electron configuration
[Ar]3d⁸4s²

Ionization energy
(1) 737 kJ/mol

Atomic Radius
125 pm

Stable isotopes
⁵⁸Ni, ⁶⁰Ni, ⁶¹Ni, ⁶²Ni,
⁶⁴Ni

(2) 1753 kJ/mol
(3) 3393 kJ/mol

Normal state
solid / metal

Melting point
1455 °C

Density
8.91 g/cm³

Enthalpy of fusion
17.6 kJ/mol

Boiling point
2913 °C

Molar heat capacity
26.1 J K⁻¹ mol⁻¹

Enthalpy of vaporization
371.8 kJ/mol

Standard molar entropy
29.9 J K⁻¹ mol⁻¹

				18
				8A
	14	15	16	17
	4A	5A	6A	7A
	2			2
	C	N	O	F
	10			10
	Ne			Ne
	14	15	16	17
	Si	P	S	Cl
	18			18
	Ar			Ar
	32	33	34	35
	Ge	As	Se	Br
	36			36
	Kr			Kr
	50	51	52	53
	Sn	Sb	Te	I
	54			54
	Xe			Xe
	82	83	84	85
	Pb	Bi	Po	At
	86			86
	Rn			Rn
	114		116	
	Uuq		Uuh	
	118			118
	Uuo			Uuo
66	67	68	69	70
Dy	Ho	Er	Tm	Yb
98	99	100	101	102
Cf	Es	Fm	Md	No

Element Data

Copper, Cu

Atomic number (Z) 29	Electronegativity (Pauling) 1.9	Ionic radius 72 (2+) pm
Molar Mass 63.55 g/mol	Electron configuration [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	Ionization energy (1) 745 kJ/mol (2) 1958 kJ/mol (3) 3554 kJ/mol
Atomic Radius 128 pm	Stable isotopes ⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu	
Normal state solid / metal	Melting point 1084 °C	Density 8.93 g/cm ³
Enthalpy of fusion 13 kJ/mol	Boiling point 2562 °C	Molar heat capacity 24.4 J K ⁻¹ mol ⁻¹
Enthalpy of vaporization 304.6 kJ/mol	Standard molar entropy 33.2 J K ⁻¹ mol ⁻¹	

				18 8A
	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A
	6 C	7 N	8 O	9 F
	10 Ne			
	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
	18 Ar			
	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br
	36 Kr			
	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I
	54 Xe			
	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At
	86 Rn			
	114 Uuq		116 Uuh	118 Uuo
66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

Element Data

Zinc, Zn

Atomic number (Z)
30

Electronegativity (Pauling)
1.65

Ionic radius
83 (2+) pm

Molar Mass
65.37 g/mol

Electron configuration
[Ar]3d¹⁰4s²

Ionization energy
(1) 906 kJ/mol

Atomic Radius
137 pm

Stable isotopes
⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn,
⁷⁰Zn

(2) 1733 kJ/mol
(3) 3833 kJ/mol

Normal state
solid / metal

Melting point
420 °C

Density
7.14 g/cm³

Enthalpy of fusion
6.67 kJ/mol

Boiling point
907 °C

Molar heat capacity
25.4 J K⁻¹ mol⁻¹

Enthalpy of vaporization
115.3 kJ/mol

Standard molar entropy
41.6 J K⁻¹ mol⁻¹

				18
				8A
	14	15	16	17
	4A	5A	6A	7A
	2			2
	C	N	O	F
	10			10
	Ne			Ne
	14	15	16	17
	Si	P	S	Cl
	18			18
	Ar			Ar
	32	33	34	35
	Ge	As	Se	Br
	36			36
	Kr			Kr
	50	51	52	53
	Sn	Sb	Te	I
	54			54
	Xe			Xe
	82	83	84	85
	Pb	Bi	Po	At
	86			86
	Rn			Rn
	114		116	
	Uuq		Uuh	
	118			118
	Uuo			Uuo
66	67	68	69	70
Dy	Ho	Er	Tm	Yb
98	99	100	101	102
Cf	Es	Fm	Md	No

Element Data

Molybdenum, Mo

Atomic number (Z)
42

Electronegativity (Pauling)
2.16

Ionic radius
92 (2+) pm

Molar Mass
95.94 g/mol

Electron configuration
[Kr]4d⁵5s¹

Ionization energy
(1) 685 kJ/mol

Atomic Radius
140 pm

Stable isotopes
⁹²Mo, ⁹⁴Mo, ⁹⁵Mo, ⁹⁶Mo,
⁹⁷Mo, ⁹⁸Mo, ¹⁰⁰Mo

(2) 1558 kJ/mol
(3) 2621 kJ/mol

Normal state
solid / metal

Melting point
2623 °C

Density
10.22 g/cm³

Enthalpy of fusion
27.6 kJ/mol

Boiling point
4639 °C

Molar heat capacity
24.1 J K⁻¹ mol⁻¹

Enthalpy of vaporization
594.1 kJ/mol

Standard molar entropy
28.7 J K⁻¹ mol⁻¹

				18
				8A
	14	15	16	17
	4A	5A	6A	7A
	2			He
6	7	8	9	10
C	N	O	F	Ne
14	15	16	17	18
Si	P	S	Cl	Ar
32	33	34	35	36
Ge	As	Se	Br	Kr
50	51	52	53	54
Sn	Sb	Te	I	Xe
82	83	84	85	86
Pb	Bi	Po	At	Rn
114		116		118
Uuq		Uuh		Uuo
66	67	68	69	70
Dy	Ho	Er	Tm	Yb
98	99	100	101	102
Cf	Es	Fm	Md	No

Zusammenfassung der periodischen Eigenschaften der *d*-Blockelemente

- Hohe Schmelz- und Siedepunkte (Ausnahme Zn)
- Geringe Schwankungen der Atomradien bzw. Ionenradien innerhalb der 3*d*-Reihe. Ursachen:

Bedingt durch die Form der *d*-Orbitale stoßen sich *d*-Elektronen relativ wenig untereinander ab und ihre Elektronendichte ist in Kernnähe relativ gering. Daher schirmen *d*-Elektronen andere Elektronen schlecht vor der positiven Kernladung ab.

Innerhalb der 3*d*-Reihe nimmt nun die Kernladung zu (steigende Ordnungszahl!) und die Radien nehmen anfänglich auch ab (Sc 161 pm, Ti 145 pm, V 132 pm, Cr 125 pm). Mit zunehmender Besetzung der *d*-Orbitale werden Elektron-Elektron-Abstoßungen zwischen *d*-Elektronen relevanter und die Radien nehmen wieder leicht zu. Insgesamt variieren sie aber wenig (→ Austauschbarkeit im Kristallgitter → Legierungen).

Periodic Table

Electron Configuration

Plot Data

Element Data

Atomic Radius

Properties

Groups

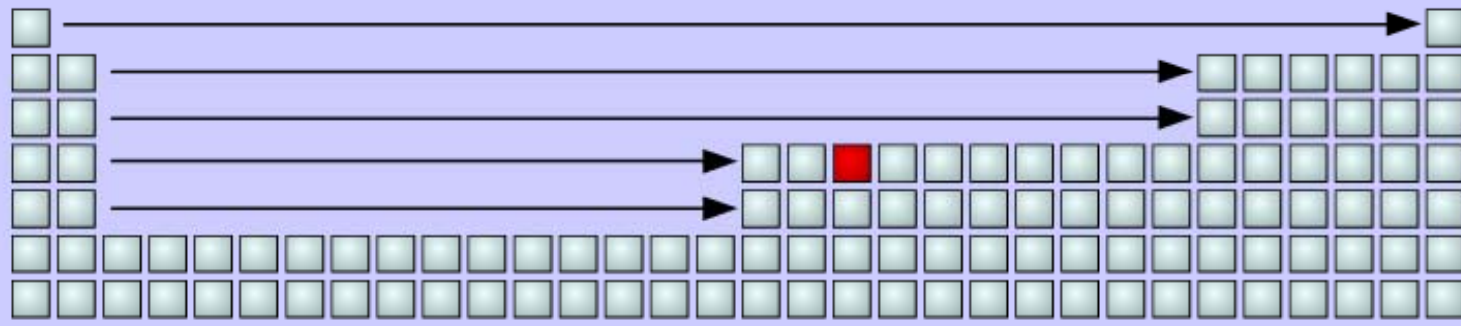
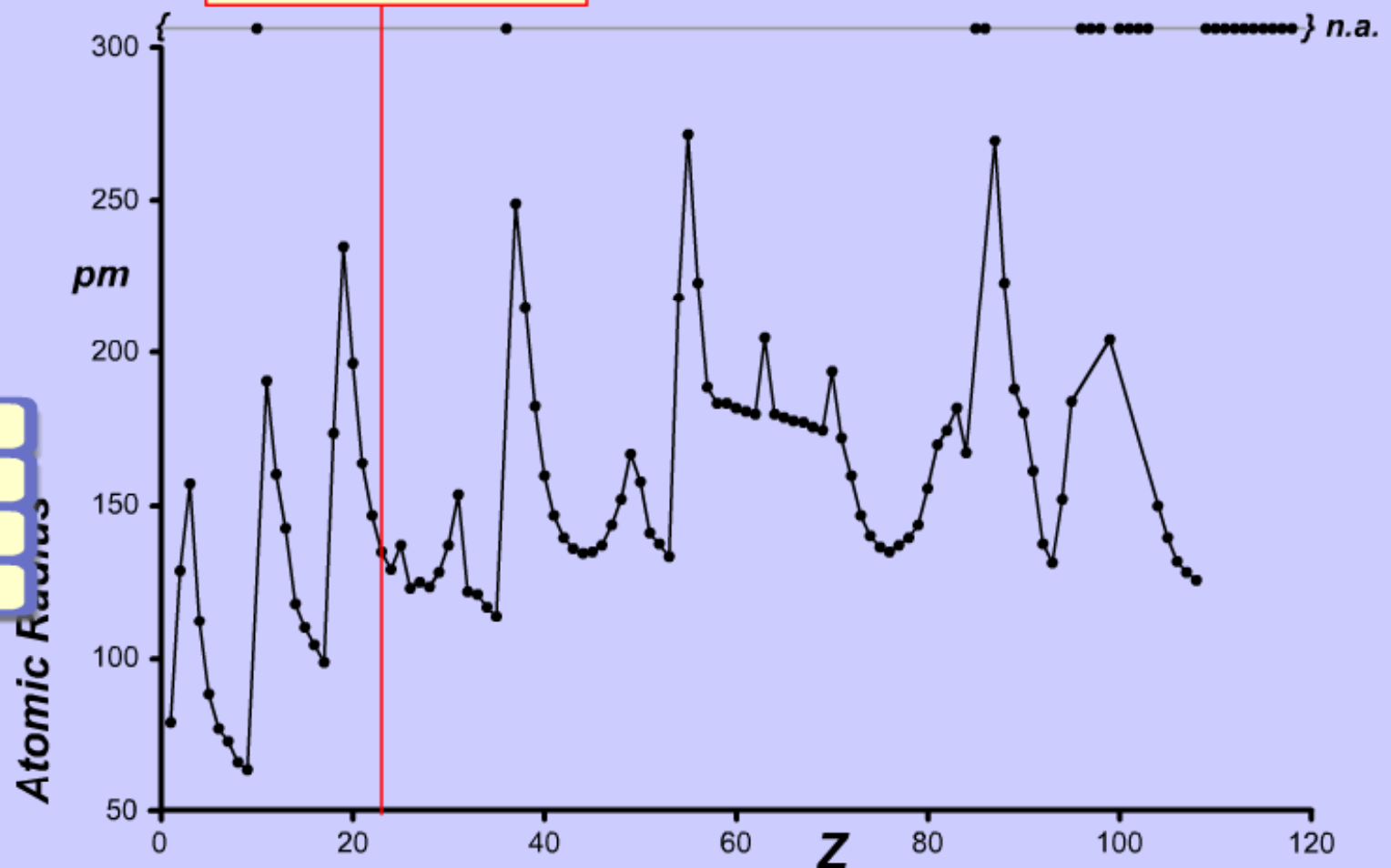
Halogens

Noble Gases

Alkali Metals

Alkaline Earth Metals

Vanadium, V



Previous

Next

Periodic Table

Electron Configuration

Plot Data

Element Data

Ionic Radius

Properties

Groups

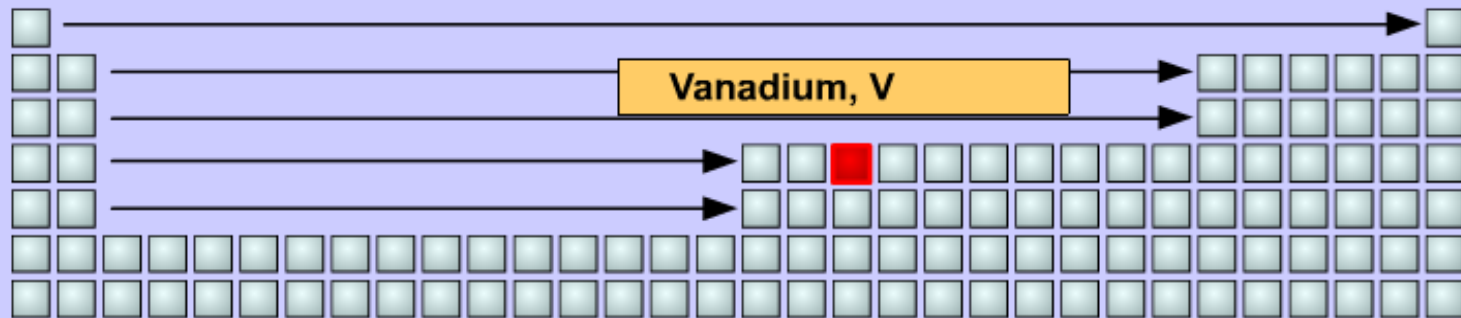
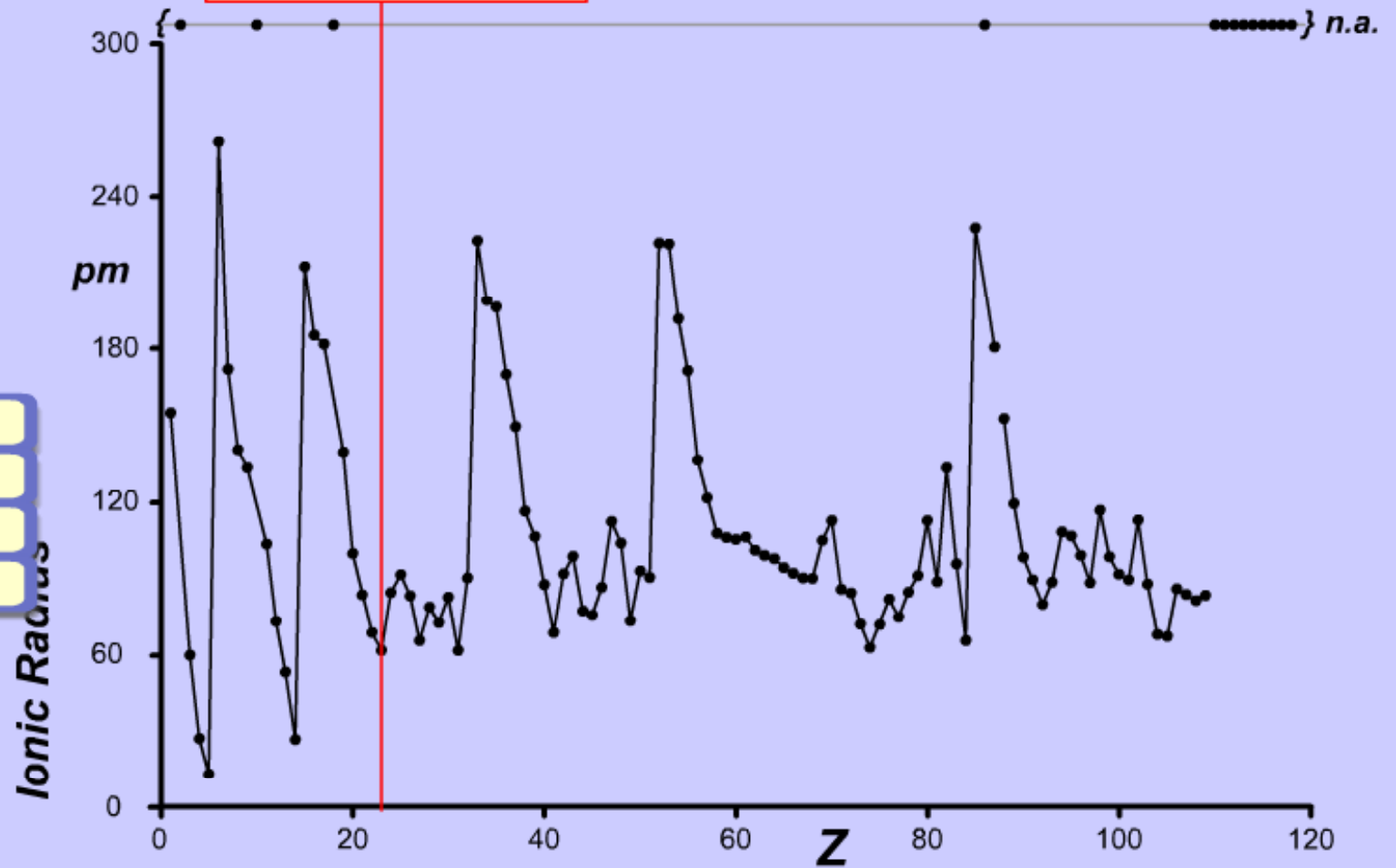
Halogens

Noble Gases

Alkali Metals

Alkaline Earth Metals

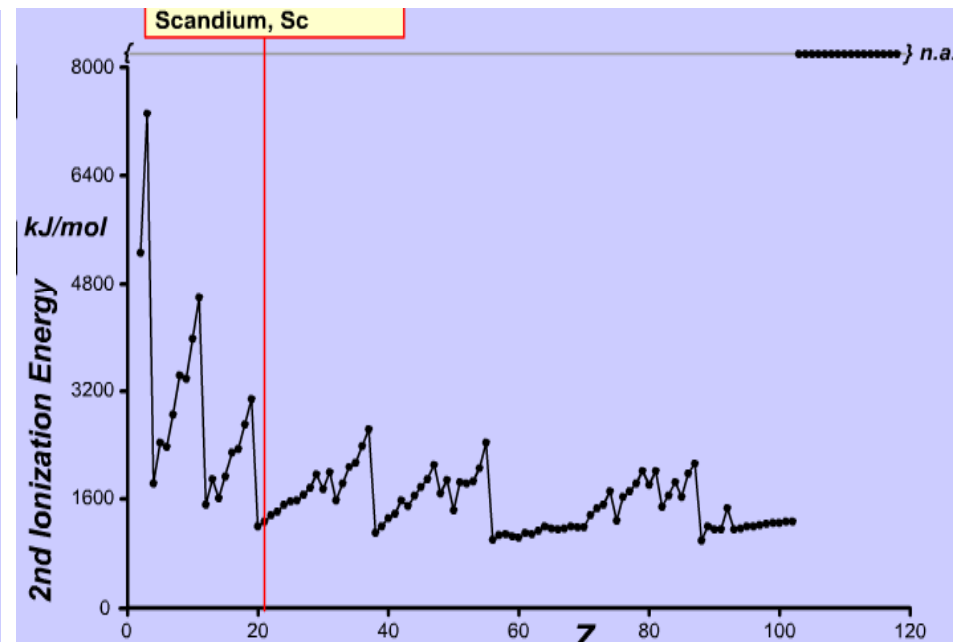
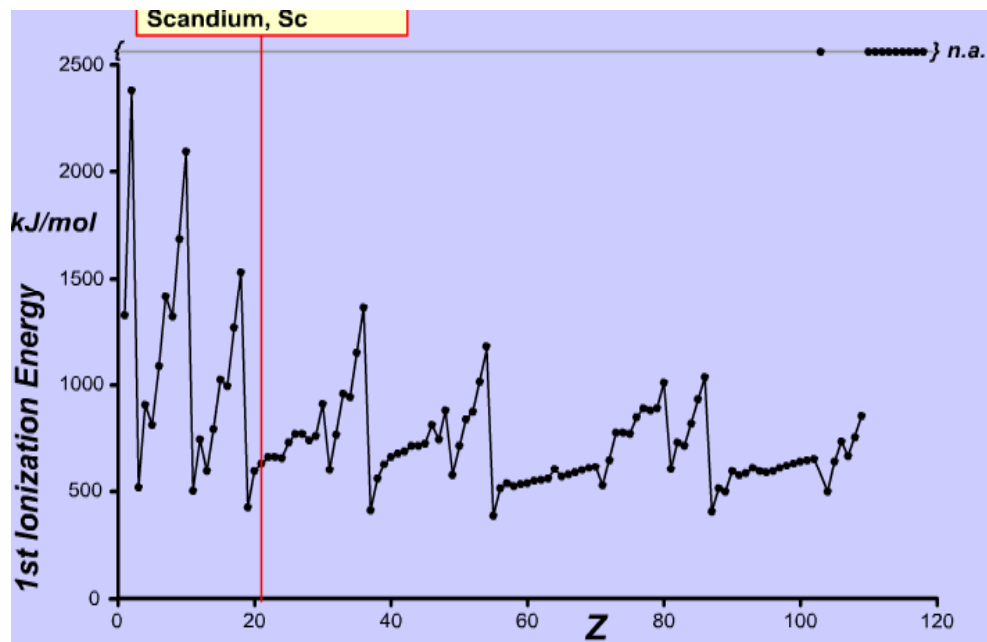
Vanadium, V



Previous

Next

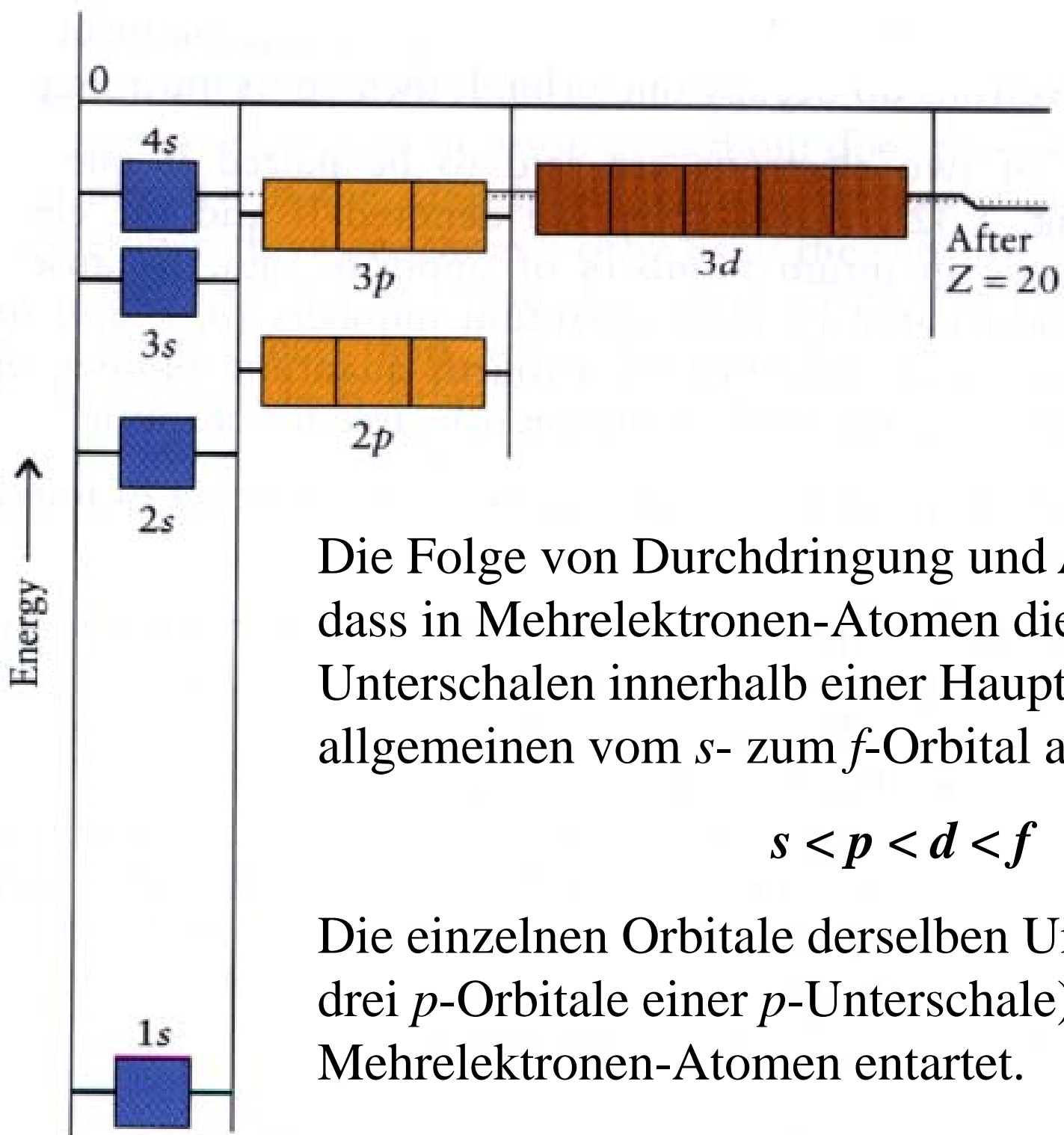
- Leichter Anstieg der 1., 2. und 3. Ionisierungsenergie innerhalb einer Periode
 1. Ionisierungsenergie: V (650 kJ/mol) bis Zn (906 kJ/mol)
 2. Ionisierungsenergie: V (1414 kJ/mol) bis Zn (1733 kJ/mol)
 3. Ionisierungsenergie: V (2828 kJ/mol) bis Zn (3833 kJ/mol)



Zur elektronischen Struktur von Übergangsmetallen und ihrer Ionen:

Anwendung des Aufbauprinzips des Periodensystems (Hund'sche Regel und Pauli-Verbot). Innerhalb einer Hauptquantenzahl (n) gilt für Elemente mit $n \geq 2$ und niedriger Ordnungszahl, dass die Orbitalenergien in folgender Reihe zunehmen: $s < p < d < f$..

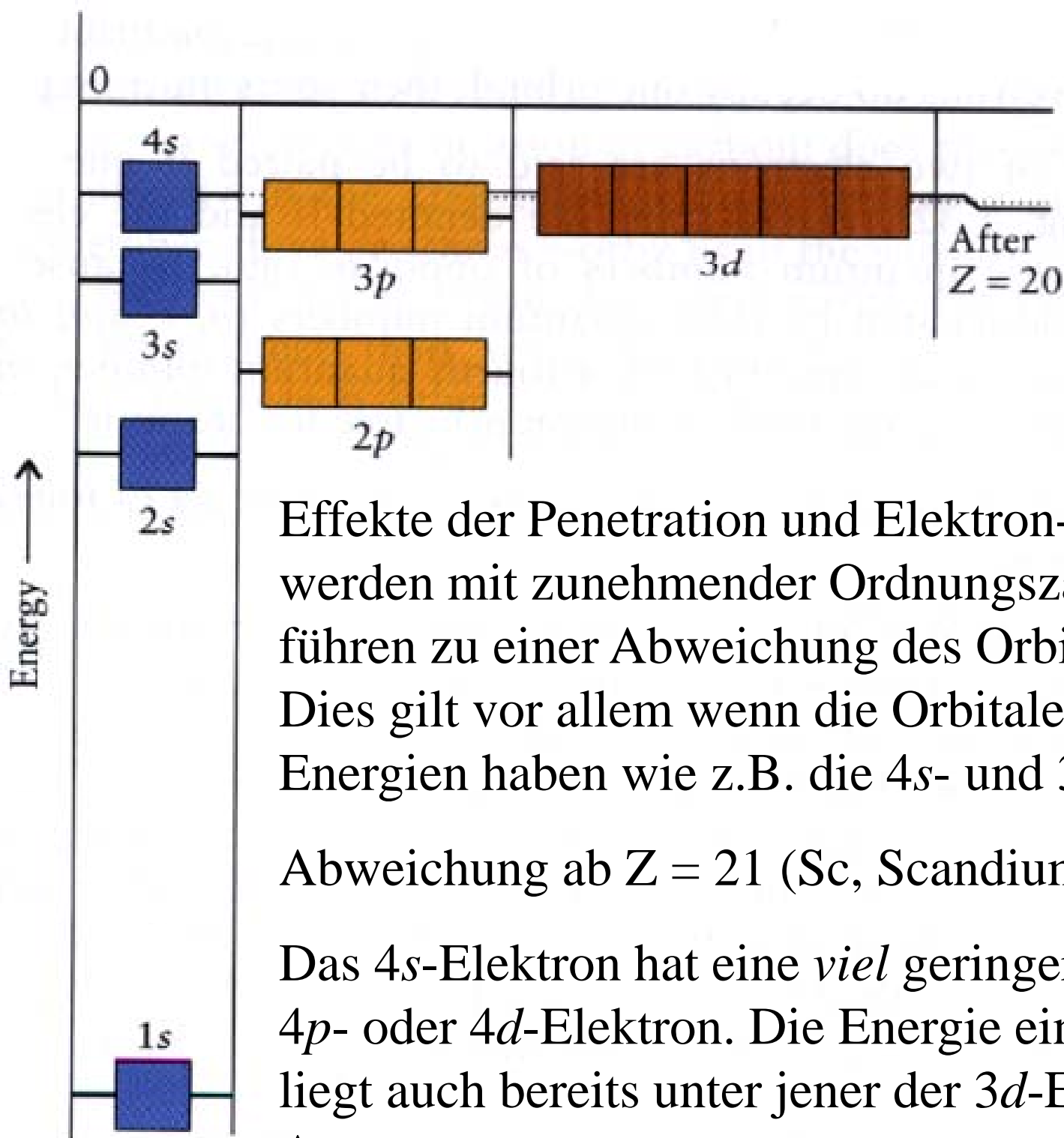
		Transition metals																	
		Groups ▼																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	-----	8B	-----	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A		
1	1 H	2											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
2	3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
3	11 Na	12 Mg	21 Sc	22 Ti	23 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	19 K	20 Ca	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	37 Rb	38 Sr	71 Lu	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	55 Cs	56 Ba	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub		114 Uuq		116 Uuh		118 Uuo	
7	87 Fr	88 Ra																	
6			57 La	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			
7			89 Ac	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			



Die Folge von Durchdringung und Abschirmung ist, dass in Mehrelektronen-Atomen die Energien der Unterschalen innerhalb einer Hauptquantenzahl n im allgemeinen vom s - zum f -Orbital ansteigen:

$$s < p < d < f$$

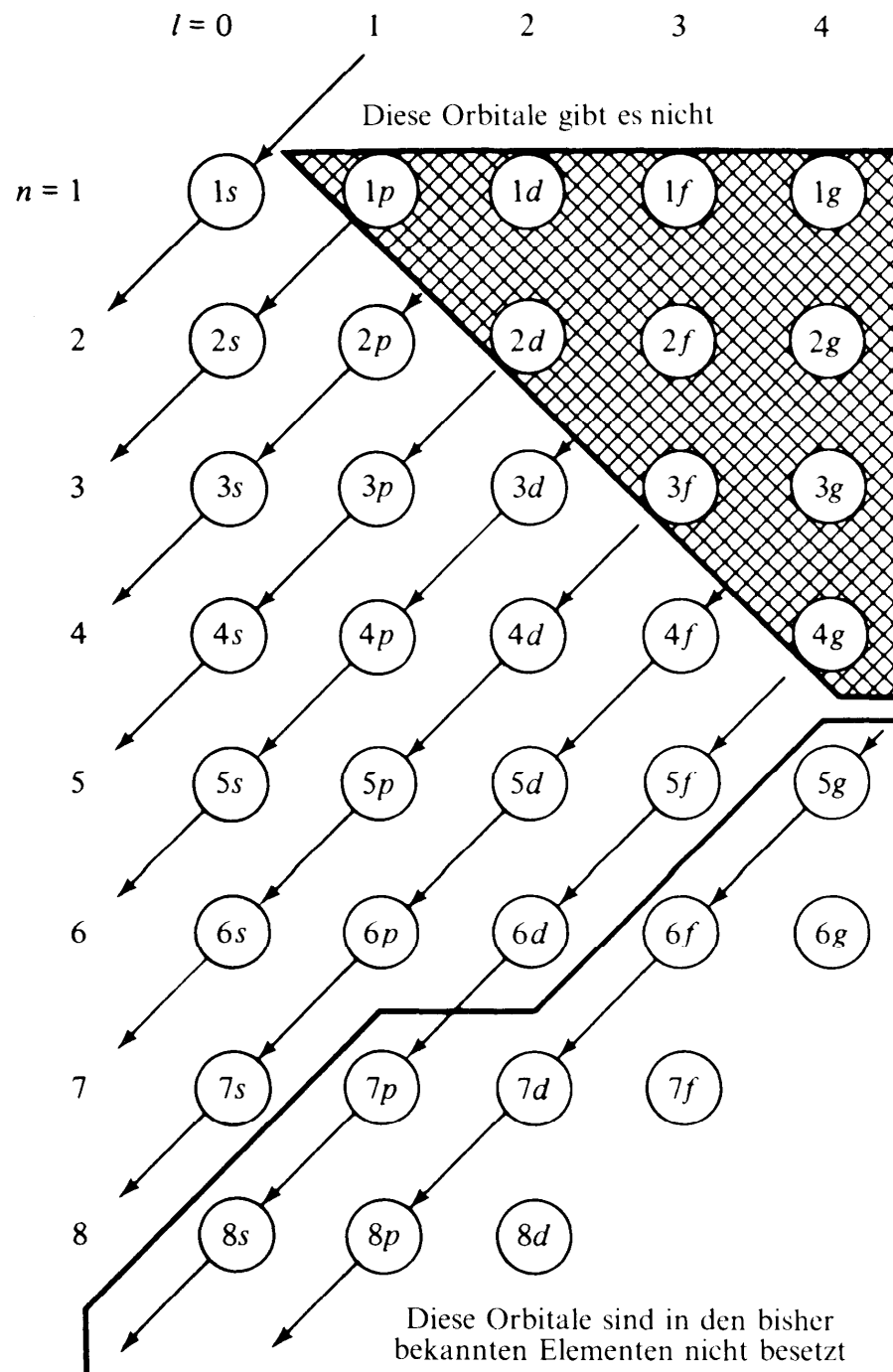
Die einzelnen Orbitale derselben Unterschale (wie die drei p -Orbitale einer p -Unterschale) bleiben auch in Mehrelektronen-Atomen entartet.



Effekte der Penetration und Elektron-Elektron-Abstoßung werden mit zunehmender Ordnungszahl komplizierter und führen zu einer Abweichung des Orbitalschemas. Dies gilt vor allem wenn die Orbitale sehr ähnliche Energien haben wie z.B. die $4s$ - und $3d$ -Orbitale.

Abweichung ab $Z = 21$ (Sc, Scandium).

Das $4s$ -Elektron hat eine *viel* geringere Energie als ein $4p$ - oder $4d$ -Elektron. Die Energie eines $4s$ -Elektrons liegt auch bereits unter jener der $3d$ -Elektronen desselben Atoms.



Periodic Table - Netscape

Periodic Table Electron Configuration Plot Data **Element Data**

1 1A												13 3A		14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A																	
1	H											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne												
2	Li	4	Be											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar										
3	Na	12	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr										
4	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
5	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
6	Cs	56	Ba	71	Lu	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
7	Fr	88	Ra	103	Lr	104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Uun	111	Uuu	112	Uub	114	Uuq	116	Uuh	118	Uuo						
				6	57	La	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			
				7	89	Ac	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			

Start Pegasus Mail Chemical Principles... Periodic Table - ... Desktop 10:07 AM

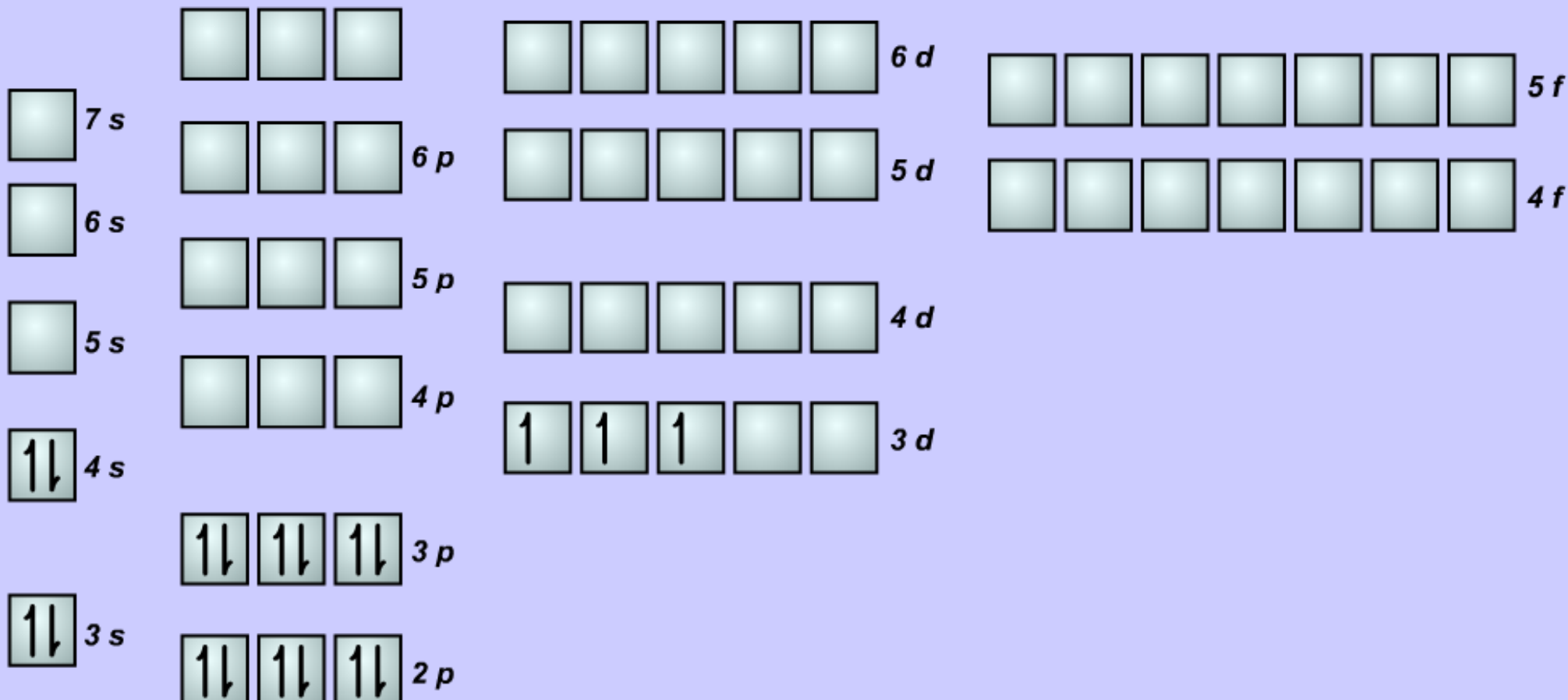
Gedächtnishilfe zur näherungsweise Bestimmung der Reihenfolge, in der die Orbitale besetzt werden.

