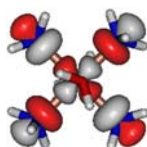


Klausur zur Vorlesung Bioanorganische Chemie, SS 2015

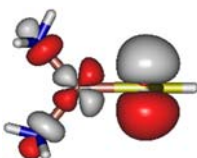
24. Juli 2015, 13:15–14:45 Uhr

Stichworte zur Lösung

- 1 (a) Bei tetraedrischer Koordination zumal mit einem Schwachfeldligand ist nur *high spin* möglich. (b) Farblose Fe^{II} -Form: kleines 10 Dq (siehe a) führt dazu, dass der spin- und laporte-erlaubte Übergang im IR liegt; Eisen(II) führt auch nicht zu einem CT-Übergang im Sichtbaren; rote Fe^{III} -Form: Kristallfeldübergang spinverboten, jetzt aber LMCT-Übergang vom Thiolat zu Eisen(III). (c) Die Liganden sind Anionen, die deutlicher als die Aqualiganden des Standardzustands die oxidierte Form stabilisieren. (d) $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SCys})_4 \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}(\text{SCys})_4 + \text{e}^-$ enthält keine Protonenbilanz, $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SCys})_3(\text{OHSer}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}}(\text{SCys})_3(\text{OSer}) + \text{H}^+ + \text{e}^-$ schon; 0.059 V wegen 1 e^- pro H^+ . (e) Die Fe-S-Bindungen haben einen hohen kovalenten Anteil, so dass Ionenradien die Situation nicht realistisch beschreiben.
- 2 (a) $\{\text{FeNO}\}^6$, z.B. 5 d-Elektronen von Fe^{III} + 1 π^* -Elektron von NO. (b) $^1\text{NO}^+$, dieselben Orbitale wären bei $^3\text{NO}^-$ beteiligt; Abb. siehe Skript. (c) $\text{Mb} = \text{d}^6\text{-Fe}^{\text{II}} + \text{NO}$ ergibt $\{\text{FeNO}\}^7$. (d) Gewinkelte Fe-N-O-Funktion, $^1\text{NO}^-$ an low-spin-Eisen(III).
- 3 (a) Siehe Bild aus dem Skript:



(b) $(xz, yz)^4(xy)^2(z^2)^2(x^2 - y^2)^1$. (c) Das α -HOMO $d(x^2 - y^2)$ wird stabilisiert, wenn einer der antibindenden nahen Liganden entfernt wird. (d) Eine (das α -HOMO destabilisierende) Cu-NH_3 - σ -Antibindung wird durch eine (HOMO-destabilisierende) $\text{Cu-S-}\pi$ -Antibindung ersetzt, die Y-förmige CuN_2S -Spezies entsteht aus dem CuN_3 -“T”, um eine $d(x^2 - y^2)$ -p- π -Wechselwirkung zu ermöglichen:



- 4 (a) $\text{Cys-S}^- (\pi\text{-Base}) < \text{H}^-$, CN^- (gute σ -Donoren ohne π -Effekte) $< \text{CO}$ (π -Akzeptor). (b) $1s\text{-d}^6\text{-Fe}^{\text{II}}$ (vier Stark- und zwei Schwachfeldliganden im Oktaeder) und $1s\text{-d}^7\text{-Ni}^{\text{II}}$ (1 + 4 bei nur Koordinationszahl fünf). (c) BH_4^- , schon noch hydridisch wegen der Bindung an Metalle, aber mit deutlicher Kovalenz durch den $1s$ -Zustand von Fe und die recht hohe Ladung von Ni. (d) Siehe Abb. im Skript; mit sinkender Energie: zuerst zwei C-N-Schwingungen (die symmetrisch und die antisymmetrisch gekoppelte Schwingung) wegen der Bindungsordnung drei und dem leichten N-Atom an C, dann eine C-O-Schwingung wegen der Bindungsordnung < 3 (Rückbindungen) und dem schwereren O an C.