

4.8. Koordinative Bindung und Komplexe

4.8.1. Aufbau von Komplexen

Beispiel: Farbänderung bei roten Blutkörperchen mit und ohne Sauerstoff (venöses und arterielles Blut)
Drei platonische Körper Tetraeder, Hexaeder und Oktaeder vergleichen

Komplexe bestehen aus einem metallischen **Zentralion**, das von mehreren nichtmetallischen **Liganden** umgeben ist. Die Liganden ordnen sich in der Regel so an, dass sie gleiche Abstände zueinander aufweisen. Dadurch erhalten Komplexe die Form **platonischer Körper**

Platonischer Körper sind aus gleich großen gleichseitigen Flächen zusammengesetzt:

Tetraeder (Pyramide aus vier gleichseitigen Dreiecken),

Hexaeder (Würfel aus sechs gleichseitigen Vierecken),

Oktaeder (Doppelpyramide aus acht gleichseitigen Dreiecken)

Dodekaeder (Fußball aus zwölf gleichseitigen Fünfecken) und

Iksaeder (Fußball aus zwanzig gleichseitigen Dreiecken)

Die häufigsten **Zentralionen** sind

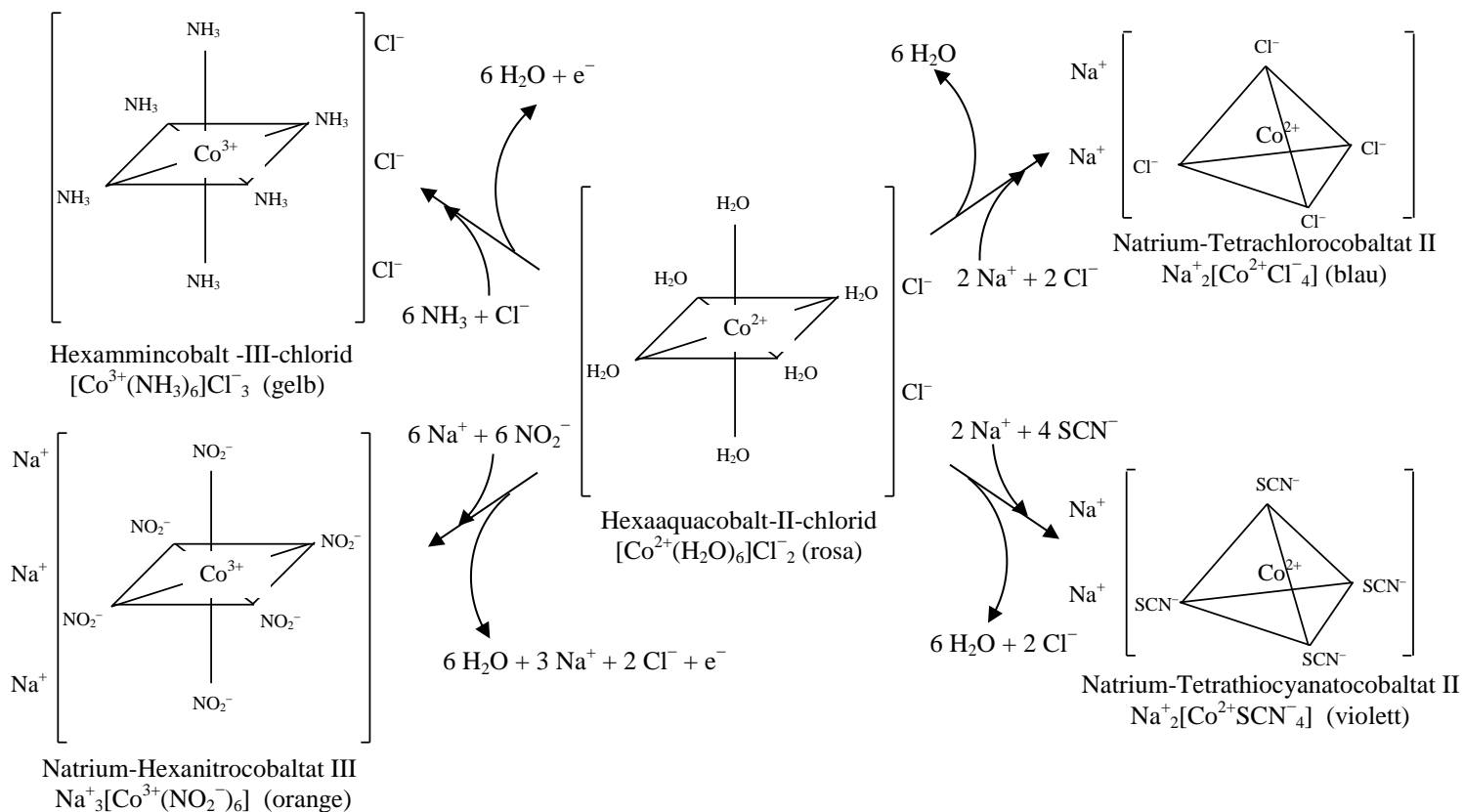
	anionisch	kationisch
- Fe ²⁺	Ferrat II	Eisen II
- Fe ³⁺	Ferrat III	Eisen III
- Cu ²⁺	Cuprat II	Kupfer II
- Co ²⁺	Cobaltat II	Cobalt II
- Pt ²⁺	Platinat II	Platin II
- Hg ²⁺	Mercurat II	Quecksilber II
- Cr ³⁺	Chromat III	Chrom III,

