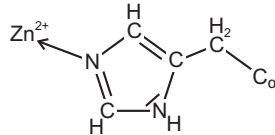


2. Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2011

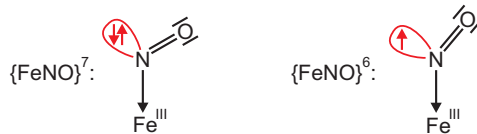
26. September 2011, 10:00–11:00 Uhr

Stichworte zur Lösung

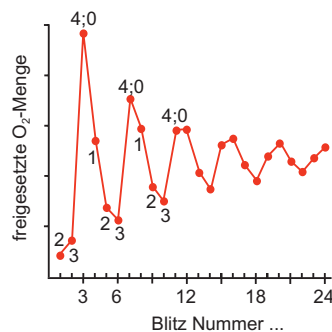
- 1 (a) Wegen der kleineren Koordinationszahl. (b) Siehe Skript. (c) Ähnlich wie bei CA, hier aber Angriff des zinkgebundenen Hydroxid-Nukleophils an das Acyl-C der Peptidbindung (d)



- 2 (a) $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-NO}$ ist der $\{\text{FeNO}\}^7$ -, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-NO}$ der $\{\text{FeNO}\}^6$ -Fall:



- (b) Im $\{\text{FeNO}\}^7$ -Fall bindet ein Singulett- NO^- -Ion – also ein Anion – an Eisen(III), was günstiger ist als die Bindung eines NO-Neutralliganden im $\{\text{FeNO}\}^6$ -Fall. (c) ..., weil analog wie bei NO ein Hyperoxid an Eisen(III) stabiler bindet als ein O_2 -Neutralligand.
- 3 (a) Fünf d-Orbitale an Cu mit $9 e^-$, drei σ -bindende Elektronenpaare an 2 N und 1 S, sowie 1 π -bindendes Elektronenpaar an S ergeben neun MOs, von denen die vier höchsten antibindend sind, also auch das unstabilste, das SOMO. Cu-S- π -Wechselwirkung: es gibt eine mit $2 e^-$ besetzte π -Bindung und die mit $1 e^-$ besetzte π -Antibindung; die Bindungsordnung ist also $(2-1)/2 = 1/2$. (b) Die Wechselwirkung ist *kovalent*, wie auch das entsprechende bindende MO; nach konjugierten Bindungen führen kovalente Bindung zur nächstwirksamen Elektronenweiterleitung. (c) Die eintretenden Liganden suchen die Lappen des nur halbbesetzten Orbitals auf, daher linear beim Diammin-, T-förmig beim Triammin- und quadratisch-planar beim Tetraamminkomplex. $\text{Cu}(\text{N}_{\text{His}})_3$ -Zentren sind daher T-förmig.
- 4 (a) $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$. (b) S_4 setzt O_2 frei und geht dabei in S_0 über; das erste Maximum ist also S_4/S_0 , woraus sich der Rest ergibt:



- (c) Die durch Deprotonierung zunehmend anionischer werdende Umgebung stabilisiert das höher werdende Oxidationsstufenniveau zunehmend besser; E steigt daher nur allmählich.