

配位化合物中的鉗合劑

新店高中化學教師 王瓊蘭

前言：

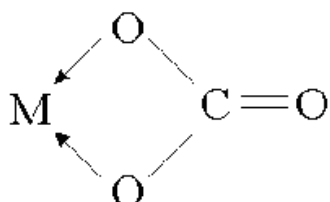
鉗合(chelation)也稱螯合，是配位化合物的一種類型，在鉗合的結構中，有一個或數個多牙配位基，提供數個孤對電子與中心金屬離子或原子，形成配位鍵。螯合 chelate 的英文，來自於希臘文，意思是指蟹腳、蟹爪或蝦鉗…等，它是指甲殼綱動物身上最強而有力的鉗子；用來形容多牙配位基，緊緊鉗合住中心物體時，就像被螃蟹的腳用力抓住一樣。

雙牙鉗合

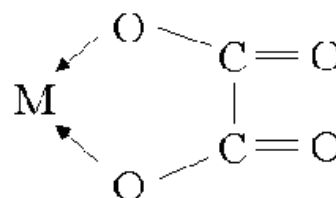
碳酸根基與草酸根基

如果配位基的多牙，與被鉗合住的中心金屬離子或原子，在空間方位的分佈上，距離太緊密或太遙遠時，其多牙就不太適合鉗合在同一個中心金屬離子或原子上。如：碳酸根基 CO_3^{2-} (carbonato) 是一種雙牙配位基，若是其雙牙前端的兩個 O^- 一起鉗合在同一中心金屬離子或原子上時，就顯得非常不穩定；原因是鉗合後的形狀，為一個四員環的結構，具有很高的環張力；不過，碳酸根雙牙前端的兩個 O^- 卻可作為橋樑，分別鉗合架接住兩個金屬離子。

相較於同樣是用雙牙，鉗合住中心金屬離子或原子的草酸根基 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oxalato)，它鉗合後的形狀，為一個五員環的結構，鍵角變大，而環形穩定（圖 1）。



碳酸根基鉗合物不穩定

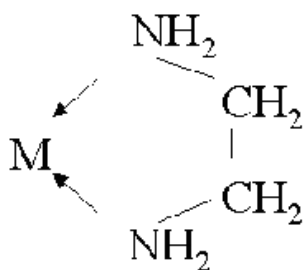


草酸根基鉗合物穩定

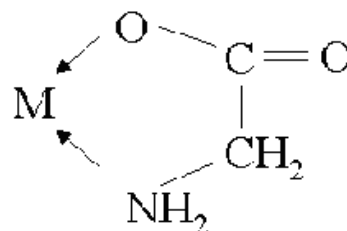
圖 1：碳酸根與草酸根鉗合物的示意圖

乙二胺與甘胺酸基

其他的雙牙配位基，可以與中心金屬離子或原子形成五員環鉗合物者，還有乙二胺 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (ethylenediamine) 與甘胺酸基 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (glycinato) (圖 2)。



乙二胺鉗合物穩定



甘胺酸基鉗合物穩定

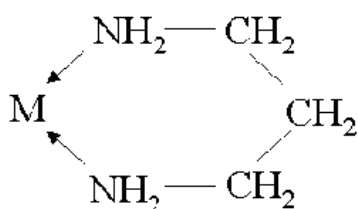
圖 2：乙二胺與甘胺酸基鉗合物的示意圖

乙二胺簡寫成 en，為無色或微黃色黏稠液體，有類似氨的氣味，為強鹼性胺類。乙二胺是重要的化工原料和試劑，廣泛用於製造藥物、乳化劑、農藥…等，也是黏合劑環氧樹脂的固化劑，以及作為酪蛋白和白蛋白的良好溶劑。工業上乙二胺的製備，是由 1,2-二氯乙烷或 1,2-二溴乙烷與氨作用而得。乙二胺具有腐蝕性，能刺激皮膚發炎和引起粘膜過敏，高濃度蒸氣可能引起氣喘，嚴重時會導致致命性的中毒。