Periodic Table

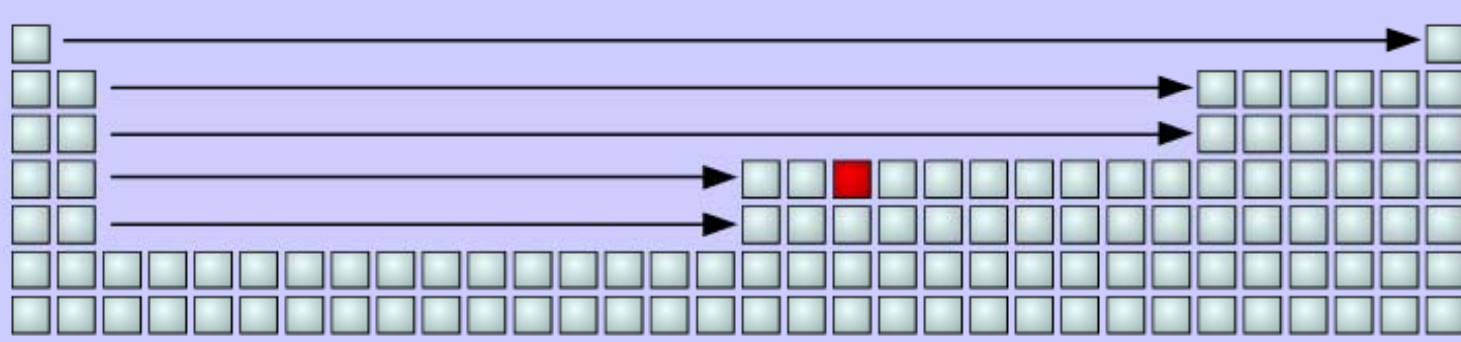
Electron Configuration

Plot Data

Element Data



Vanadium, V



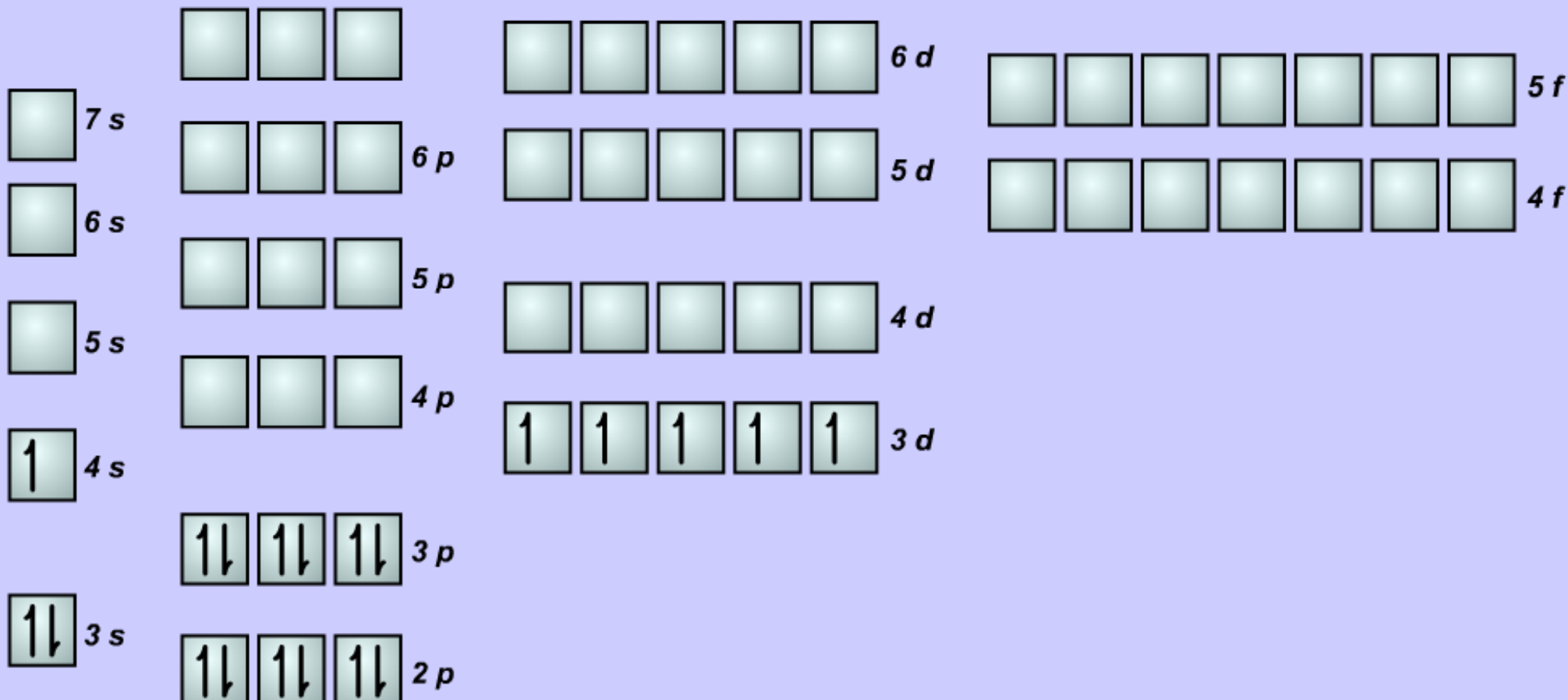
Previous Next

Periodic Table

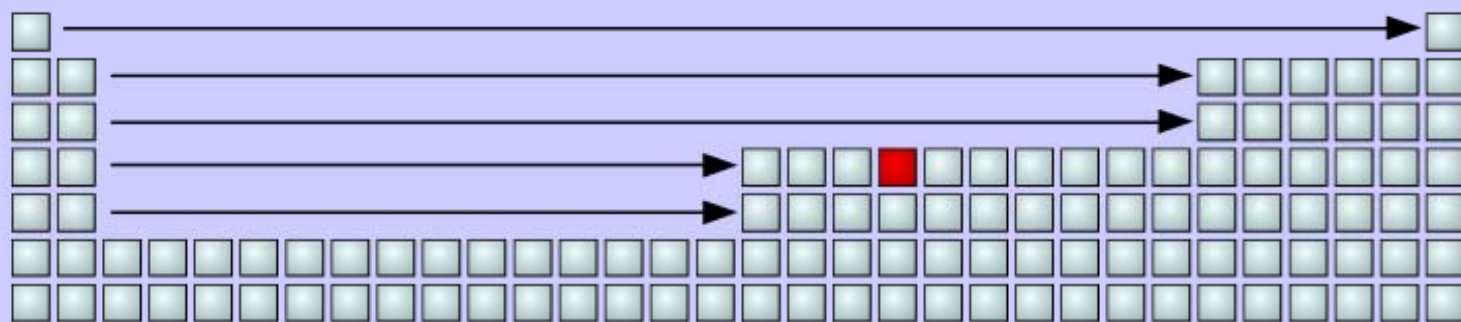
Electron Configuration

Plot Data

Element Data



Chromium, Cr



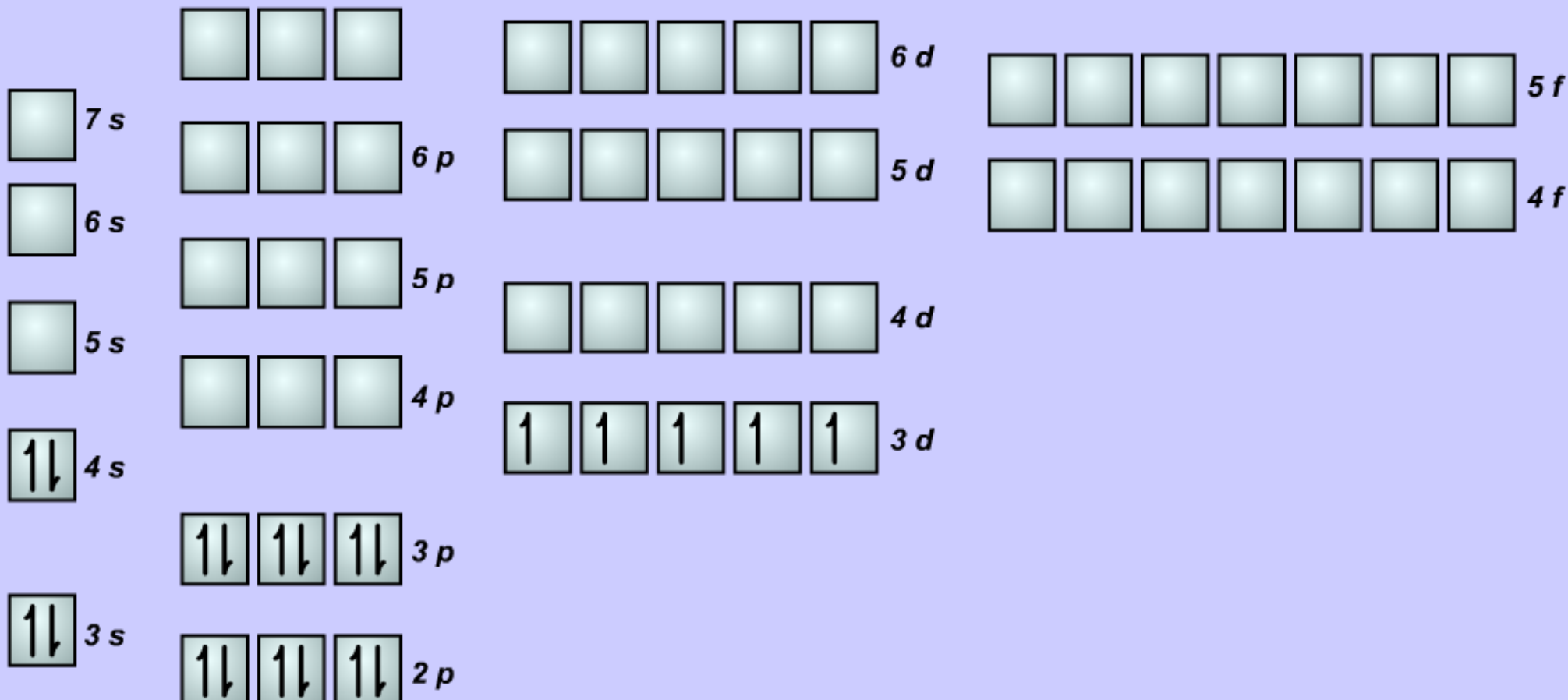
Previous Next

Periodic Table

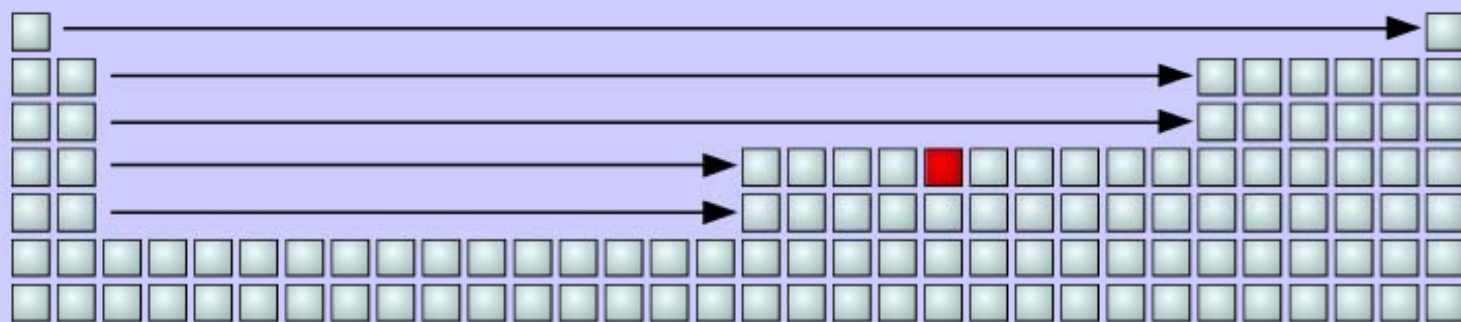
Electron Configuration

Plot Data

Element Data



Manganese, Mn



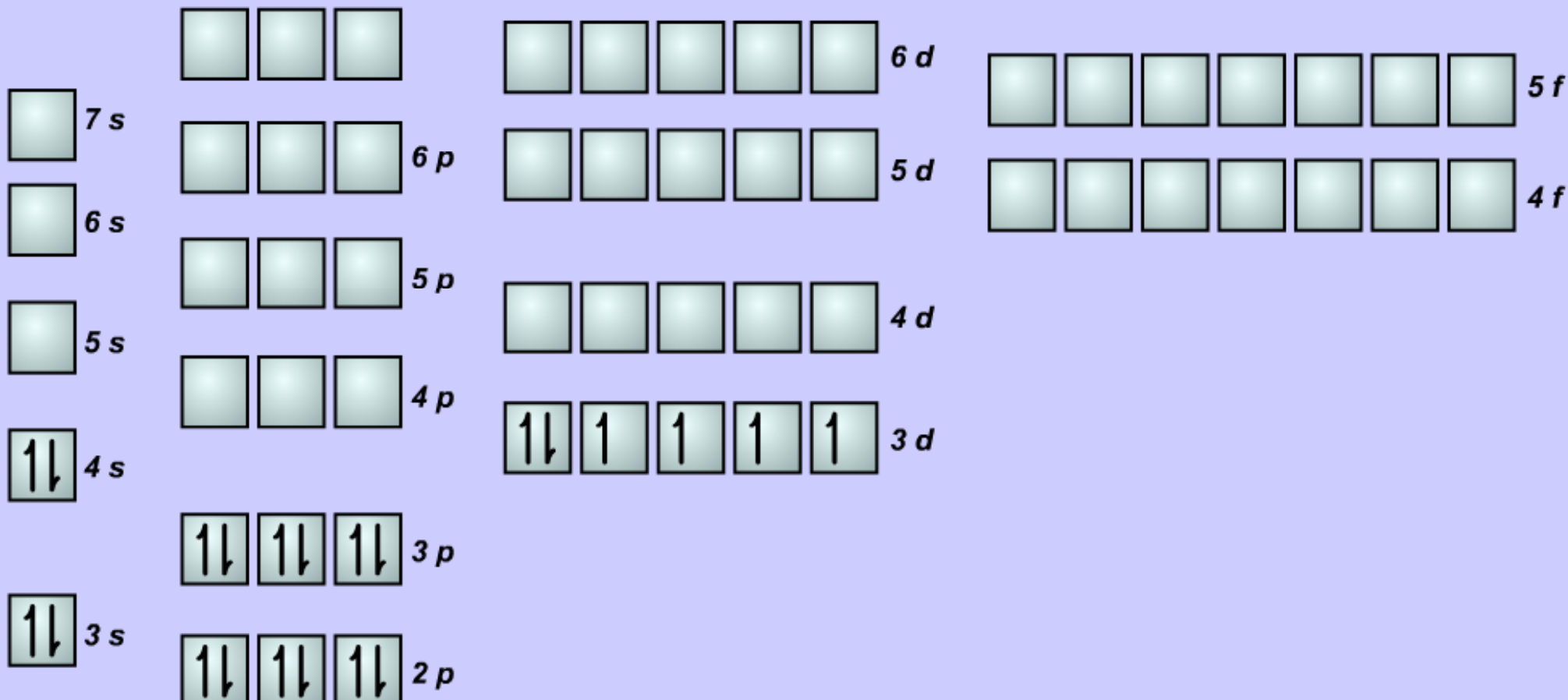
Previous Next

Periodic Table

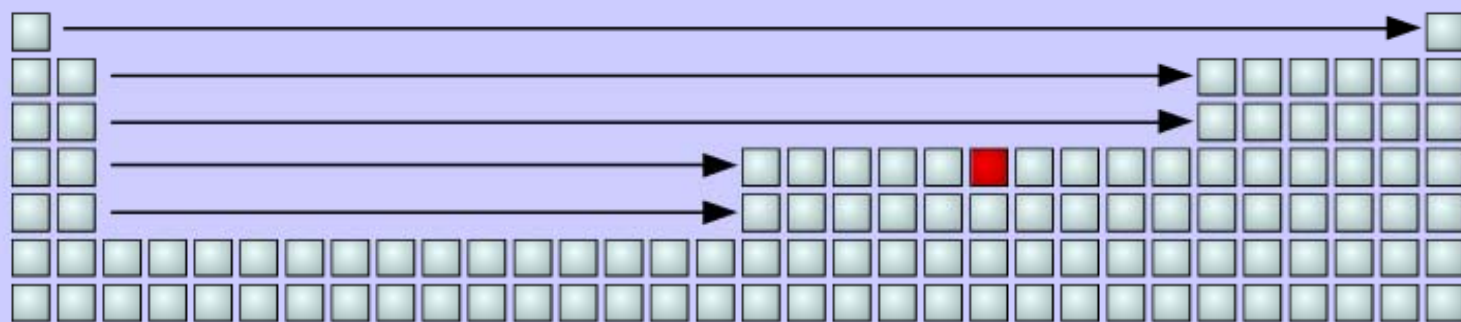
Electron Configuration

Plot Data

Element Data



Iron, Fe



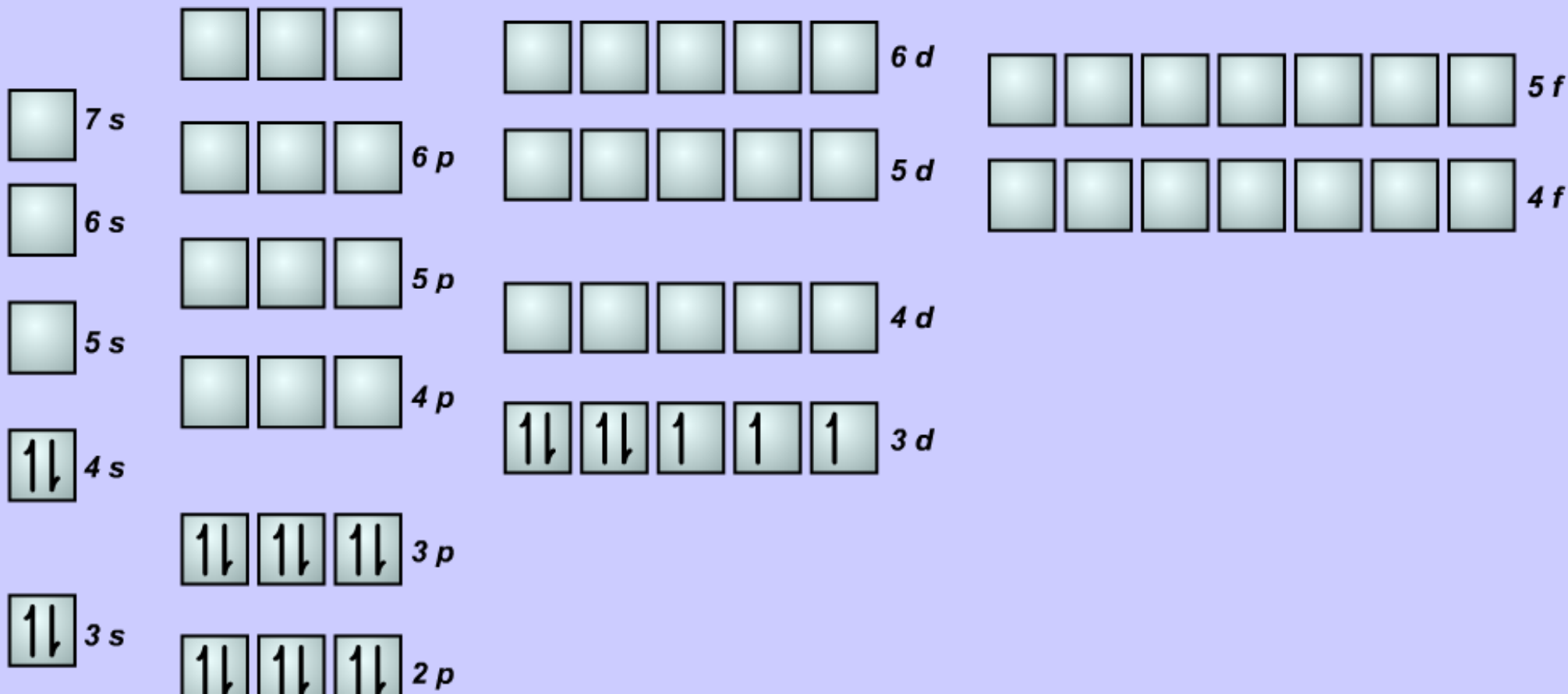
Previous Next

Periodic Table

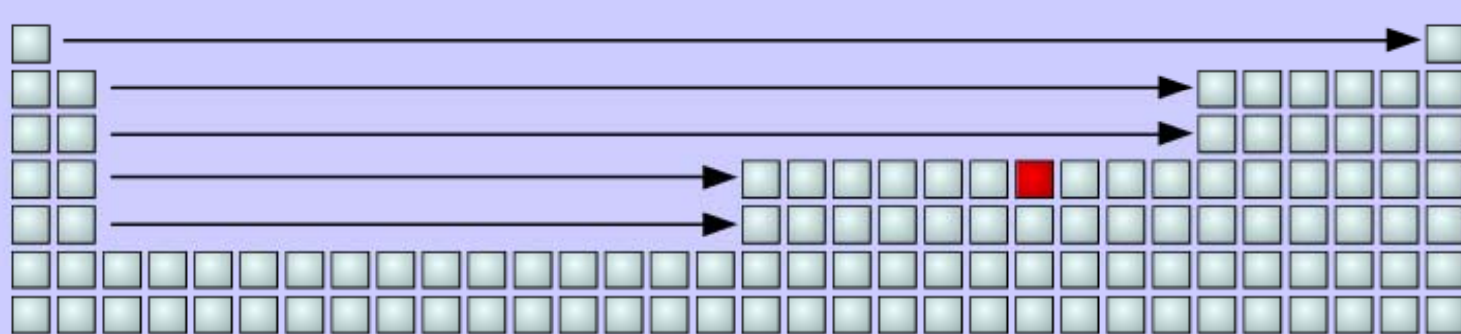
Electron Configuration

Plot Data

Element Data



Cobalt, Co



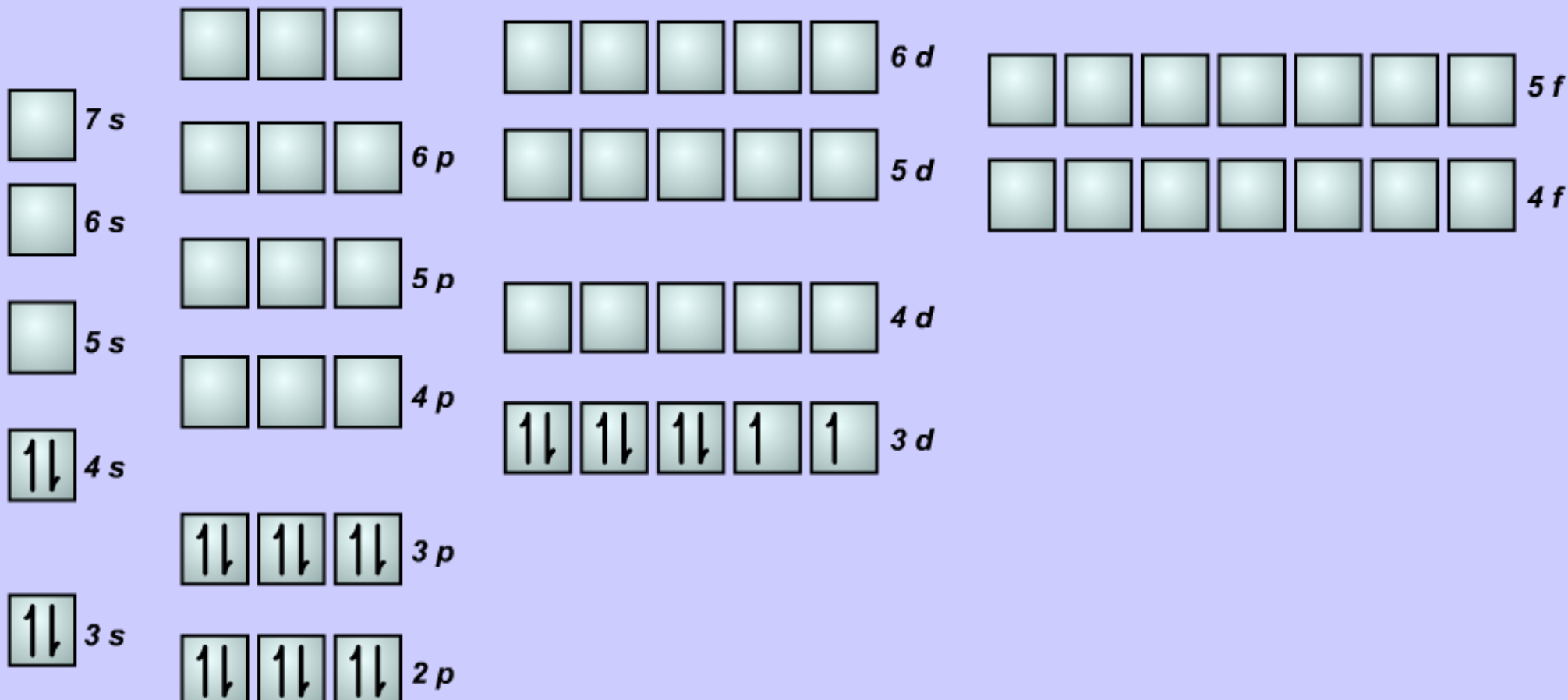
Previous Next

Periodic Table

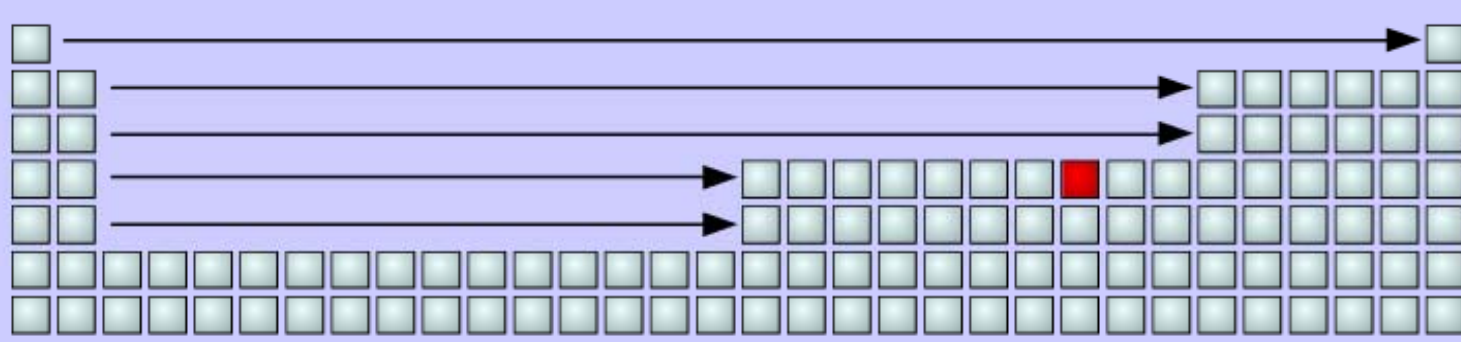
Electron Configuration

Plot Data

Element Data



Nickel, Ni



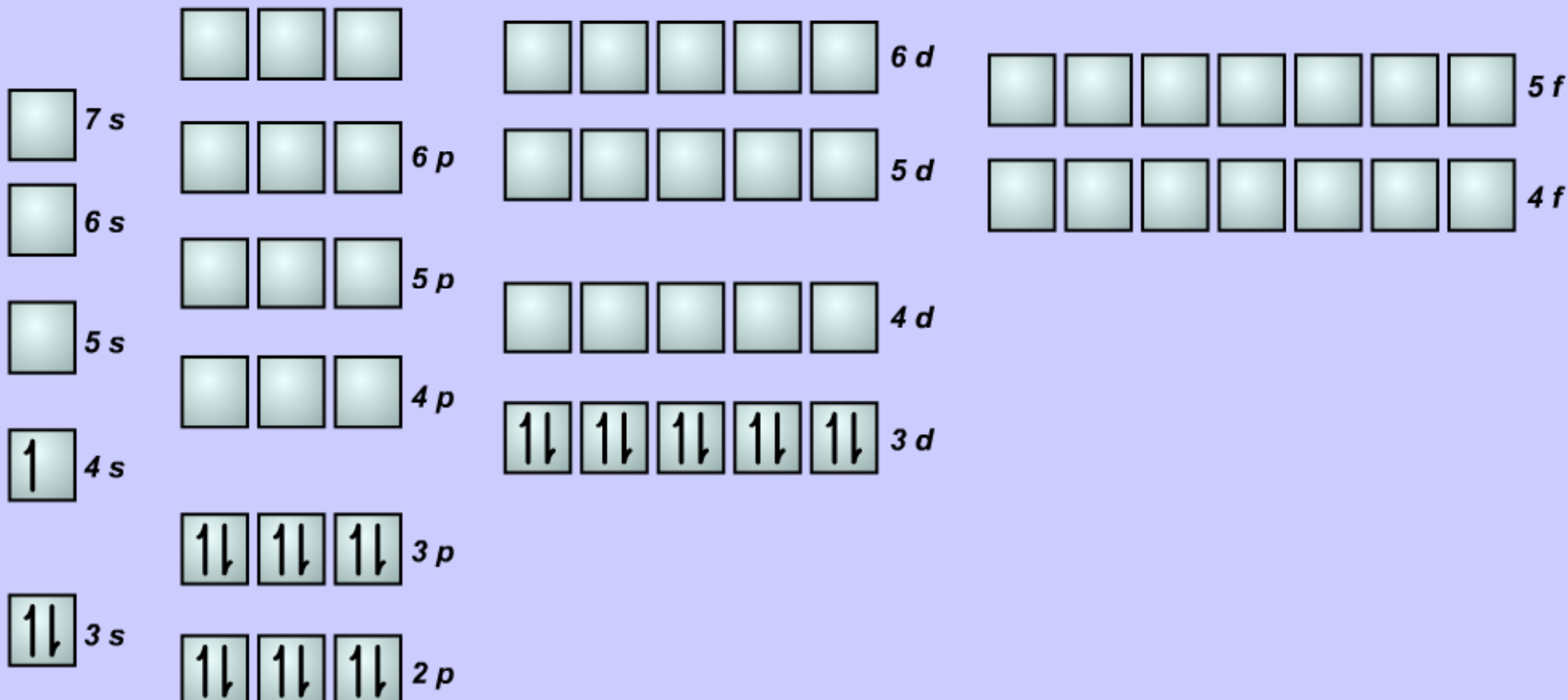
Previous Next

Periodic Table

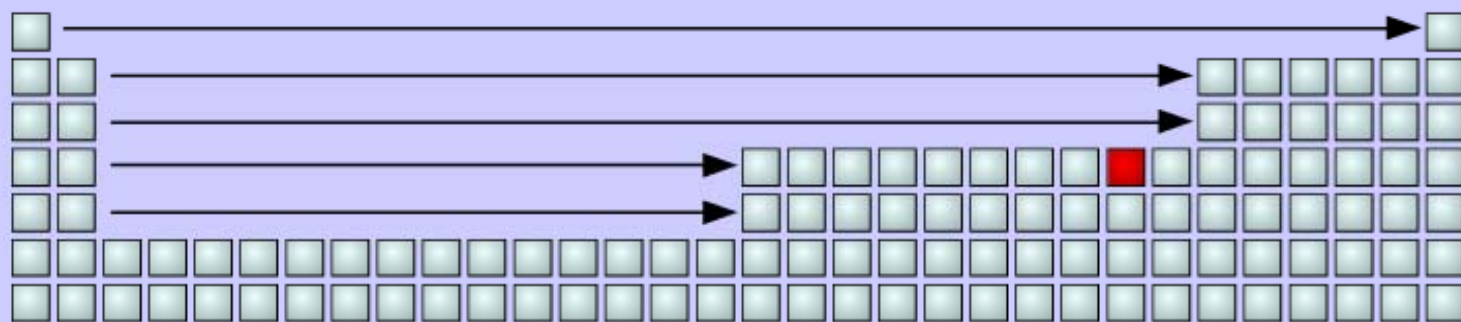
Electron Configuration

Plot Data

Element Data



Copper, Cu



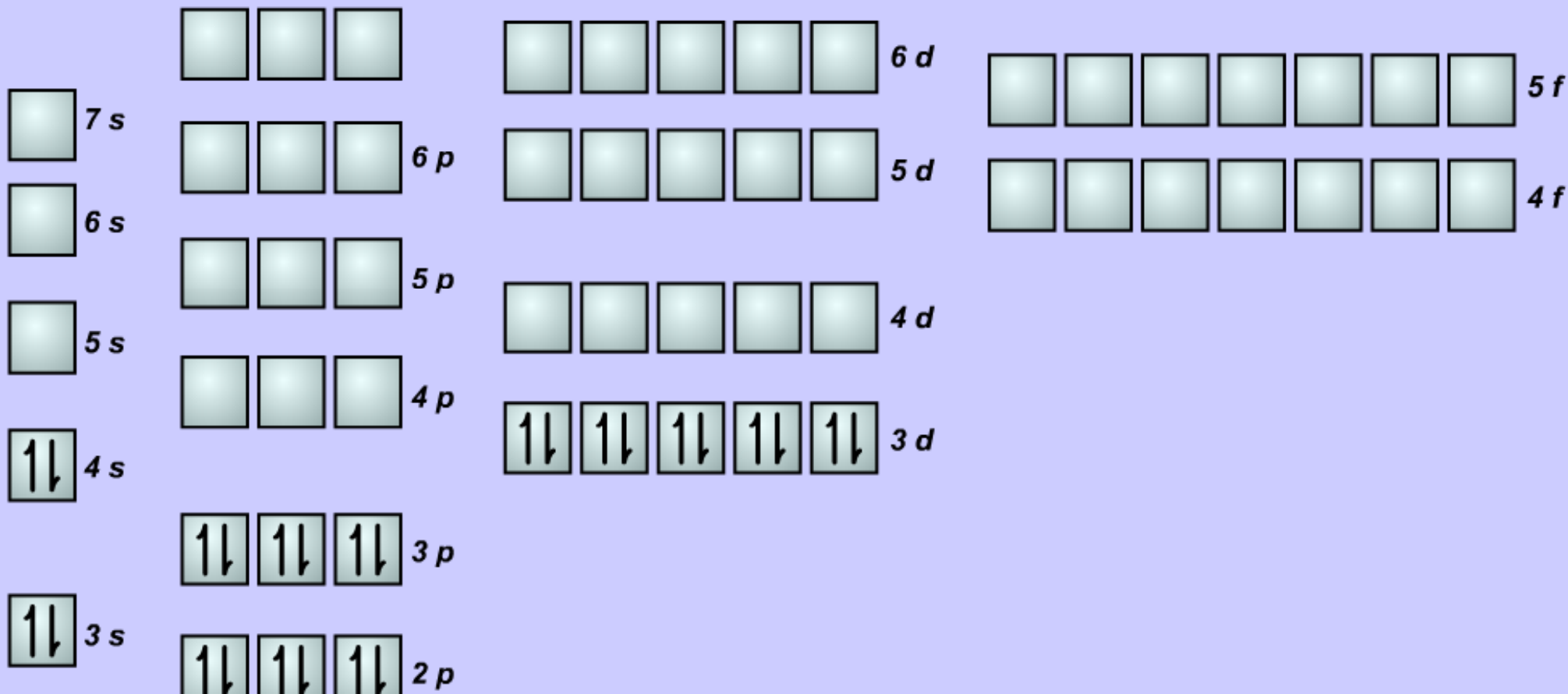
Previous Next

Periodic Table

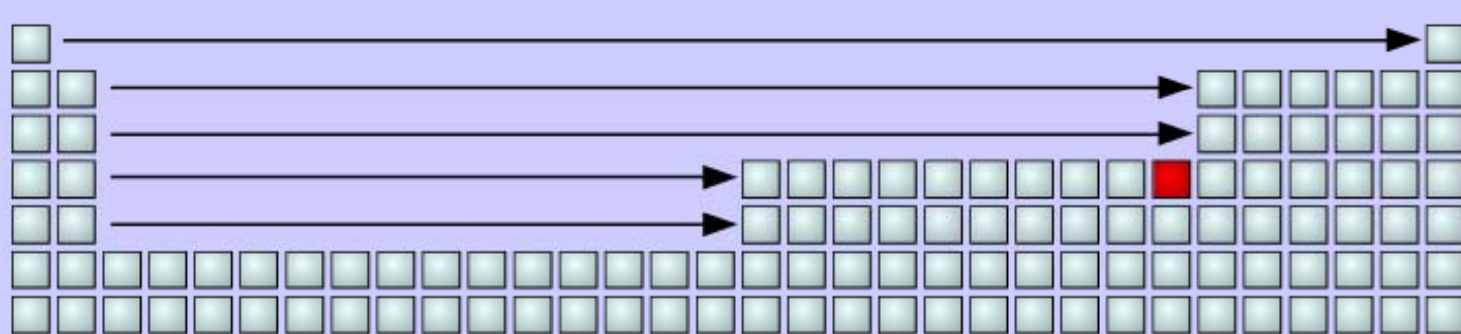
Electron Configuration

Plot Data

Element Data



Zinc, Zn



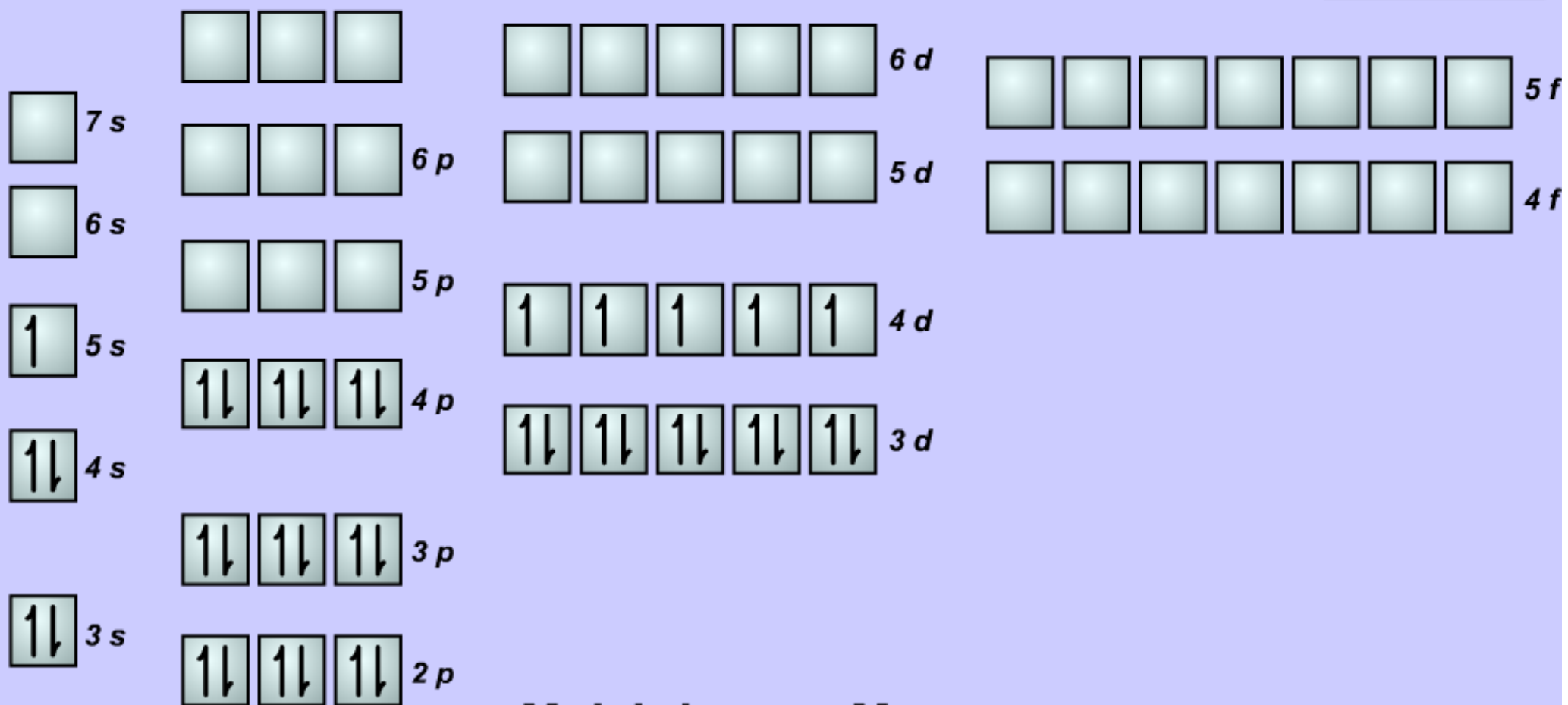
Previous Next

Periodic Table

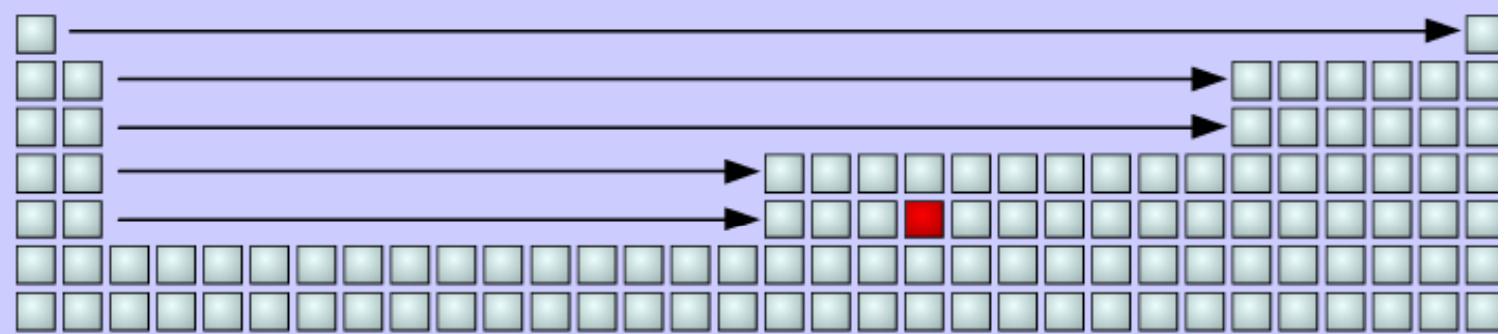
Electron Configuration

Plot Data

Element Data



Molybdenum, Mo



Previous Next

Periodic Table

Electron Configuration

Plot Data

Element Data

Vanadium, V

Electronegativity

Properties

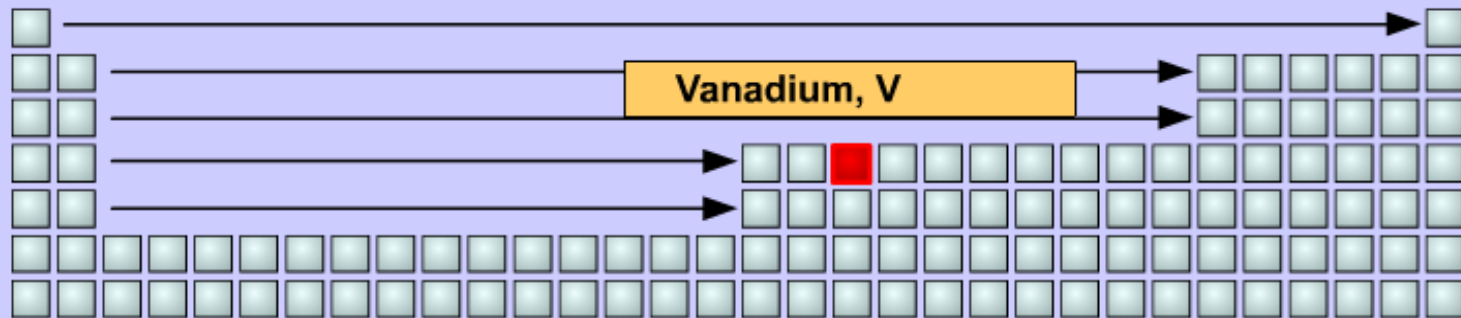
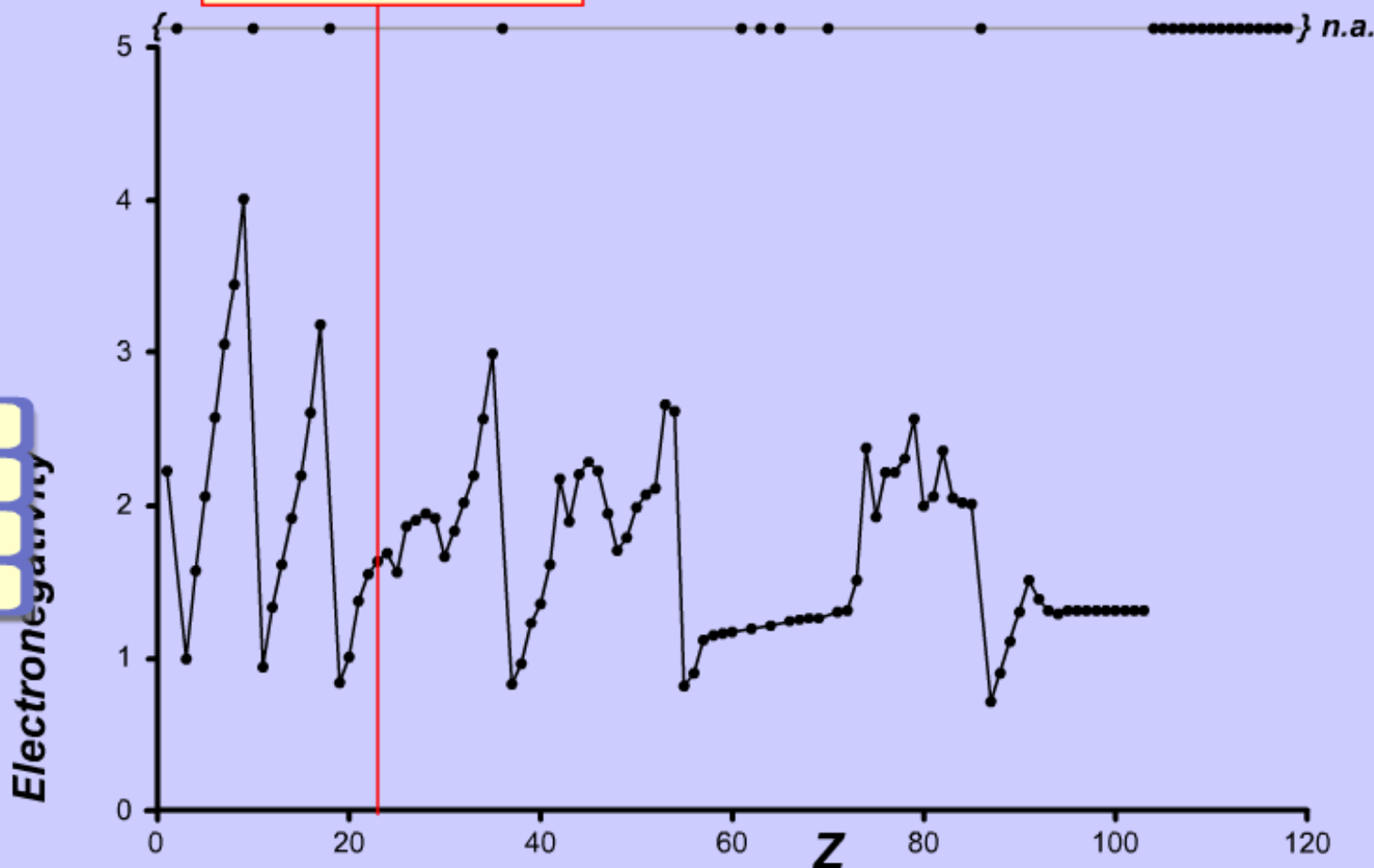
Groups

Halogens

Noble Gases

Alkali Metals

Alkaline Earth Metals



Previous

Next

Zusammenfassung der periodischen Eigenschaften der *d*-Blockelemente

- Halb- und vollgefüllte *d*-Schalen sind energetisch begünstigt (quantenmechanische Begründung).

