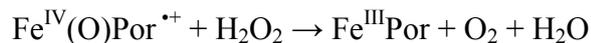
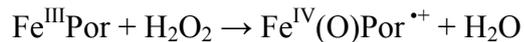


# Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2008

26. September 2008, 10:15–11:15 Uhr

## Stichworte zur Lösung

- 1** (a) In beiden Oxidationsstufen high-spin, da (1) Thiolate als  $\pi$ -Basen in der spektrochemischen Reihe bei den Schwachfeldliganden erscheinen, (2) die Tetraederaufspaltung klein ist, und (3) der Metallbeitrag zu  $10 Dq (g_M)$  für ein 3d-Metall nicht so groß ist. (b) Eisen(II): Kristallfeldanregung Laporte- und spin-erlaubt, aber wegen sehr kleinem  $10 Dq$  im IR, CT nur als LMCT sinnvoll, Eisen(II) ist zu wenig polarisierend, um den CT-Übergang im Sichtbaren zu ermöglichen. (c) Eisen(III): Kristallfeldübergang spinverboten, erklärt also keine starke Absorption, mit dem besser polarisierenden Zentralmetall hier aber LMCT möglich. (d) Fe-S-Bindungen haben deutliche kovalente Anteile, Ionenradien sind hier nicht anwendbar.
- 2** (a) Siehe Skript. (b) Siehe auch hier Skript, wichtig ist vor allem der anionische Charakter des terminalen O-Atoms im  $O_2$ -Addukt, der es zu einem guten Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor macht.
- 3** (a) Katalasen (wir hatten drei davon besprochen) katalysieren die Disproportionierung von Wasserstoffperoxid. Katalysezyklus für Häm-Katalase:



Die Oxoferryl-Spezies  $Fe^{IV}(O)Por^{*+}$  kam auch bei anderen Häm-Enzymen vor.

- (b) Mit dem Neutralligand His anstelle des Anions Tyrosinat würde das Potential des aktiven Zentrums höher liegen, was die erste Reaktion unmöglich machen dürfte.
- 4** (a)  $Zn^{II}Cu^I + O_2^{\bullet-} + 2 H^+ \rightarrow Zn^{II}Cu^{II} + H_2O_2$   
 $Zn^{II}Cu^{II} + O_2^{\bullet-} \rightarrow Zn^{II}Cu^I + O_2$
- (b) Das Potential eines aktiven Zentrums, das eine Disproportionierung katalysiert, muss zwischen den Potentialen der beiden Einzelreaktionen liegen. Aus  $-0.1$  und  $0.3$  V ergibt sich daraus ca.  $0.7$  V für das gesuchte Potential.