Die häufigsten **Liganden** sind

- F ⁻	fluoro	- NO ₂ ⁻	nitrito
- Cl ⁻	chloro	- NO ₂	nitro
- OH ⁻	hydroxo	- NO ⁺	nitrosyl
- H ₂ O	aqua	- NO	nitroso
- CN ⁻	cyano	- O ₂	oxo
- SCN ⁻	thiocyanato	- Cl ₂	chloro
- NH ₃	ammin		

4.8.2. Beispiele

konz. Lösungen von HCl, KSCN, NaNO₂, und NH₃ mit wenig CoCl₂-Lösung versetzen. Bei NH₃ anschließend noch mehr CoCl₂ dazugeben bis **tiefgrüner Niederschlag** von **verketteten Amminkomplexen** ausfällt, dann mit Wasser verdünnen, um die Farbe sichtbar zu machen.



4.8.3. Bindungsverhältnisse

Eigenschaften:	- Bindung zwischen metallischen Zentralion und einem nichtmetallischen Liganden - kein Elektronenübergang (die Ionen liegen schon vor, bevor der Komplex entsteht) - oktaedrische, quadratische oder tetraedrische Molekülstruktur - schwache Bindung (leichter Ligandenaustausch)
Erklärung:	- Elektronenpaarbindung zwischen d_2sp_3 -Hybriden des Zentralions und sp_3 -Hybriden der Liganden

Durch die Beteiligung der weit ausladenden d-Orbitale sind die Bindungen schwächer als gewöhnliche Elektronenpaarbindungen. Die oktaedrische bzw. quadratische Anordnung kommt durch sechs d_2sp_3 -Hybridorbitale zustande.

4.8.4. Benennung:

Kationische Komplexe: [Zentralion (Ligand) _n] Gegenanion
Beispiel: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}(\text{Cl}^-)_3$ Hexammincobalt-III-chlorid
Anionische Komplexe: Gegenkation [Zentralion (Ligand) _n]
Beispiel: $(\text{K}^+)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ Kaliumhexacyanoferrat-III

Übungen: Aufgaben zu Komplexen Aufgaben 1 - 3
Herstellung von Kupfer- und Eisenkomplexen

