Aufgabe 1

Using the MO LCAO method, draw a molecular orbital diagram of dinitrogen, N_2 (2 Punkte)

and:

(a) determine the electron configuration of N_2

(b) indicate the HOMO and the LUMO of N_2

(c) determine whether N_2 has degenerate orbitals; show on your MO diagram

(d) determine whether N_2 is paramagnetic or diamagnetic. Explain

(e) label molecular orbitals of N_2 using gerade (g) and ungerade (u) notations

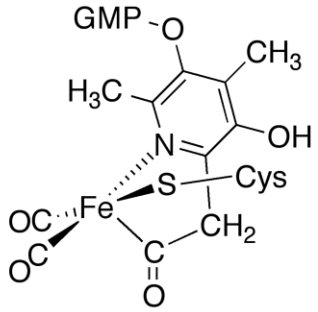
(f) on your MO diagram, show orbitals that are strongly bonding or antibonding; weakly bonding or antibonding

(g) determine the bond order of N_2, as well as N_2^+ and N_2^-

(h) determine which molecule N_2^+, N_2 or N_2^- has the shortest and the longest bond

(2 Punkte, 8 × 0.25 Punkte) = 4 Punkte

Aufgabe 2. Hydrogenasen sind Metalloenzyme, die die H_2/H^+-Interkonversion katalysieren ($H_2 \rightleftharpoons 2\ H^+ + 2\ e^-$). Davon sind drei Arten bekannt, die sich von einander unabhängig entickelt haben: [NiFe]-, [Fe,Fe]- und [Fe]-Hydrogenasen. Alle enthalten low-spin Eisen und CO (oder CN^-) als Liganden. Die [Fe]-Hydrogenase ist an der Reduktion von CO_2 zu CH_4 beteiligt. Die Funktion des Eisen-Ions ist die heterolytische Spaltung von H_2 in Proton (H^+) und Hydrid (H^-). Das Eisen-Ion im quadratisch pyramidalen Komplex ist low-spin:



Als erster Schritt der heterolytischen H_2-Spaltung bindet das Eisen-Ion des Enzyms ein H_2-Molekül. Zur Vereinfachung betrachten Sie den idealisierten quadratisch pyramidale Komplex $[M(L)_5]$ (**A**) (L ist ein reiner σ-Donor). Die Koordination von H_2 auf $[M(L)_5]$ erzeugt $[M(\eta^2\text{-}H_2)(L)_5]$ (**B**).

(*a*) Bestimmen Sie Oxidationszahl und Elektronenkonfiguration des Eisens und die Gesamtelektronenzahl von **A** und **B**. (1 Punkt)

(*b*) Um die Fe-(η^2-H_2)-Bindung im (**B**) zu beschreiben, stellen Sie ein KFT-Energieschema (mit Elektronen) fürs planar-quadratische $[M(L)_5]$-Fragment (**A**) auf (**A** zeichnen!). Dazu sollen Sie das KFT-*E*-schema des oktaedrischen $[M(L)_6]$-Komplexes anpassen. (1 Punkt)

(*c*) Zeichnen und benennen Sie die H_2- und Fe-Orbitale, die an der σ- und π-Bindung zwischen Fe und H_2 in **B** beteiligt sind! Diskutieren Sie die Effekte der einzelnen Beiträge auf die H–H-Bindung! Wieso muss Eisen low-spin sein, damit H_2 koordiniert?? (2 Punkte)

(*d*) Hydrogenasen sind die einzigen Enzyme, die toxischen Liganden CO (oder Cyanid) enthalten. Wieso sind solche Liganden nötig? (1 Punkt)

(*e*) Wie stabilisiert der Thiolat-Ligand einen low-spin Eisen(II)-Komplex? (1 Punkt)

Charaktertafeln: Bitte wenden!

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

Note = 1 + (Anzahl Punkte) / 2 **Viel Erfolg!**