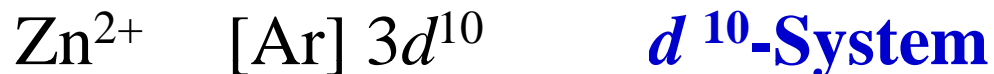
Beispiele:



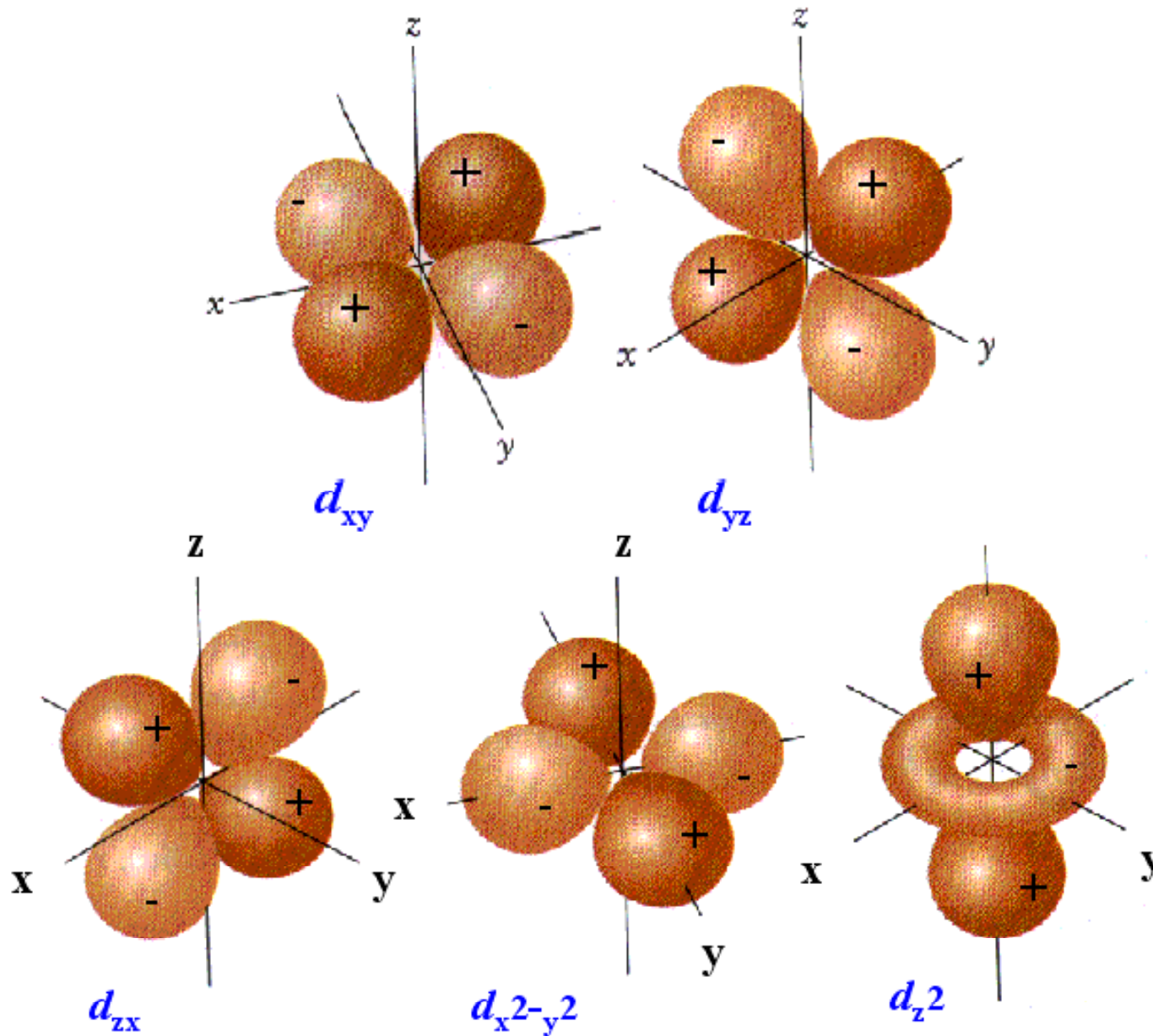
- Elektronegativität zeigt innerhalb der 3*d*-Reihe keine ausgeprägte Periodizität

Beispiele: $\text{EN}(\text{V}) = 1,63$; $\text{EN}(\text{Co}) = 1,88$;
 $\text{EN}(\text{Ni}) = 1,91$; $\text{EN}(\text{Cu}) = 1,9$
 $\text{EN}(\text{Zn}) = 1,65$

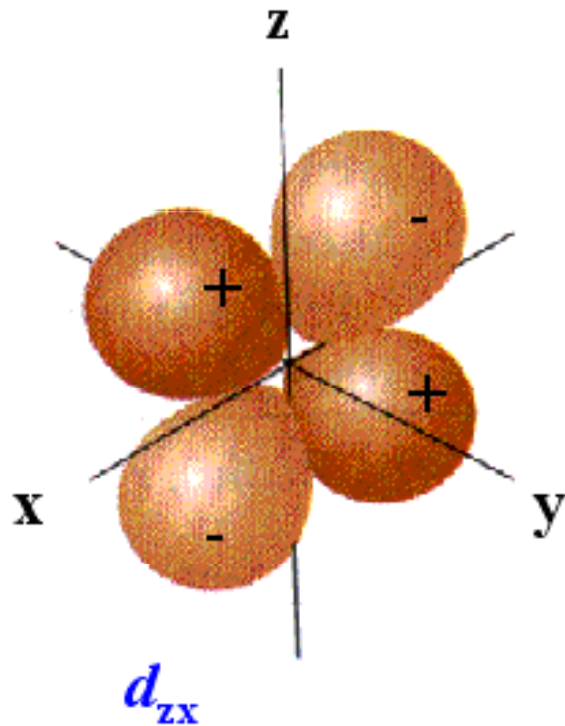
Beispiele für die Elektronenkonfiguration relevanter Ionen:



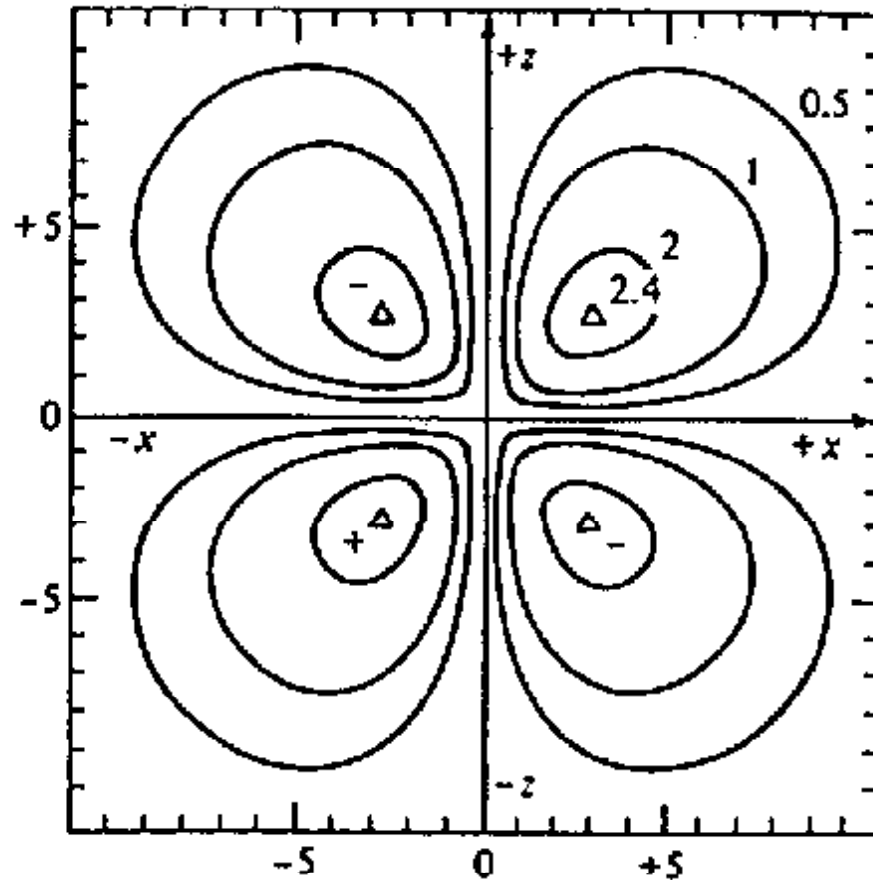
In der Chemie der Spurenelemente (Übergangsmetalle, *d*-Blockelemente) spielen Struktur und Besetzung der *d*-Orbitale eine zentrale Rolle!



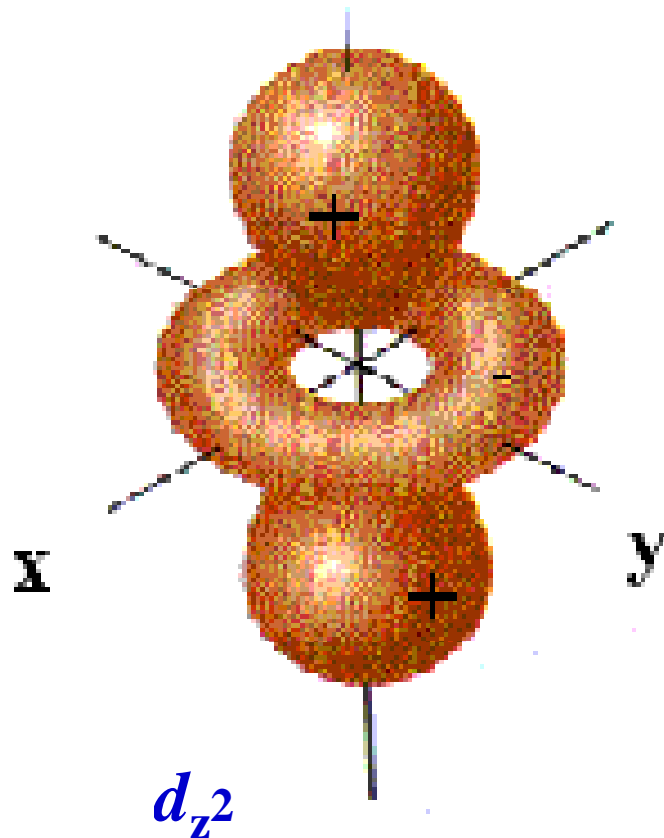
In der Chemie der Spurenelemente (Übergangsmetalle, *d*-Blockelemente) spielen Struktur und Besetzung der *d*-Orbitale eine zentrale Rolle!



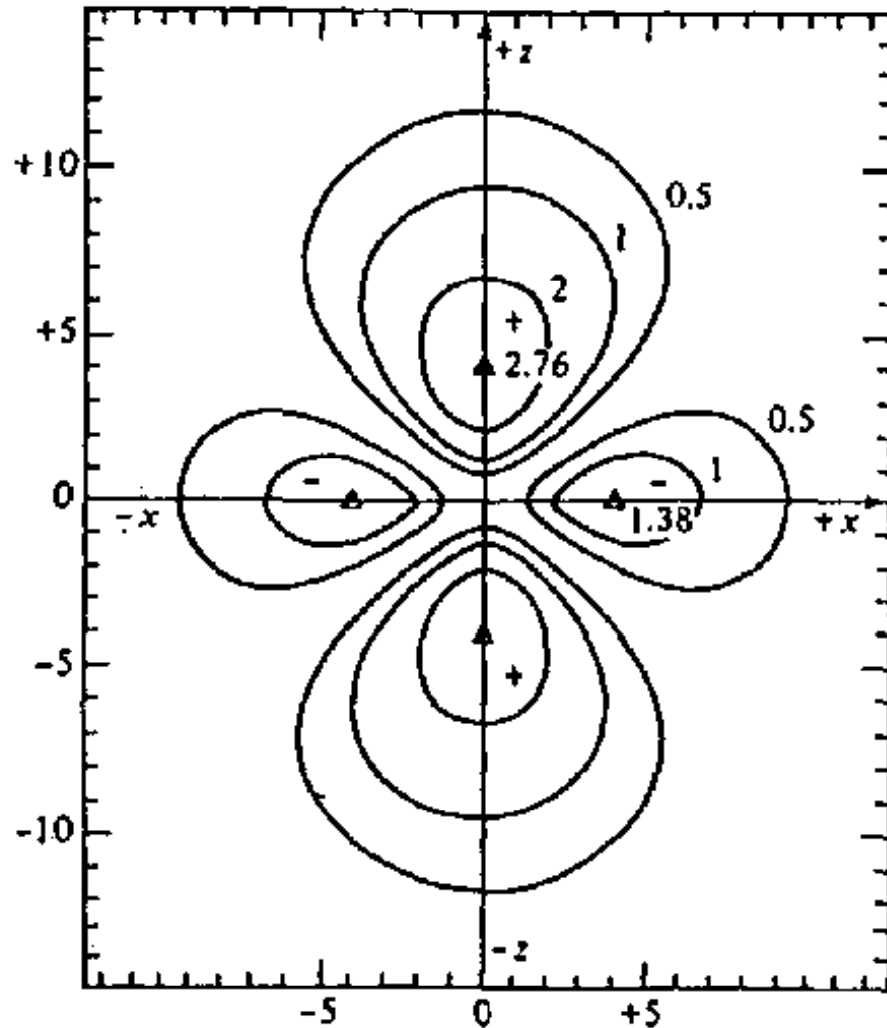
d_{xz} -Orbital: Ladungsdichte zwischen x und z-Achse



In der Chemie der Spurenelemente (Übergangsmetalle, *d*-Blockelemente) spielen die Struktur und Besetzung der *d*-Orbitale eine zentrale Rolle!



Ladungsdichte in der xy-Ebene
und entlang der z-Achse





BIOCHEMICAL NOMENCLATURE COMMITTEES



INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

and

INTERNATIONAL UNION OF BIOCHEMISTRY AND MOLECULAR BIOLOGY

IUPAC-IUBMB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN)

Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology (NC-IUBMB)

<http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/jcbn/>

Nomenklatur

M^{n+} für freies Ion (z.B. Fe^{3+})

**$M(III)$ für komplexiertes Ion
(z.B. $Fe(III)$ im Porphyrin-Makrozyklus).**

In biologischen Systemen liegen Übergangsmetalle hauptsächlich in

→ **ionischer Form** und in

→ **Koordinationsverbindungen** (“**Komplexen**”) vor.

Beispiel aus der anorganischen Chemie: Werden die ionischen Verbindungen Kupfer(II)chlorid $[\text{CuCl}_2(s)$, braun] oder Kupfer(II)bromid $[\text{CuBr}_2(s)$, schwarz] in Wasser gelöst, sind die entstehenden Lösungen leicht bläulich gefärbt. Das Kupfer bildet mit dem Lösungsmittel Wasser eine **koordinative Verbindung**:

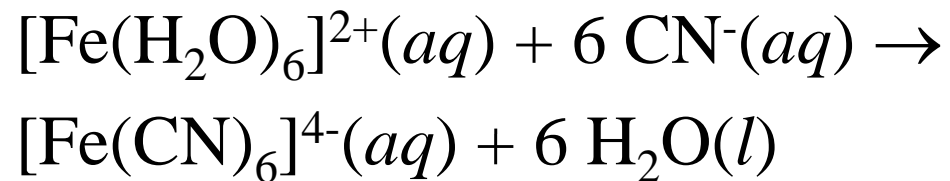
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ein **Komplex** aus Zentral-Ion (= Lewis-Säure) und Wassermolekülen (= Lewis-Base = Elektronenpaar-Donor).

Eine **koordinative Verbindung** ist definitionsgemäß die elektrisch neutrale Verbindung, inkludiert also im obigen Fall zwei Halogenid-Ionen: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. Begriffe oftmals vermischt.

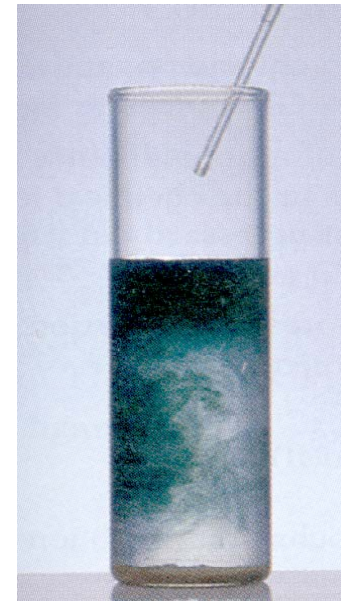
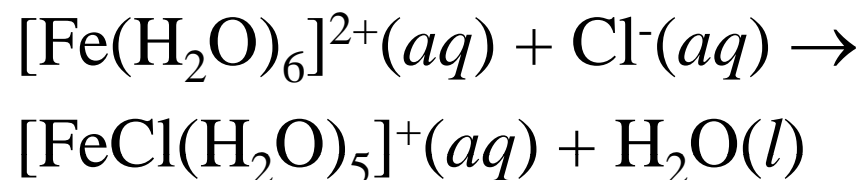
Ein Komplex entsteht aus Lewis-Säure (dem Metall-Ion) und einer Lewis-Base (= **Ligand**).

Wasser ist eine typische Lewis-Base und bildet daher mit den meisten *d*-Block Elementen in Lösung Aquo-Komplexe.

Stärkere Lewis-Basen (z.B. Cyanid) können Wasser aus der Koordinationssphäre verdrängen. Beispiel:



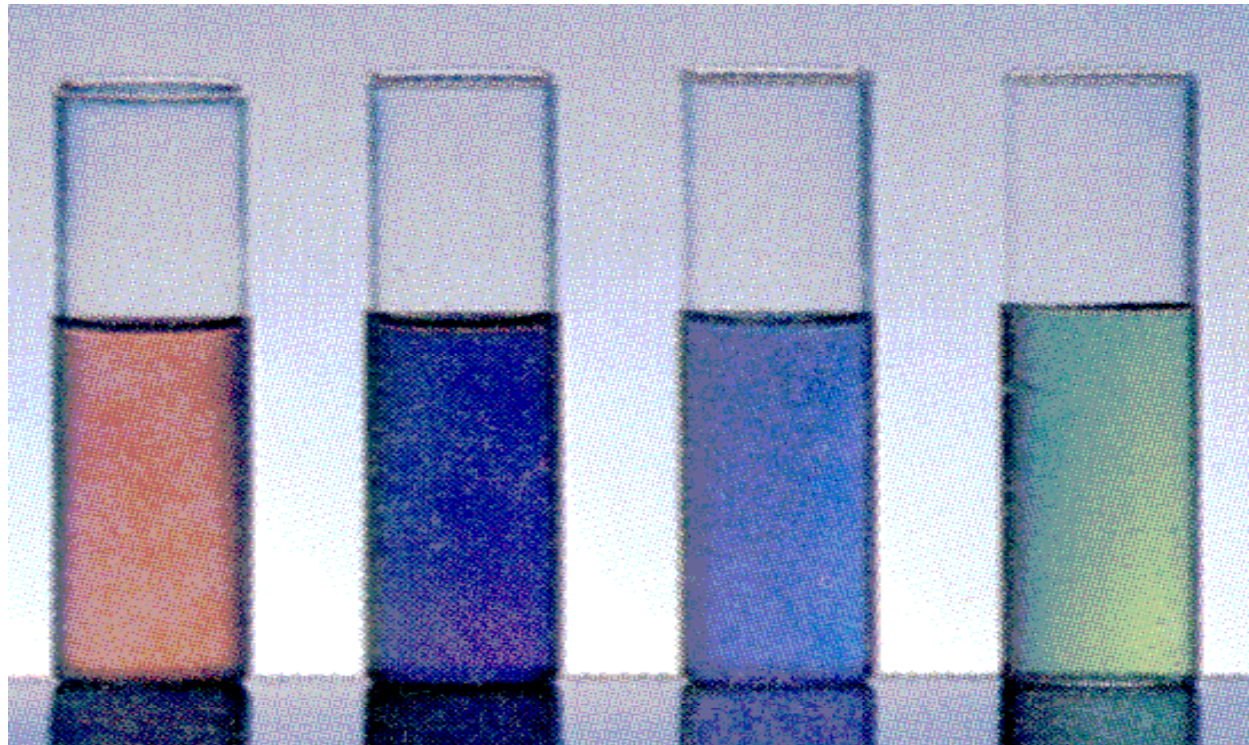
Die Verdrängung kann auch unvollständig sein:



Bildung von Hexacyanoferrat(II)Ionen durch Zugabe von KCN zu einer wässrigen Lösung von Eisen(II)sulfat

Die Liganden bilden die **Koordinationsphäre** um das Zentral-Ion.
Ihre Zahl heißt **Koordinationszahl**.

Die Natur der Liganden und des Metalls bestimmen die (bio-)chemische Reaktivität und die physikalischen Eigenschaften (z.B. Farbe):



Wässrige Lösungen (*aq*) von $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$,
 $[\text{Co}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{CuBr}_4]^{2-}$.

Tatsache: Nicht die chemischen Elemente selbst unterlagen einer (biologischen) Evolution (außer Änderung der Bioverfügbarkeit), sondern ihre zum Teil hochkomplexen Bindungspartner (Liganden).

Frage: Aufgrund welcher Auslesekriterien haben sich im Verlaufe der Evolution neben verfügbaren niedermolekularen Liganden (Phosphate, Sulfidschwefel, Wasser (H_2O , OH^- , O^{2-}) bestimmte Koordinationspartner für Metallzentren etabliert?

Welche Liganden in Biomolekülen kommen in Frage?

Komplexchemie I

Thermodynamische Aspekte:

- ◆ **HSAB-Theorie**
- ◆ **Chelat-Effekt und die Irving-Williams-Reihe**
- ◆ **Chelat-Therapie**
- ◆ **pK_a -Werte koordinierter Liganden**
- ◆ **Komplexgeometrie**
- ◆ **Redoxpotentiale**
- ◆ **Biologische Liganden**

Komplexchemie I

HSAB-Theorie

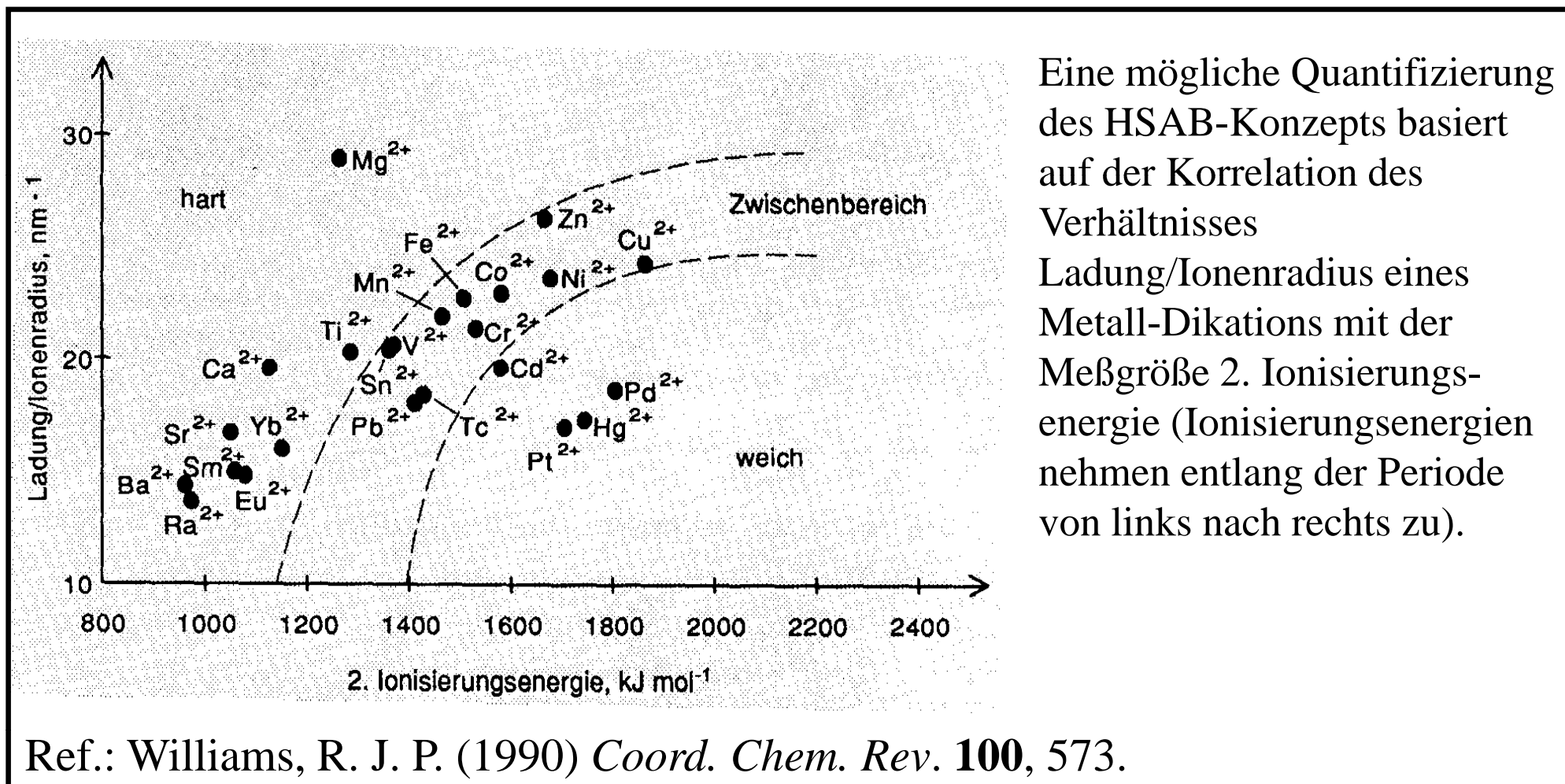
Sehr häufig erfolgt die Bindung von Metall-Ionen in der Biologie an Donorliganden nach der Theorie der harten und weichen Säuren und Basen (**HSAB**; hard-soft-acid-base)

Aussage: Es bilden sich stabile Komplexe, wenn sich “harte” Kationen mit “harten” Liganden und “weiche” Kationen mit “weichen” Liganden umgeben.

Metall-Kationen: Lewis-Säuren (Elektronenmangel-Verbindungen)

Liganden: Lewis-Basen (Elektronenpaar-Donoren)

Hintergrund: Unterschiedlich ausgeprägte Verschiebbarkeit von elektrischer Ladung in der Elektronenhülle eines Ions. Man differenziert zwischen wenig beeinflussbaren (polarisierbaren) “harten” und leicht polarisierbaren “weichen” Zentren.



Weiche Metallionen und Liganden

Es sind dies große Spezies mit typischerweise leicht polarisierbaren Elektronenwolken. Sie „teilen“ sich Elektronendichte in einem viel größeren Ausmaß mit entsprechenden Bindungspartnern als harte Spezies.

Eine gleichsinnige Wechselwirkung im Sinne weich/weich ist also in großem Ausmaß eine Teilung bindender Elektronen (kovalenter Charakter) und führt zu einem scheinbar stabilen Komplex.

Typisch weiche Elektronenpaar-Donatoren sind vor allem **Thiolate (RS⁻)**, **Sulfide (S²⁻)**, **Thioether** und **Selenide**.

Beispiel: In der Röntgenstrukturanalyse wird ein Proteinkristall oftmals mit K₂PtCl₄-Lösung getränkt, um ein Schwermetallderivat herzustellen, das die Zuordnung der Phasen erleichtern soll. Pt(II)-Ionen binden bevorzugt an die exponierten weichen Liganden (also Sulfhydrylgruppen des Cysteins und an Thioetherbrücken des Methionins).

Als eine allgemeine Regel kann gelten, dass für ein weiches Metallion die Affinität eines Donoratoms in der folgenden Reihe abnimmt:

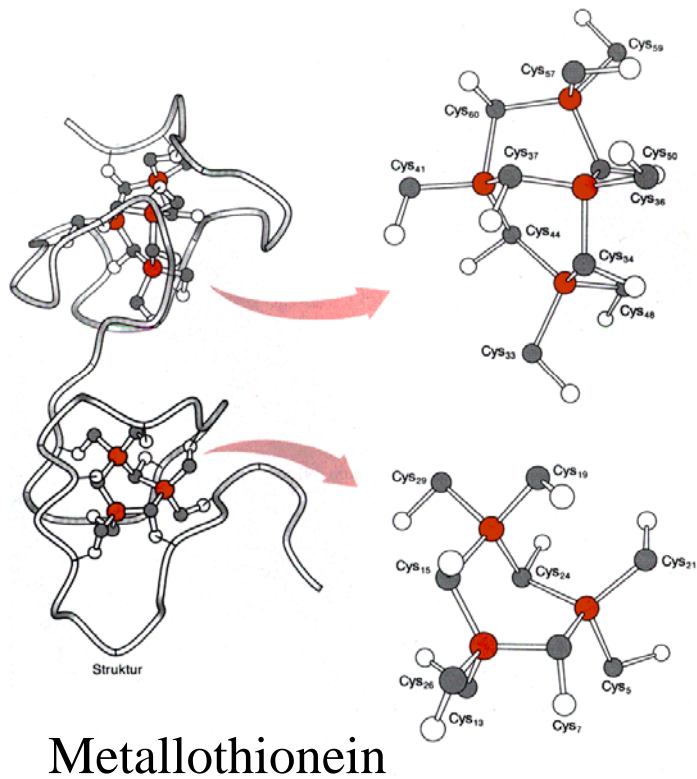


Beispiele: Cu^+ und I^- , oder Hg^{2+} und CH_3S^- bzw. die Wechselwirkung von Metallothionein-Proteinen mit Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} und Tl^+

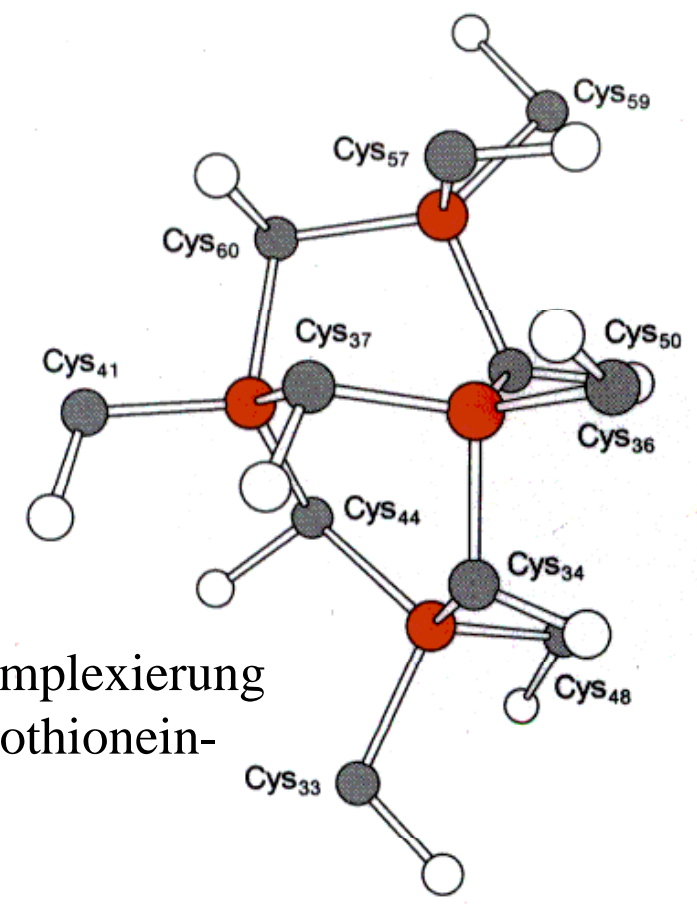
Metallothioneine sind eine Klasse kleiner Proteine, bei denen fast 30-35% ihrer Aminosäuren Cysteinreste sind. Funktion: z.B. Regulation der Kupferhomöostase der Zelle und Schutz der Zelle vor toxischen Auswirkungen von Metall-Ionen (Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} und Tl^+)

Aminosäuresequenz eines Metallothionein-Proteins:

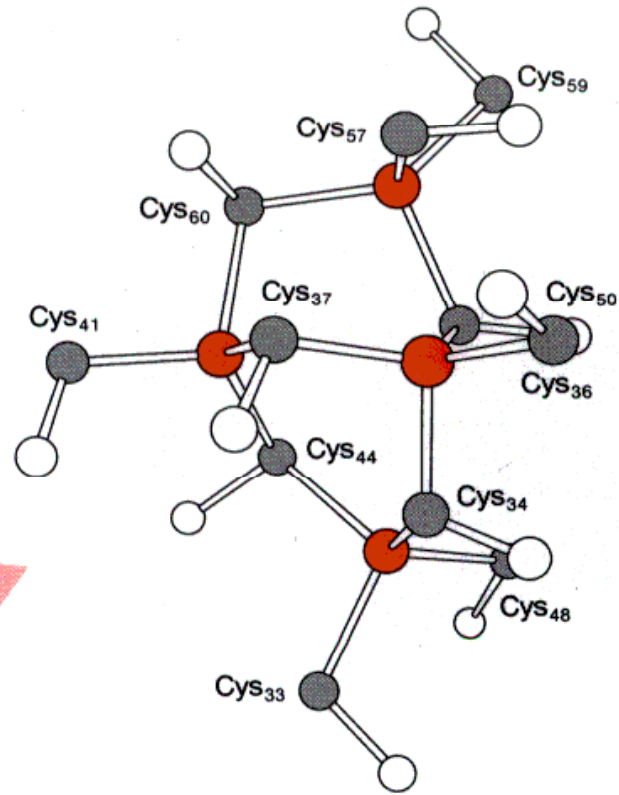
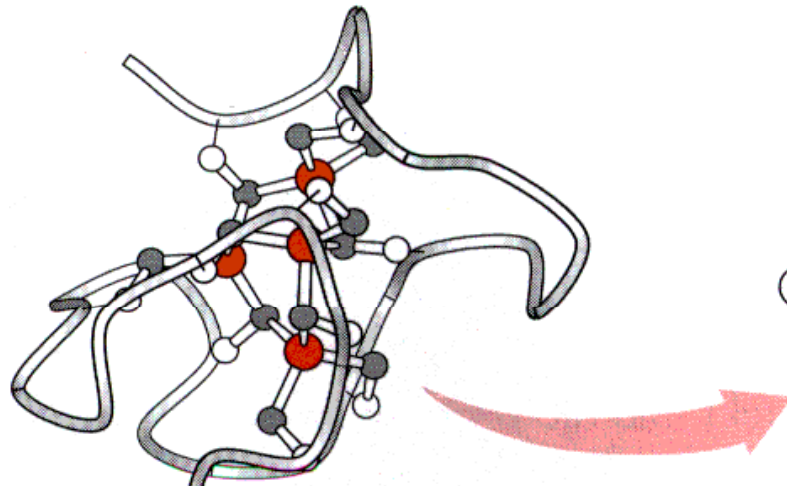
CH₃CONH-Met Asp Pro Asn **Cys** Ser **Cys** Ala Thr Asp Gly Ser
Cys Ala Gly Ser **Cys** Lys **Cys** Lys Gln **Cys** Lys **Cys** Thr Ser **Cys**
Lys Lys Ser **Cys** **Cys** Ser **Cys** **Cys** Pro Val Gly **Cys** Ala Lys Ser
Gln Gly **Cys** Ile **Cys** Lys Glu Ala Ser Asp Lys **Cys** Ser **Cys** **Cys**
Ala-COO-



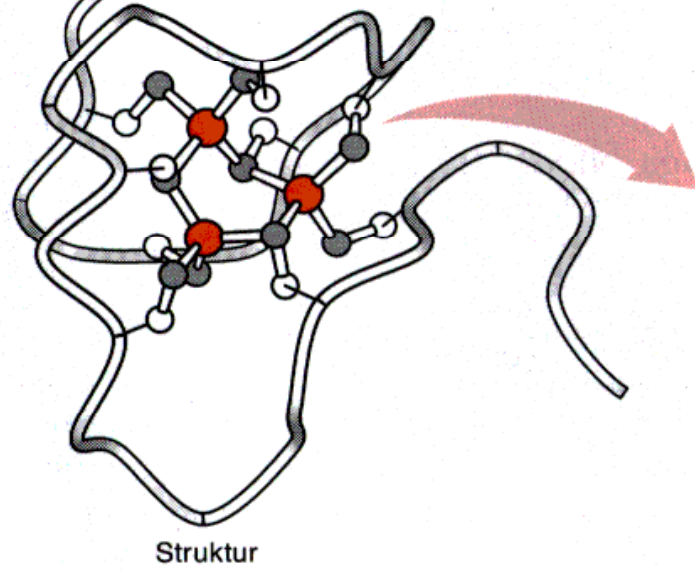
Metallkomplexierung
in Metallothionein-
Protein



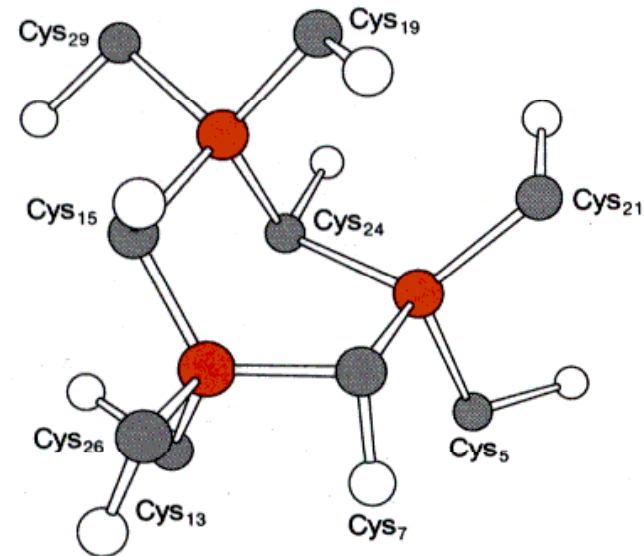
Metallothionein



Cluster
mit 4
Metallen



Struktur



Cluster
mit 3
Metallen

Harte Metallionen und Liganden

Prinzipiell können alle Metall-Ionen in Biomolekülen als Lewis-Säuren (d.h. Elektronenmangelverbindungen) angesehen werden.

Harte Metallionen sind durch einen kleinen Ionenradius und/oder eine hohe Ladung charakterisiert und können nur geringe Elektronendichten an den Liganden abgeben.

Harte Liganden wiederum geben ebenso wenig Elektronendichte an Partner ab, sodass eine Kombination dieser beiden einfach durch elektrostatische Wechselwirkung zustande kommt. Eine gleichsinnige Wechselwirkung im Sinne hart/hart entspricht also mehr einer klassischen ionischen Bindung.

Als eine allgemeine Regel kann gelten, dass für ein hartes Metallion die Affinität eines Donoratoms in der folgenden Reihe abnimmt:



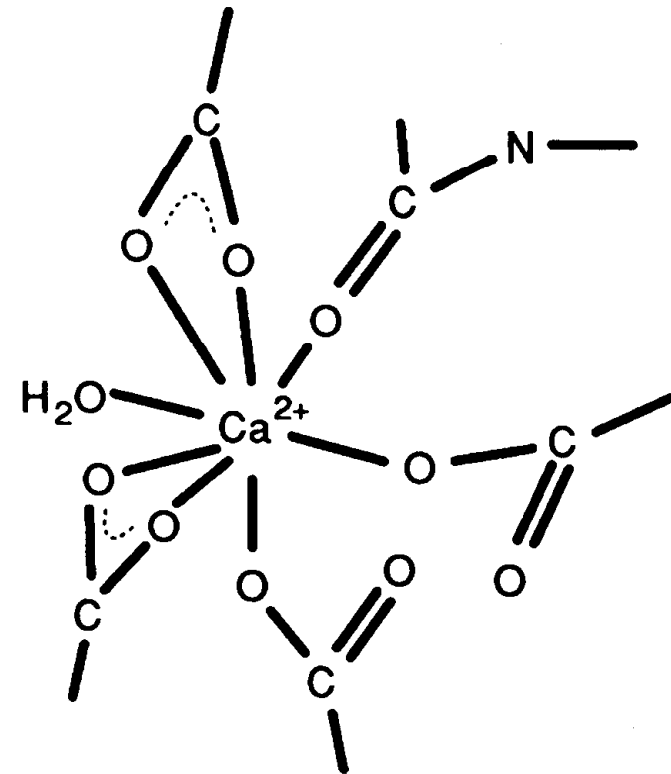
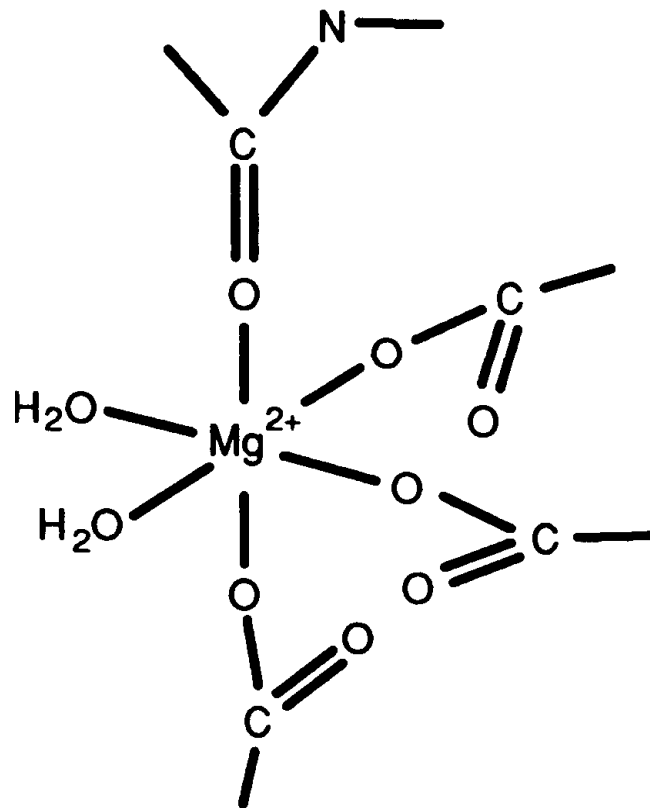
Beispiele: Harte Liganden sind z.B. das Fluorid-Anion oder Liganden mit Sauerstoff-Donatorzentren.

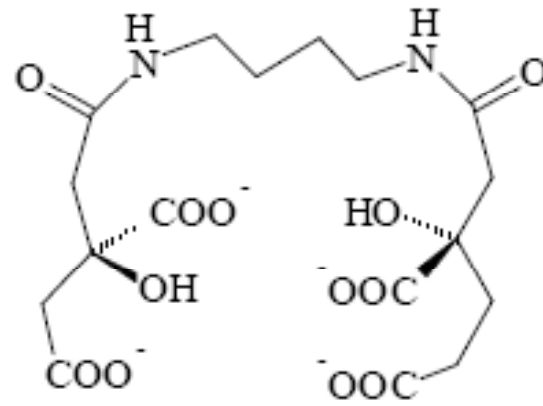
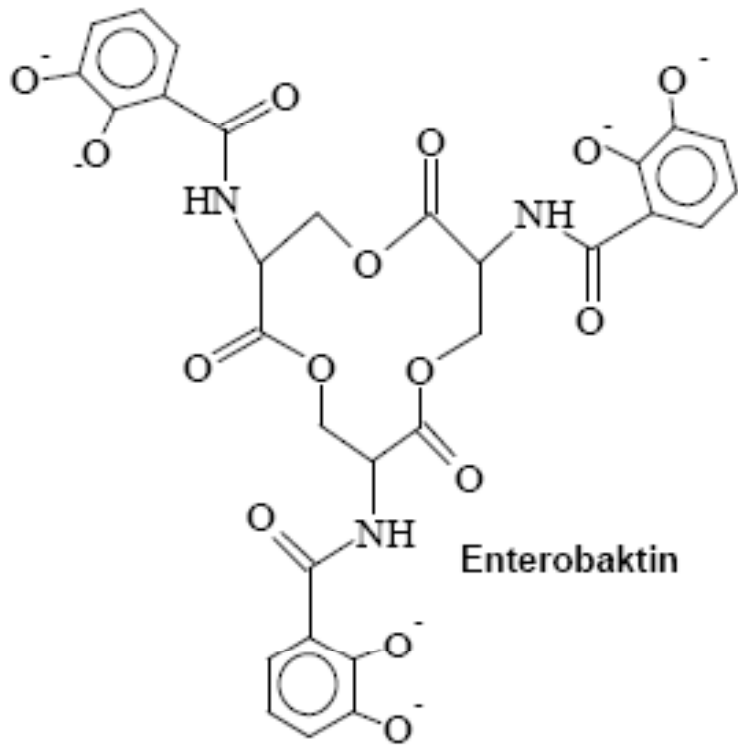


Zu den harten Metallionen zählen aber auch Fe^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} , die sich vor allem selektiv von kleinen harten Liganden umgeben, z.B. Alkoxidgruppen (RO^- , z.B. Tyrosinate), Hydroxamaten, und Catecholaten (siehe Siderophore)

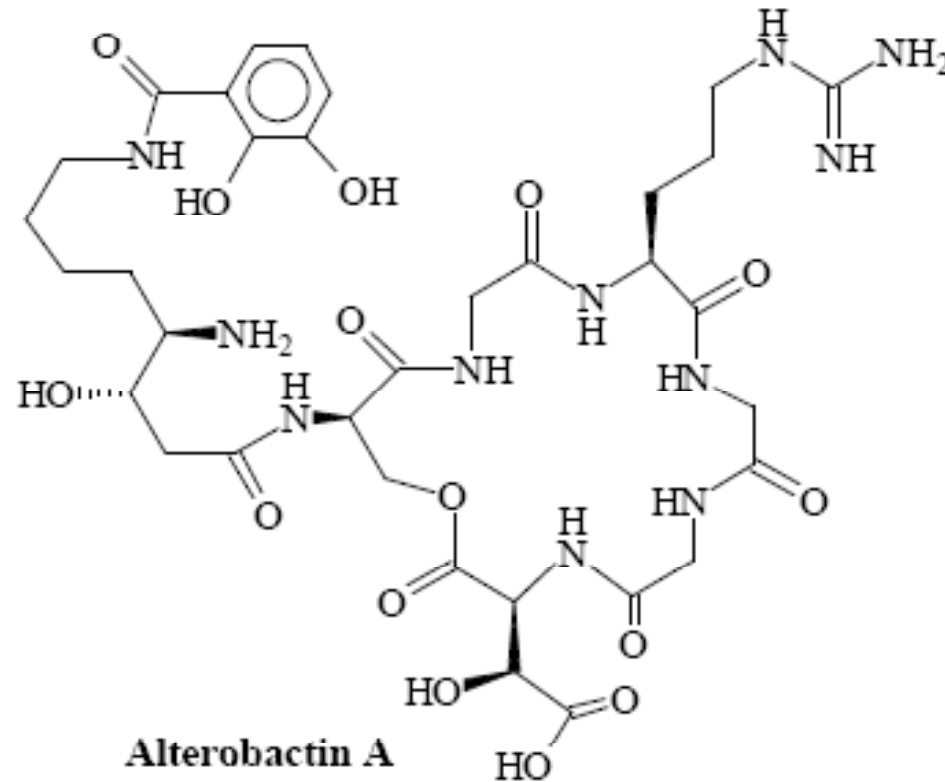
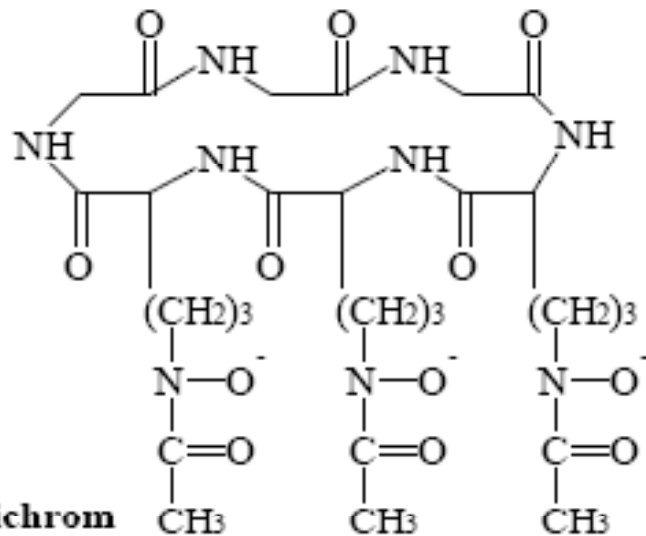
Beispiel:

In der glatten Muskulatur kommt das Ca^{2+} - und Mg^{2+} bindende Protein **Parvalbumin** vor. Je nachdem, ob es mit Mg^{2+} oder Ca^{2+} beladen ist, findet man eine unterschiedliche Komplexgeometrie. Immer sind aber harte Liganden (Carboxylat-, Carbonyl-Sauerstoff) an der Koordination beteiligt.