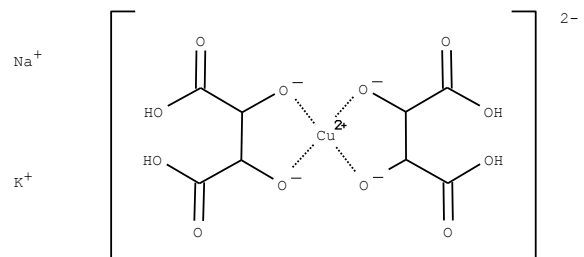
4.8.5. Fotografie

- Belichtung:** Der Film ist mit AgBr beschichtet, das durch Licht in seine Bestandteile zersetzt wird. Die schwarzen Silberkeime bleiben auf dem Film haften, während das Brom verdampft:
 $2 \text{AgBr} \rightarrow 2 \text{Ag} + \text{Br}_2$
- Entwicklung:** Die Silberkeime werden durch **Hydrochinon** $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH}$ erweitert:
 $2 \text{AgBr} + \text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH} \rightarrow 2 \text{Ag} + 2 \text{HBr} + \text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$
- Fixierung:** Das restliche AgBr wird durch Zugabe von **Fixiersalz** Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ herausgelöst:
 $\text{AgBr} + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$

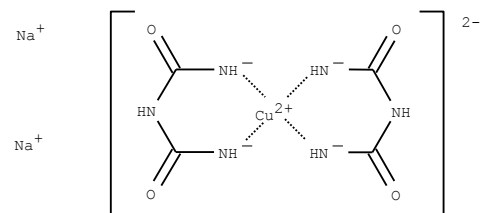
Übungen: Aufgaben zu Komplexen Nr. 4

4.8.6. Mehrzählige Liganden (Chelatbildner)

Bei der **Fehling-Probe** zum Nachweis von reduzierenden Zuckern, z.B. Milchzucker (Lactose) in Milch wird durch Zugabe von Natrium-Kalium-Tartrat $\text{NaKC}_4\text{O}_6\text{H}_4$ (= Weinstein = Salz der Weinsäure), dass das Cu^{2+} -Ion mit Hydroxid-Ionen zu festem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ Kupfer-II-hydroxid reagiert. Das Cu^{2+} bleibt als blauer Natrium-Kalium-Ditartratocuprat-II-Komplex $\text{Na}^+\text{K}^+[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_2]^{2-}$ (siehe rechts) in Lösung und wird durch den Zucker zu rotbraunem Kupfer-I-oxid Cu_2O reduziert.



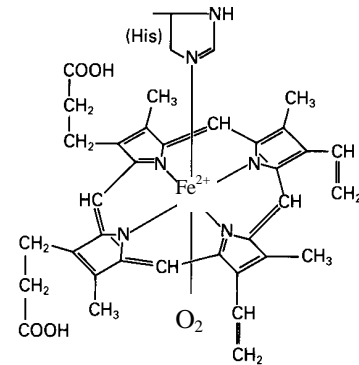
Bei der **Biuret-Probe** zum Nachweis von Eiweißen (Proteinen) z.B. Casein und Albumin/Globulin in Milch werden die Proteine durch Kochen in alkalischer Lösung gespalten, wobei die Verbindung Biuret $\text{HN}(\text{CONH}_2)_2$ entsteht. Biuret bildet mit Cu^{2+} -Ionen den violetten Natrium-Dibiuretocuprat-II-Komplex $\text{Na}_2^+[\text{Cu}(\text{HN}(\text{CONH}_2)_2)_2]^{2-}$ (siehe rechts) in Lösung und wird durch den Zucker zu rotbraunem Kupfer-I-oxid Cu_2O reduziert.



4.8.7. Komplexe in der Biologie (siehe auch 2.9. Proteine)

Von großer Bedeutung für das menschliche und tierische Leben ist der Transport und die Speicherung von Sauerstoff im Organismus. Der Transport des Sauerstoffs erfolgt bei den Wirbeltieren durch die roten Blutkörperchen (Erythrozyten). Sie enthalten den Farbstoff **Hämoglobin**, der den Sauerstoff reversibel bindet. Das Blut eines erwachsenen Menschen (5 bis 6 Liter) enthält 700 bis 900 g Hämoglobin.

