

2. Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2015

7. Oktober 2015, 12:15–13:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- (a)** Wegen der T-4-Koordination, der Schwachfeldliganden und der recht kleinen g_M -Werte für ein 3d-Element. **(b)** Eisen(II): d-d wegen des kleinen $10 Dq$ im IR, für CT reicht die polarisierende Wirkung von Fe^{II} nicht; Eisen(III): d-d spinverboten, CT mit dem stärker polarisierenden Fe^{III} verursacht die Farbe. **(c)** Anionische Liganden anstelle der Aqualiganden im Standardzustand stabilisieren die höherwertige Stufe. **(d)** Das schaltende Zentrum: N–H \cdots S-Brücken vermindern die Ladung auf S, das dann die höhere Oxidationsstufe weniger stabilisiert. Ein e^- fiele also dorthin in die Fd^{ox} -Form. **(e)** Antiferromagnetische Kopplung über p-Orbitale des Brückenliganden.
- (a)** Eine σ -Hinbindung von CO zu Fe-d(z^2) und zwei π -Rückbindungen von Fe-d(xz,yz) zu C-O- π^* . **(b)** Das distale His ist Donor einer N–H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindung, deren Akzeptor ein Hyperoxid-Anion ist, das durch die gewinkelte Anbindung auch gut erreichbar ist. Im Neutralligand CO ist der O-Terminus ein weniger guter Akzeptor, der durch die lineare Fe-C-O-Bindung zudem entfernt von His ist. **(c)** O₂: Bindung als Hyperoxid verlangt Eisen(IV), das durch ein O₂ $^{\bullet-}$ nicht ausreichend stabilisiert würde. CO: Eisen(III) bekommt keine Rückbindungen mehr hin. **(d)** $\{FeNO\}^6$; hier kann NO Fe^{III} zu Fe^{II} reduzieren und als CO-analoger NO $^+$ -Ligand binden.
- (a)** $[Cu(NH_3)_3]^+$: trigonal planar, $[Cu(NH_3)_3]^{2+}$: T-förmig wegen d(x^2-y^2)-Einfluss. **(b)** $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ mit instabilem d(x^2-y^2), das Metall-Ligand-antibindend ist. Als e-Akzeptororbital ist das Redoxpotential eine Funktion seiner Stabilität. Im CuN₃-Fall ist es weniger destabilisiert, E° ist höher. **(c)** Cu II -(side-on-Peroxid)-Cu II . **(d)** Im binuklearen Hc-Zentrum ist der beschriebene 4-e-Vorgang irrelevant. Es zählt das Potential $O_2 + 2e^- \rightleftharpoons O_2^{2-}$, das viel geringer ist.
- (a)** CN $^-$ ist Brückenligand gemäß Fe–CN–Cu; bei Mb fehlt die N–Cu-Wechselwirkung. **(b)** Nicht die π -Azidität, sondern die hohe Kovalenz der σ -Hinbindung (so ist das auch bei Alkyl- oder Hydrid-Liganden). **(c)** Hier ist die Rückbindung entscheidend, da NO $^+$ kein nennenswerter σ -Donor ist. **(d)** 2170 cm^{-1} : CN-Valenzschwingung *trans* zu NO, 2140 cm^{-1} : asymmetrische CN-Valenzschwingungen der Fe(CN)₄-Ebene, 1940 cm^{-1} : NO-Valenzschwingung.