Beispiele für **Siderophore** (von Bakterien und Pilzen sezernierte niedermolekulare Strukturen zur Eisenaufnahme)



HSAB-Klassifizierung von Metall-Ionen und Liganden, die in der bioanorganischen Chemie von Bedeutung sind

Metalle

Hart

(H^+) , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ,
 Mn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Ca^{2+}
 Fe^{3+} , Tl^{3+}

Grenzbereich

Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ,
 Zn^{2+}

Weich

Cu^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Tl^+
 Pb^{2+} , Pt^{4+} , Hg^{2+}

Liganden

Hart

H_2O , OH^- , CH_3COO^- ,
 PO_4^{3-} , ROPO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , Cr^{3+} , Co^{3+} ,
 ROH , R_2O , $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$,
 NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 , RO^- , Cl^-

Grenzbereich

NO_2^- , N_2 , SO_3^{2-} , Br^- , N_3^-
Anilin, Imidazol

Weich

R_2S , RS^- , RSH , $(\text{RS})_2\text{PO}_2^-$,
 SCN^- , H^- , R_3P , CN^- , RNC ,
 $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{S}^-$, CO , R^-

Komplexchemie I

Thermodynamische Aspekte

- ◆ **HSAB-Theorie**
- ◆ **Chelat-Effekt und die Irving-Williams-Reihe**

Chelatisierung bedeutet Koordination eines zentralen Metallatoms durch zwei oder mehr Donoratome eines einzelnen Liganden.

Der resultierende Metall-Chelatkomplex ist ungewöhnlich stabil
Günstiger entropischer Faktor ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) durch
Freisetzung nicht-chelatierender Liganden – meist Wasser – aus
der Koordinationssphäre des Metalls.

Beispiele:

Ethylendiamintetraacetat ($\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$)



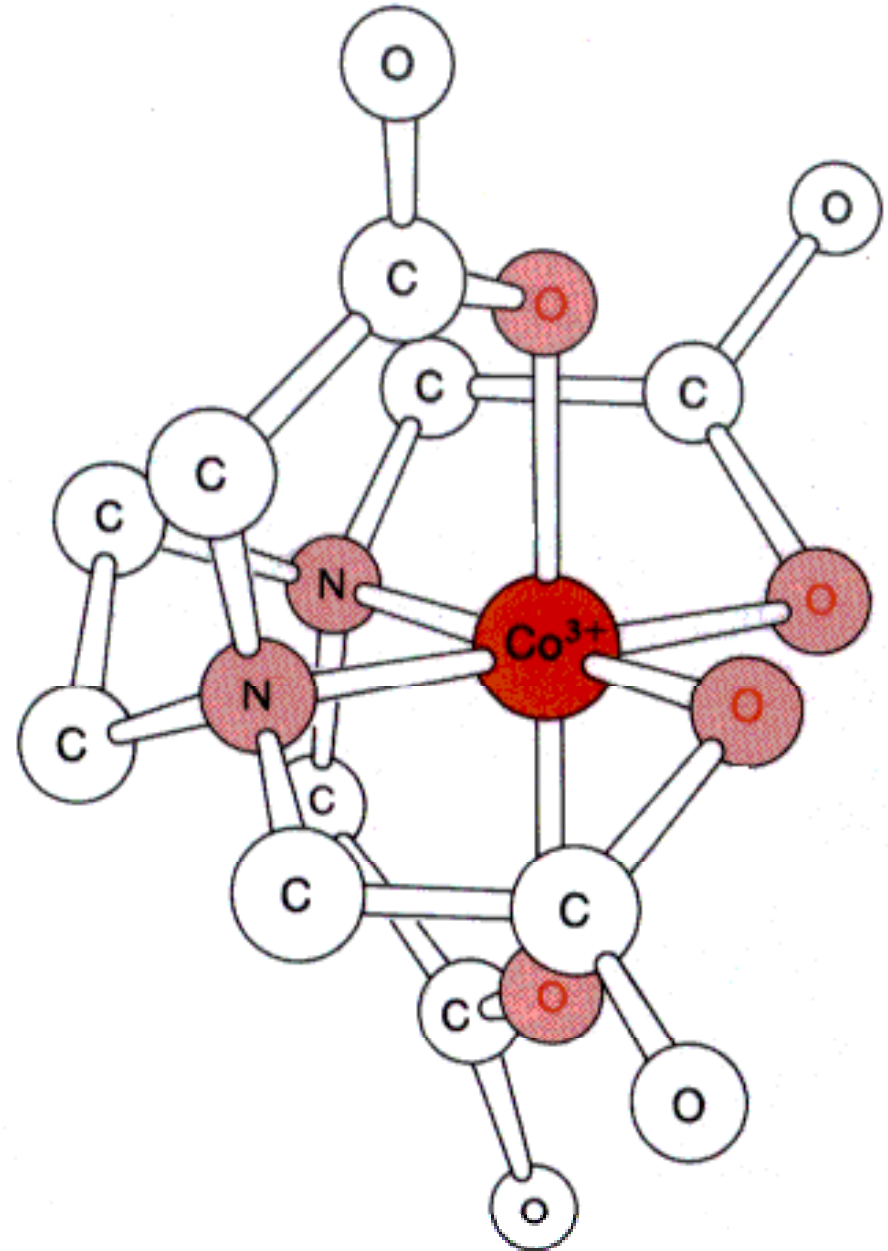
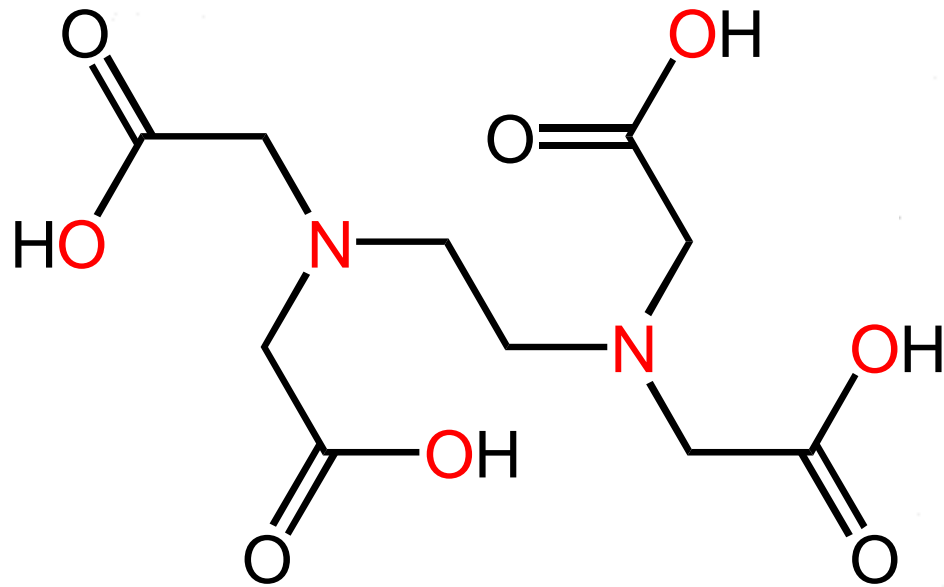
Porphyrin und Corrin in biologischen Systemen (Ausbildung
thermodynamisch extrem stabiler Metall-Chelatkomplexe:

Cytochrome, Chlorophyll, Vitamin B₁₂ usw.)

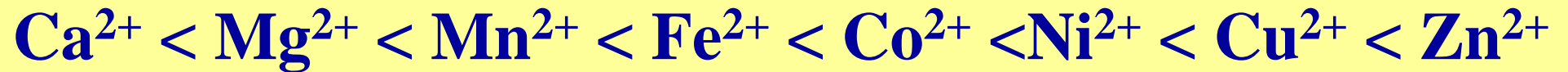
Protein als mehrzähliger Ligand!

Sechszähliger Ligand
Ethylendiamintetraessigsäure
(H₄EDTA) und

Struktur eines Co³⁺-Komplexes
von EDTA⁴⁻



Bindungspräferenz zweiwertiger Metall-Ionen der ersten Übergangsreihe folgt der sog. Irving-Williams-Stabilitäts-Reihe:
Für einen gegebene Liganden ändert sich die Stabilität von Metallkomplexen folgendermaßen:



Hintergrund:

Kleinere Ionenradien
führen zu stärkeren
Metall-Ligand-
Bindungen

Periodic Table - Netscape

Periodic Table | Electron Configuration | Plot Data | Element Data ©

																		Groups ▼																															
1 1A																		2 2A												13 3A		14 4A		15 5A		16 6A		17 7A		18 8A									
1	1 H																	2	2 He																														
2																		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18	
3																		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18			
4																		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18					
5																		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18							
6																		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18									
7																		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18											
6																		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18									
7																		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18											
8																		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18													

Start | Pegasus Mail | Chemical Principles... | Periodic Table - ... | Desktop | 10:07 AM

Komplexchemie I

Thermodynamische Aspekte

- ◆ **HSAB-Theorie**
- ◆ **Chelat-Effekt und die Irving-Williams-Reihe**
- ◆ **Chelat-Therapie**

Eine praktische Anwendung des HSAB-Konzeptes und des Chelat-Effekts zeigt sich bei der Therapie von **Schwermetallvergiftungen:**

Ursachen von Schwermetallvergiftungen:

- Mangelnde Ausscheidung
- Übermäßige Aufnahme (Vergiftung)

Gegenmaßnahmen:

- Verabreichung von Antagonisten
- Chelattherapie

Chelattherapie

Bei der Chelattherapie erfolgt Komplexierung und Ausspülung akut toxischer Metallionen mit Hilfe mehrzähliger Liganden.

Ziel: Bildung thermodynamisch stabiler und löslicher Komplexe, die rasch ausgeschieden werden (hydrophile Substituenten)

Problem der Selektivität:

HSAB-Theorie:

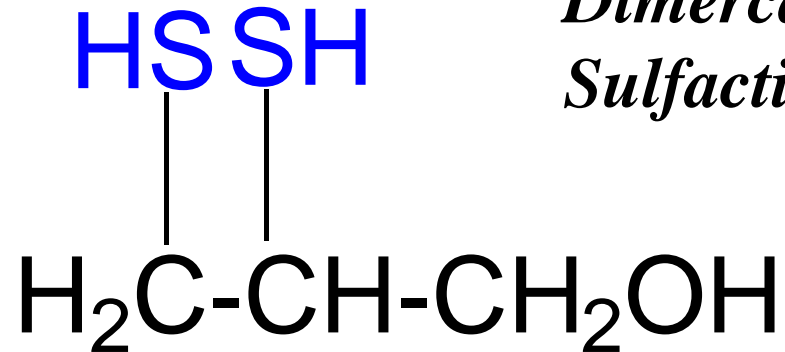
S für „weiche“ Schwermetalle,

N besonders für Cu^{2+} ,

O für „harte“ Metalle

2,3-Dimercapto-1-propanol

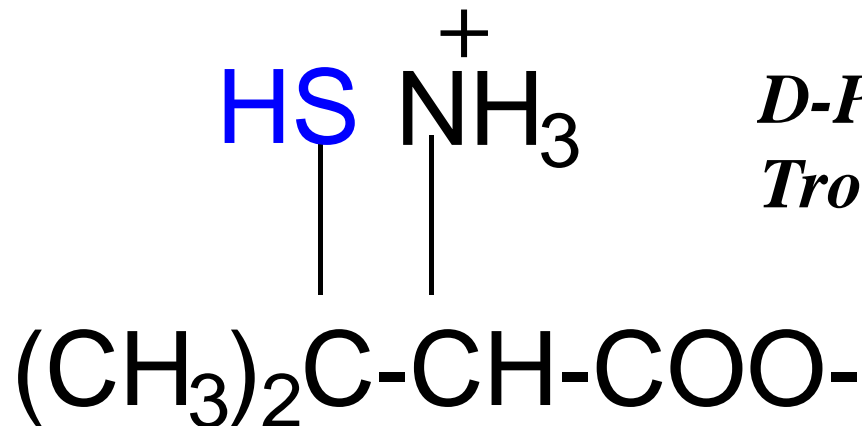
Hg²⁺, Ni²⁺



*Dimercaprol, BAL,
Sulfactin*

R-β,β-Dimethylcystein

Cu²⁺, Hg²⁺

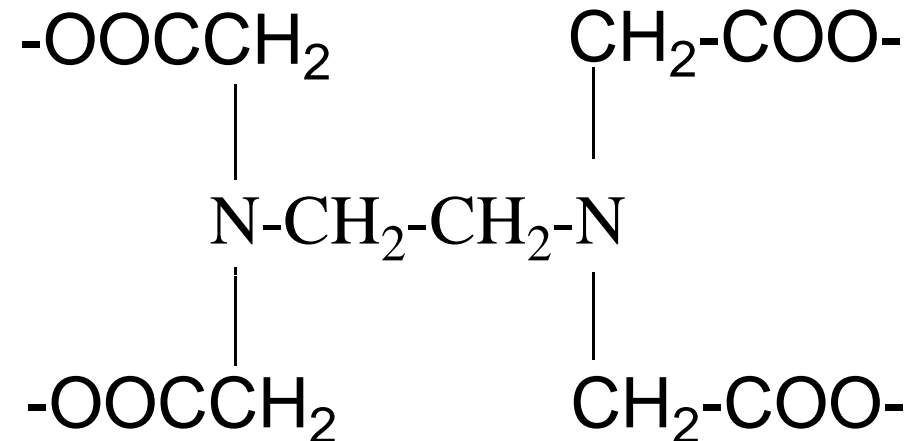


*D-Penicillamin,
Trolovol*

Ethylendiamintetraacetat

Ca²⁺, Pb²⁺

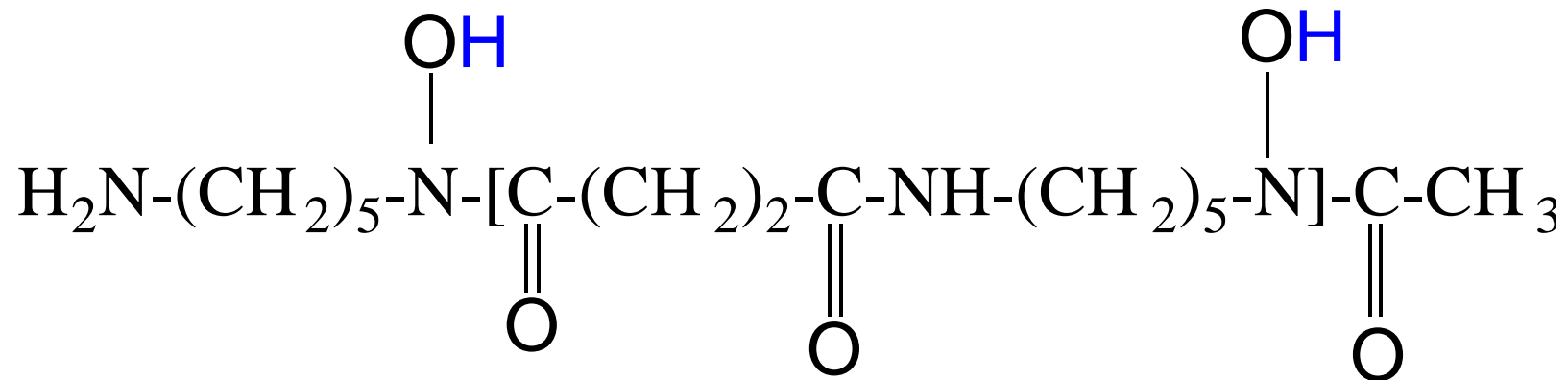
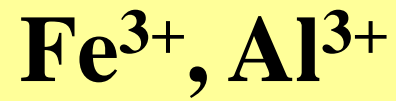
EDTA, Titriplex



EDTA wird in der Medizin zur Chelatierung von in toxischer Menge vorliegenden harten Metall-Ionen eingesetzt.

Lebensmittelzusatz: Verderbschutz (auch Bakterien benötigen Spurenelemente)

Zusatz in Pufferlösungen



Desferrioxamin B (Desferal)

Die mit Eisen beladene Form heißt Ferrioxamin B.

Wird von *Streptomyces* Arten synthetisiert.

Als Desferal (Handelsname) bei chronischem Eisenüberschuß (z.B. nach Blutinfusionen) verwendet. Blutinfusionen führen zu konstanter Anreicherung des Eisens im Körper, da nur wenige mg pro Tag ausgeschieden werden können. Desferrioxamin komplexiert Eisen auch aus Transferrin und Ferritin, jedoch nicht aus Hämproteinen! Komplex wird mit dem Urin ausgeschieden.

Nachteil: Komplexbildung langsam, hohe Dosen notwendig

Komplexchemie I

Thermodynamische Aspekte

- ◆ **HSAB-Theorie**
- ◆ **Chelat-Effekt und die Irving-Williams-Reihe**
- ◆ **Chelat-Therapie**
- ◆ **pK_a-Werte koordinierter Liganden**

Die positive Ladung der in Metalloproteinen vorkommenden Metall-Ionen stabilisiert meist das Säureanion, d.h. die konjugierte Base, protischer Liganden, die in der Koordinationssphäre gebunden sind.

Als Konsequenz senken die Metall-Ionen die pK_a -Werte der protischen Liganden.

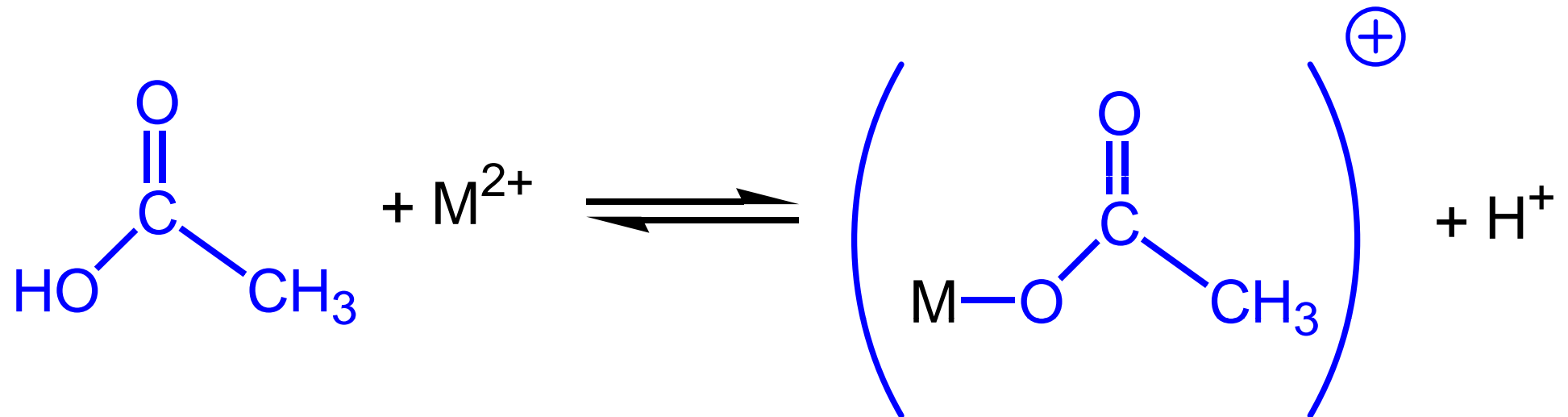
Beispiele für biologisch relevante protische Liganden sind Wasser, Thiole, Imidazol, Phenole, Alkohole, Phosphor- und Carbonsäuren.

Generell gilt, dass dreiwertige Metall-Ionen die pK_a -Werte stärker absenken als zweiwertige Liganden. Die Koordination eines protischen Liganden an zwei oder mehr Metall-Ionen (mehrkernige Metallzentren, z.B. Eisen-Schwefel-Cluster) führt zu einer noch dramatischeren Absenkung des pK_a -Wertes.

pK_a -Werte für ausgewählte **Liganden** mit und ohne Metall-Ionen

Ligand und Reaktion	Metall-Ion	pK_a (25°C, 0,1 mol L ⁻¹)
$H_2O + M^{2+} \rightleftharpoons (M-OH)^+ + H^+$	keines	14,0
	Ca ²⁺	13,4
	Mn ²⁺	11,1
	Cu ²⁺	10,7
	Zn ²⁺	10,0
	$NH_3 + M^{2+} \rightleftharpoons (M-NH_2)^+ + H^+$	keines
Co ²⁺		32,9
Cu ²⁺		30,7
Ni ²⁺		32,2

pK_a -Werte für ausgewählte Liganden mit und ohne Metall-Ionen



Metall-Ion

pK_a (25°C, 0,1 mol L⁻¹)

keines

4,7

Mg^{2+}

4,2

Ca^{2+}

4,2

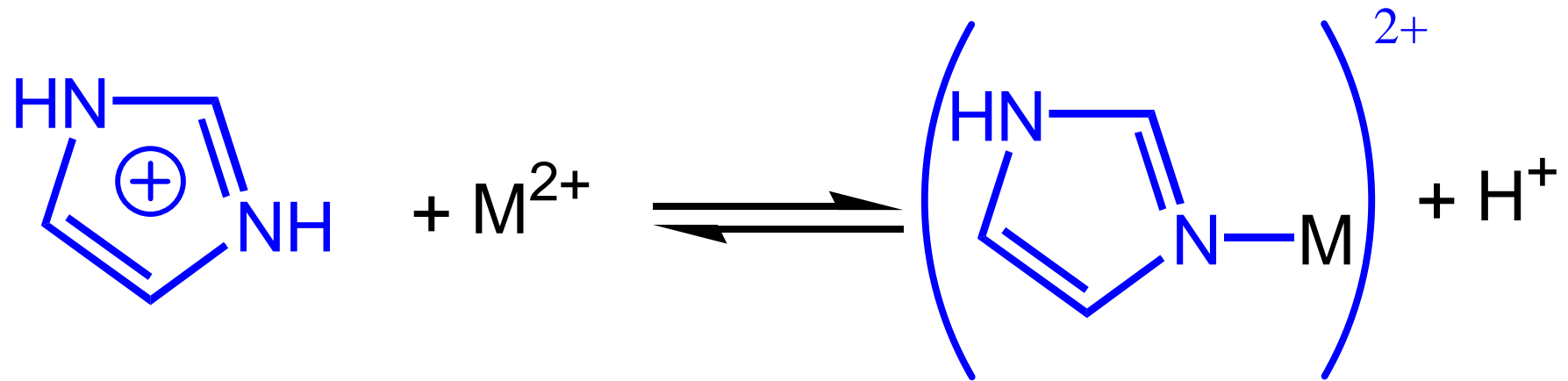
Ni^{2+}

4,0

Cu^{2+}

3,0

pK_a -Werte für ausgewählte Liganden mit und ohne Metall-Ionen



Metall-Ion

pK_a (25°C, 0,1 mol L⁻¹)

keines

7,0

Co²⁺

4,6

Ni²⁺

4,0

Cu²⁺

3,8

Koordiniertes Wasser wird sehr häufig an Metallzentren unter Bildung von Hydroxoliganden deprotoniert. Mehrere Zwischenstufen sind postuliert.

Hydrolysereaktionen von Fe(III) bei 25°C:

Reaktion	pK_a
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH}^-)]^{2+} + \text{H}^+$	2,2
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH}^-)_2]^+ + \text{H}^+$	3,5
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+ \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH}^-)_3] (s) + \text{H}^+$	6
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3] (s) \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH}^-)_4]^- + \text{H}^+$	10

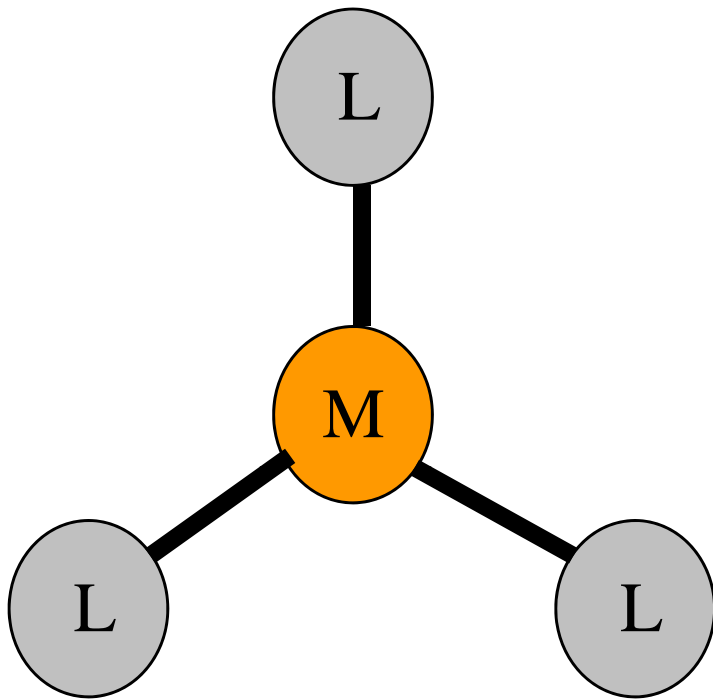
(Ursache für die geringe Bioverfügbarkeit von Eisen bei pH 7)

Komplexchemie I

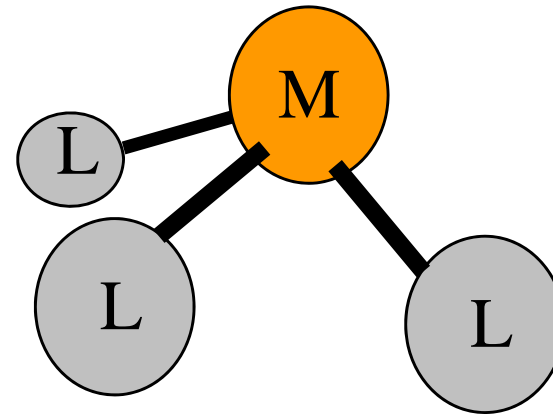
Thermodynamische Aspekte:

- ◆ **HSAB-Theorie**
- ◆ **Chelat-Effekt und die Irving-Williams-Reihe**
- ◆ **Chelat-Therapie**
- ◆ **pK_a -Werte koordinierter Liganden**
- ◆ **Komplexgeometrie**

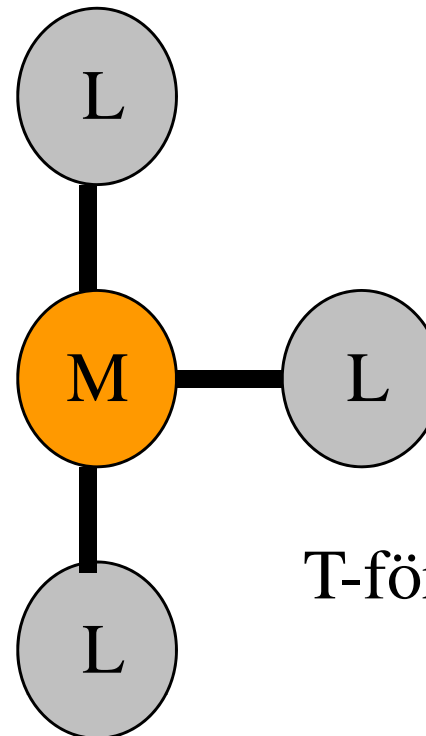
Koordinationszahl 3



trigonal-planar

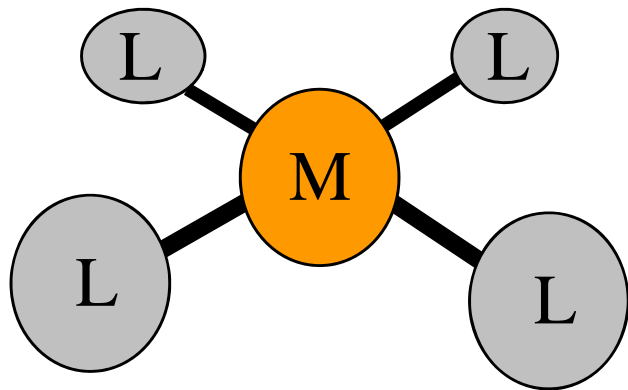


pyramidal

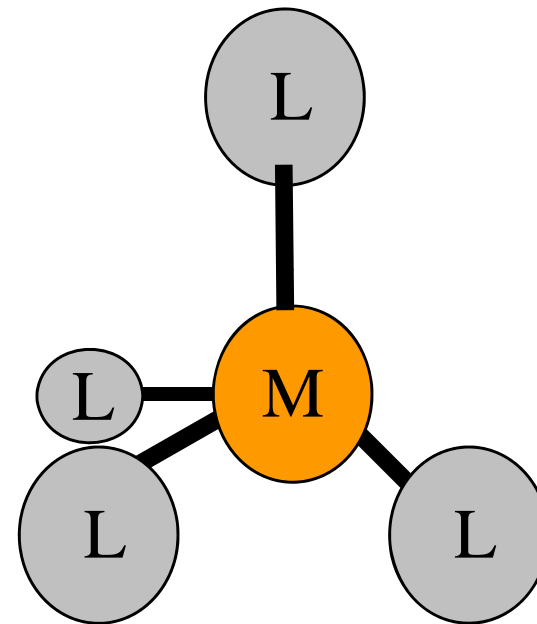


T-förmig

Koordinationszahl 4

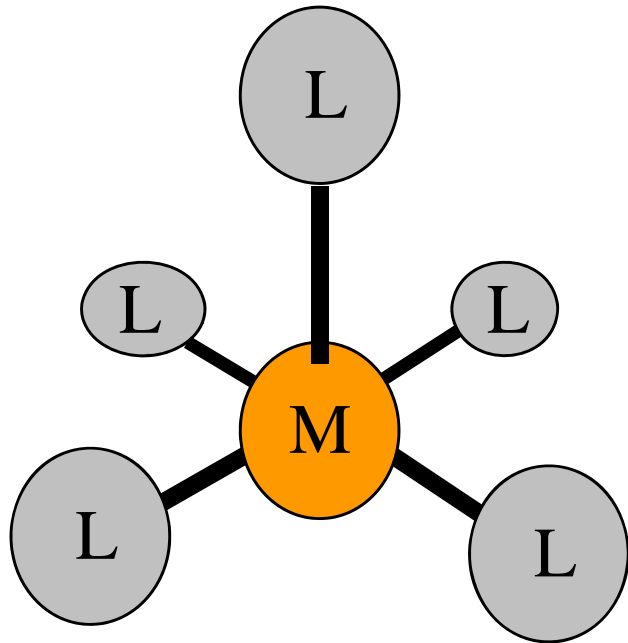


quadratisch-
planar

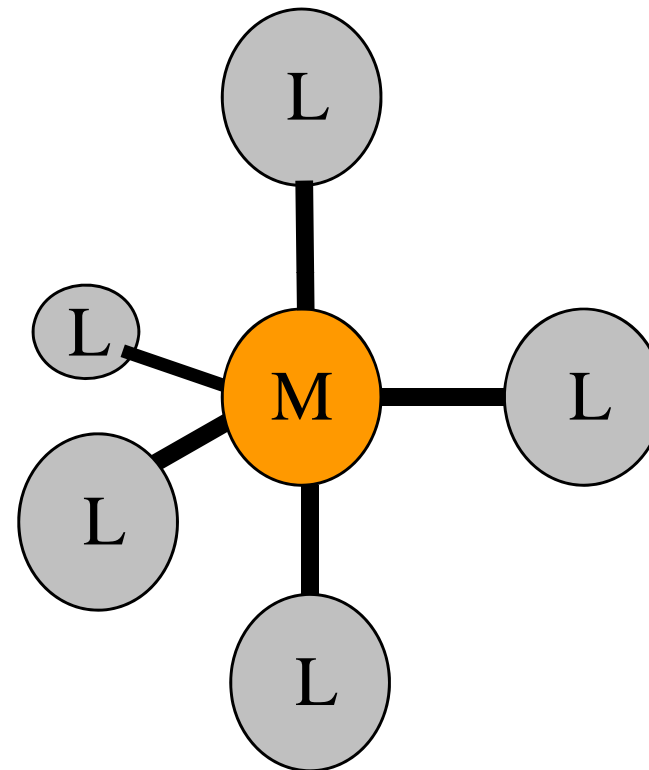


tetraedrisch

Koordinationszahl 5

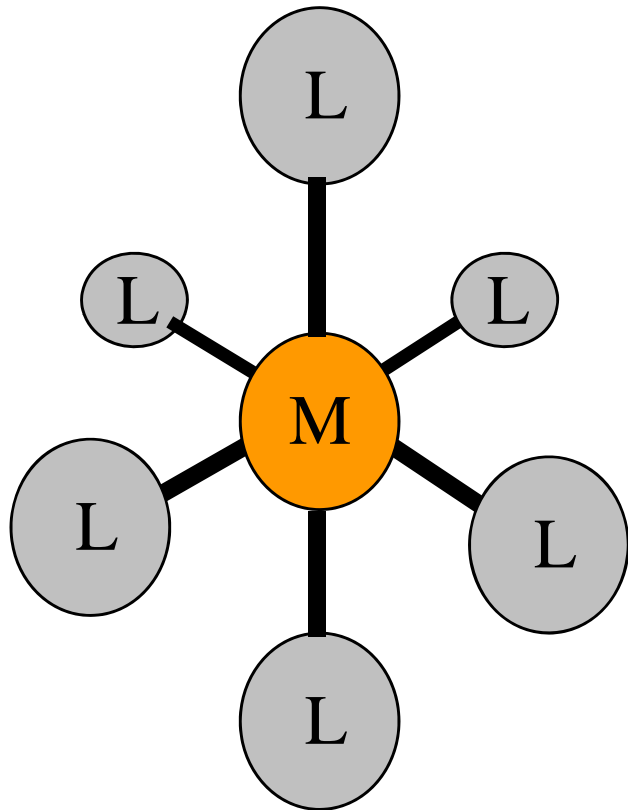


quadratisch-
pyramidal



trigonal-
bipyramidal

Koordinationszahl 6



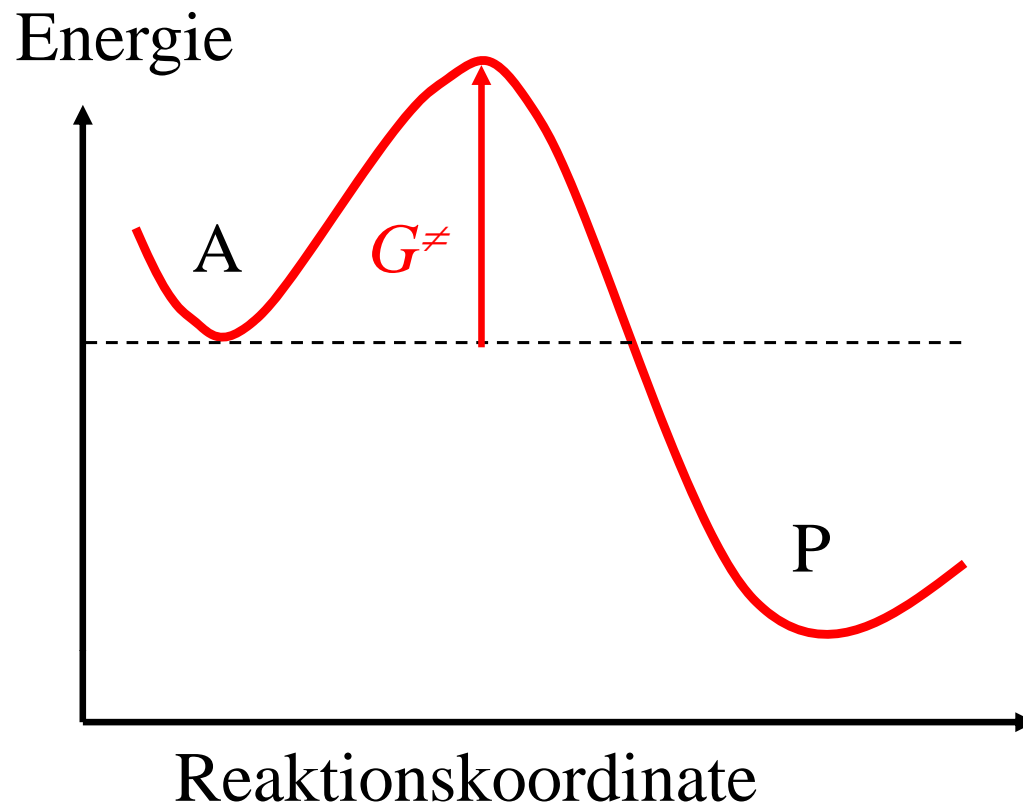
oktaedrisch

Charakteristika von biologischen Koordinationsverbindungen

- **Metallzentren** in Metalloproteinen sind häufig **ungesättigt** in bezug auf die Liganden. Zur jeweiligen Koordinationszahl 4 (quadratisch-planar oder tetraedrisch) oder 6 (oktaedrisch) fehlt ein Ligand. Dies ist typisch für Metalloproteine mit Enzymaktivität (Substratbindung!). Dagegen entspricht z.B. in Elektronencarriern die Ligandenanzahl typischerweise der Koordinationszahl.
- Häufig Abweichungen von der idealen Geometrie (Tetraeder oder Oktaederstruktur) aufgrund der räumlichen Einengung durch das Protein (= **Protein als strukturaufzwingendes Gerüst**)
- **Theorie vom entatischen Zustand** („gespannter Zustand des Proteingerüsts“): Das Enzym bildet im aktiven Zentrum die Geometrie des Übergangszustandes aus. Konsequenzen: Verringerung der Aktivierungsenergie (energetischer Effekt) und Einschränkung der Freiheitsgrade der Reaktionspartner (statistischer Effekt).

Typische Koordinationsanordnungen von Metallen verschiedener Oxidationsstufen in Proteinen

Element	Bindungs- Beständigkeit	Zahl der Liganden	Art der Liganden	typische Geometrie
Zn(II)	hoch	3,4	His, Cys ⁻ , (Glu ⁻)	verzerrt tetraedrisch
Cu(I)	hoch	3,4	Cys ⁻ , His, Met	verzerrt tetraedisch
Cu(II)	hoch	3,4	His, (Cys ⁻)	verzerrt quadratisch planar
Fe(II), Ni(II), Co(II)				
Mg(II)	niedrig	4-6	His, Glu ⁻ , Asp ⁻	oktaedrisch, wenig verzerrt
Fe(III)	hoch	4-6	Glu ⁻ , Asp ⁻ , Cys ⁻ , Tyr	oktaedrisch wenig verzerrt

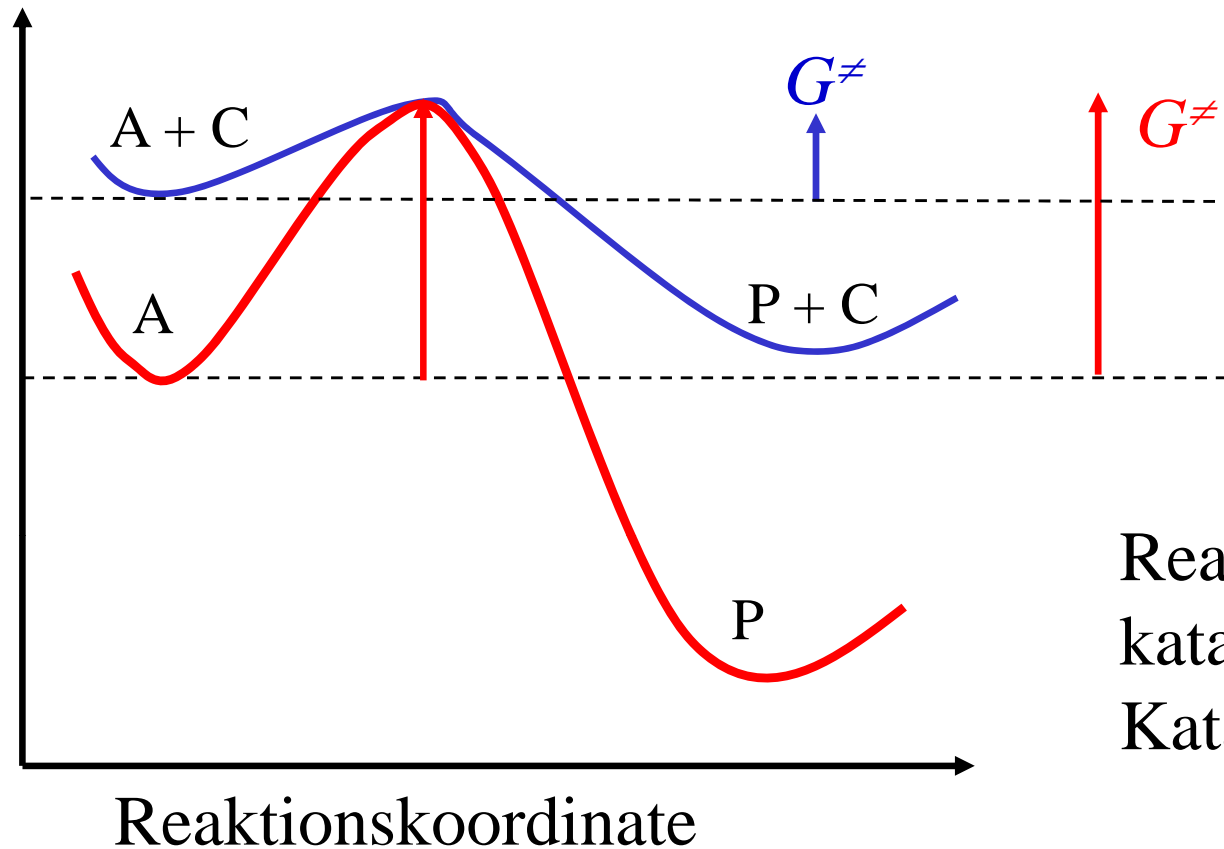


Reaktion: $A \rightarrow P$

Enzyme beschleunigen eine biochemische Reaktion durch Verringerung der Aktivierungsenergie, G^\ddagger .

