

生体機能システム演習第一 石田担当分 その2

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。

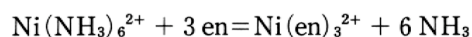
β は平衡定数の式 (5・6)、式 (5・9) から次のように与えられる。

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

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。

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、 $\beta_1=K_1$ 、 $\beta_2=K_1K_2$ 。

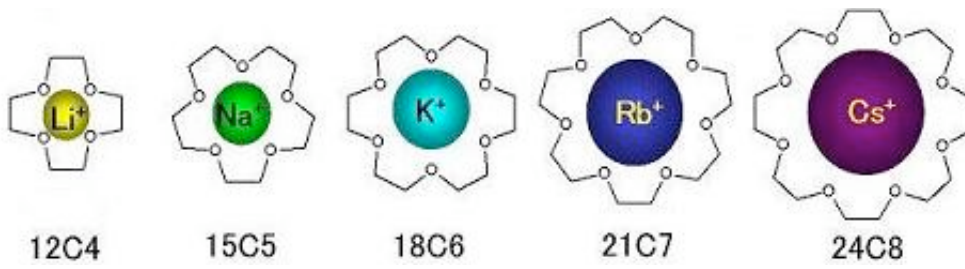
【例題 7・3】 表 7・1 のデータを用いて次の置換反応の平衡定数を計算し、エントロピーとエンタルピーによる寄与の割合を示せ。



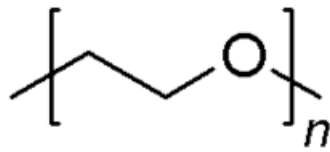
7・6* 水溶液 (25°C) 中において $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ イオン生成のエントロピー変化を計算せよ。また、この値と $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ イオン生成反応の関係について考察せよ。ただし、 $\log \beta_2 = 20.0$ 、 $\Delta H^\circ = -108 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

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。

クラウンエーテル 12-crown-4 etc.
 両親媒性による可溶化添加剤／抽出剤への応用

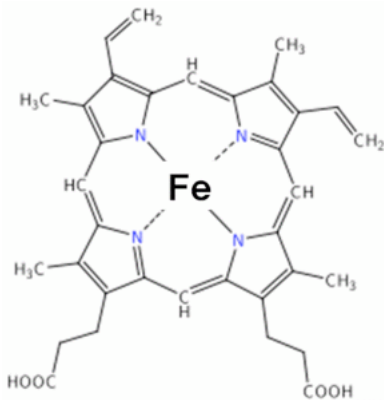


PEG / PEO
 リチウムイオンポリマー二次電池の絶縁材および電解質溶媒

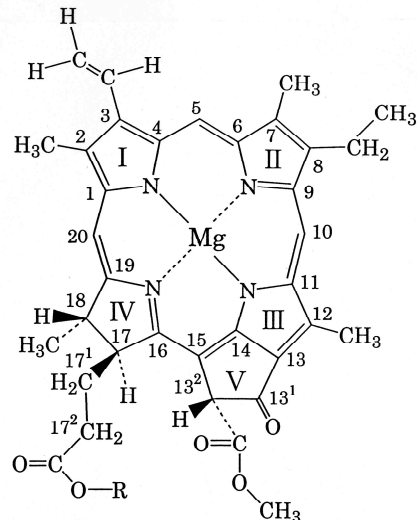


生体系のキレート分子

ヘム
 ヘモグロビンや Cytochrome P450 など



クロロフィル



抗生物質 バリノマイシン
 カリウムイオン排出作用

