

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 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ や $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 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]
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	5.01	-28.4	-28.0	+0.42
$\text{Zn}(\text{en})^{2+}$	6.15	-35.1	-27.6	+7.52
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	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

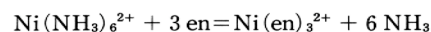
このように、単座配位子との錯体よりもキレート環をつくる配位子との錯体のほうが安定であることをキレート効果という。

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。

【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。



7・6* 水溶液 (25°C) 中において $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ イオン生成のエントロピー変化を計算せよ。また、この値と $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ イオン生成反応の関係について考察せよ。ただし、 $\log \beta_2 = 20.0$ 、 $\Delta H^\circ = -108 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

7・7 水溶液 (25°C) 中において $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ 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・4 錯体の組成の決定法—連続変化法—

金属と配位子の結合比 ($n = L_t/M_t$) は連続変化法によって決定することができる。これは、金属の全濃度 M_t と配位子の全濃度 L_t の和を一定に保ちながら、 L_t と M_t の比を変化させ、錯体 ML_n に基づく吸光度を測定することによるものである。



$$M_t = [\text{M}] + [\text{ML}_n] \quad (7 \cdot 27)$$

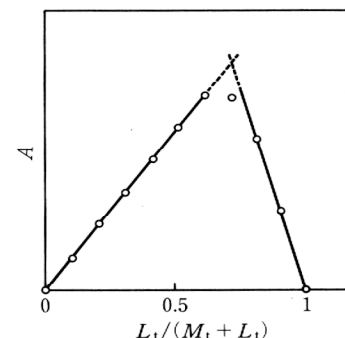
$$L_t = [\text{L}] + n[\text{ML}_n] \quad (7 \cdot 28)$$

$$\frac{L_t}{M_t + L_t} = \frac{[\text{L}] + n[\text{ML}_n]}{[\text{M}] + [\text{ML}_n] + [\text{L}] + n[\text{ML}_n]} \quad (7 \cdot 29)$$

ML_n に基づく吸光度が最大するとき、錯体を形成していない金属イオンと配位子の濃度はゼロ ($[\text{M}] = [\text{L}] = 0$) のはずであるから式 (7・29) は次式になる。

$$\frac{L_t}{M_t + L_t} = \frac{n}{1+n} \quad (7 \cdot 30)$$

したがって、図 7・6 に示すように $M_t + L_t = \text{一定}$ の条件で M_t と L_t の比を変化させ、吸光度が最大値を示した点が錯体の結合比を示すことになる。

図 7・6 連続変化法における吸光度 A と $L_t/(M_t + L_t)$ の関係

【例題 7・4】 $\text{Cu}(\text{II})$ と 5-スルホサリチル酸の全濃度を一定に保って、金属と配位子の比を変化させ錯体の吸光度を測定した。吸光度は $L_t/(M_t + L_t)$ が 0.67 のとき最大であった。この錯体の結合比を決定せよ。

『結晶場分裂、配位子場分裂』の演習

【例題 8・2】 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ の Δ_0 は 10400cm^{-1} であり、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の Δ_0 は 33000cm^{-1} である。スピン対形成に必要なエネルギーは 17600cm^{-1} である。両錯イオンはどのようなスピン状態になっているかエネルギー準位図で示せ。

【例題 8・3】 $d^0 \sim d^{10}$ 電子配置をもつ八面体形高スピン錯体の LFSE を計算せよ。

8・1 (1) d^3 , (2) d^5 , (3) d^7 , (4) d^9 の金属イオンの正四面体形高スピン錯体の配位子場安定化エネルギーを求めよ。

8・2* 次の金属イオンが高スピン型の八面体形と四面体形錯体をつくるとき、両者の配位子場安定化エネルギーの差を計算せよ。ただし、 $\Delta_t = (4/9)\Delta_0$ とする。

(1) Cr^{2+} , (2) Mn^{2+} , (3) Fe^{2+}

8・3 (1) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, (2) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, (3) CoF_6^{3-} , (4) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, (5) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, (6) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ の Δ_0 およびスピン対形成に必要なエネルギー B は表 8・2 のとおりである。それぞれの錯体のスピン状態を示せ。

表 8・2 Δ_0 と B の値

	$\Delta_0 [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$		$\Delta_0 [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	13900	23500	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	23000	21000
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	7800	25500	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	33000	17600
CoF_6^{3-}	13000	21000	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	9300	22500

8・5 四面体形錯体において、高スピン型と低スピン型の両方が考えられるのは d 電子が何個のときか。しかし、実際には、このような錯体が低スピン型をとることはまれである。この理由を考察せよ。

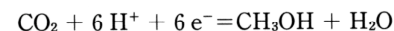
8・6 NiCl_4^{2-} は常磁性であるが、 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ は反磁性である。この理由を考察せよ。ただし、 $\Delta_t: \text{NiCl}_4^{2-} 8900\text{cm}^{-1}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} 12000\text{cm}^{-1}$, $B 10000\text{cm}^{-1}$ とする。

『電極電位』の演習

例題（追加 1） $\text{Ag} | \text{AgI}(\text{s}) | \text{I}^- || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$ という電池の標準起電力は、 0.9509V である。電池内反応と起電力の値から、難溶性塩 AgI の溶解度積 K_{sp} を求めよ。ここで、左側の半電池反応は、 $\text{Ag} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + \text{e}^-$ と考えよ。

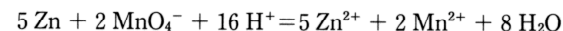
例題（追加 2） 水について、 $\Delta G_f^\circ = -273.183\text{kJ mol}^{-1}$ である。もし、 $\text{H}_2 | 2\text{H}^+ || 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ | \text{H}_2\text{O}$ という電池が存在するならば、電池内反応を示すことにより、この電池の起電力を予想せよ。

【例題 5・12】 次の反応の標準電極電位を 25°C における標準水素電極電位および銀-塩化銀 (1N KCl) 電極電位基準で求めよ。



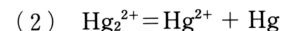
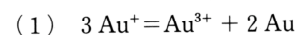
ただし、各分子の標準生成自由エネルギーは、 $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) = -394.38\text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -166.31\text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237.19\text{kJ mol}^{-1}$ である。

【例題 5・14】 25°C における次の反応の平衡定数を計算せよ。



ただし、 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}$, $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.510\text{V}$ である。

5・20* 次の不均化反応が可能か否かを電極電位から推定せよ。



ただし、 $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1.498\text{V}$, $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = +1.691\text{V}$, $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}) = +0.788\text{V}$, $E^\circ(2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = +0.920\text{V}$

5・21** H_2O_2 は Mn^{2+} に対して酸化剤であり、また MnO_2 に対して還元剤である。このことを電極電位の値から証明せよ。ただし、 $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.776\text{V}$, $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = +1.23\text{V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.682\text{V}$ である。

5・22* Ce^{4+} 溶液を用いて Sn^{2+} 溶液を滴定するとき、当量点における電位および平衡定数を計算せよ。ただし、 $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1.610\text{V}$, $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0.150\text{V}$ である。