Der zu überwindende Übergangszustand wird so verändert, dass sein Erreichen vom Anfangszustand aus weniger energetischen Aufwand erfordert. Ein Enzym erreicht dies dadurch, dass es im aktiven Zentrum die Geometrie des energiereichen kritischen Übergangszustand weitgehend vorgebildet enthält (= "entatischer", d.h. gespannter Zustand)

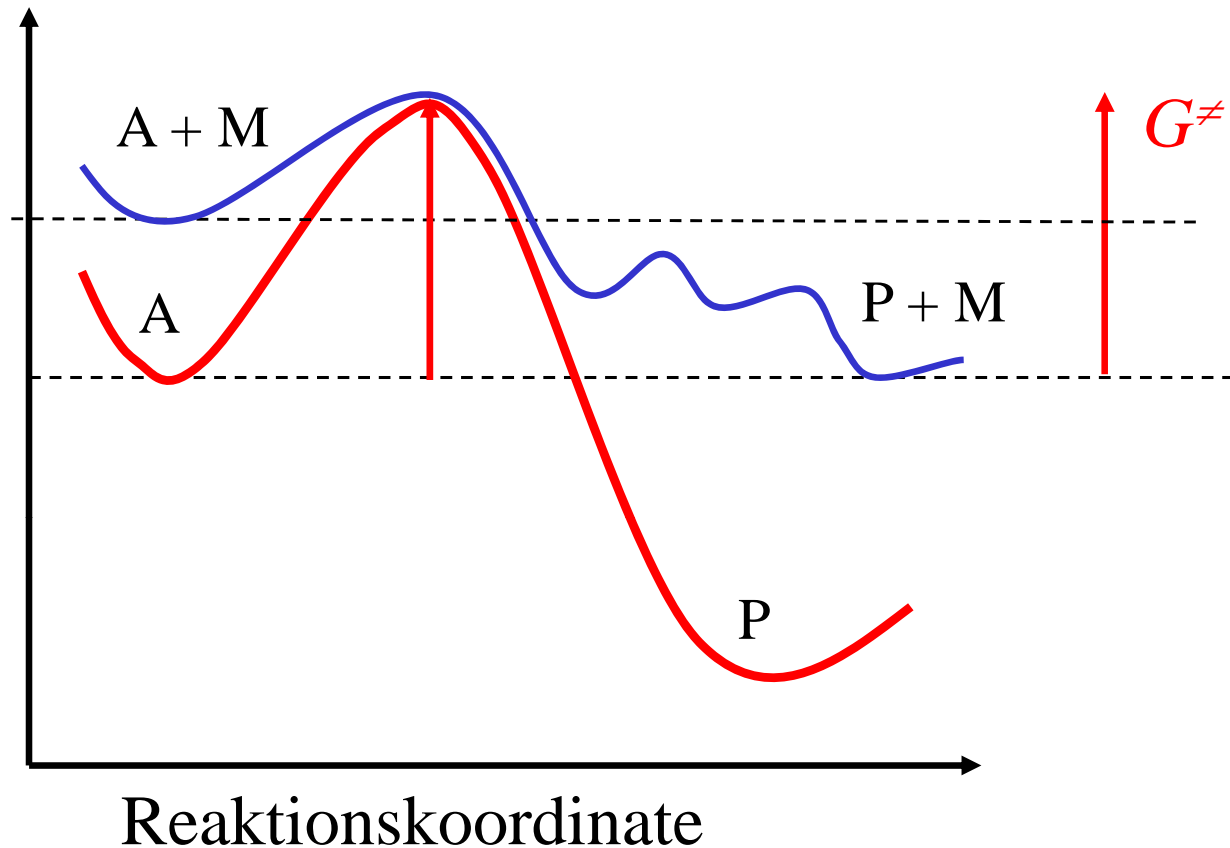
Energie



Reaktion: $A \rightarrow P$
katalysiert durch
Katalysator C

Im aktiven Zentrum liegt daher normalerweise keine reguläre (= energiearme, entspannte) Koordinationsgeometrie vor (Destabilisierung des Ausgangszustandes). Oftmals als *rack* (“*Gerüst*”)-Mechanismus bezeichnet (Protein als strukturaufzwingendes Gerüst).

Energie



Bei der Metalloenzym-Katalyse resultiert im allgemeinen ein (ternärer) Komplex aus Substrat, Metallzentrum, M, (und oftmals zweitem Substrat).

Da für kleine Aktivierungsenergien geringe Geometrieänderungen vorteilhaft sind, laufen effiziente enzymatische Umsetzungen stufenweise mit jeweils geringen Strukturänderungen des Enzyms ab.

Das **Protein** kann als **vielzähliger Chelatligand** mit koordinationsfähigen Aminosäureresten und/oder prosthetischer Gruppe (z.B. Häm) betrachtet werden. Es beeinflusst die Katalyse auf vielfältige Weise:

- **Kinetischer Effekt:** Fixierung des Metallions im Raum (Protein als Gerüst). Ausbildung eines ternären Komplexes aus Substrat, Metallzentrum und zweitem Reaktanten (Dreipunkthaftung). Einschränkung der Freiheitsgrade für Rotation und Translation (hohe „effektive Konzentration“).
- **Protein als Medium** mit bestimmten dielektrischen, (a)protischen und (un)polaren Eigenschaften.
- **Thermodynamischer Effekt:** Im katalytischen Zentrum wird die Geometrie des Übergangszustandes vorgebildet. Die dazu notwendige Energie ist auf viele chemische Bindungen aufgeteilt.

Komplexchemie I

Thermodynamische Aspekte:

- ◆ **HSAB-Theorie**
- ◆ **Chelat-Effekt und die Irving-Williams-Reihe**
- ◆ **Chelat-Therapie**
- ◆ **pK_a -Werte koordinierter Liganden**
- ◆ **Komplexgeometrie**
- ◆ **Redoxpotentiale**

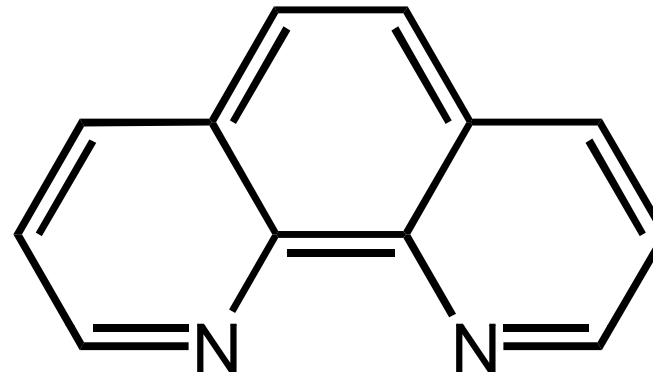
Änderungen des Liganden-Donoratoms oder der Stereochemie am Metallzentrum können große Unterschiede des jeweiligen Reduktionspotentials hervorrufen. Das Reduktionspotential eines Metalloproteins bestimmt wesentlich seine Reaktivität.

Redox-Reaktion

**Standard-
Reduktionspotential (E°)**



(phen) = Phenanthrolin =



Standard Reduktionspotentiale, E° , von Eisenproteinen

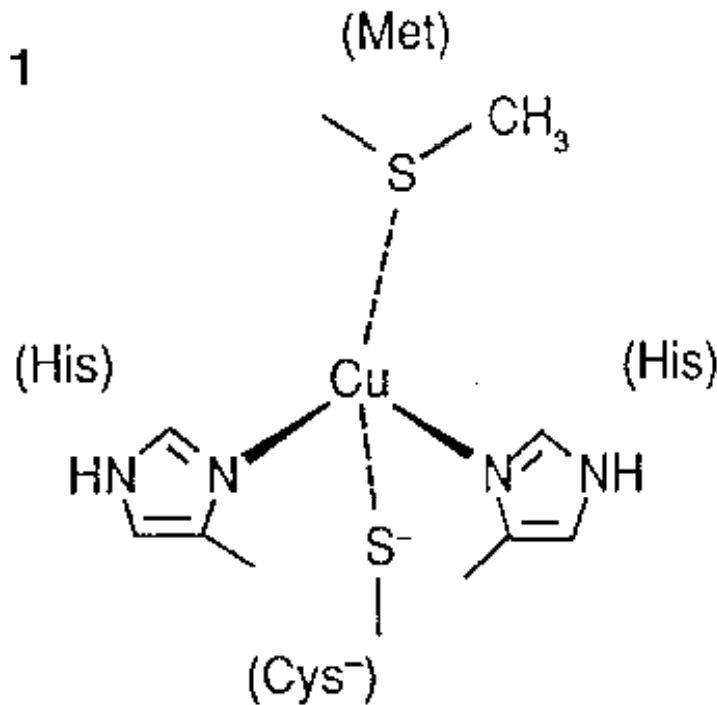
Komplex	Koordinations- zahl	Typ	Fe(III)/Fe(II) E° (mV)
$\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}$	6	Aquokomplex	+770
Cytochrom a_3	6	Hämprotein	+390
Cytochrom c	6	Hämprotein	+250
Hämoglobin	6	Hämprotein	+170
Myoglobin	6	Hämprotein	+46
Lactoperoxidase	6	Hämprotein	-190
Adrenodoxin	4	Eisen-Schwefel-Protein	-270
Cytochrom P-450	6	Hämprotein	-400

Beispiel: Regulation des Cu(II)/Cu(I)-Reduktionspotentials durch verschiedene Liganden-Donoratome und Koordinationsgeometrien:

- Cu(I)** d^{10} -Ion: abgeschlossene d -Schale. Bevorzugt Vierfachkoordination mit tetraedischer oder Dreifachkoordination mit trigonaler Geometrie. Cupro, Cu(I), ist eine weiche Lewis-Säure und bevorzugt die Bindung an weiche Donoren (RS^- - oder R_2S -Liganden). Weiche Liganden in der Koordinationssphäre erniedrigen E° für das Redoxpaar Cu(II)/Cu(I).
- Cu(II)** d^9 -Ion: Bevorzugt quadratisch-planare Geometrie und N-hältige Liganden.
- Fazit:** Eine Ligandenumgebung, die zu einer tetraedrischen Geometrie führt, stabilisiert Cu(I) gegenüber Cu(II). Folglich ist Cupri, Cu(II), in dieser Geometrie ein besserer Elektronenakzeptor.

Beispiel aus der Biologie:

Typ 1



Plastocyanin (Elektronencarrier) im pflanzlichen und photosynthetischen Elektronentransport (sog. Typ 1 Cu-Zentrum; siehe Einheit Kupfer 1). Funktion: Elektronencarrier. Rascher Wechsel zwischen Cu(I) und Cu(II) ohne große Konformationsänderungen.

Thermodynamisch günstigste Struktur:

Kompromiss bezüglich Liganden (je 2 N und 2 S-Liganden) und der Struktur (**entatischer Zustand**): verzernte Geometrie zwischen der tetraedischen und der planaren Vorzugs- (=Energienminimums) Konfiguration der beiden Oxidationszustände.

Komplexchemie I

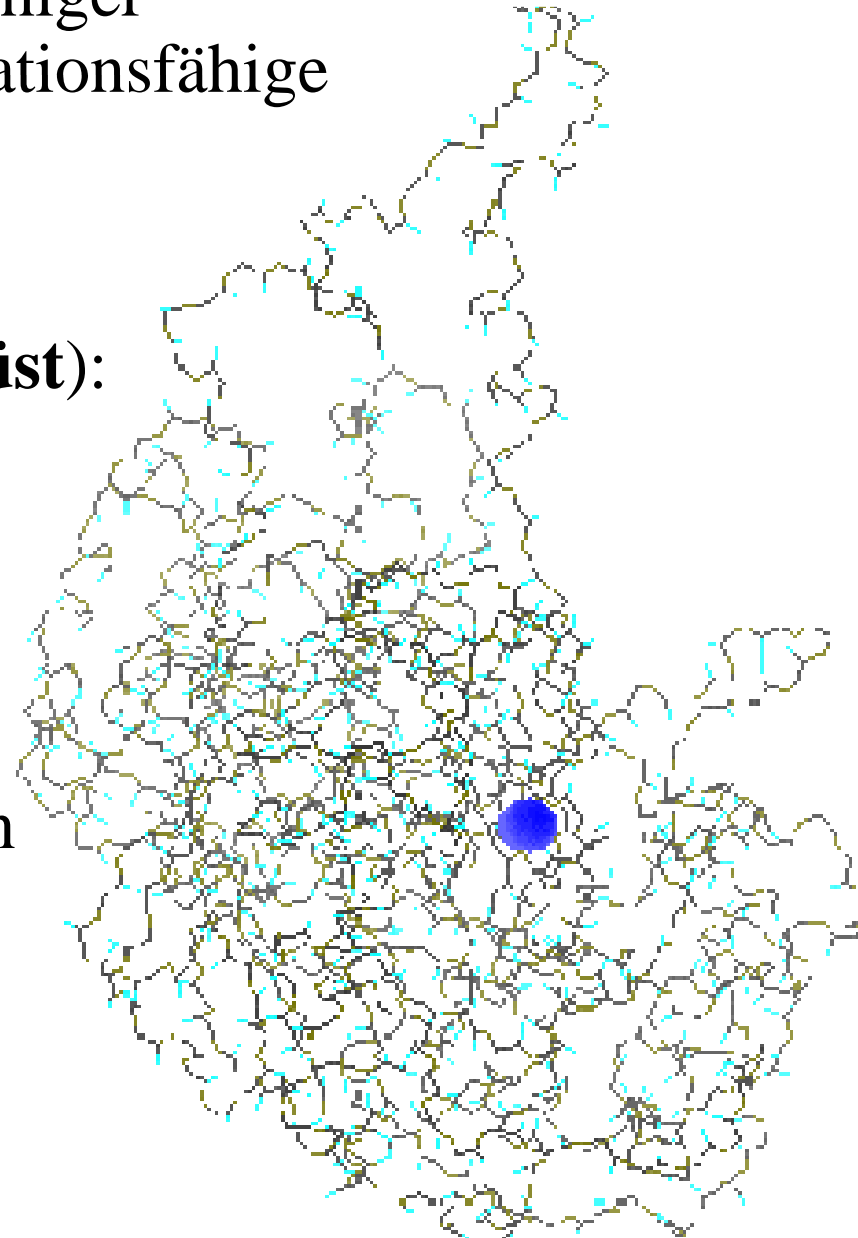
- ◆ **Eigenschaften der *d*-Block Elemente**
- ◆ **HSAB-Theorie**
- ◆ **Chelat-Effekt und die Irving-Williams-Reihe**
- ◆ **Chelat-Therapie**
- ◆ **pK_a -Werte koordinierter Liganden**
- ◆ **Komplexgeometrie**
- ◆ **Redoxpotentiale**
- ◆ **Biologische Liganden**

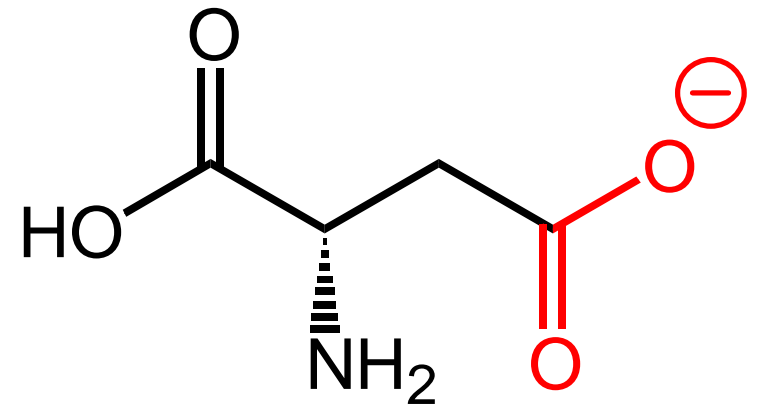
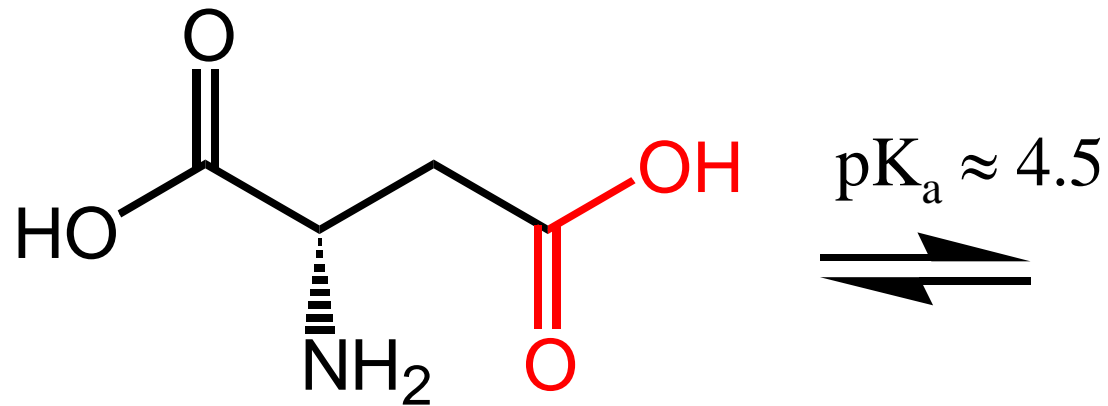
Biologische Liganden

- Aminosäuren (Protein als Medium)
- Tetrapyrrol-Liganden
- Nucleobasen, Nukleotide und Nukleinsäuren
- Niedermolekulare Liganden

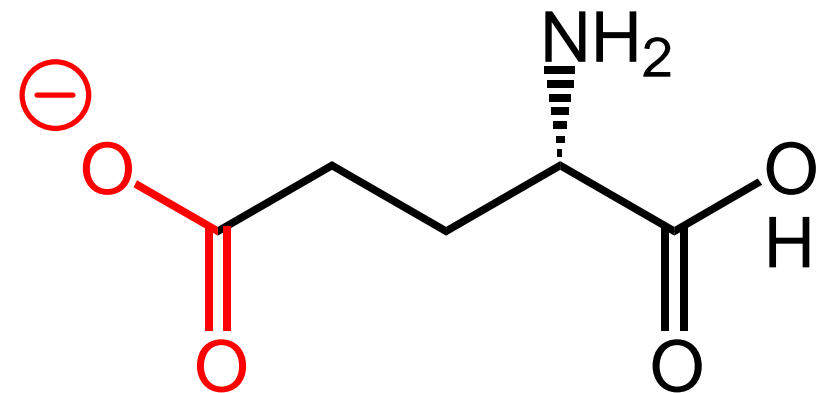
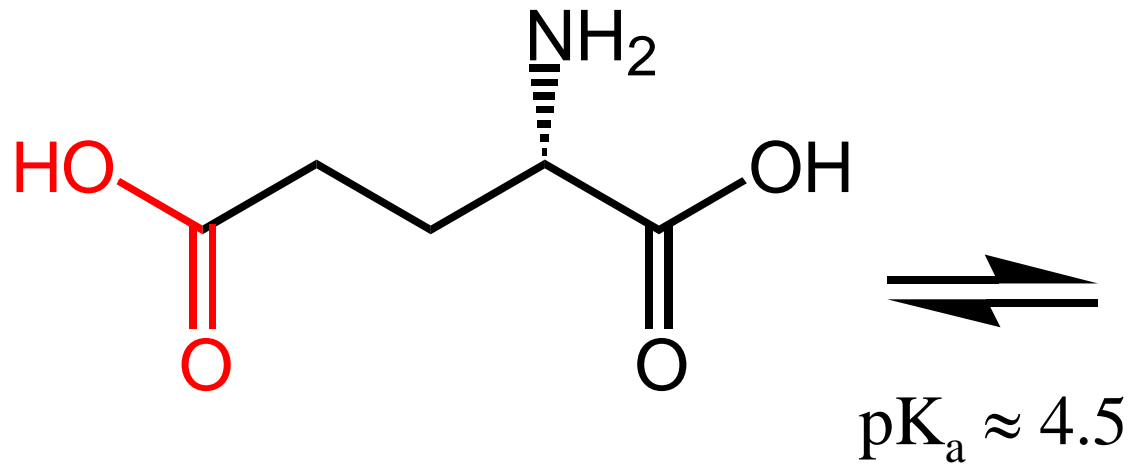
Aminosäuren als biologische Liganden - Protein als Medium

- **Protein** fungiert **als** vielzähliger **Chelatligand** über koordinationsfähige Aminosäurereste
- Fixierung des Metallions im Raum (**Protein als Gerüst**): Festlegung der Koordinationsgeometrie
- **Protein als Medium**: Festlegung der Hydrophobizität des aktiven Zentrums (z.T. starke Abweichungen der pK_a -Werte der relevanten Aminosäuren von jenen der freien Aminosäuren)



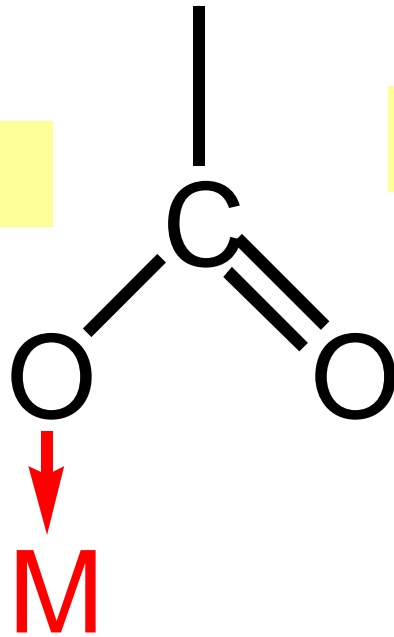


Asparaginsäure und Glutaminsäure

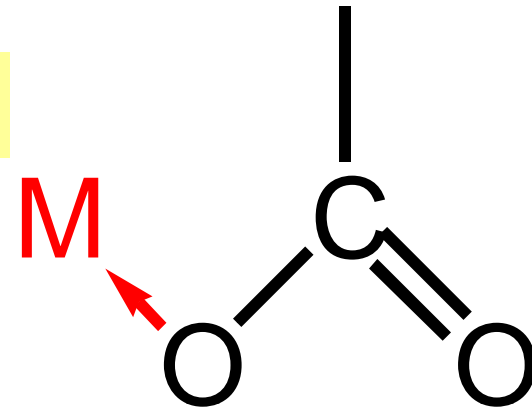


Carboxylate können als η^1- , η^2- und als $\mu,\eta^1:\eta^1$ -Liganden fungieren:

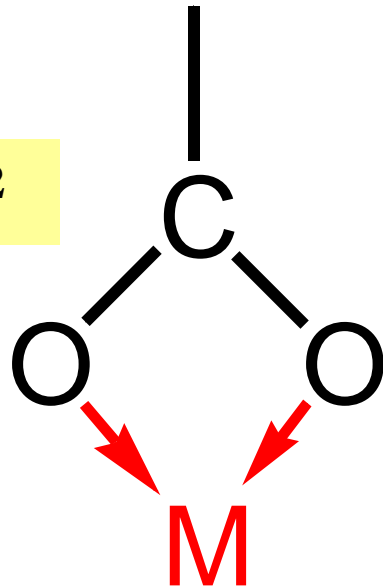
η^1 (*syn*)



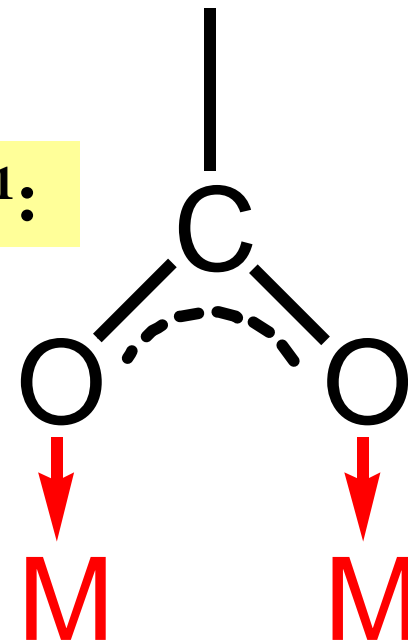
η^1 (*anti*)

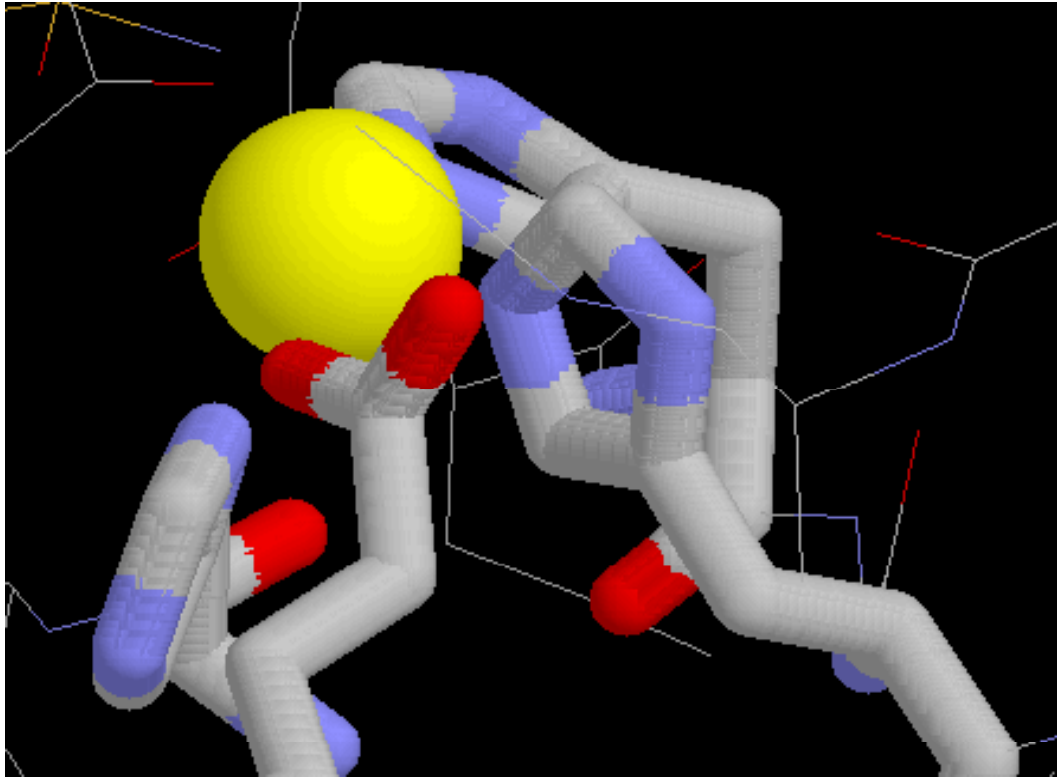


η^2

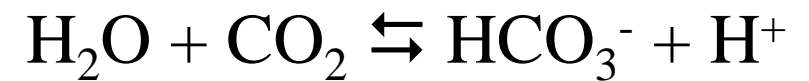


$\mu,\eta^1:\eta^1$:



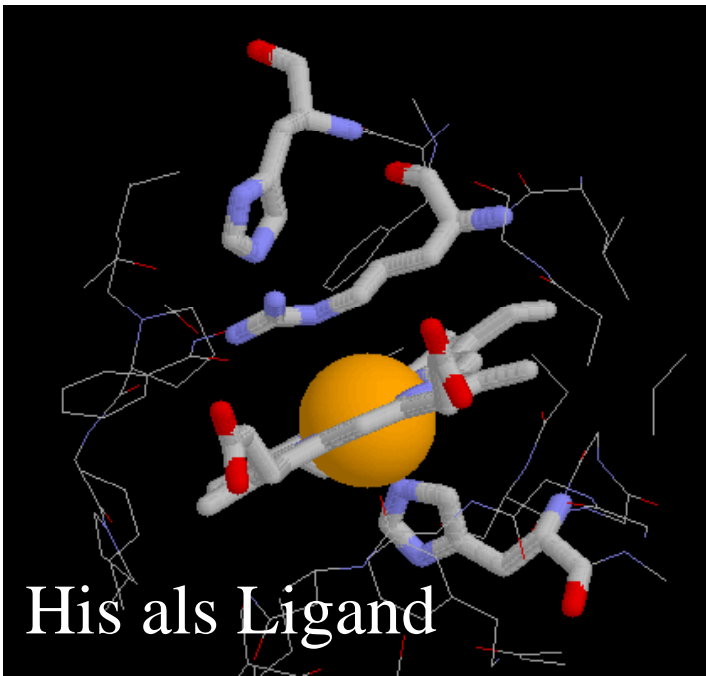


Katalysierte Reaktion:

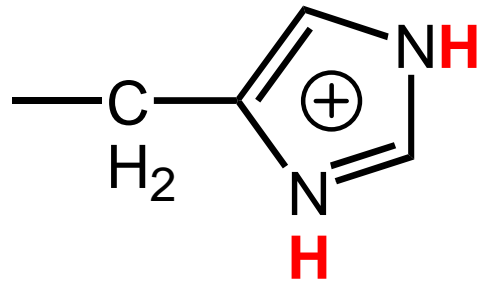


Beispiel: Zinkkoordination in **Carboanhydrase**

Das dipositive Zink-Ion ist von drei neutralen Histidin-Resten koordiniert, die vierte Koordinationsstelle ist durch ein Wassermolekül besetzt, das über H-Brücken mit einem Threonin und dieses mit Glutamat (η^1 -koordiniert) verbunden ist.

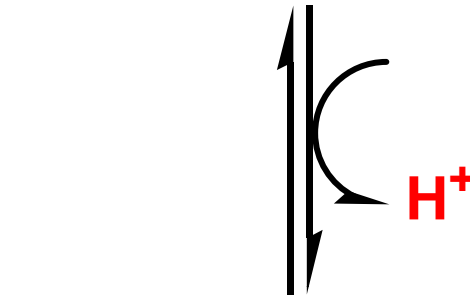


Peroxidasen

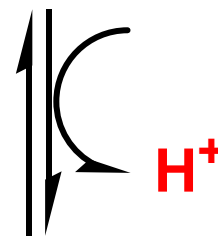
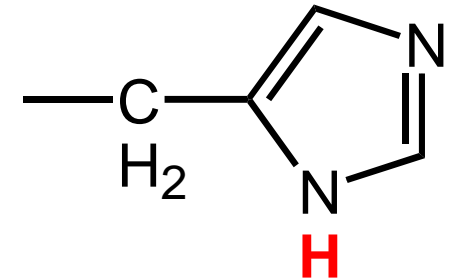
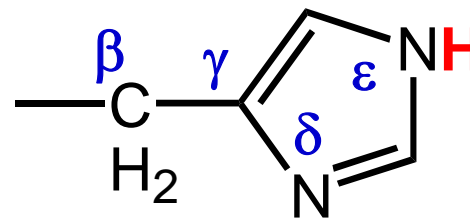


Histidin

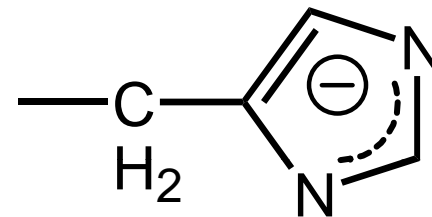
$pK_a = 6,5$



Tautomer



$pK_a = 14$

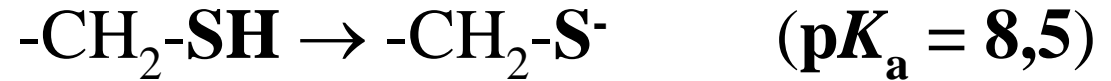


Methionin, Cystein und Selenocystein

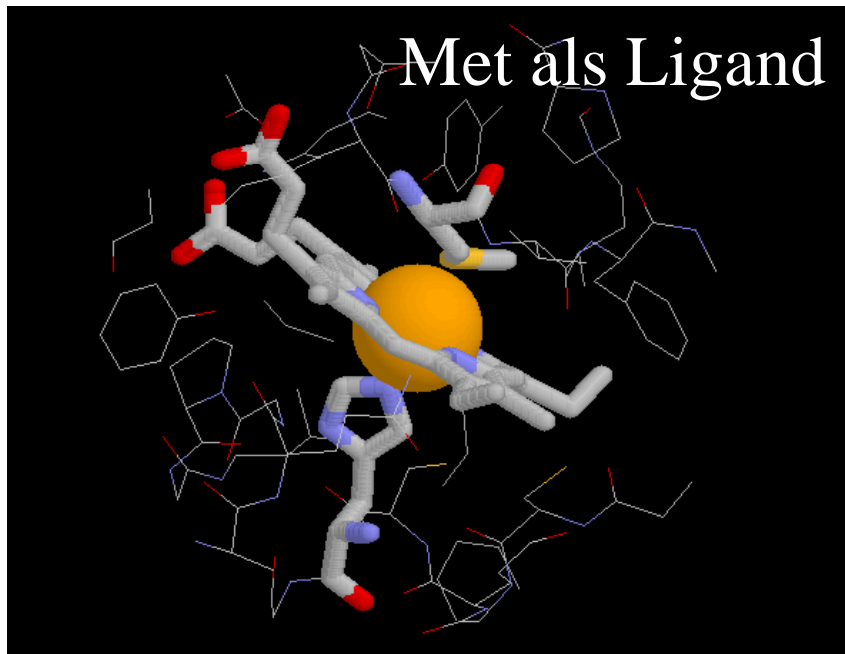
Methionin (Met)



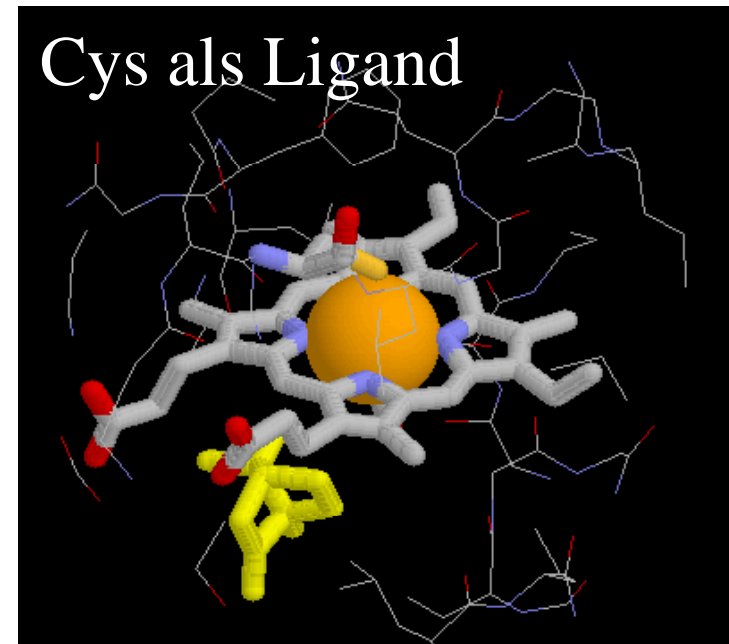
Cystein (Cys)



Selenocystein

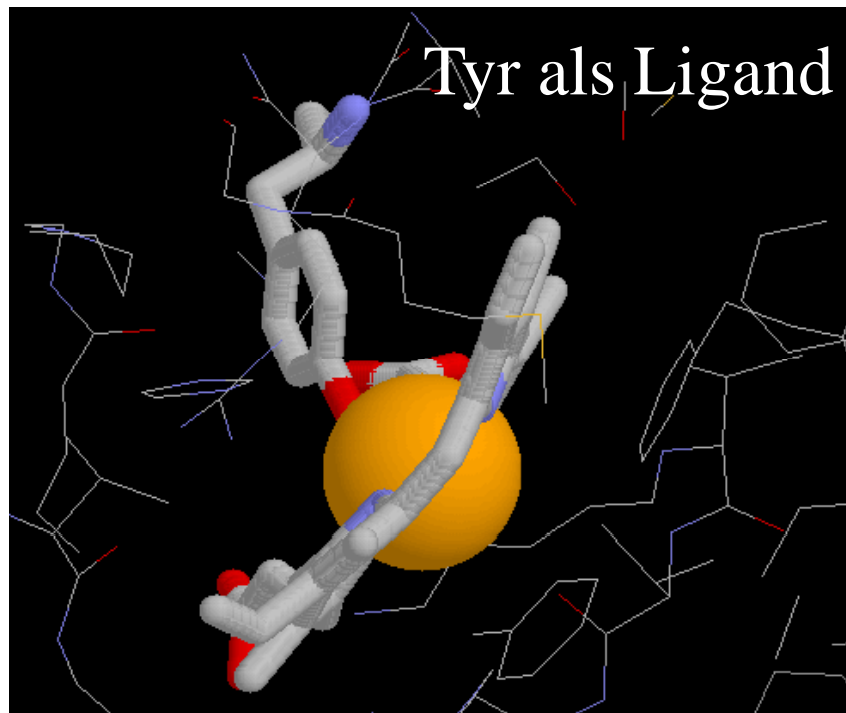
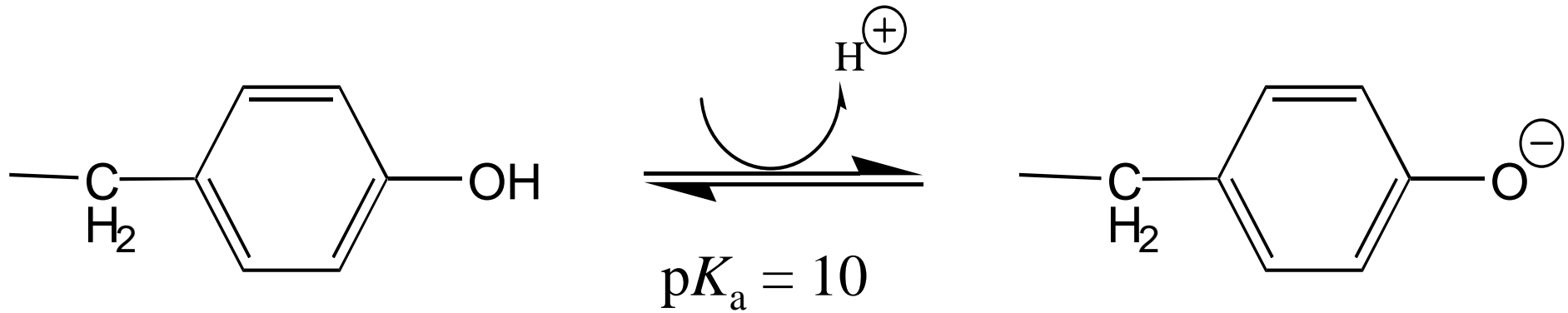


Cytochrom *c*



Cytochrom P450

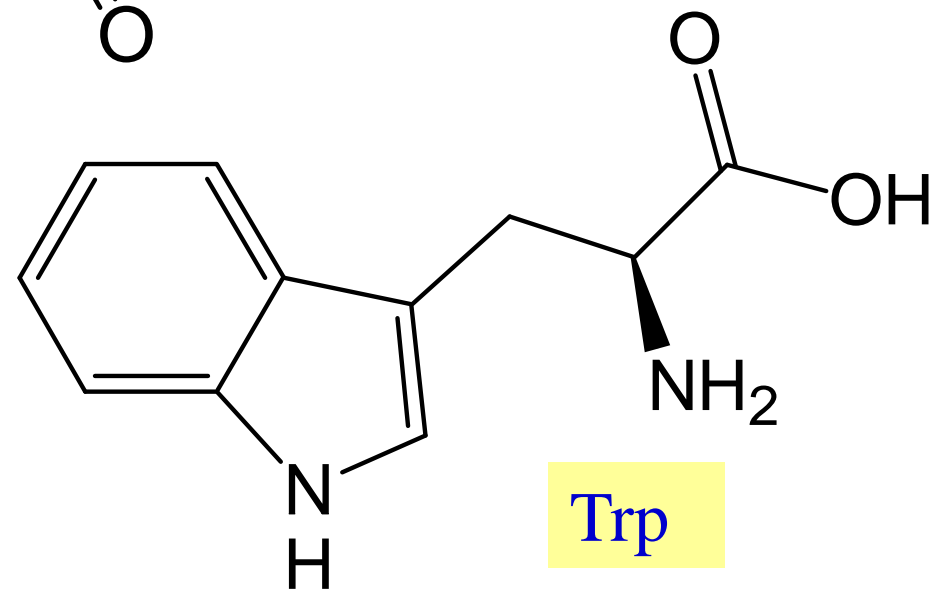
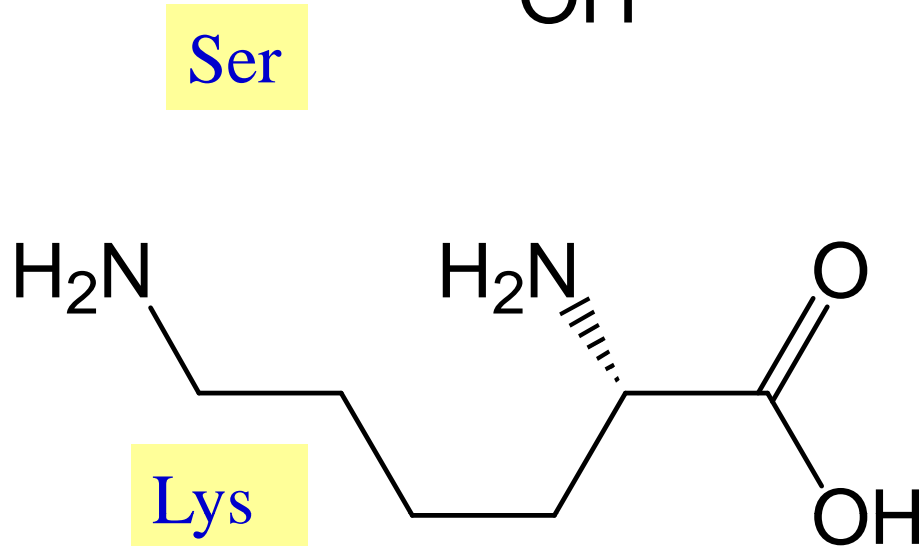
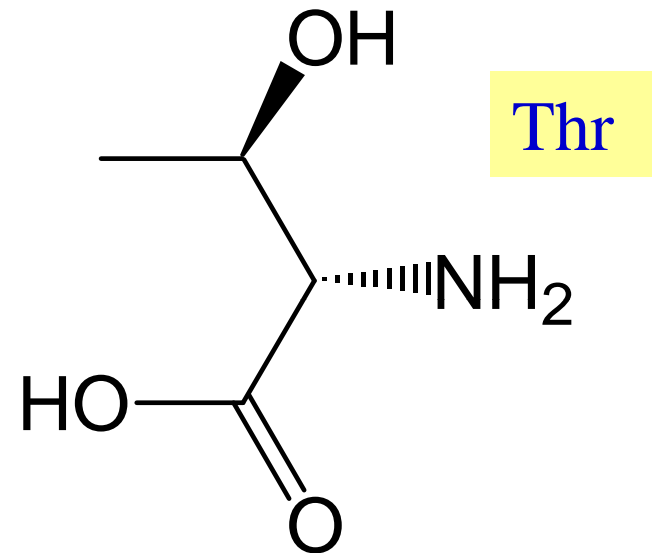
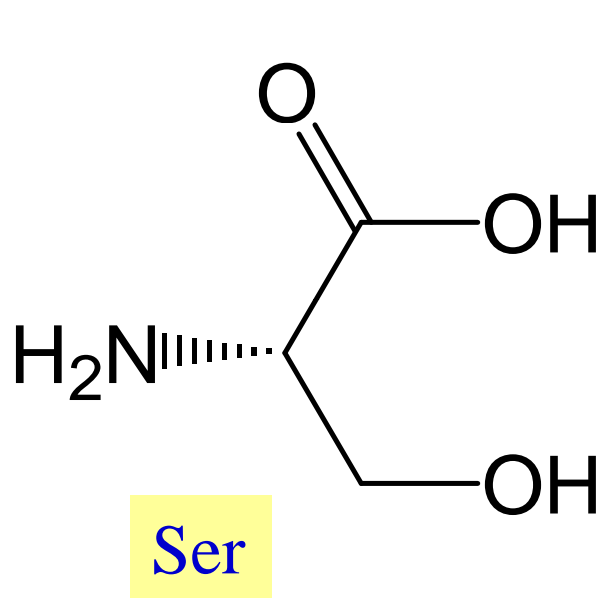
Tyrosin



Katalasen

Die $\text{p}K_a$ -Werte der angeführten Aminosäuren gelten für das Lösungsmittel Wasser! In aktiven Zentren können die entsprechenden Werte gravierend abweichen! Abhängigkeit der $\text{p}K_a$ -Werte von der Temperatur, Ionenstärke und Mikroumgebung!

