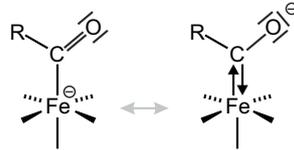


Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2011

28. Juli 2011, 10:00–11:00 Uhr

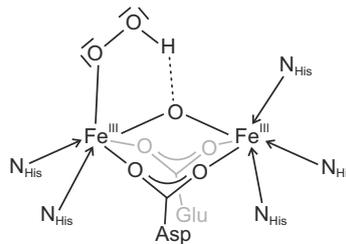
Stichworte zur Lösung

- 1 (a) Die rechte Formel zeigt die Rückbindung:

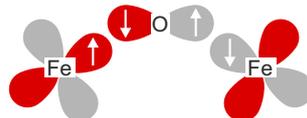


(b, d) Eisen(II) hat wegen der eher hohen Oxidationsstufe ein Problem mit Rückbindungen. Cysteinat erhöht als weich-anionischer Ligand die Ladungsdichte auf Eisen(II) generell und ganz unmittelbar über eine π -Hinbindung in dasselbe xy-artige Fe(3d)-Orbital, das trans zu Thiolat ein CO trägt; dieses hat daher eine kleinere C-O-Bindungsordnung. (c) Low-spin, daher eher kovalente Bindungen. (e) Heterolytische Spaltung von H_2 , daher die Notwendigkeit, ein H^- kovalent zu stabilisieren.

- 2 (a) Unbeladen: zweimal Eisen(II).

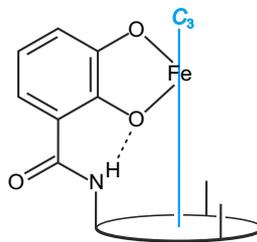


(b) Superaustausch, führt zu antiferromagnetischer Kopplung; ein Kopplungsweg reicht, die anderen Spins folgen wegen der Hundschen Regel:



(c) E (Transportprotein) sollte gleich E (Redoxvorgang sein), also zwischen 0.3 und 0.4 V (O_2 zu Peroxid).

- 3 (a) H-Brücke von *ortho*-OH zu Carbonyl-O. (b, c) N-H \cdots O wegen jetzt deprotoniertem Acceptor:



(d) Nein, die anionische Umgebung passt nur zur höherwertigen Form. (e) N_{His} ist Neutralligand bei mittlerer Feldaufspaltung, LFSE ist nur bei Nickel(II) deutlich ($\text{Ni}^{\text{II}} -12Dq$, $\text{Fe}^{\text{II}} -4Dq$, Fe^{III} und Zn^{II} 0), Eisen(III) braucht anionische Umgebung.