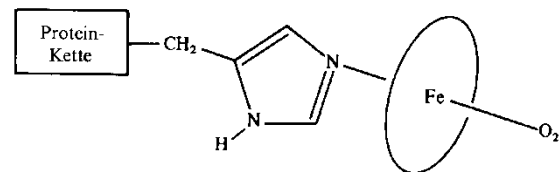
Das annähernd kugelförmige Hämoglobin-Molekül besteht aus vier kompliziert gefalteten **Polypeptidketten**, von denen jede als Gerüst für ein nahezu ebenes **Häm-Molekül** dient. Das Häm-Molekül ist ein **Chelatkomplex** des Eisen-II-Ions mit oktaedrischer Koordination. Vier Koordinationsstellen sind durch den mehrzähligen organischen Liganden besetzt. Über die fünfte Koordinationsstelle erfolgt die Bindung an die Polypeptidkette (Bindung über ein N-Atom der Aminosäure Histidin). An der sechsten Koordinationsstelle kann Sauerstoff reversibel gebunden werden. Das Eisen-II-Ion wird dabei **nicht** zum Eisen-III-Ion oxidiert! Das mit Sauerstoff verbundene Hämoglobin wird als **Oxyhämoglobin** bezeichnet.



Häm-Molekül

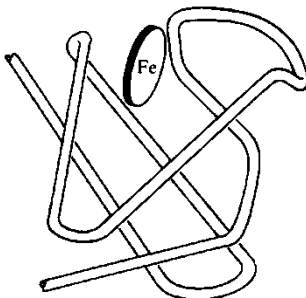
Bei der Sauerstoffaufnahme in der Lunge wechselt die Farbe des menschlichen Blutes von Purpurrot (**venöses Blut**) zu hellem Scharlachrot (**arterielles Blut**). Die Aufnahme und Abgabe des Sauerstoffs ist vom jeweiligen Partialdruck des Sauerstoffs abhängig. In der sauerstoffreichen Umgebung der Lunge wird der Sauerstoff aufgenommen und in der sauerstoffärmeren Umgebung der Gewebe wieder abgegeben.

Anstelle von Sauerstoff kann vom Häm-Molekül auch Kohlenstoffmonoxid (CO) gebunden werden. CO entsteht z. B. bei Verbrennungen in Zigaretten oder Automotoren. Die Affinität des Häms zu CO ist etwa 200 mal größer als zu O₂. Atmet man eine Stunde lang Luft mit einem CO-Volumenanteil von 0,1 % ein, ist etwa die Hälfte der O₂-Bindungsstellen von CO-Molekülen besetzt. Außerdem vermindert jedes in einem Hämoglobin-Molekül gebundene CO-Molekül die Abgabe der anderen im selben Molekül gebundenen O₂-Moleküle an das Gewebe. Dies kann zu schweren Atemstörungen und schließlich zum Erstickten führen. Als Erste-Hilfe-Maßnahme führt man eine Beatmung mit reinem O₂ durch. Durch die Erhöhung des O₂-Partialdrucks in der Lunge kann das gebundene CO schneller gegen O₂ ausgetauscht werden.

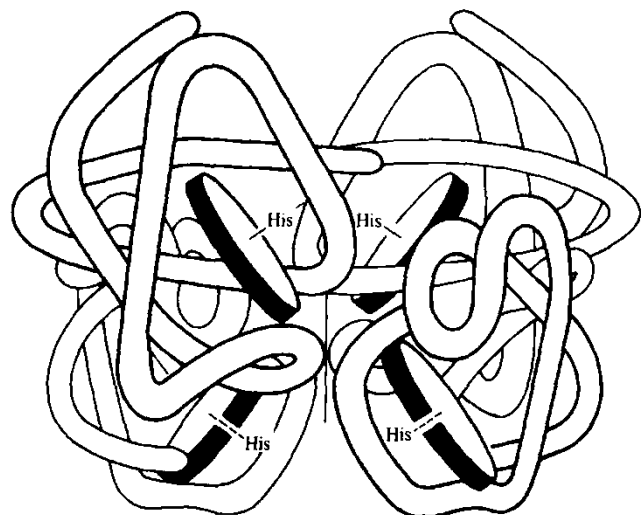


Umgebung des Häm-Moleküls

Das Häm-Molekül ist auch im Molekül des **Myoglobins** enthalten. Myoglobin ist der rote Farbstoff der Muskeln und dient innerhalb der Muskeln als Sauerstoffüberträger und Sauerstoffspeicher. Myoglobin hat eine größere Affinität zu Sauerstoff als Hämoglobin und bindet - insbesondere bei niedrigen Partialdrücken - mehr Sauerstoff.