Geringere Bedeutung für die Koordination von Metallzentren haben Aminosäuren mit einfachen Hydroxyl- und Aminofunktionen wie etwa Serin, Threonin, Lysin oder Tryptophan:



Klassifizierung der Aminosäuren nach dem HSAB-Prinzip

Harte Liganden: Glu, Asp, Tyr, Ser, Thr

Zwischenbereich: His

Weiche Liganden: Cys, Met

Die Affinität von Aminosäureresten zu bestimmten Oxidationsstufen von Metallen ist häufig sehr charakteristisch (bevorzugte Aminosäurereste/Metall-Ion Paare):

His Zn(II), Cu(II), Cu(I), Fe(II)

Met Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II)

Cys⁻ Zn(II), Cu(II), Cu(I), Fe(III), Fe(II), Mo(IV-VI), Ni(I-III)

Tyr Fe(III)

Glu⁻, Asp⁻ Fe(III), Mn(III), Fe(II), Zn(II), Mg(II), Ca(II)

Umgekehrt zeigen viele Oxidationsstufen verschiedener Metalle jeweils charakteristische Koordinationspräferenzen für bestimmte Aminosäurereste:

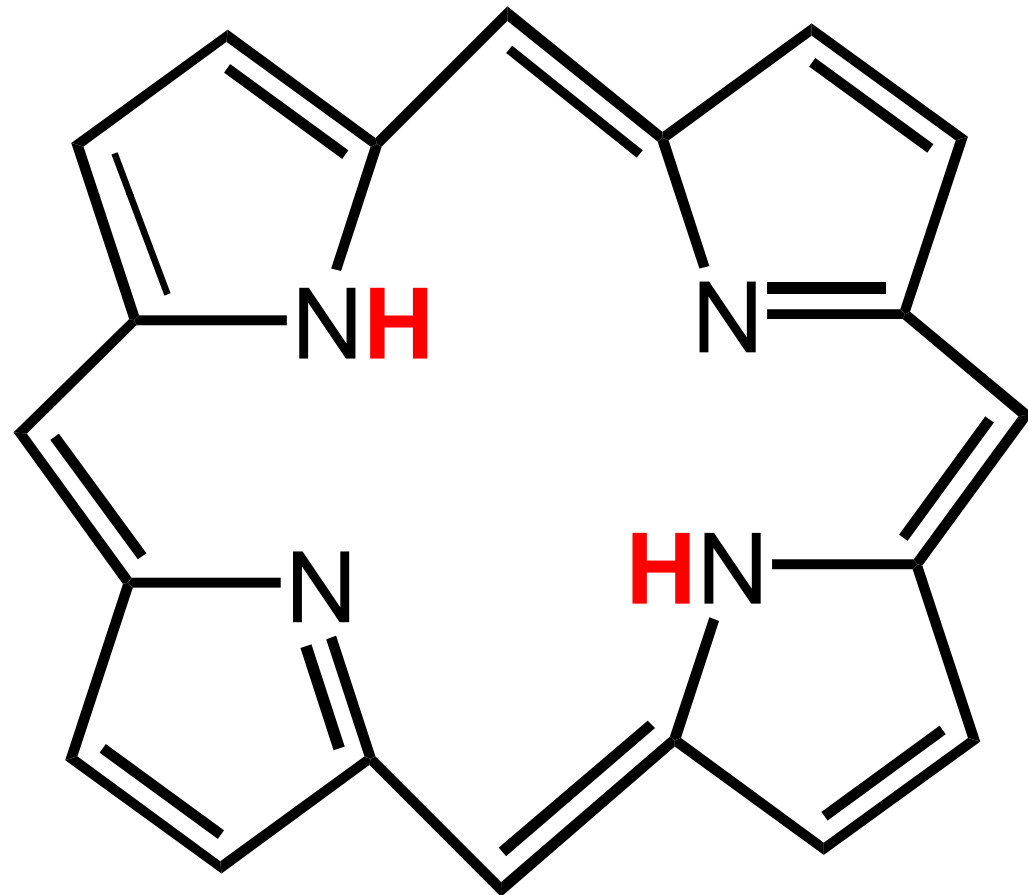
Element	Bindungs- Beständigkeit	Zahl der Liganden	Art der Liganden	typische Ggeometrie
Zn(II)	hoch	3,4	His, Cys ⁻ , (Glu ⁻)	verzerrt tetraedrisch
Cu(I)	hoch	3,4	Cys ⁻ , His, Met	verzerrt tetraedrisch
Cu(II)	hoch	3,4	His, (Cys ⁻)	verzerrt quadratisch planar
Fe(II), Ni(II), Co(II)				
Mg(II)	niedrig	4-6	His, Glu ⁻ , Asp ⁻	oktaedrisch, wenig verzerrt
Fe(III)	hoch	4-6	Glu ⁻ , Asp ⁻ , Cys ⁻ , Tyr	oktaedrisch wenig verzerrt

Biologische Liganden

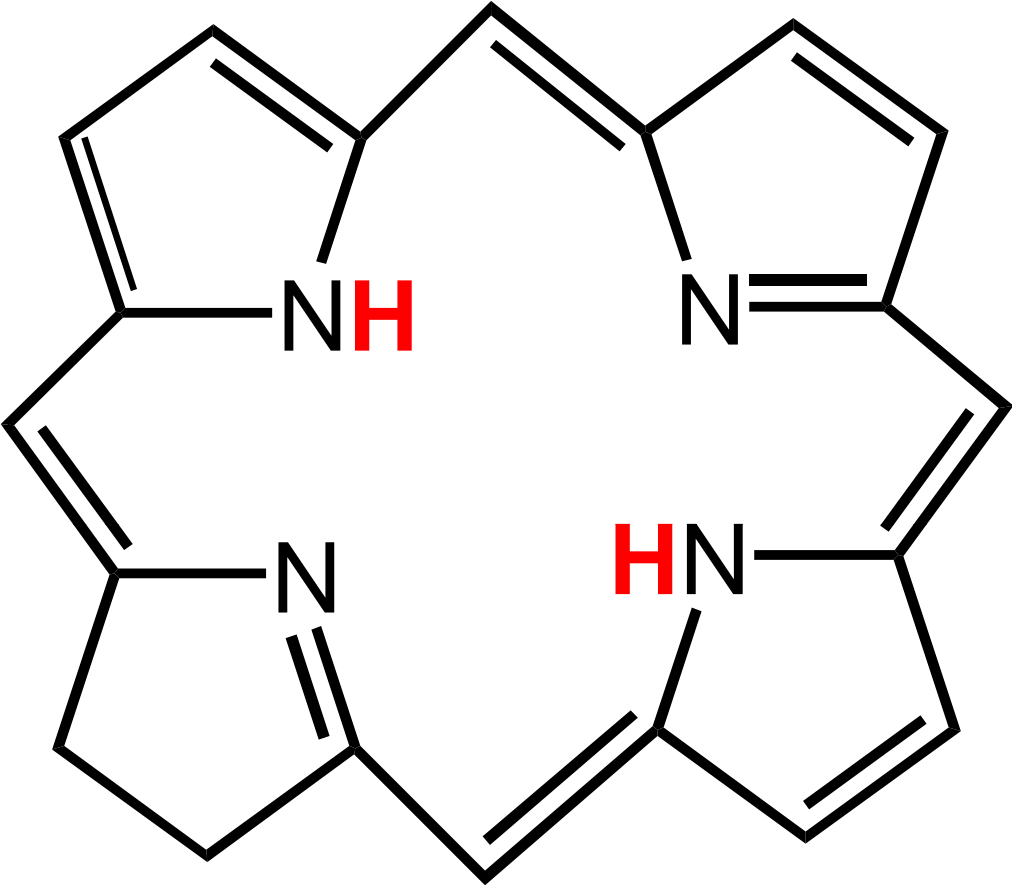
- Aminosäuren (Protein als Medium)
- Tetrapyrrol-Liganden
- Nucleobasen, Nukleotide und Nukleinsäuren
- Niedermolekulare Liganden

Tetrapyrrol-Makrozyklen sind zumindest teilweise ungesättigte vierzählige Chelatliganden, die in deprotonierter Form Metall-Ionen fixieren können. Die wichtigsten Grundgerüste sind **Porphyrin**, **Chlorin** und **Corrin**.

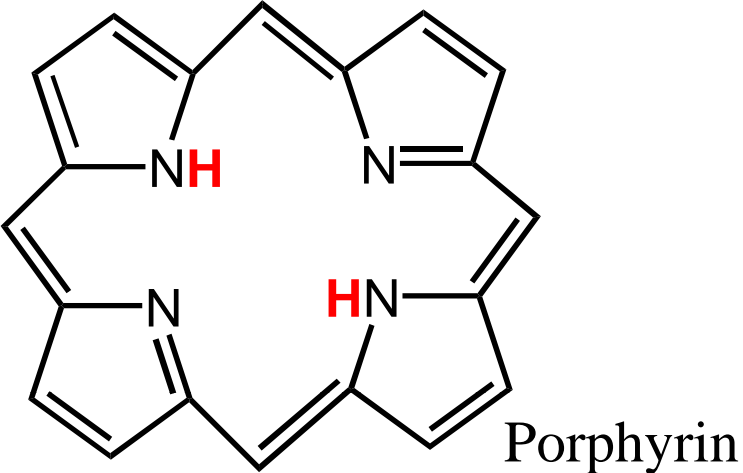
Porphyrin



Chlorin



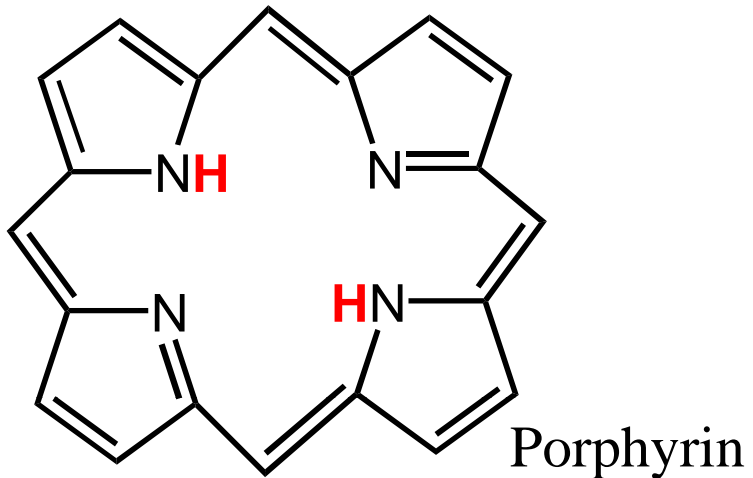
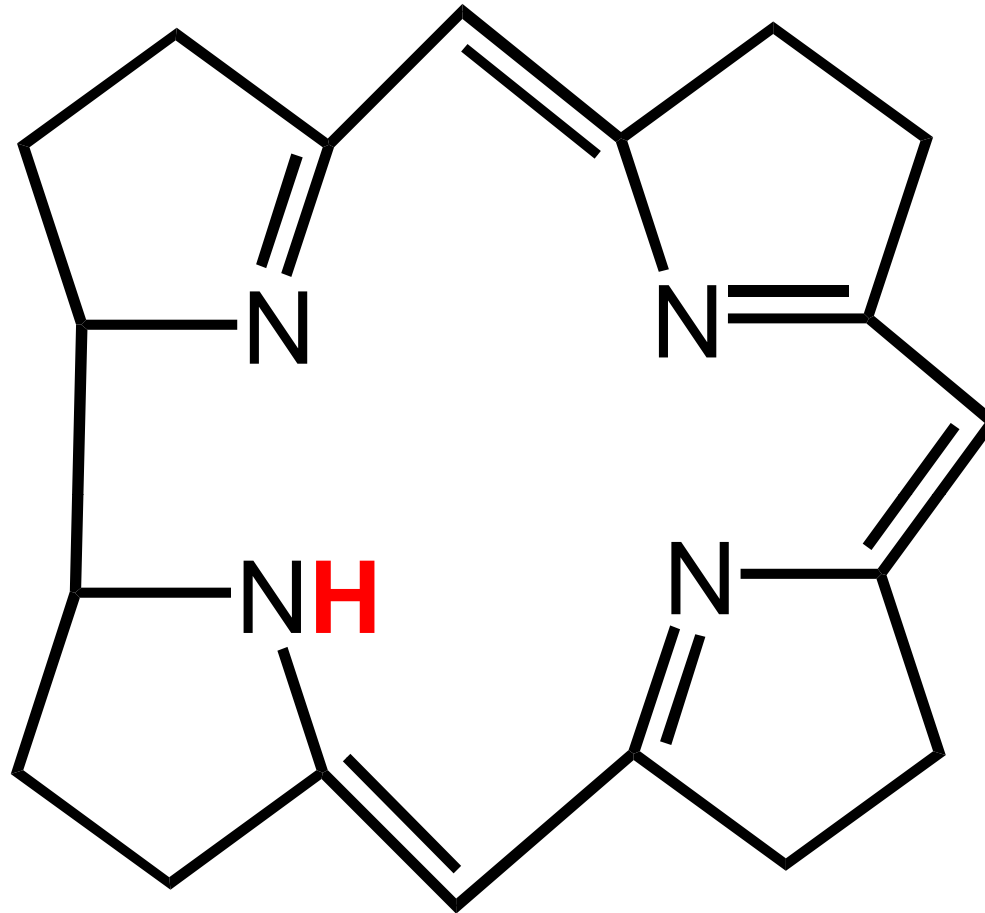
Chlorin: 2,3-Dihydro-porphyrin



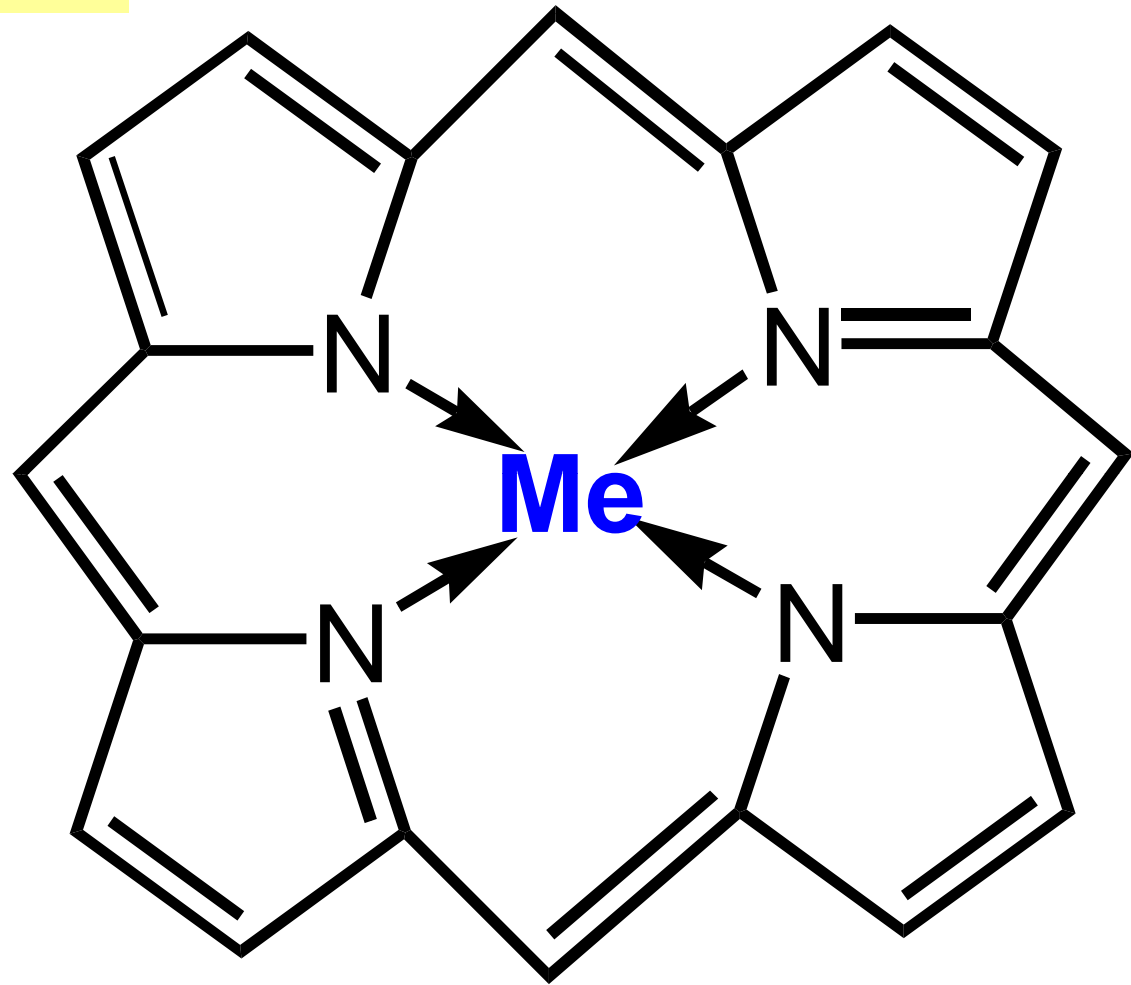
Porphyrin

Corrin

Corrin: Ein Ringglied weniger und nur teilkonjugiert



Metall-Porphyrin



Die **Häm**-Gruppierung besteht aus einem Eisenzentrum und einem substituierten Porphyrin-Liganden

Hämin ist Häm mit einem Chlorid-Ion substituiert (Summenformel $C_{34}H_{32}N_4O_4 \cdot FeCl$). Es bildet längliche, dünne Plättchen oder charakteristisch abgeschrägte Prismen, die in Durchsicht braun, bei Auflicht stahlblau glänzend erscheinen. Hämine sind in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in starken Basen dagegen löslich.



Hämine bilden in anorganischen Basen **Hämatine** (OH^- als Ligand anstelle von Cl^-), in organischen Basen Hämi- bzw. Hämochrome. **Hämin** entsteht beim sogenannten Teichmann-Test aus **Hämoglobin** beim Erhitzen mit Eisessig (gesättigt mit Kochsalz) zum **Nachweis von Blutspuren**.

Hämin-Arginat wird in Form eines Infusionslösungskonzentrats (*Normosang*®, Orphan Europe) zur Behandlung akuter Schübe verschiedener Formen der **Porphyrie** eingesetzt.

Porphyrien sind angeborene Bildungsstörungen der Häm-Gruppe, gekennzeichnet durch den teilweisen Ausfall von Enzymen, die die acht nacheinander folgende Schritte des Häm-Aufbaus katalysieren.

Müssen vermehrt Medikamente abgebaut werden, kommt es zu einem erhöhten Bedarf an **Cytochrom P450** (Abbau von Xenobiotika, siehe Spurenelement Eisen) und einer positiven Rückkopplung auf den Häm-Syntheseweg. Bei einer Störung des Synthesewegs aber führt die positive Rückkopplung zu einer Anreicherung von Zwischenstufen, die nicht mit der normalen Rate umgesetzt (weiterverarbeitet) werden können und ein Porphyrie-Schub entsteht (Porphyrinvorläufer sind toxisch für den Körper).

Hämin-Arginat besetzt die positive Rückkopplungsstelle im Syntheseweg (es suggeriert dem Körper, dass eine ausreichende Menge Häm vorhanden ist) und bewirkt eine Entkopplung der Rückkopplung.

Im Blut findet sich **Hämatin** nur unter pathologischen Bedingungen wie Hyperchromie infolge perniziöser Anämie, oder bei Phosgen-Vergiftung usw.

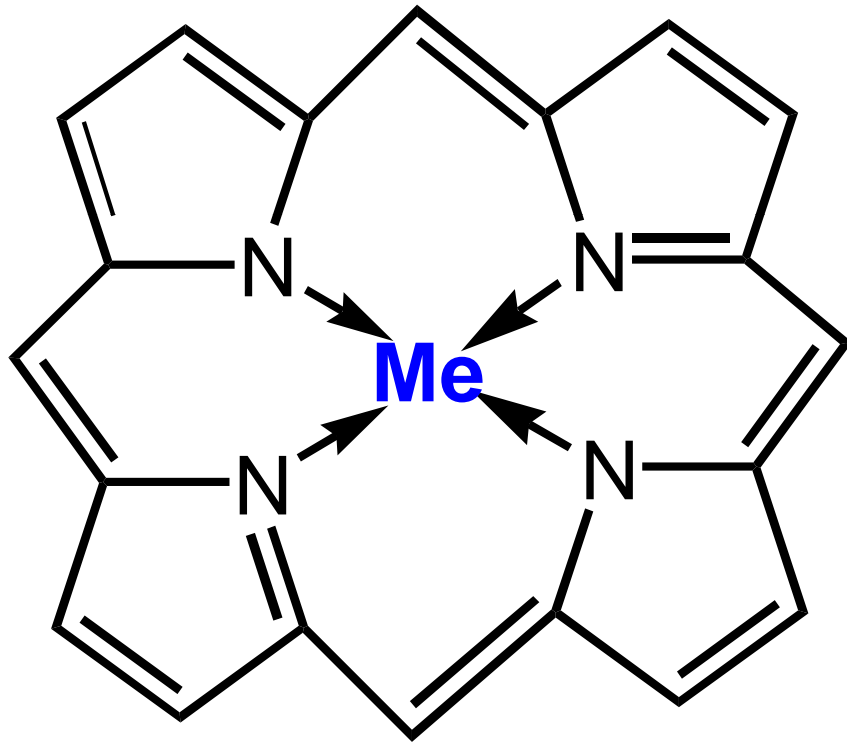
Hämatin ist ein schwarzes Pigment, das durch das Zusammentreffen von Hämoglobin und Salzsäure entsteht, was z. B. bei Magenblutungen vorkommt. Daraus folgt eine Färbung des Mageninhalts und es entsteht Teerstuhl. Als **Teerstuhl (Meläna)** bezeichnet man in der Medizin schwarz gefärbten Stuhl. Das Auftreten von frischem Blut im Stuhl bezeichnet man als Hämatochezie.

Bei Magengeschwüren oder Magenkrebs kann bei Erbrechen das Erbrochene ebenfalls schwarz sein (Kaffeesatzerbrechen = Erbrechen von Blut).

Nobelpreise für Chemie

- 1915 Willstätter, R.: Struktur von Chlorophyll
- 1930 Fischer, H.: Struktur des Häms
- 1962 Kendrew, J. C. und Perutz, M. F.: Struktur von Myoglobin und Hämoglobin
- 1964 Crowfoot-Hodgkin, D.: Struktur von Vitamin B₁₂
- 1965 Woodward, R. B.: Naturstoffsynthesen (Chlorophyll, Vitamin B₁₂)
- 1988 Deisenhofer, J., Huber, R., Michel, H.: Struktur des photosynthetischen Reaktionszentrums aus Bakterien

Tetrapyrrol-Makrozyklen

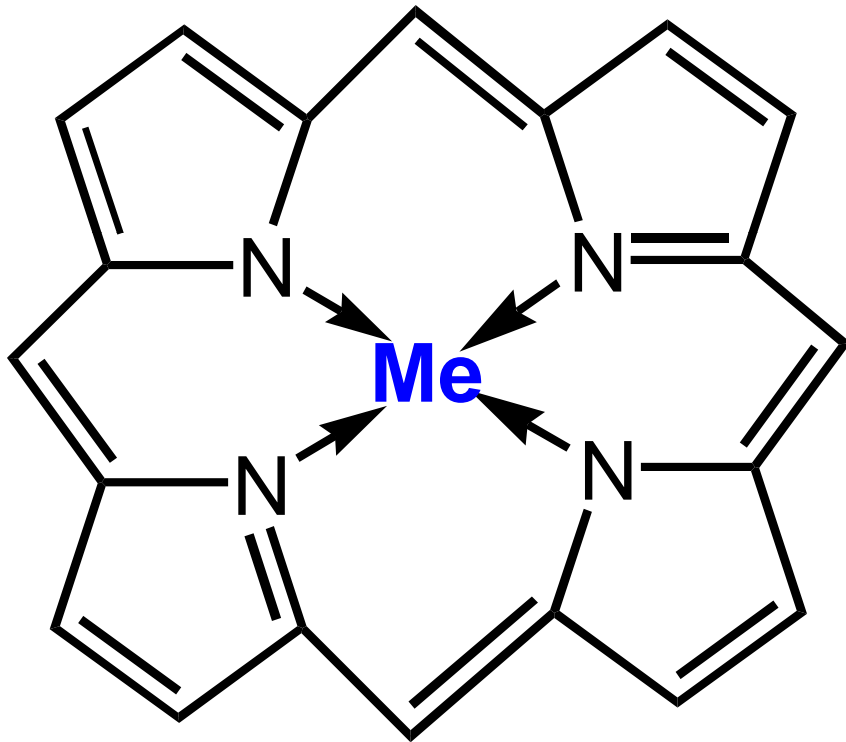


Ungesättigte vierzählige
Liganden, welche in
deprotonierter Form
Metallionen fixieren können

Nach Deprotonierung einfach
(Corrin) oder zweifach
(Porphyrin) negativ geladen →
Bindung auch koordinativ
labiler Metallionen.

Es entstehen stabile Komplexe,
da ein gleichzeitiger Bruch aller
Metall-Ligand-Bindungen
unwahrscheinlich ist.

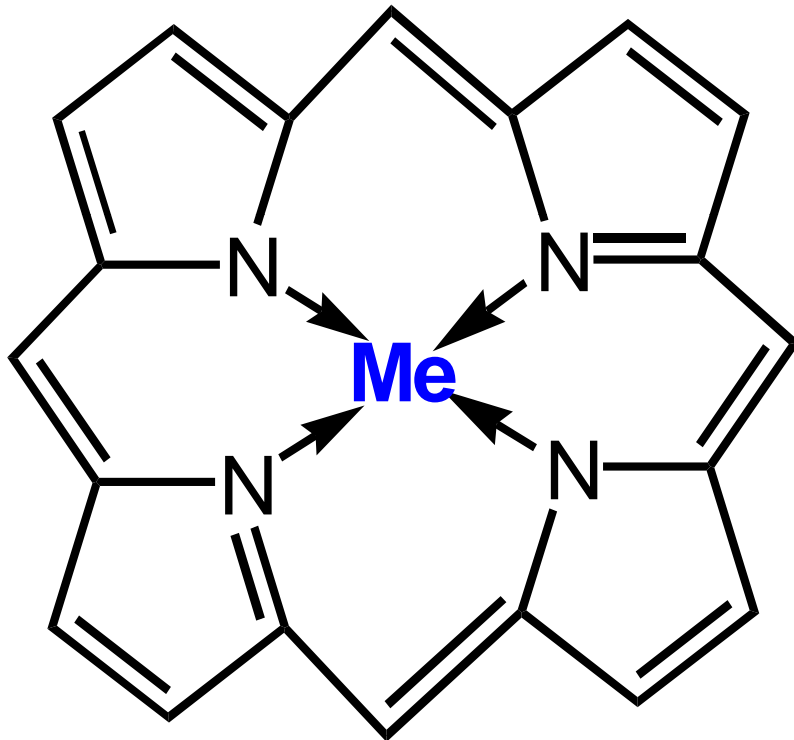
Tetrapyrrol-Makrozyklen



Ausgedehntes konjugiertes π -System (aromatisch) \rightarrow sehr beständige (ebene) Ringsysteme \rightarrow hohe thermische Stabilität (Sedimente, Kohle, Erdölfraktionen).

Bindungslängen (134-145 pm), Bindungswinkel (107-126°) sowie Torsionswinkel ($<10^\circ$) \rightarrow typisch für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff- und Stickstoffzentren.

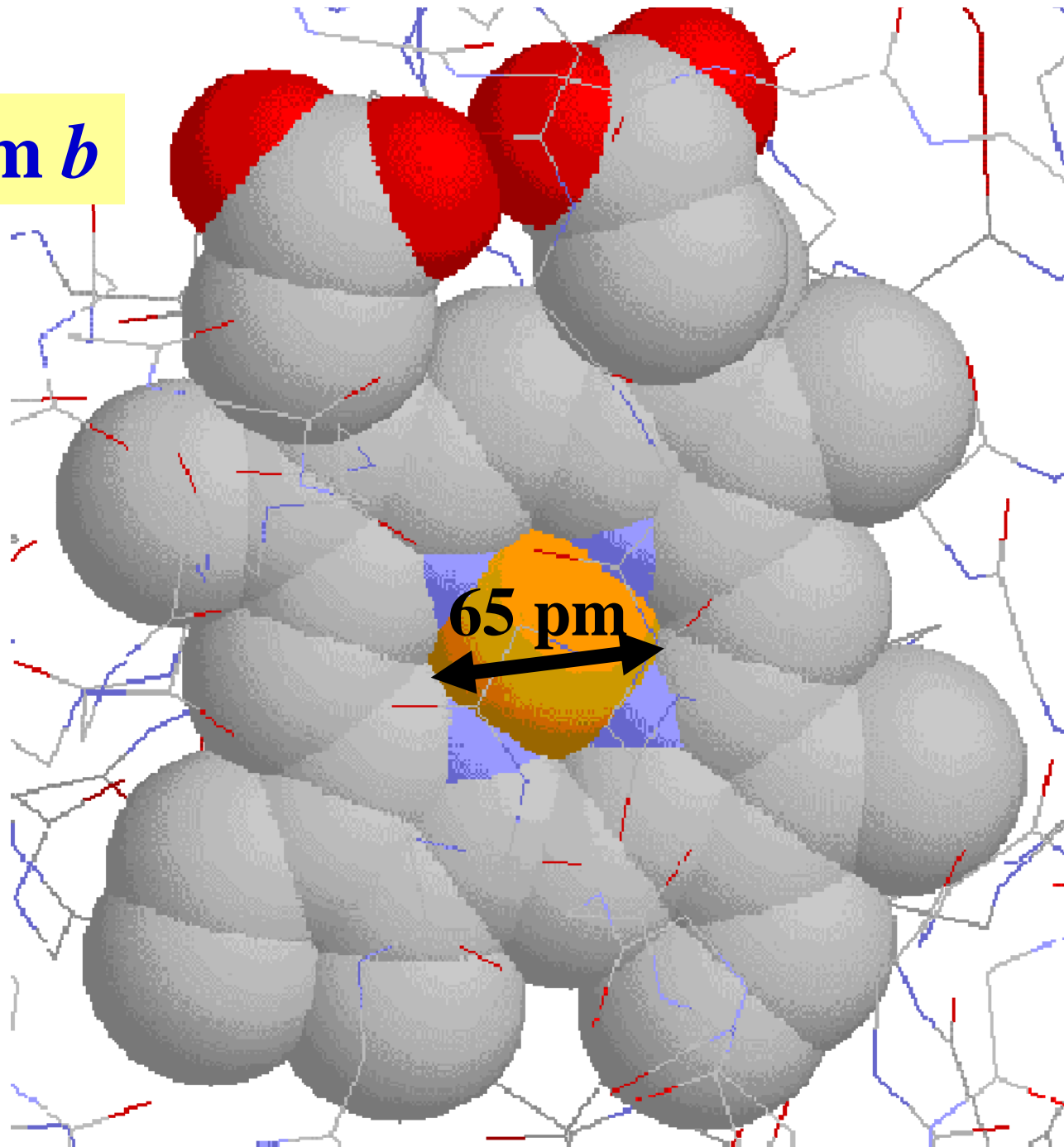
Tetrapyrrol-Makrozyklen



Als Folge der umfassenden π -Konjugation intensive Absorptionen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums („Pigmente des Lebens“).

Leichte Elektronenabgabe (Oxidation) und Aufnahme (Reduktion) unter Bildung von Radikalkationen und Radikalanionen (Elektronenpufferung und Speicherung).

Häm *b*



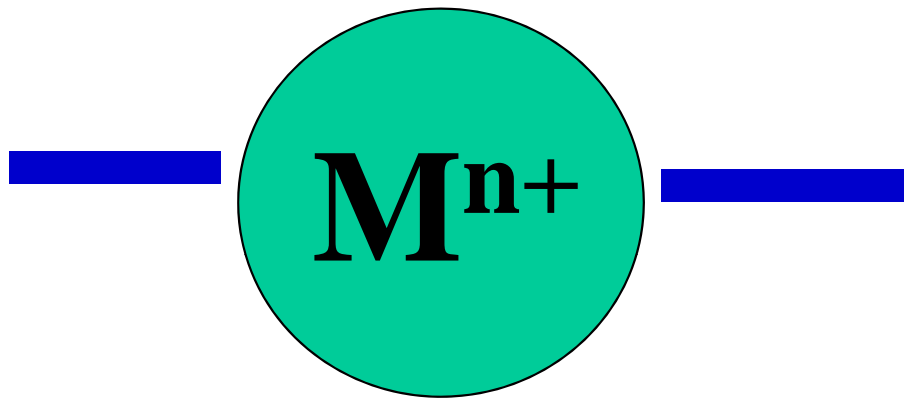
Makrozyklischer
Ligand
→ Starres System
(konjugierte
Doppelbindungen)
→ Selektion in Bezug
auf die Größe des zu
komplexierenden Ions
→ „kugelförmige“
Ionen mit Radius von
60-70 pm für
„in-plane-Komplexe“

Ionenradien und (biologische) Komplexierung von Metallzentren durch Tetrapyrrol-Liganden

Metall-Ion	Ionenradius (pm)	Eignung als Zentral-Ion in Tetrapyrrol-Makrozyklen
Be ²⁺	45	zu klein
Mg²⁺	72	passend → Chlorophyll
Ca ²⁺	100	zu groß
Al ³⁺	53	relativ klein
Ga ³⁺	62	Gallium(III)-Porphyrin-Komplexe im Erdöl, jedoch nicht in lebenden Organismen (seltenes Element)
In ³⁺	80	relativ groß, selten
O=V ²⁺	ca. 60 (nicht shärisch)	Vanadylporphyrine relativ häufig in Erdölfraktionen,; nicht in Organismen

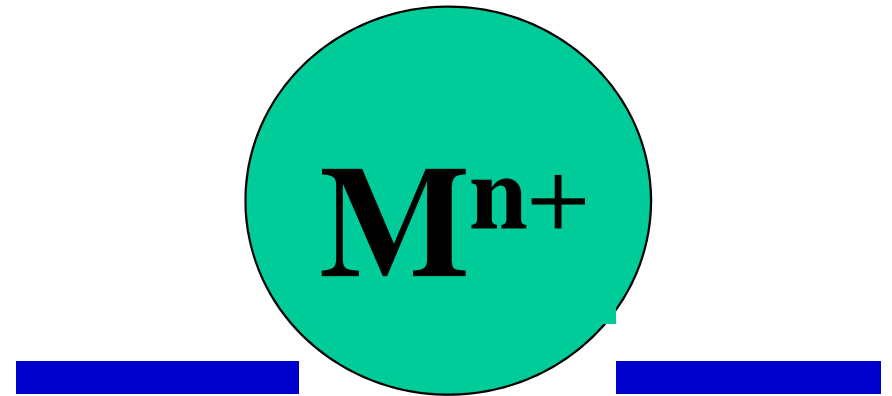
Ionenradien und (biologische) Komplexierung von Metallzentren durch Tetrapyrrol-Liganden

Metall-Ion	Ionenradius (pm)	Eignung als Zentral-Ion in Tetrapyrrol-Makrozyklen
Mn ²⁺ (h.s.)	83	zu groß
Mn ³⁺	60	passend → Verwendung in synthet. Oxidationskatalysatoren
Fe ²⁺ (h.s.)	78	zu groß (out of plane)
Fe ²⁺ (l.s.)	61	relativ klein
Fe ³⁺ (h.s.)	65	passend
Fe ³⁺ (l.s.)	55	zu klein
Mittelwert Fe^{2+/3+}	65	Hämsysteme!
Co²⁺(l.s.)	65	passend (Cobalamine)
Ni²⁺	69	passend (F430, Tunichlorin)
Cu ²⁺	73	relativ groß; unbekannt



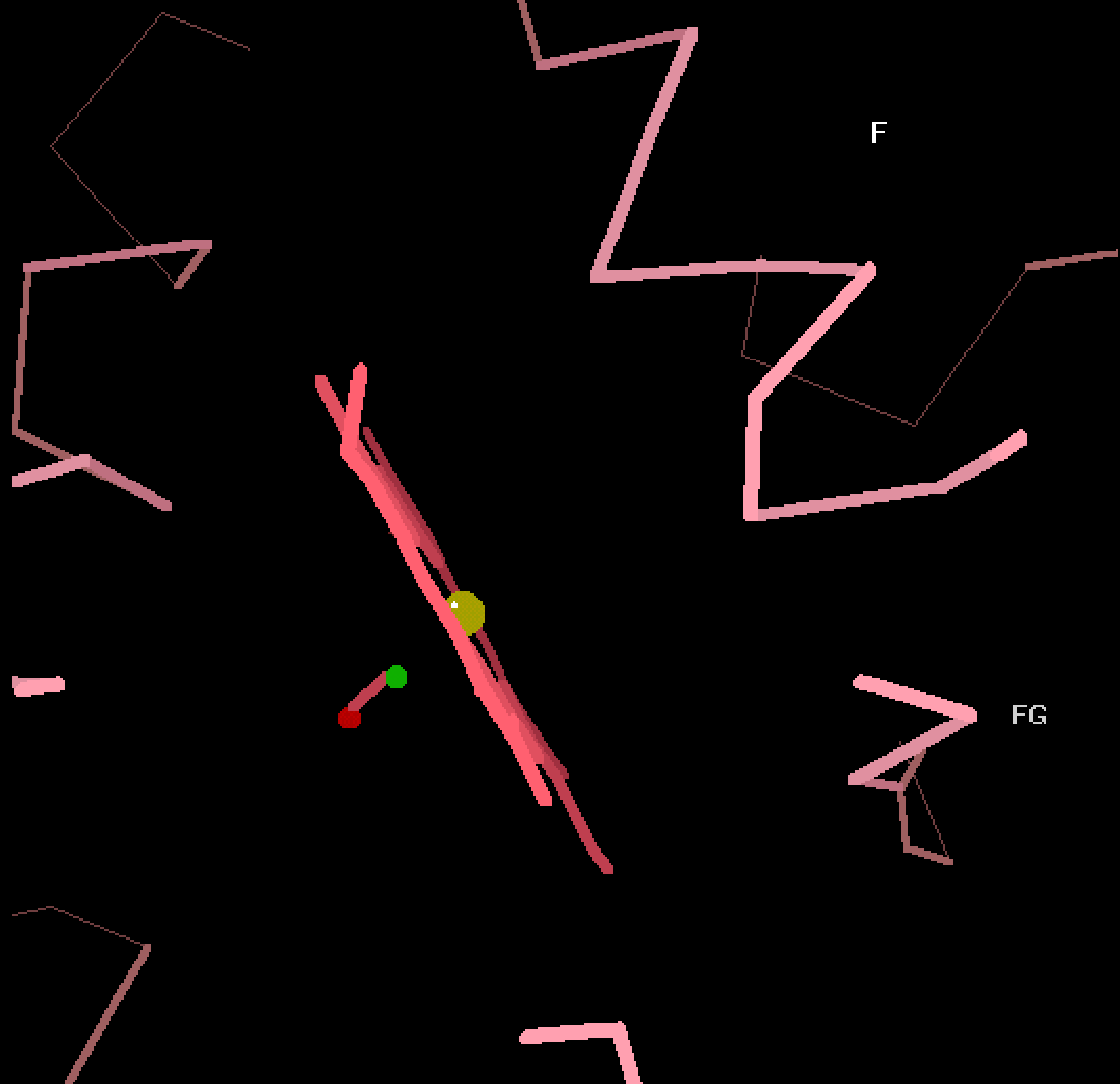
In-plane-Koordination

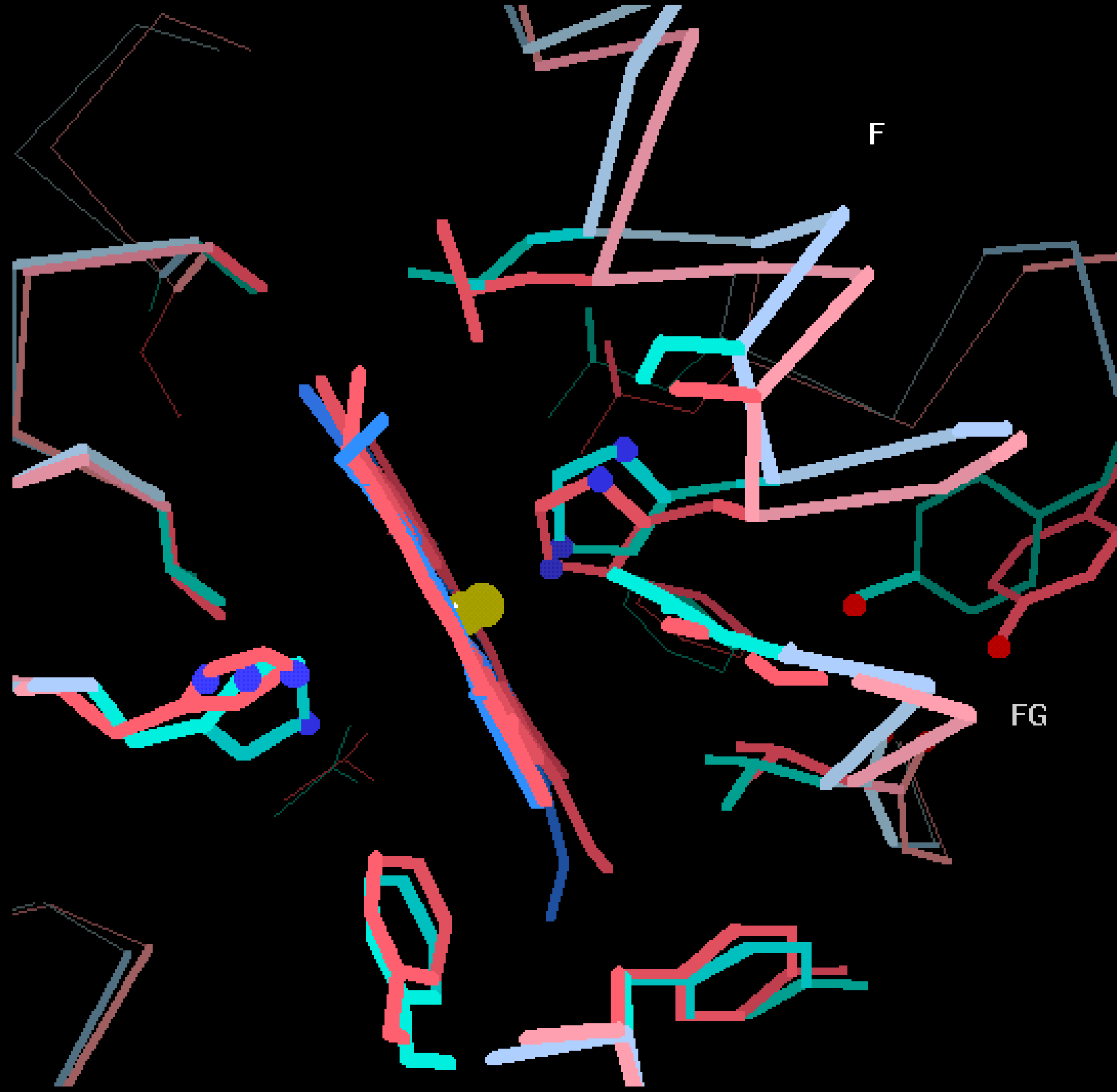
Seitenansicht



Out-of-plane-Koordination

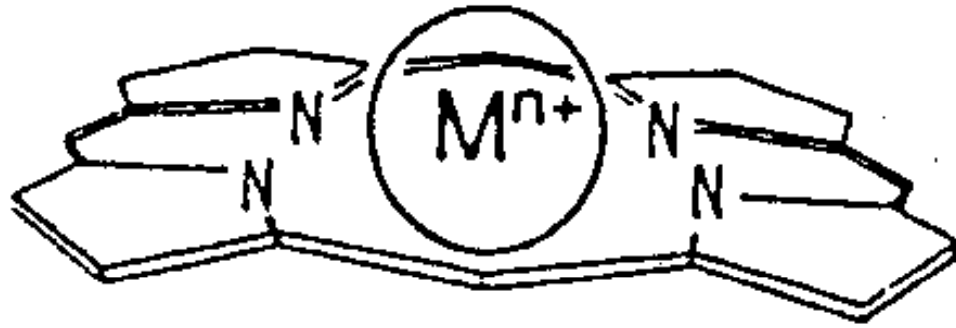
Seitenansicht



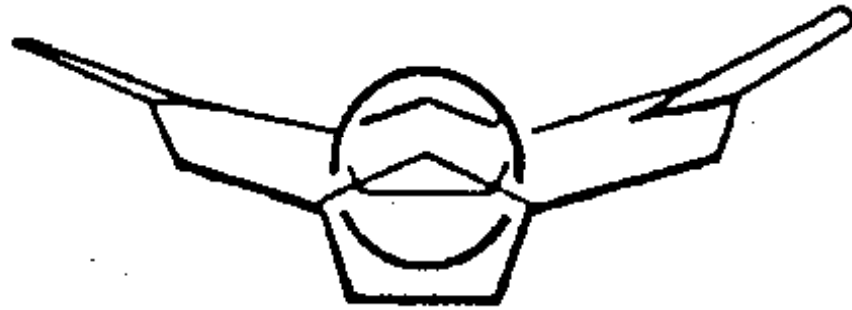


F

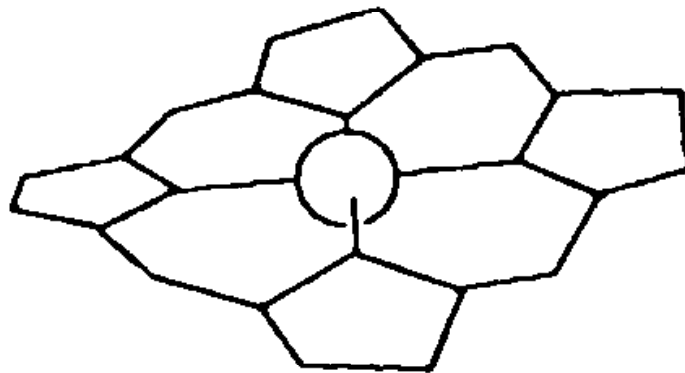
FG



Gewölbter Makrozyklus „*doming*“

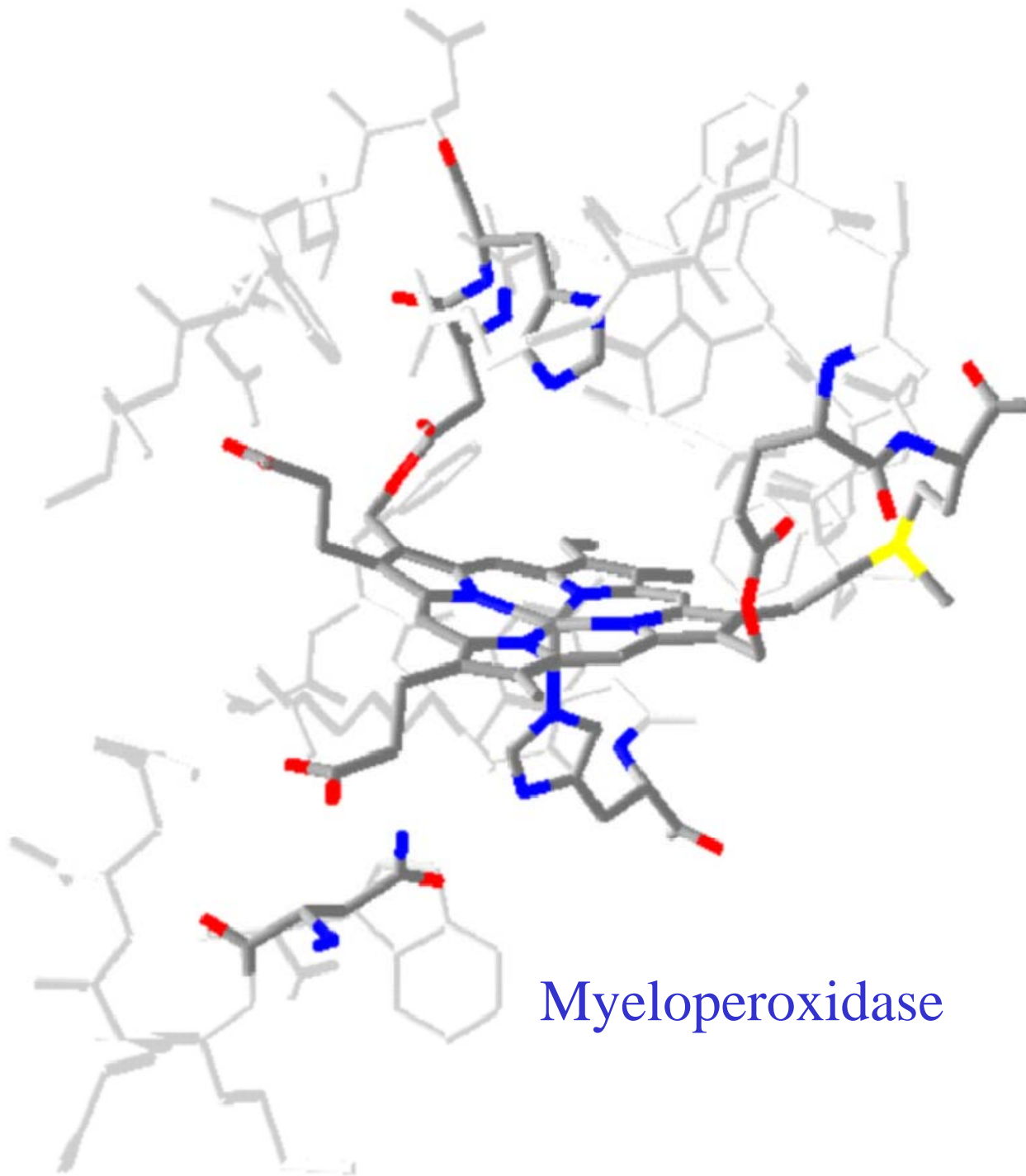


Sattelförmiger Makrozyklus

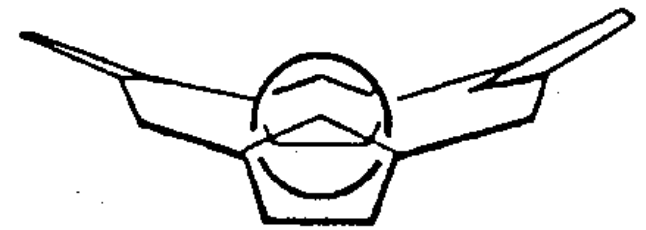


Verdrehter Makrozyklus „*ruffling*“

Protein als
strukturaufzwingendes
Gerüst (Konsequenzen
für chemische und
physikalische
Eigenschaften)

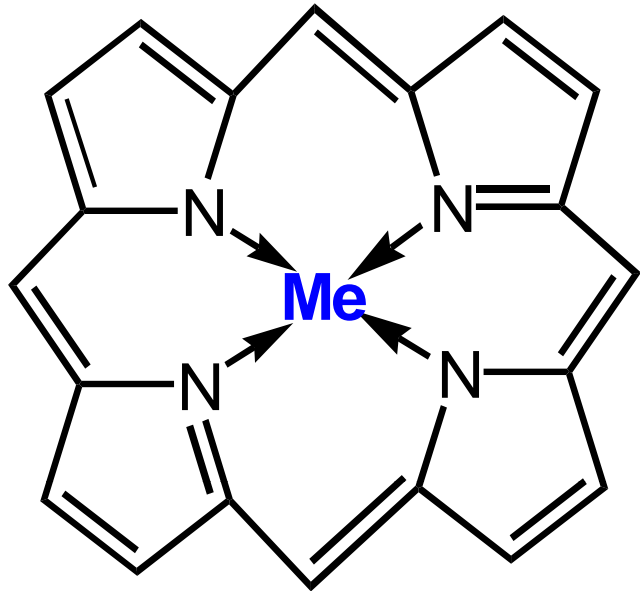


Myeloperoxidase

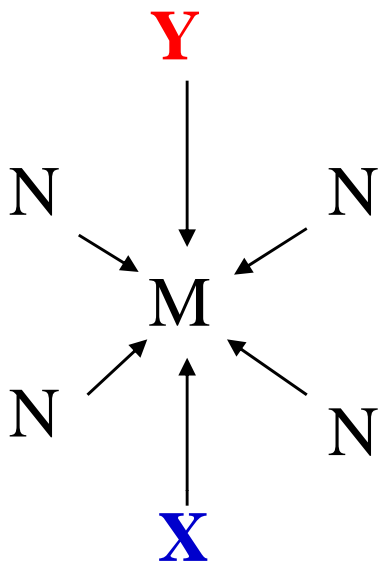


Sattelförmiger Makrozyklus

Tetrapyrrol-Makrozyklen



Tetrapyrrol-Makrozyklen lassen als vierzählige Liganden bei einer Gesamtkoordinationszahl von sechs mit (annähernd) oktaedrischer Konfiguration zwei axiale Koordinationsstellen **X** und **Y** am Metallzentrum frei.



