

## 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  $\sigma$ -Hinbindung von CO zu Fe-d( $z^2$ ) und zwei  $\pi$ -Rückbindungen von Fe-d(xz,yz) zu C-O- $\pi^*$ . **(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)** O $_2$ : Bindung als Hyperoxid verlangt Eisen(IV), das durch ein O $_2^{\bullet -}$  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  $CuN_3$ -Fall ist es weniger destabilisiert,  $E^\circ$  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  $\pi$ -Azidität, sondern die hohe Kovalenz der  $\sigma$ -Hinbindung (so ist das auch bei Alkyl- oder Hydrid-Liganden). **(c)** Hier ist die Rückbindung entscheidend, da  $NO^+$  kein nennenswerter  $\sigma$ -Donor ist. **(d)**  $2170\text{ cm}^{-1}$ : CN-Valenzschwingung *trans* zu NO,  $2140\text{ cm}^{-1}$ : asymmetrische CN-Valenzschwingungen der  $Fe(CN)_4$ -Ebene,  $1940\text{ cm}^{-1}$ : NO-Valenzschwingung.