

# Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2010

23. Juli 2010, 9:00–10:00 Uhr

## Stichworte zur Lösung

- (a)** 2046 und 2027  $\text{cm}^{-1}$ : CN, 1940  $\text{cm}^{-1}$ : terminales CO, 1881  $\text{cm}^{-1}$ :  $\mu$ -CO. C-N-Valenzschwingung bei höherer Anregungsenergie, da N leichter als O ist und die Bindungsordnung 3 kaum durch Rückbindung erniedrigt ist.  $\mu$ -CO erhält Rückbindungsanteile von zwei Metallzentren, daher geringste C-O-Bindungsordnung.

**(b)** Hydridobrücke zwischen Fe und Ni; die Starkfeldliganden CN und CO stellen trotz der trans-ständigen Schwachfeldliganden eine low-spin-Anordnung sicher. Diese erlaubt eine stärker kovalente Metall-H-Bindung, die auch im physiologischen protischen Medium beständig ist.
- (a)**  $(x^2-y^2)$ -Orbital unbesetzt. **(b)** Metallbasisches  $\text{Co}^I$  greift mit  $z^2$ -e-Paar nukleophil an Methylgruppe an; Thiol(at) greift nukleophil an Co-gebundene Methylgruppe an.

**(c)**  $\text{Co}^{III}$ , bei low-spin- $d^6$  ist im Oktaeder die LFSE maximal. **(d)** Oxidative Addition und reduktive Eliminierung.
- (a)** Stabilisierung der höheren Oxidationsstufe (kleineres elektrochemisches Potential), wenn die neutralen Aqualiganden (Standardbedingungen) durch vier anionische Thiolato-Liganden ersetzt werden. **(b)** Drei Neutralliganden anstelle anionischer Liganden stabilisieren die  $\text{Fe}^{III}$ -Stufe weniger. **(c)** Ein zweikerniges  $\text{Cu}^I/\text{Cu}^{II}$ -Zentrum erlaubt eine 2-Elektronen-Redoxreaktion, aber keinen 4-Elektronenprozess. **(d)** Die Entfernung eines Protons pro Elektron erhöht bei jedem Oxidationsschritt die Zahl anionischer Liganden (weiter siehe **a**).
- Eisen(II):  $\text{Fe}^{II}-\text{NO}^-$ , Eisen(III):  $\text{Fe}^{III}-\text{NO}^\bullet$  (Lewis-Formeln siehe Skript). **(b)** Bei gleicher Oxidationsstufe +III des Zentralatoms bindet der anionische Ligand besser als der Neutralligand (elektrostatisch günstiger, ist die stärkere Lewis-Base, mehr Kovalenz durch erhöhte Ligand-Grenzorbitalenergie, etc.). **(c)** Die gewinkelte Fe-N-O-Anordnung der Häm-Komplexe bedeutet, dass eine Fe-N-Rückbindung keine Bedeutung hat. Im CN-Komplex ist die Basisizität des Zentralmetalls durch fünf anionische Liganden erhöht, so dass die zur Linearität führenden  $\pi$ -Rückbindungen ausgebildet werden.