X, **Y** sind Steuerliganden zur kontrollierten stöchiometrischen oder katalytischen Aktivierung von Substraten

Enzyme: **Y** frei (eventuell H₂O)

Note: (September 17, 2002) We have been informed that the University of Leeds no longer supports the PROMISE database. While the status of the original site (and this mirror) is resolved, we will continue serving the pages and by request of the University of Leeds had deactivated all links to their machines. -- Jesús M. Castagnetto

PROMISE mirror: <http://metallo.scripps.edu/PROMISE/>
hosted at TSRI's MDB (USA): <http://metallo.scripps.edu/>



PROMISE

The *Pro*sthetic groups and *Metal I*ons in Protein Active *S*ites Database Version 2.0



[Mirror of PROMISE @ Scripps Research Institute, USA](#)



[List of PROMISE entries](#)



[Search PROMISE using SRS browser](#)



[PROMISE - Disclaimer and Copyright Notice](#)



[Feedback - send email to PROMISE authors](#)

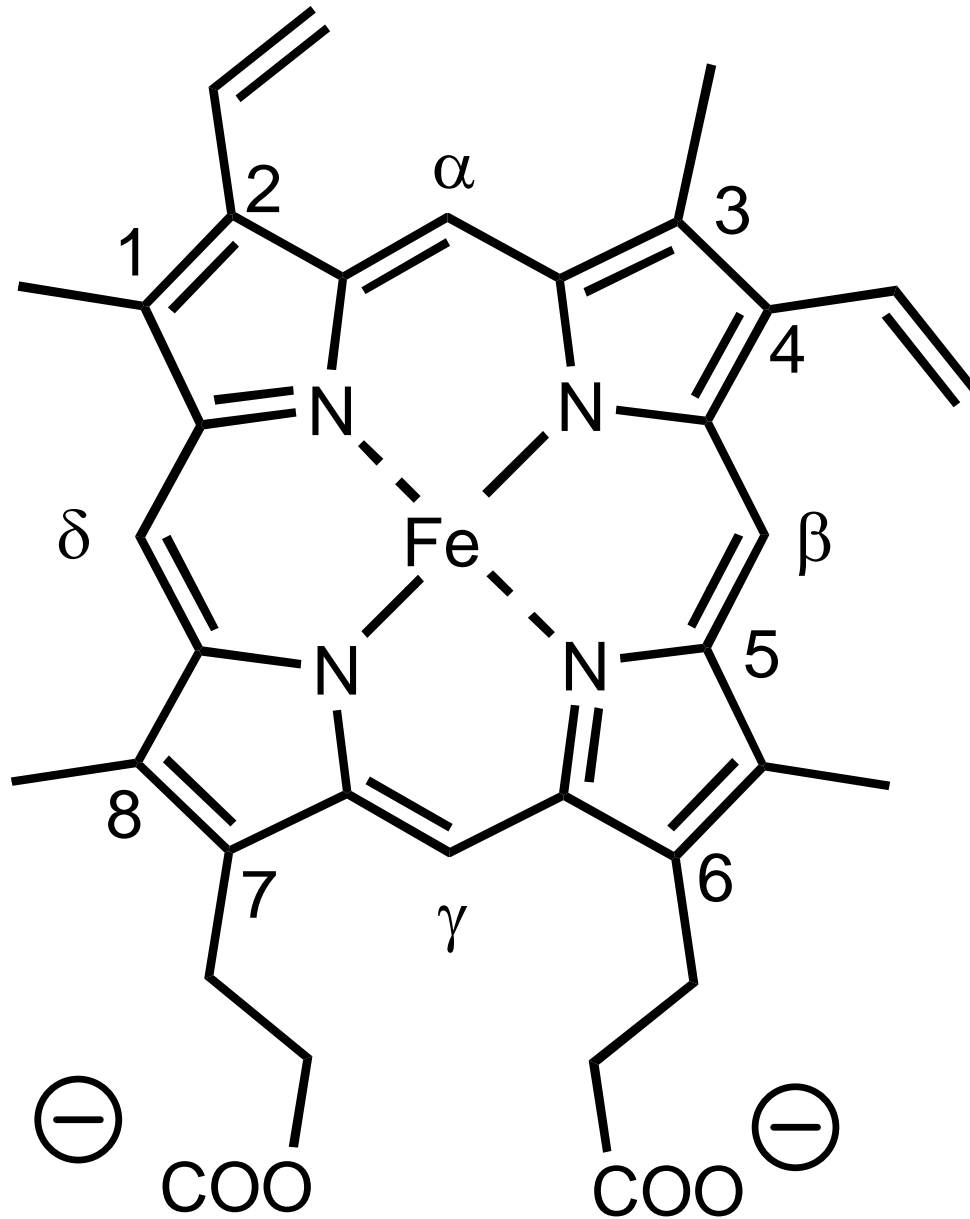


[Papers on PROMISE](#)

z.B.:

Haem proteins

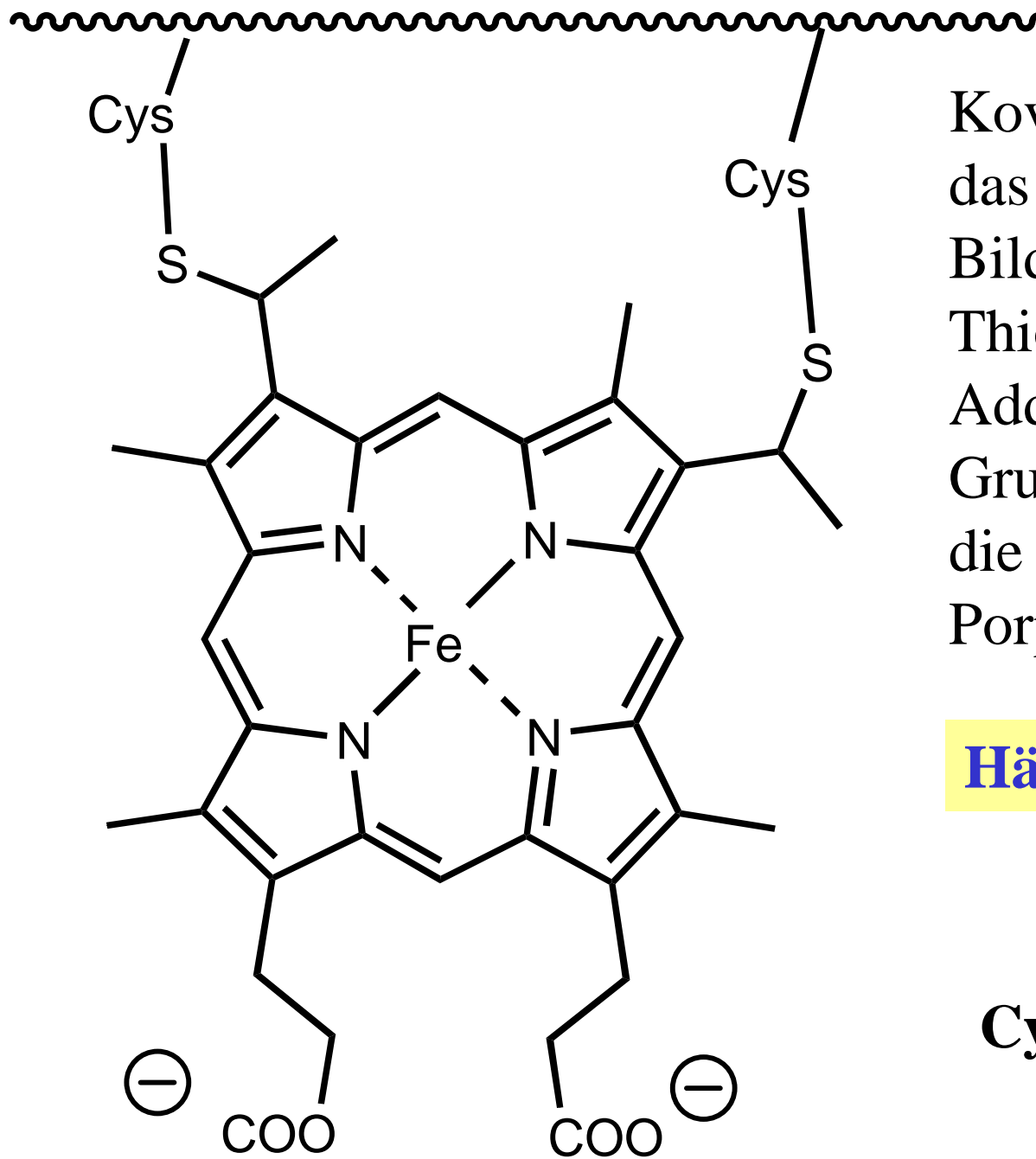
- [Biosynthesis and metabolism of haem in metabolic pathway databases](#)
- [Haem proteins by function](#)
- [Haem proteins by haem iron coordination](#)
- [Haem proteins by haem type](#)
- [Haem proteins in motif databases](#)
- [Haem proteins in PROMISE](#)
- [HET groups in PDB](#)
- [Haem proteins in 3D databases](#)
- [References](#)



Häm *b*

Organischer Teil:
 (1,3,5,8-Tetramethyl-2,4-
 divinyl-porphyrin-6,7-
 Dipropionsäure)
 und Eisen

Cytochrome, Myoglobin,
 Hämoglobin,
 Cytochrom P450,
 Peroxidasen, Katalasen

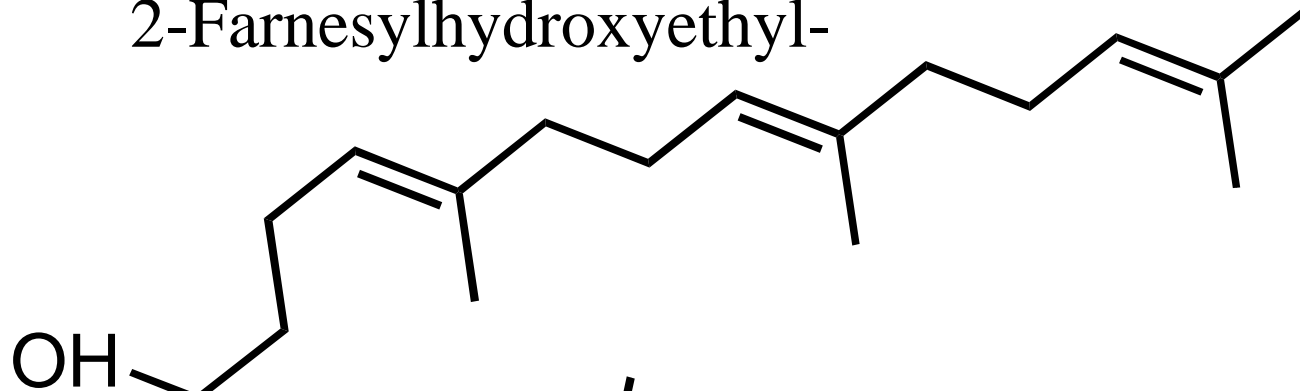


Kovalente Bindung an
das Apoprotein:
Bildung von
Thioetherbrücken durch
Addition von SH-
Gruppen (aus Cys) an
die Vinylgruppen des
Porphyrins

Häm *c*

Cytochrome *c*₁ und *c*

2-Farnesylhydroxyethyl-



OH

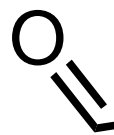
1 2

3

4

Häm *a*

8-Formyl-



8

7

6

5



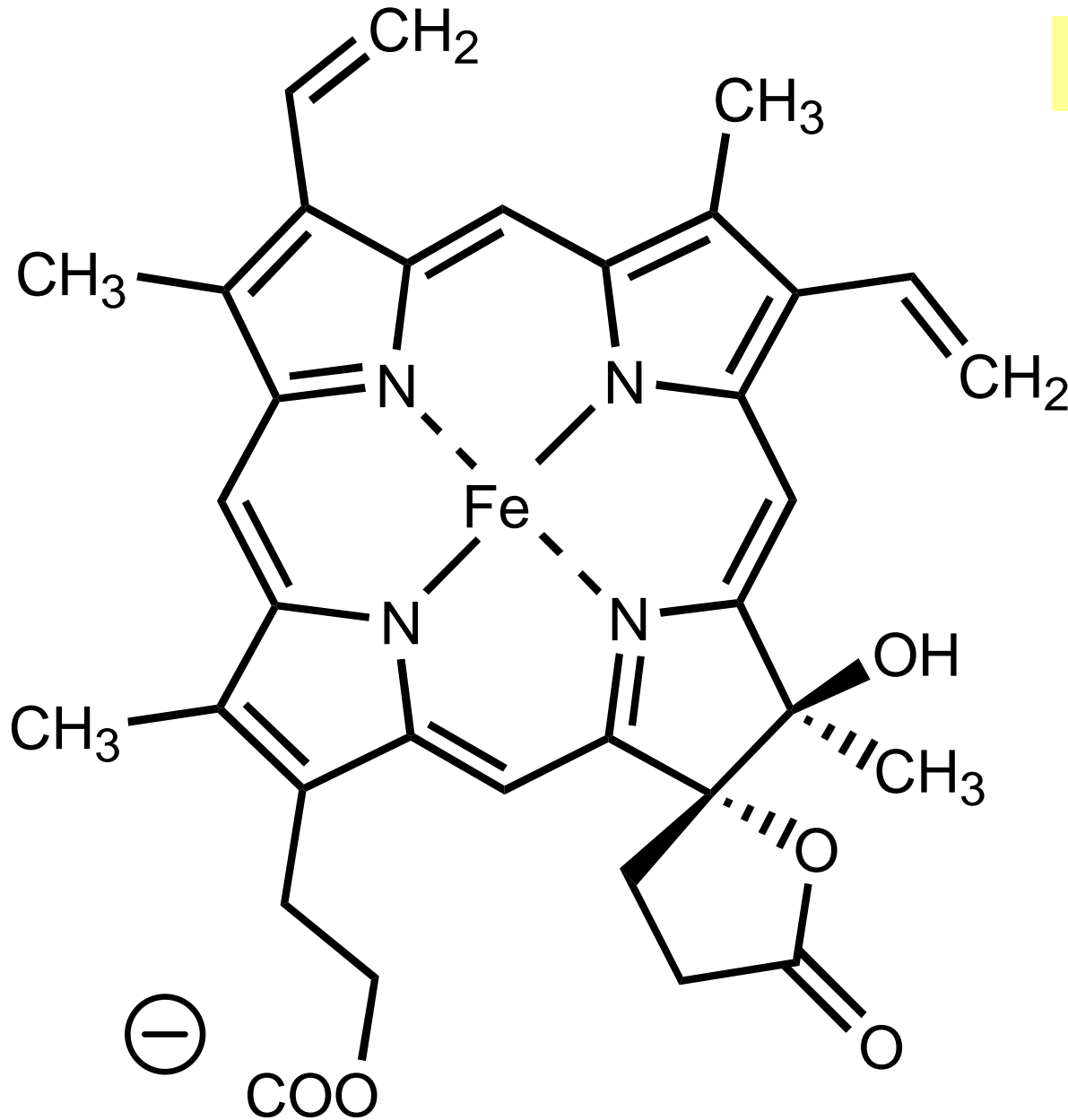
COO⁻



COO⁻

Cytochrom *c* Oxidase

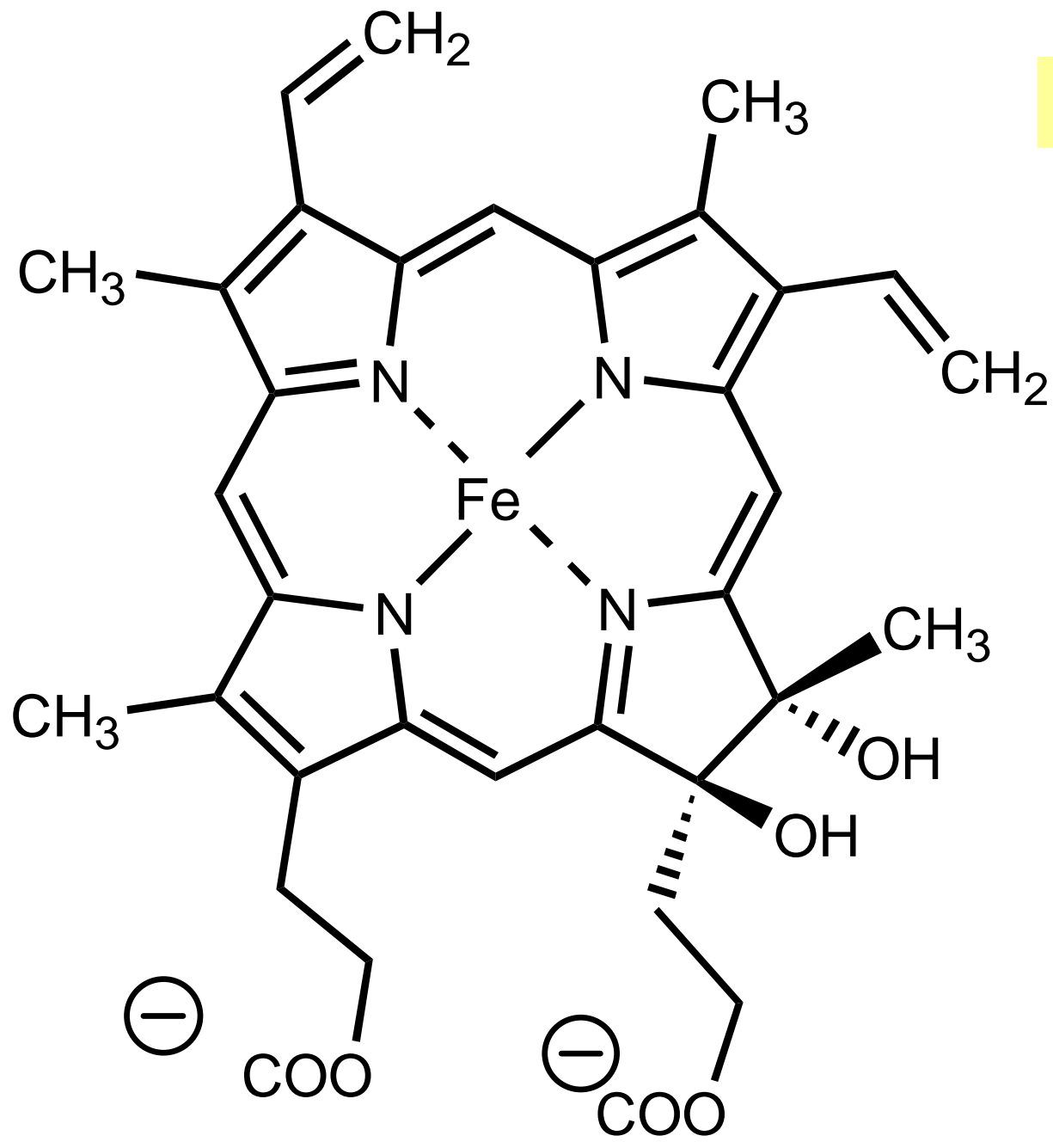
Häm *d*



E. coli Katalase
(HP II)

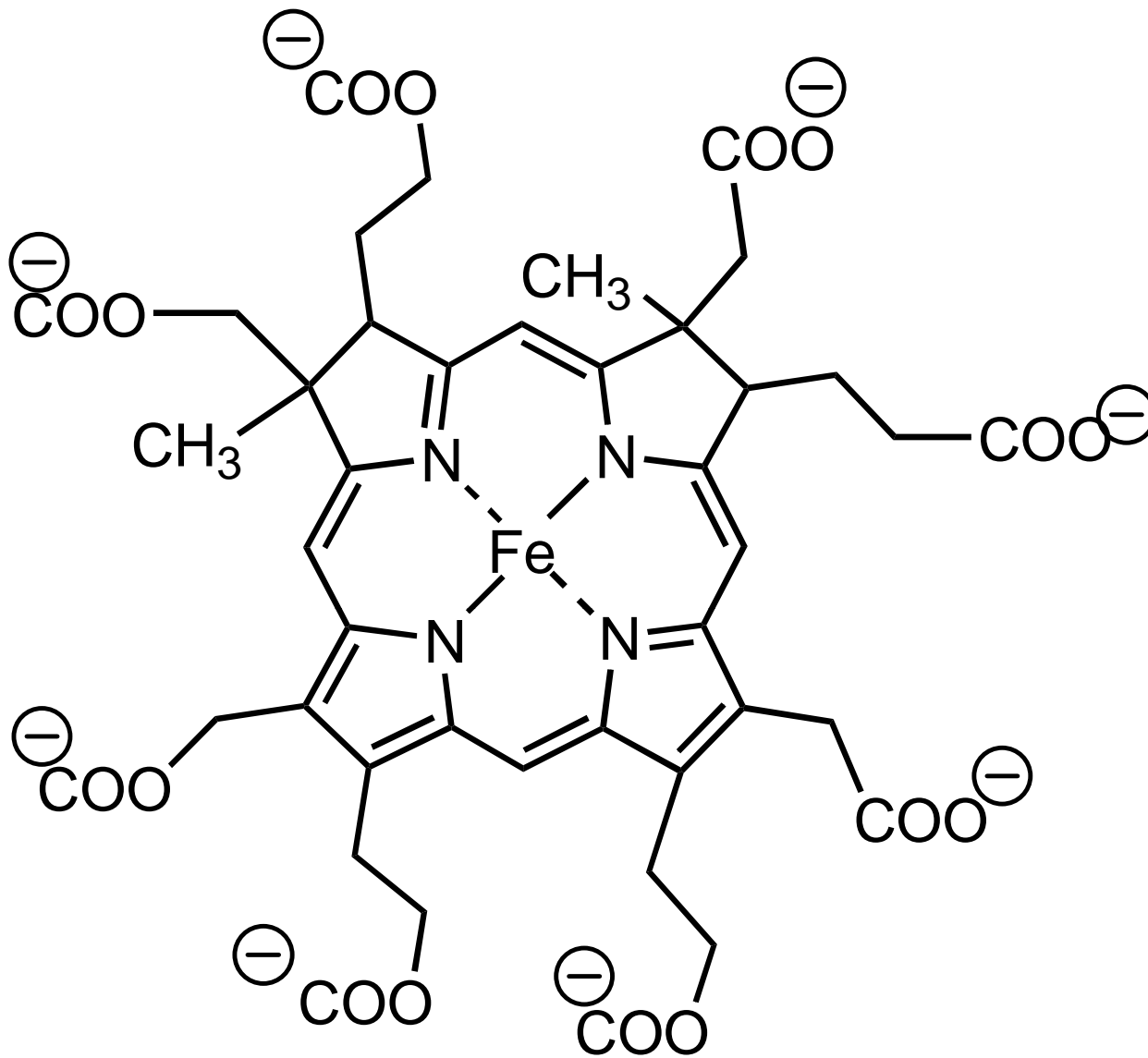
Doppelte *cis*-
Hydroxylierung des
Pyrrolringes III
(Spirolactonform)

Häm *d*



E. coli terminale
(anaerobe)
Oxidase

doppelte trans-
Hydroxylierung des
Pyrrolringes III



Sirohaem

2-fach hydrierter
Porphyrinring
(Positionen 1,2 und
3,4)

8 Carboxylgruppen,
d.h. sehr hydrophil und
instabil

NADPH-
Sulfitreductase
(*E. coli*), NADPH-
Reduktase (Hefe),
Ferredoxin-
Sulfitreduktasen
(Pflanzen),
Nitritreduktase (Pilze)

Häm-Identifizierung in Metalloproteinen:

Spektroskopisch mittels der sog. Pyridin-Ferrohemochromogene

Bildung durch Zugabe von 10-20% Pyridin (= Ligand) und 0,1 mol/l NaOH (Denaturierung) zum Häm oder Hämprotein. Wenn das Häm nicht kovalent gebunden ist, bildet sich das Pyridin-Addukt im Überstand. Präzipitiertes Protein wird abzentrifugiert. Nach Reduktion mit Dithionit (= Bildung des Ferro-Häms) erhält man ein charakteristisches Spektrum (\rightarrow α -, β - und γ - oder Soretbande).

Die Identifizierung erfolgt entsprechend der Lage (Wellenlänge) der α -Bande:

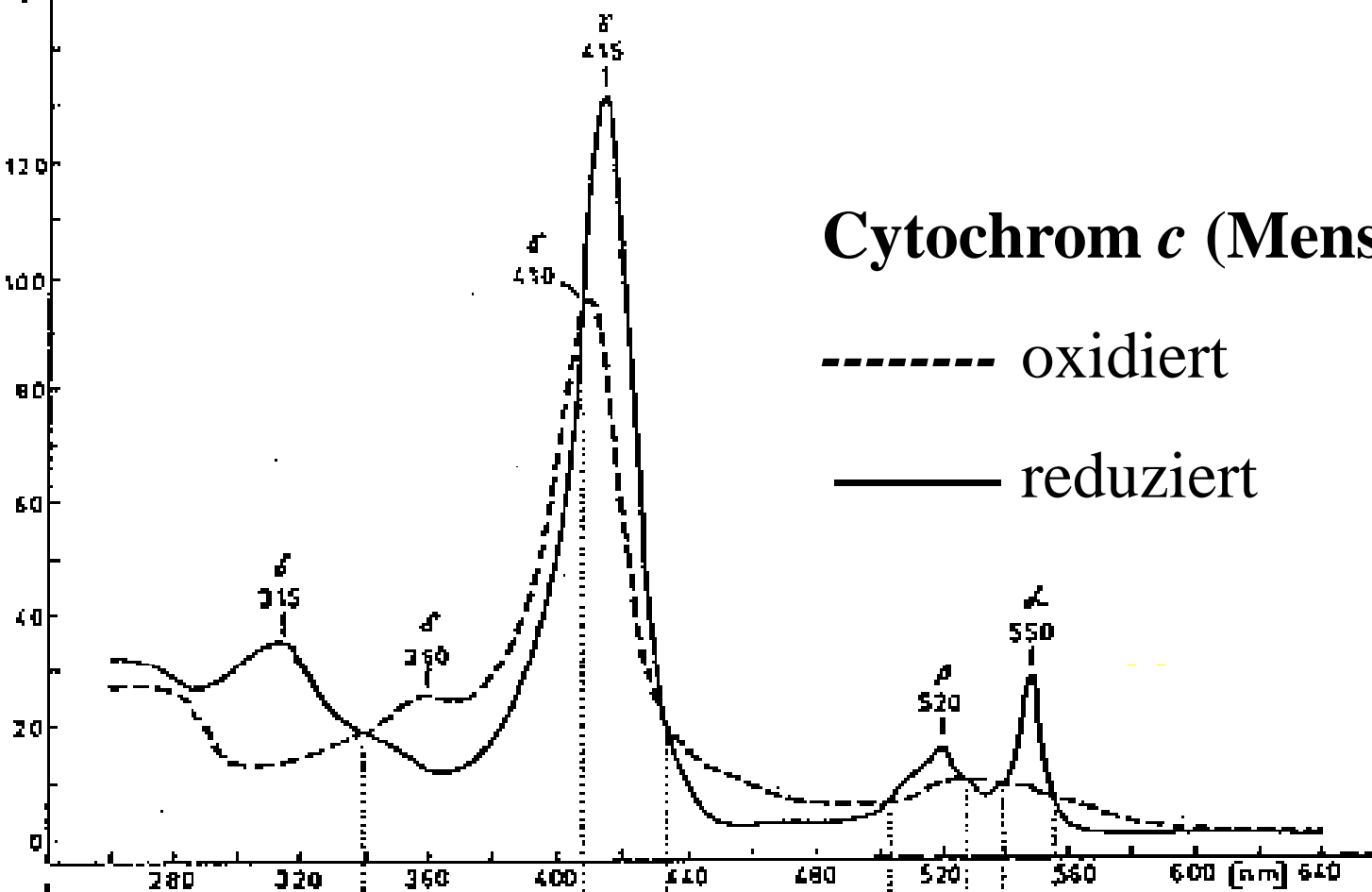
Häm <i>d</i>	615 nm
Häm <i>a</i>	587 nm
Häm <i>b</i>	557 nm
Sirohäm	557 nm
Häm <i>c</i> (Mensch)	550 nm

Cytochrom c (Mensch)

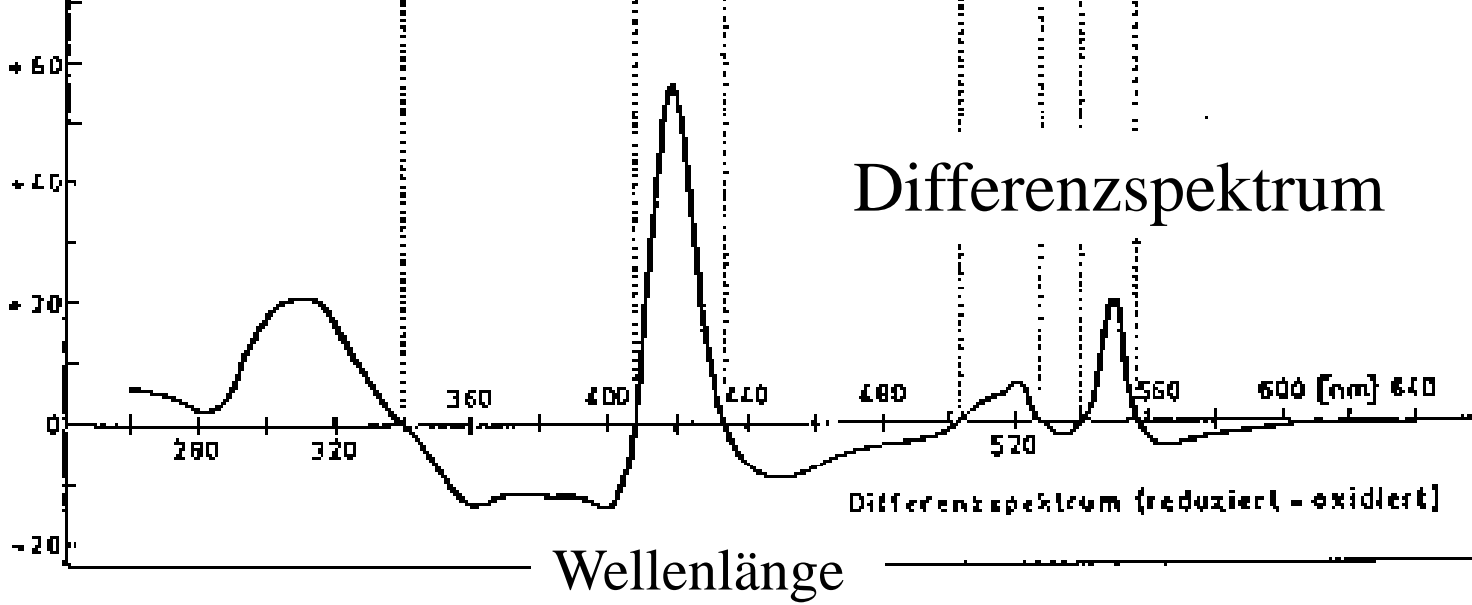
----- oxidiert

———— reduziert

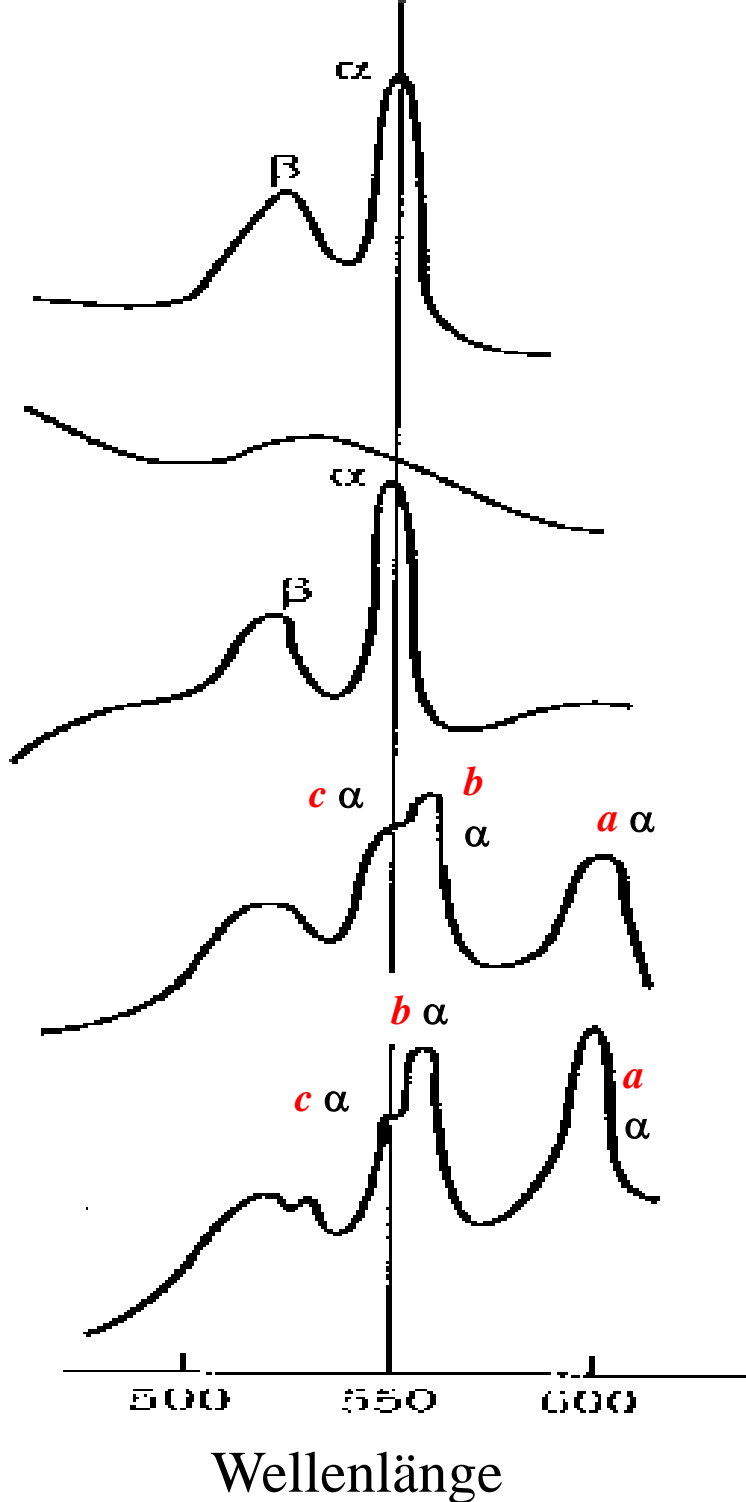
ϵ
($\times 10^3$
 $M^{-1}s^{-1}$)



Differenzspektrum



Differenzspektrum (reduziert - oxidiert)



Cytochrom *c* reduziert

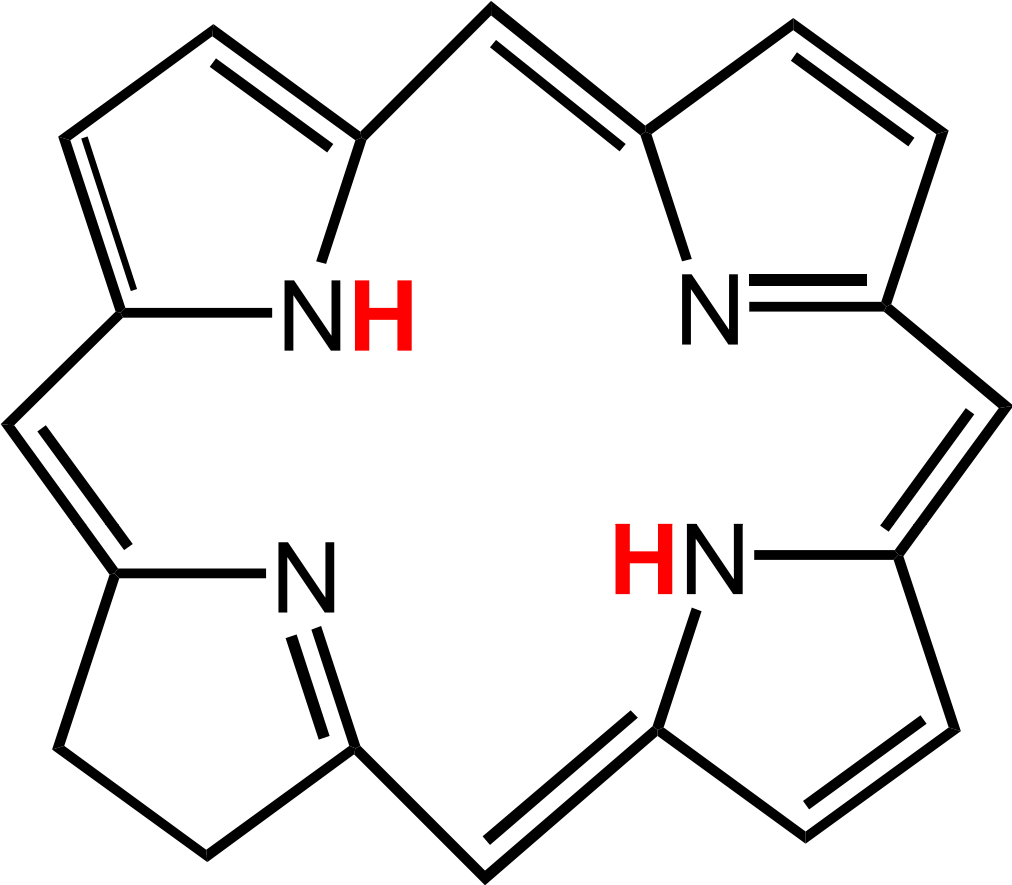
Cytochrom *c* oxidiert

Cytochrom reduziert minus oxidiert

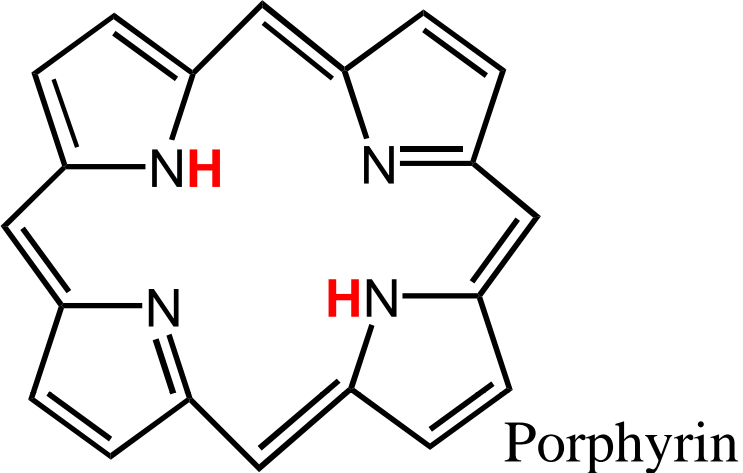
Innere Mitochondrienmembran: reduziert minus oxidiert Spektrum (Raumtemp.)