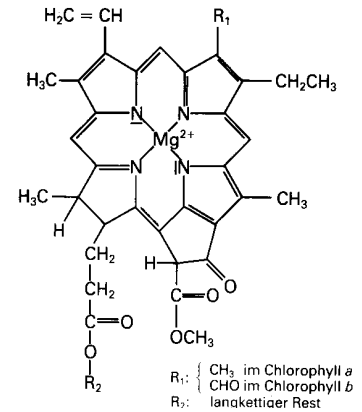


Myoglobin



Hämoglobin

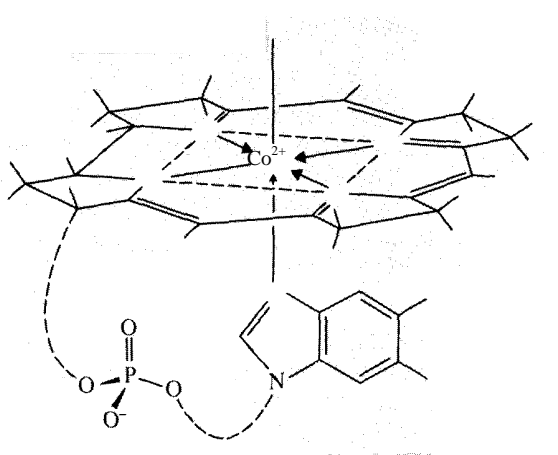
Eine Struktur, welche der des Häms sehr ähnlich ist, besitzt das **Chlorophyll**, der Farbstoff der grünen Pflanzen. Man unterscheidet dabei genauer zwei Pigmente (Chlorophyll a und b), deren Moleküle sich lediglich in einem Substituenten unterscheiden. Chlorophyll a und b sind **Chelatkomplexe** des Mg^{2+} -Ions mit einem vierzähligen Liganden. Die Chlorophylle absorbieren Licht und leiten damit Redoxreaktionen ein, die den Beginn der **Photosynthese** (Aufbau von Kohlenhydraten in grünen Pflanzen) darstellen.



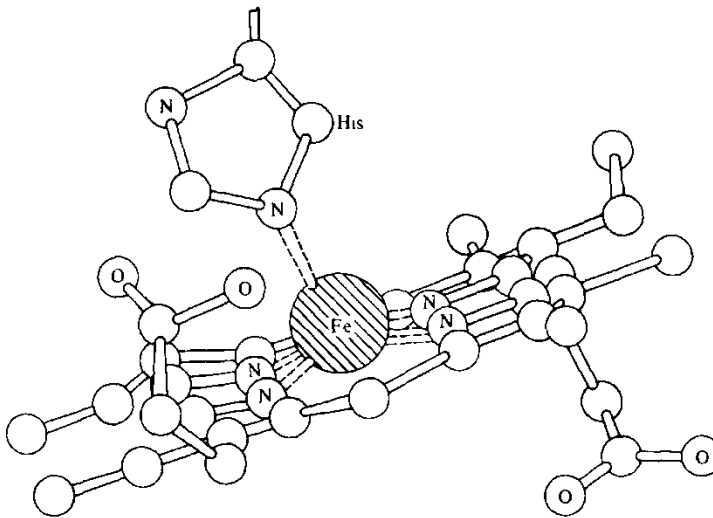
Chlorophyll-Molekül

Von großer physiologischer Bedeutung ist das **Vitamin B₁₂** ein oktaedrisch koordinierter **Chelatkomplex** des Cobalts Co^{3+} - Co^{2+} - oder Co^+ -Ion).

Chelatkomplexe spielen für Pflanzen auch eine Rolle bei der Aufnahme von Metallionen aus dem Boden. Die Pflanzen scheiden aus den Wurzelhaaren Verbindungen aus, die mit den Metallionen leicht resorbierbare Chelatkomplexe bilden.



Cobalamin (Vitamin B₁₂)



Perspektivische Ansicht des Häm-Moleküls