

7・3 キレート効果

二座配位以上の配位子が中心金属に結合すると、たとえば Co^{3+} -エチレンジアミン系（1：3 錯体）では、三つの環ができる。この環はキレート環とよばれ、キレート環をもつ錯体をキレート化合物という。

表 7・1 に示すように、 $\text{Zn}(\text{en})^{2+}$ や $\text{Cd}(\text{en})^{2+}$ (en：エチレンジアミン) の安定度定数 β は $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ や $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ のそれよりも大きい。配位原子はいずれも N であるので、相違点はキレート環が存在するか否かである。

表 7・1 アンミンおよびエチレンジアミン錯体の熱力学的データ (25°C)

	$\log \beta$	ΔG° [kJ mol ⁻¹]	ΔH° [kJ mol ⁻¹]	$T\Delta S$ [kJ mol ⁻¹]
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	5.01	-28.4	-28.0	+0.42
$\text{Zn}(\text{en})^{2+}$	6.15	-35.1	-27.6	+7.52
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	4.97	-28.2	-29.8	-1.55
$\text{Cd}(\text{en})^{2+}$	5.84	-33.3	-29.4	+3.89
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	8.73	-52.0	-79.4	-27.42
$\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$	18.06	-107.0	-104.5	+2.49

このように、単座配位子との錯体よりもキレート環をつくる配位子との錯体のほうが安定であることをキレート効果という。

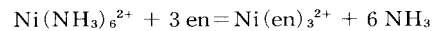
β は平衡定数の式 (5・6)、式 (5・9) から次のように与えられる。

$$\log \beta = -\frac{\Delta G^\circ}{2.303RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \quad (7 \cdot 25)$$

平衡定数に対する ΔH° の寄与は、主として金属と配位原子間の結合の開裂と生成に必要なエネルギー差で決まる。表 7・1 において、配位子は NH_3 と en であるので配位原子はいずれも N 原子である。したがって、配位原子の数が等しい場合、 NH_3 と en の錯体の ΔH° 値はほぼ等しい。しかし、en 錯体の $T\Delta S^\circ$ は NH_3 錯体のそれよりも常に大きく、 $\log \beta$ の増加に寄与している。すなわち、キレート効果はエントロピーによる効果である。

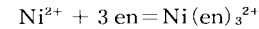
注： β とは、多段階平衡の場合に使われる安定度定数のことで、たとえば、 $\beta_1=K_1$ 、 $\beta_2=K_1K_2$ 。

【例題 7・3】 表 7・1 のデータを用いて次の置換反応の平衡定数を計算し、エントロピーとエンタルピーによる寄与の割合を示せ。

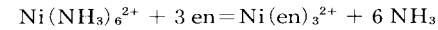


【解答】 $\text{Ni}^{2+} + 6 \text{NH}_3 = \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

$$\beta' = \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}$$



$$\beta'' = \frac{[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{en}]^3}$$



$$\begin{aligned} \beta &= \frac{[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}][\text{en}]^3} \\ &= \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]} \cdot \frac{[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{en}]^3} \\ &= \frac{\beta''}{\beta'} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log \beta &= \log \beta'' - \log \beta' \\ &= 18.06 - 8.73 \quad (\text{表 7・1 から}) \\ &= 9.33 \end{aligned}$$

平衡定数：

$$\begin{aligned} \beta &= 2.14 \times 10^9 \\ \Delta G^\circ &= -107.0 - (-52.0) \\ &= -55 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H^\circ &= -104.5 - (-79.4) \\ &= -25.1 \text{ kJ mol}^{-1} \\ -T\Delta S^\circ &= -\{2.49 - (-27.42)\} \\ &= -29.9 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{エントロピーの寄与} : \frac{29.9}{55} \times 100 = 54.4\%$$

$$\text{エンタルピーの寄与} : \frac{25.1}{55} \times 100 = 45.6\%$$

7・7 水溶液 (25°C) 中において $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ と $\text{Zn}(\text{en})^{2+}$ のエントロピー変化を計算し、これらの錯イオン生成反応と ΔS° の関係を考察せよ。ただし、 NH_3 錯体の $\log \beta_2 = 5.01$ 、 $\Delta H^\circ = -28.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、en 錯体の $\log \beta_1 = 6.15$ 、 $\Delta H^\circ = -27.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

7・7 [答] NH_3 錯体 $2.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、en 錯体 $25.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

[解] $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 2 \text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{en} = \text{Zn}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

NH_3 錯体に対して

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 2.303 \times 8.314 \times 5.01 - \frac{28}{298.15} \times 10^3 \\ &= 2.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

en 錯体に対して

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= 2.303 \times 8.314 \times 6.15 - \frac{27.6}{298.15} \times 10^3 \\ &= 25.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

NH_3 錯体では、3 mol の反応物から 3 mol の生成物ができるので ΔS° は小さい。en 錯体では 2 mol の反応物から 3 mol の生成物ができるので、系は無秩序となりエントロピーは大きく増大する。