Innere Mitochondrienmembran:
reduziert minus oxidiert Spektrum
(77 K)

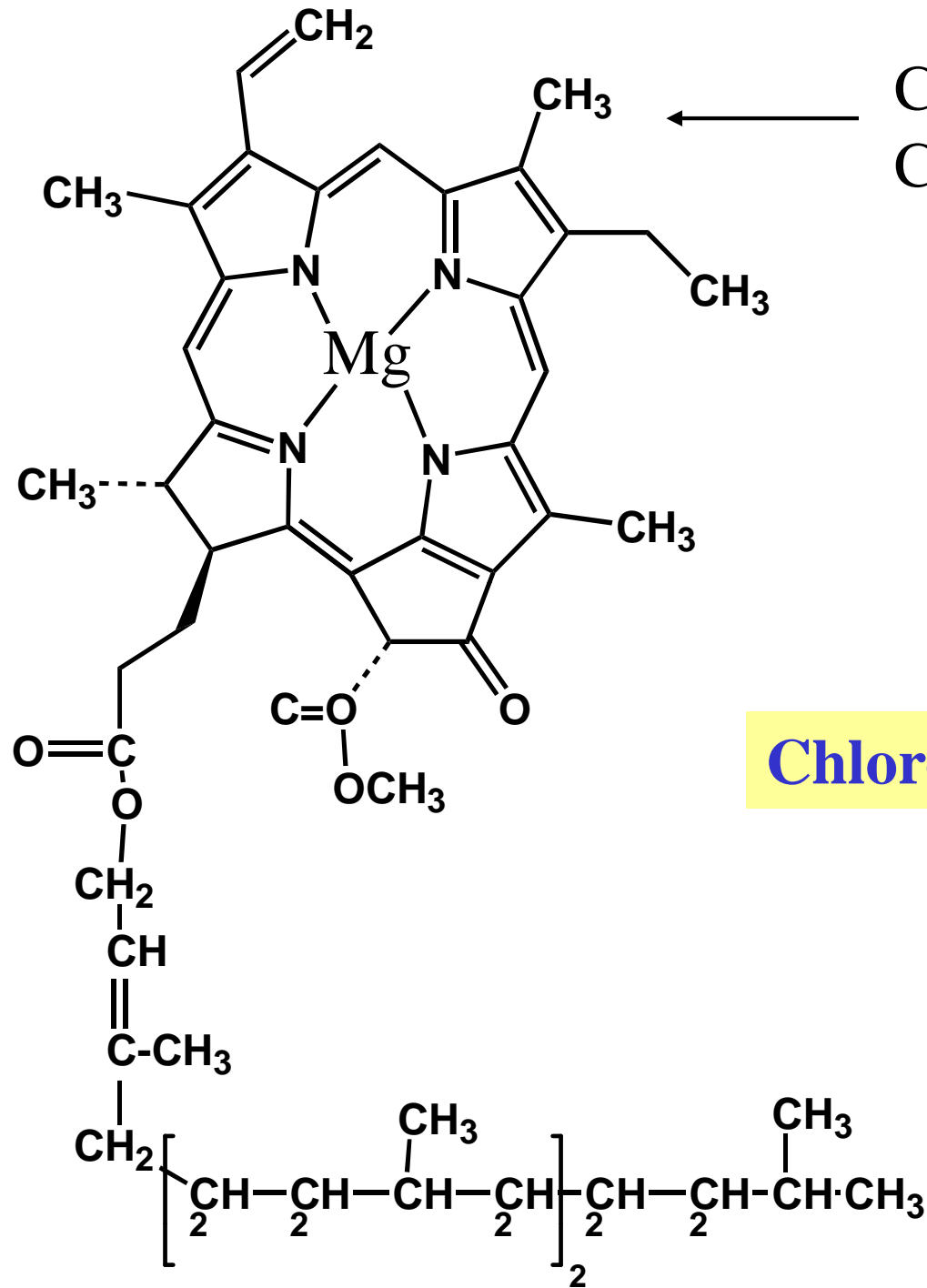
Chlorin



Chlorin: 2,3-Dihydro-porphyrin



Porphyrin

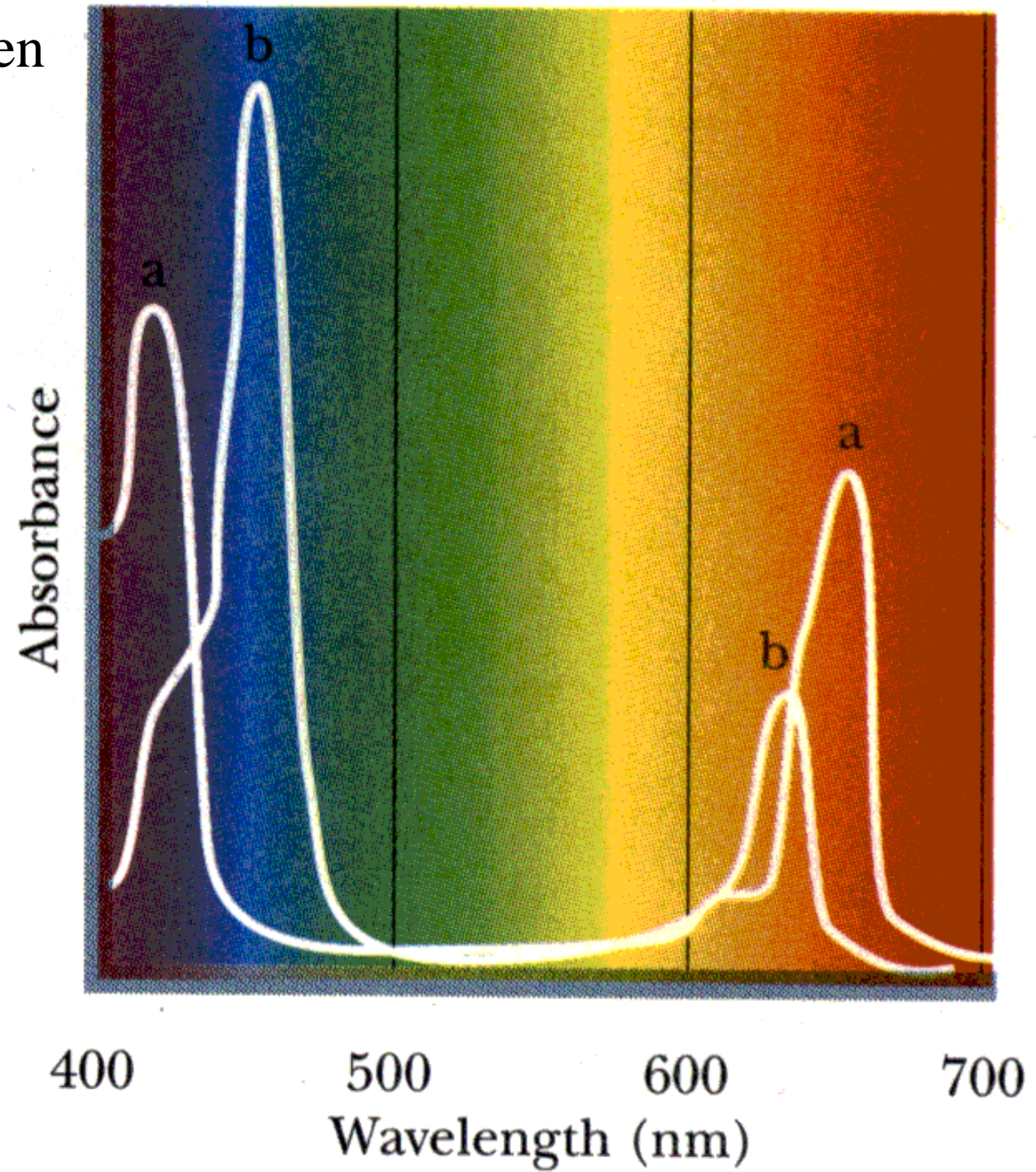


CHO in
Chlorophyll *b*

Chlorophyll *a*

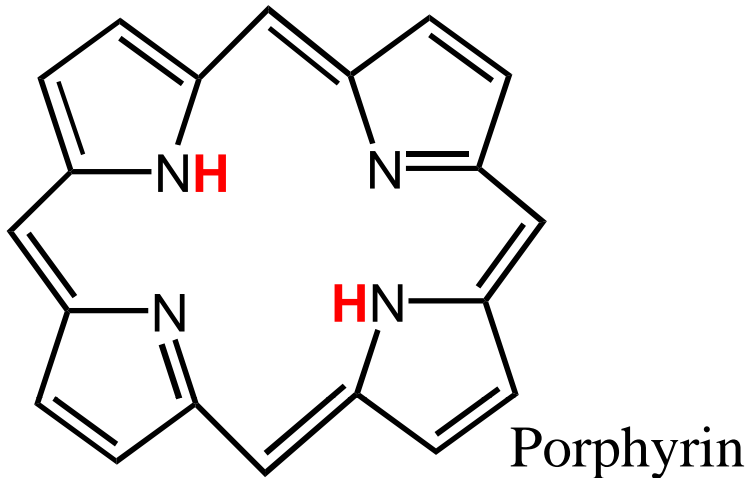
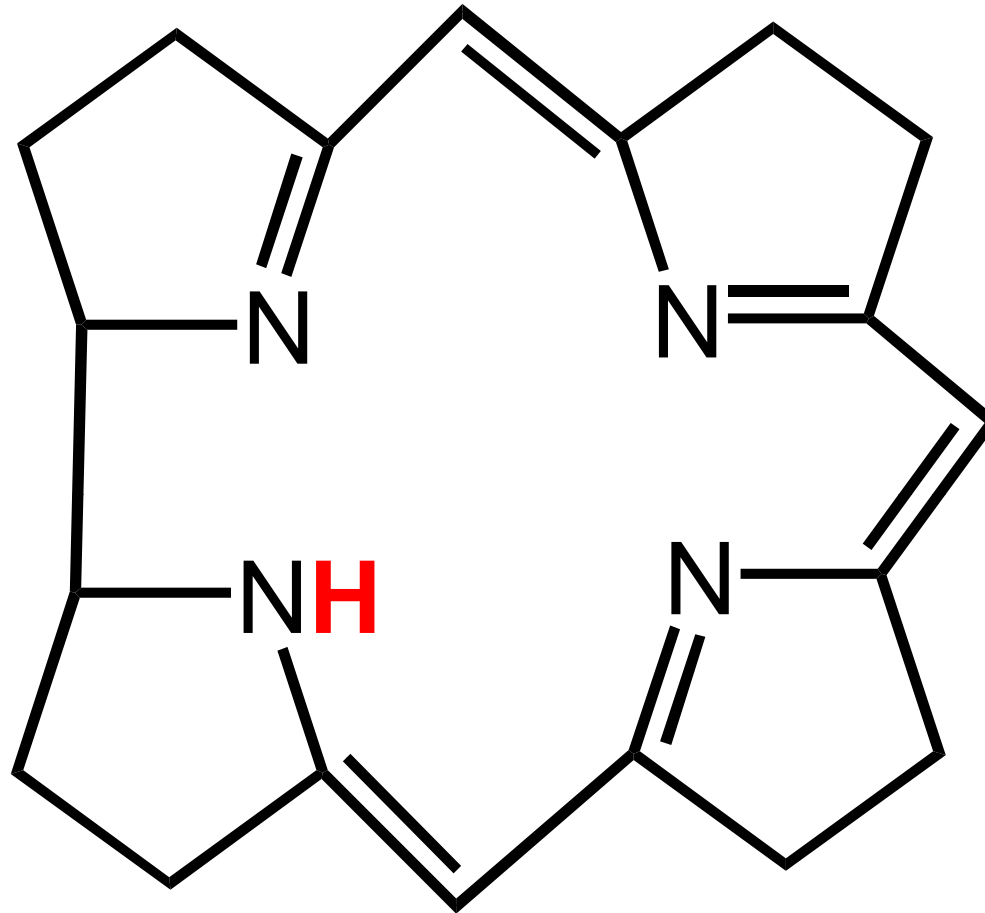
Hydrophobe
Phytyl-Seitenkette

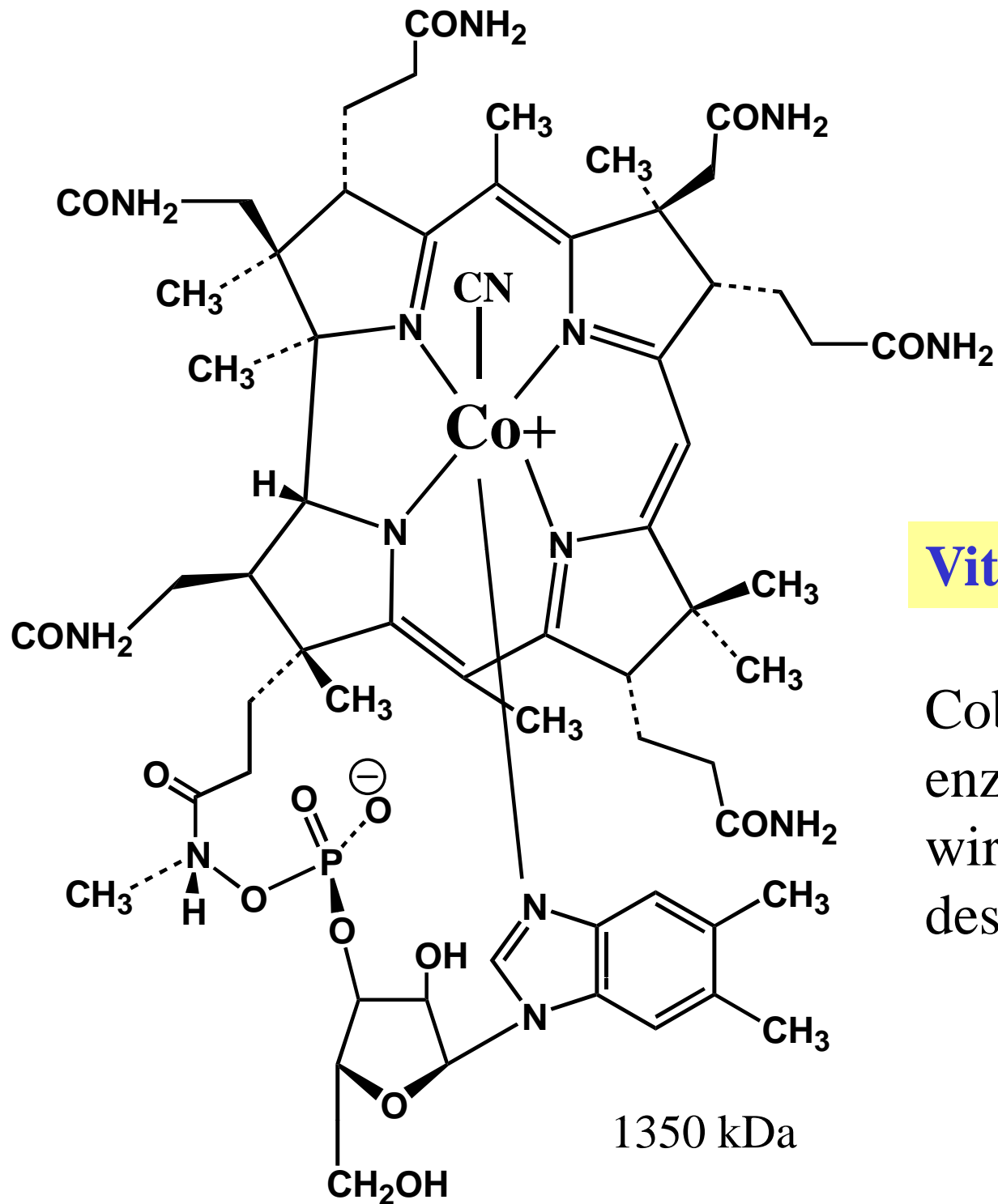
Absorptionsspektren
von Chlorophyll
a und *b*



Corrin

Corrin: Ein Ringglied weniger und nur teilkonjugiert

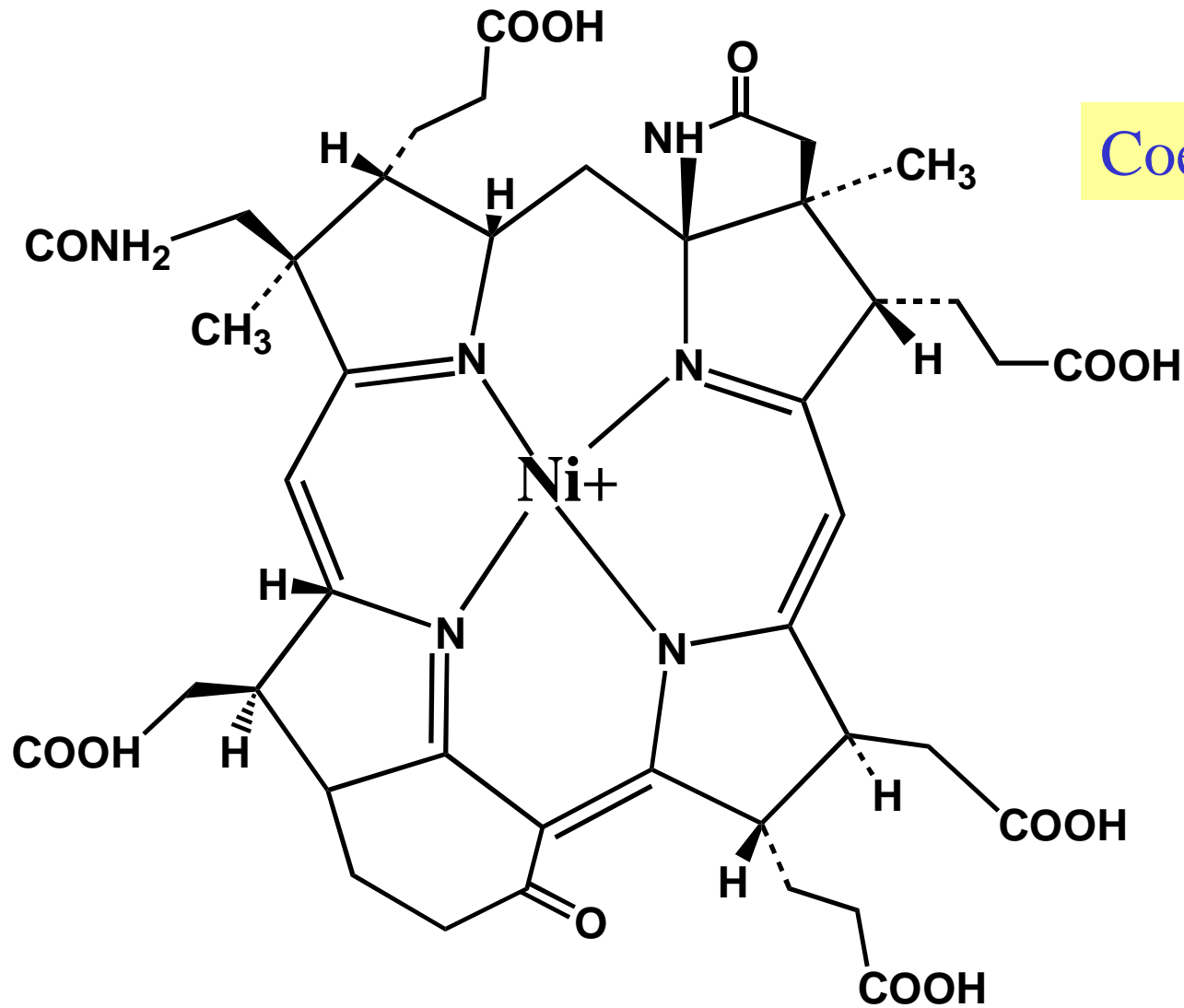




Vitamin B₁₂

Cobalamine sind die enzymatisch wirksamen Formen des Vitamins B₁₂

1350 kDa



Coenzym F430

“Faktor 430”;
 nickelhaltiger
 porphinoider Komplex
 aus CH₄-produzierenden
 Organismen. Nur zum
 Teil konjugiert.

“Katalysatoren der ersten
 Stunde” (relative
 Unabhängigkeit von der
 Funktion der Proteine)

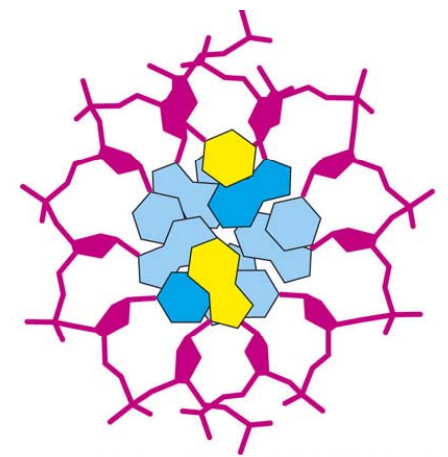
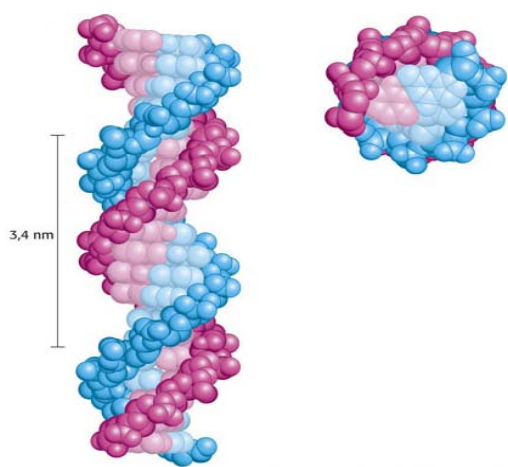
Biologische Liganden

- Aminosäuren (Protein als Medium)
- Tetrapyrrol-Liganden
- Nucleobasen, Nukleotide und Nukleinsäuren
- Niedermolekulare Liganden

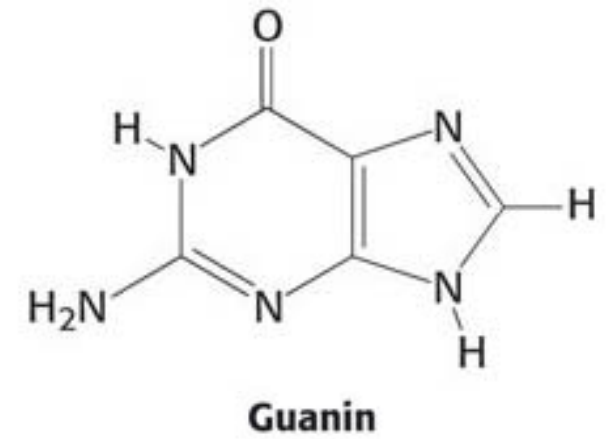
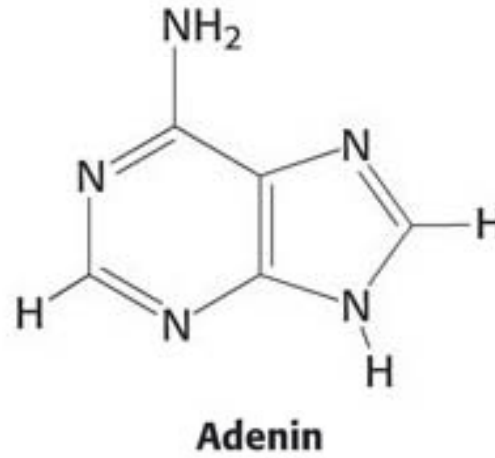
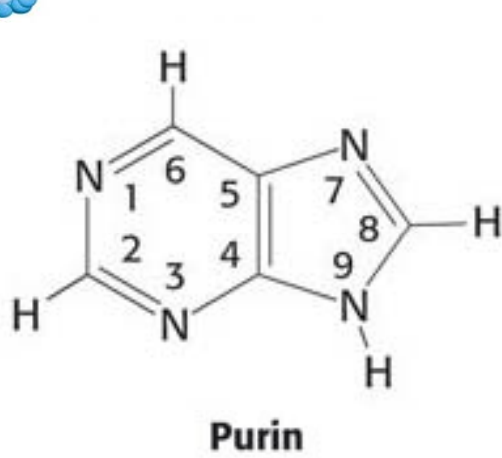
Nukleobasen als Komplexliganden

- Bildung, Replikation und Spaltung von RNA, DNA erfordern die Anwesenheit von Metallionen in enzymgebundener Form → z.B. Zn^{2+} -hältige Proteine bzw. Enzyme.
- Strukturelle Stabilität (z.B. Doppelhelixanordnung) → Mg^{2+} zur Ladungsneutralisation (Phosphatgruppen)
- Nukleobasen (freie Form, Nukleosid, Nukleotid) als ambidente Liganden: ein- oder mehrzählige Koordination an Imino-, Amino-, Oxo- oder Hydroxo-Funktionen.

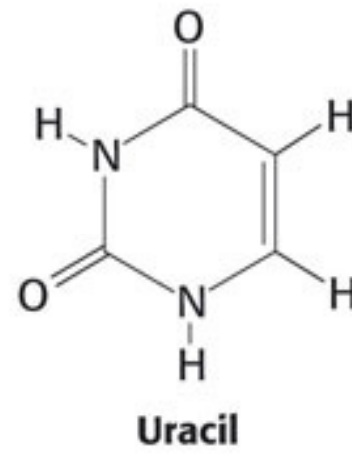
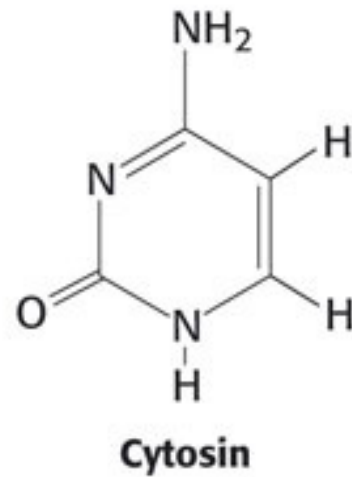
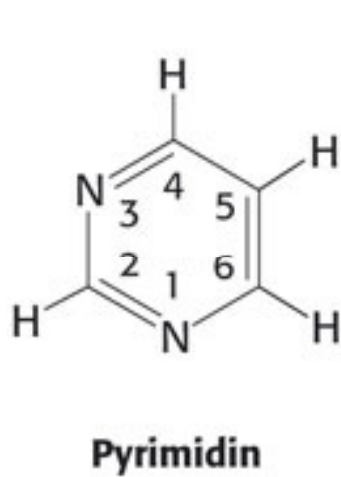
Je nach Charakteristik des Koordinationszentrums (Atomart, Hybridisierung, Basizität, Chelat-Assistenz), äußeren Bedingungen (pH) sowie Größe und Charakter des Metallzentrums kann ein- und mehrzählige Koordination vorkommen.



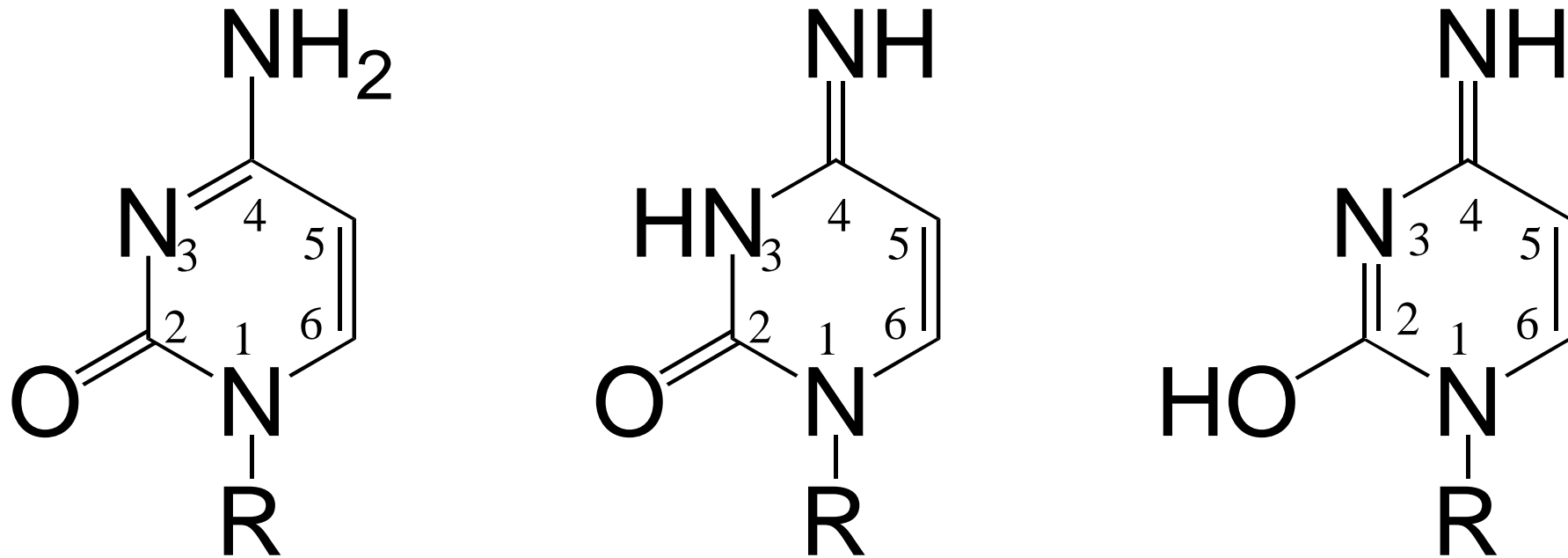
Purine



Pyrimidine



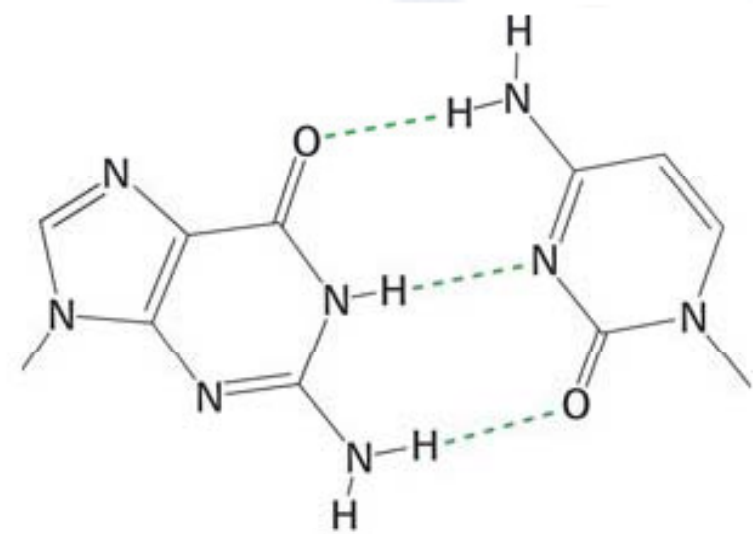
Ein wichtiger Aspekt liegt in der Möglichkeit, dass Nucleobasen in unterschiedlichen tautomeren Strukturen (**Keto-Enol-Tautomerie**) vorliegen können. Das Tautomeriegleichgewicht wird durch die Gegenwart von Metall-Ionen beeinflusst!



Tautomere des N(1)-substituierten Cytosins

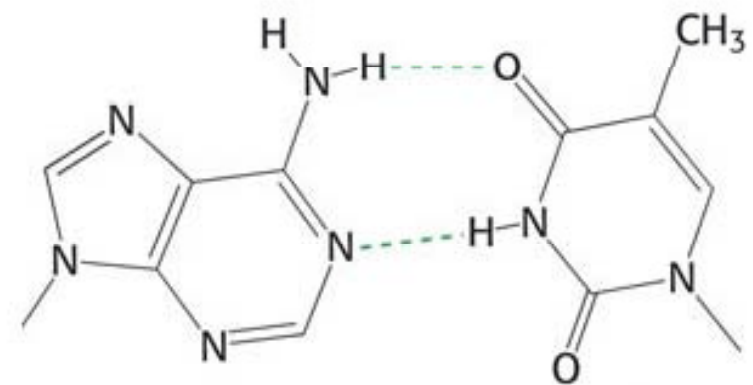
Die Anwesenheit von Metallkationen im Zellkern kann die für die natürliche DNA-Basenpaarungen erforderlichen Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen allein schon durch den Ladungseffekt soweit beeinflussen, dass die intermediäre Bildung eines falschen Tautomeren begünstigt wird.

Konsequenz: unnatürliche Basenpaarung durch Beeinflussung des **Tautomeriegleichgewichts**



Guanin

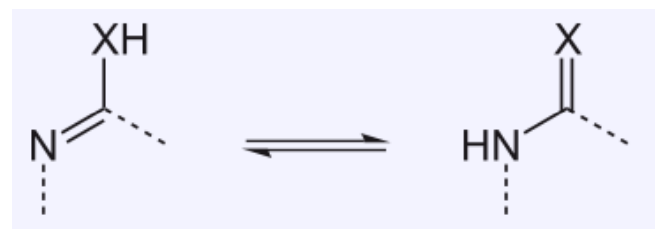
Cytosin



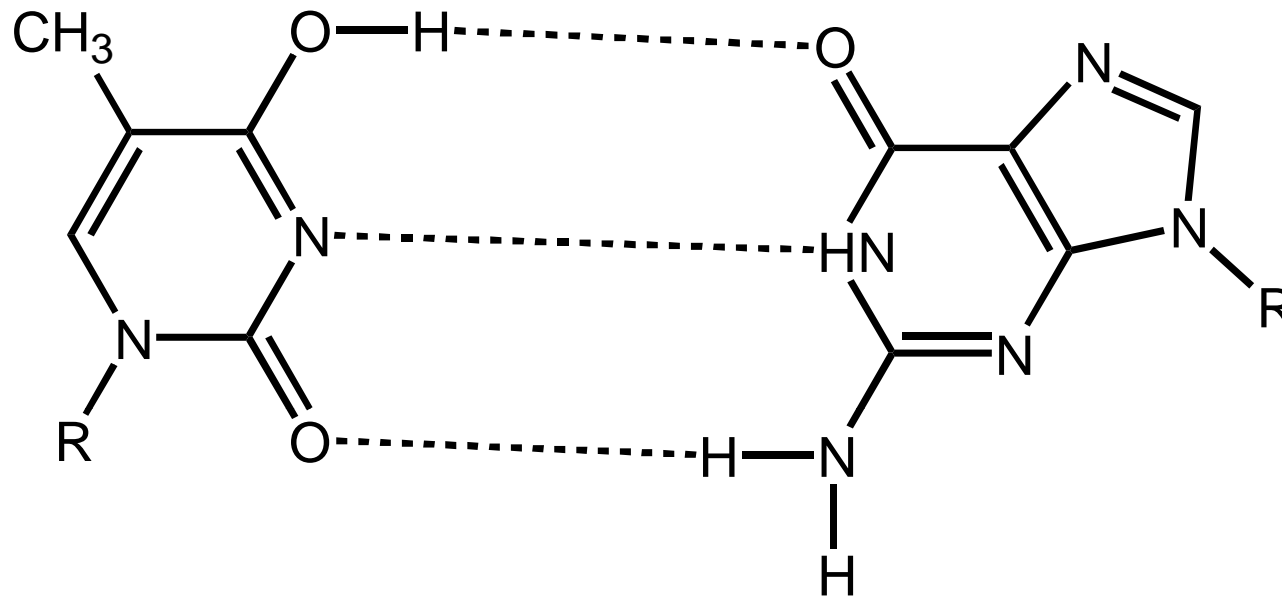
Adenin

Thymin

Natürliche Basenpaarung



Beispiel für unnatürliche Basenpaarung (mispairing). Bei ausbleibender Reparatur → mutagene und carcinogene Wirkung

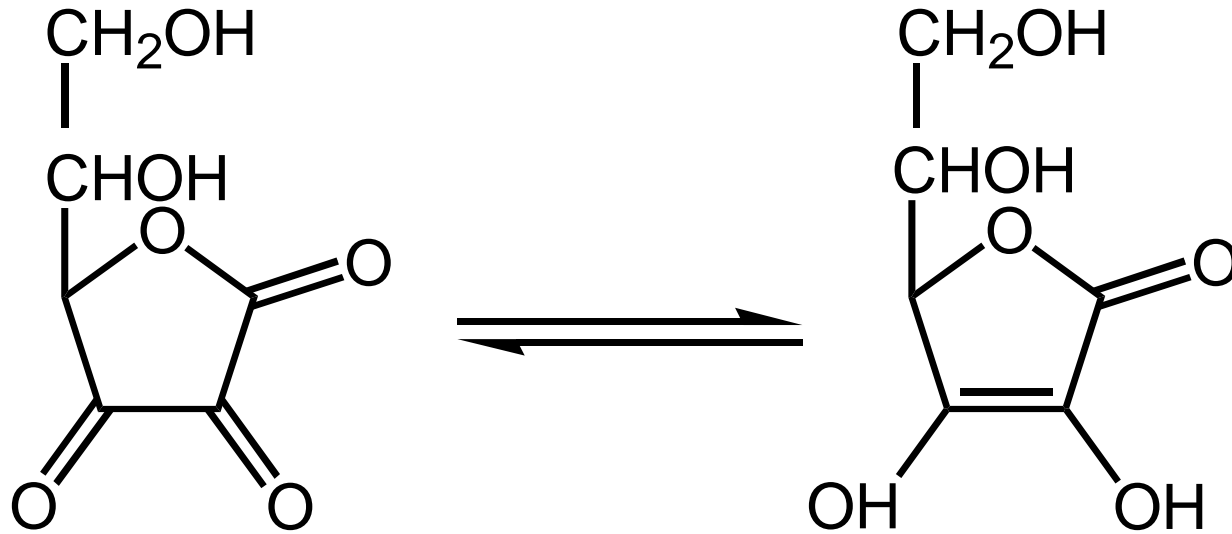


Misspairing zwischen „falschem“ Thymin-Tautomer und Guanin

Studien im Zusammenhang mit der cancerostatischen Wirkung von Metallverbindungen (z.B. Cisplatin) haben gezeigt, dass relativ hohe Spezifitäten für eine Koordination an bestimmte Sequenzen innerhalb der DNA-Doppelhelix vorliegen können → sequenzspezifische Modifikation → Erkennung und Spaltung von DNA (Tumorthherapie)

Biologische Liganden

- Aminosäuren (Protein als Medium)
- Tetrapyrrol-Liganden
- Nucleobasen, Nukleotide und Nucleinsäuren
- Niedermolekulare Liganden



Dehydroascorbinsäure Ascorbinsäure (Vitamin C)

Ascorbat (Vitamin C) ist potentieller Chelatbildner für Eisen. Zudem beeinflusst es das Fe(II)/Fe(III)-Redoxgleichgewicht. Das potentiell komplexierende Reduktionsmittel Ascorbat (Vitamin C) fördert eine rasche Eisenaufnahme (während die weit verbreiteten Phosphate einer Resorption im Gastrointestinalbereich entgegenwirken können).

Citrat [**-OOC-CH₂-C(OH)(COO⁻)-CH₂-COO⁻**],

Hohe Konzentrationen *in vivo*: bis zu 100 mmol/l

Bildet Komplexe mit dem Eisen

Ungelöste Frage:

Transferrin transportiert im Blutkreislauf Eisen. In welcher Form wird Eisen nach der Nahrungsaufnahme dem Apotransferrin zugeführt ?

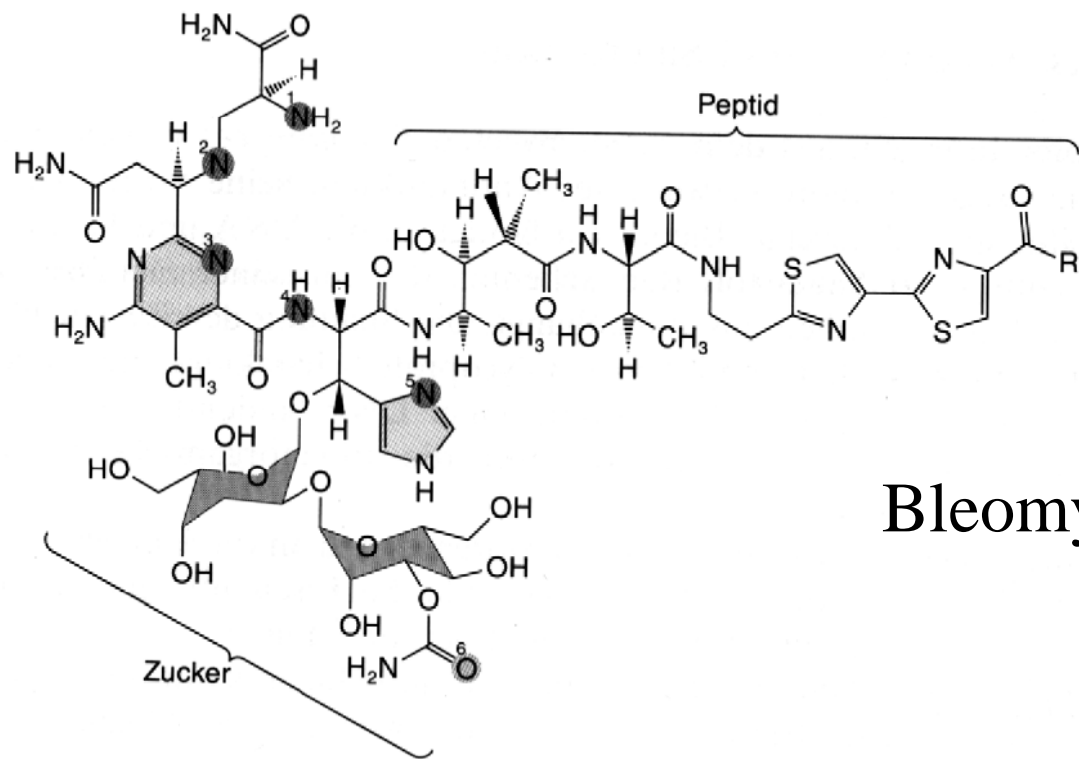
Im neutralen Bereich hat Fe(III) in Transferrin eine hohe Stabilitätskonstante, die jedoch mit sinkendem pH-Wert abnimmt. Ab etwa pH 5 vermag Citrat aus Transferrin Eisen herauszulösen.

Siderophore:

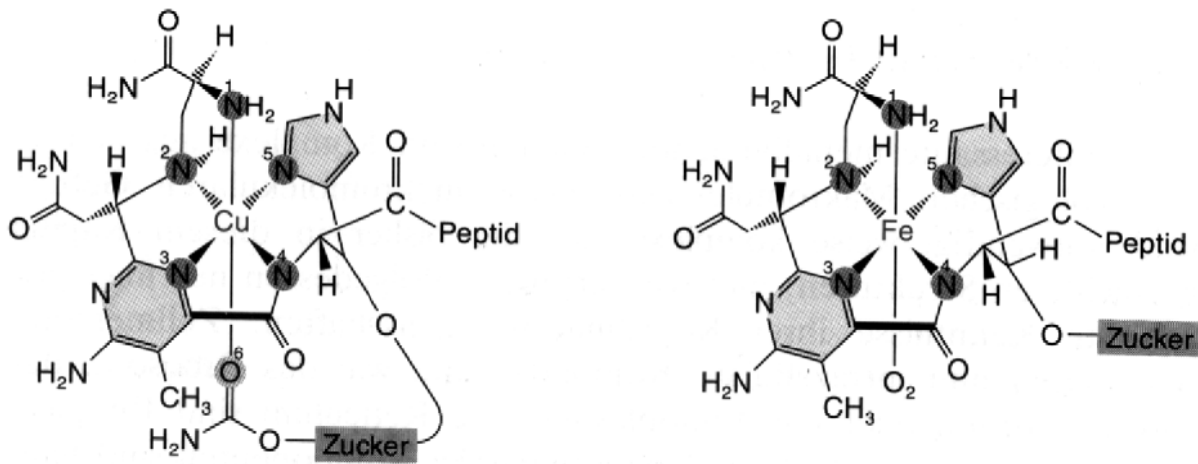
Kleine von Mikroorganismen oder Pflanzen an die Umgebung abgegebene Moleküle, die die spezifische Aufnahme eines Spurenelements (meist Eisen) erleichtern.

Bleomycin:

Ein Glykopeptid, das aus dem Actinomyceten *Streptomyces verticillus* isoliert wurde. Ein gegen Tumore verwendetes Antibiotikum. Bindet an die DNA und katalysiert mit Hilfe einer Sauerstoff-Redoxchemie, die mit seiner metallbindenden Polypeptideinheit zusammenhängt, die Spaltung des Zuckerphosphat-Rückgrats.



Bleomycin



Bleomycin-Cu- Komplex

Bleomycin-Fe-
Komplex