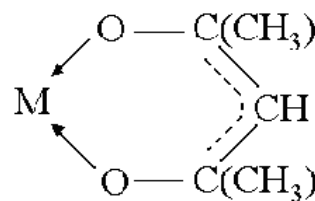
甘胺酸基為甘胺酸失去一個氫離子所形成的鉗合劑；它的前驅物甘胺酸(Glycine)，可縮寫為 Gly 或 G，是 20 個氨基酸中最簡單的一個，為一種非極性的胺基酸；大多數蛋白質只含少量甘胺酸，而膠原蛋白(collagen)是一個重要的例外，它含有 35% 的甘胺酸。工業上甘胺酸可由氯乙酸和氨反應，或由甲醛、氰化氫和水反應，合成得到。

1,3-丙二胺與乙醯丙酮基

可以與中心金屬離子或原子，形成六員環鉗合物的雙牙配位基，另有 1,3-丙二胺 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (trimethylenediamine) 與乙醯丙酮基 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ (acetylacetonato) (圖 3)。



1,3-丙二胺鉗合物穩定



乙醯丙酮基鉗合物穩定

圖 3：1,3-丙二胺與乙醯丙酮基鉗合物的示意圖

1,3-丙二胺為無色透明液體，有氨的氣味，可溶於水。工業上 1,3-丙二胺的製備法是在鎳催化劑的存在下，用氨和氫將 1,3-丙二醇還原而製得；1,3-丙二胺的用途是作為製備纖維加工的輔助劑。

乙醯丙酮基為負一價陰離子，簡寫成 acac；其前驅物乙醯丙酮(acetylacetone)，它的結構具有烯醇和酮的互變異構(圖 4)現象。

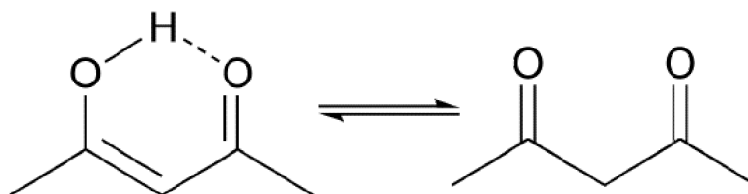


圖 4：乙醯丙酮的互變異構現象

乙醯丙酮可在實驗室裡，拿三氟化硼作催化劑，用醋酸酐將丙酮醯化製得，也可由丙酮和乙酸乙酯縮合製得；它在雜環化合物的合成中，有很多用途。

三牙鉗合

二乙烯三胺

常用的三牙配位基，如：二乙烯三胺(diethylenetriamine)可簡寫成 DETA (圖 5)，作為配位基時，則縮寫為 dien(dien=diethylenetriamine)。

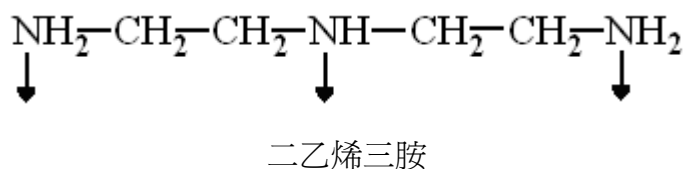


圖 5：二乙烯三胺是一個三牙配位基

DETA 為一種黃色具有吸濕性的透明黏稠液體，可溶解於水，呈弱鹼性，用來製作成液體爆炸物，或與偏二甲肼(1,1-Dimethylhydrazine)混合，可作為火箭的液體燃料推進劑，並作為抗腐蝕劑、織物柔軟劑、燃料添加劑，還兼具有工業上的許多用途。

使用 dien 三牙配位基，鉗合形成的錯鹽，可由 $[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-ox})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ox=oxalate)的結構(圖 6)，看出鉗合位向的端倪。

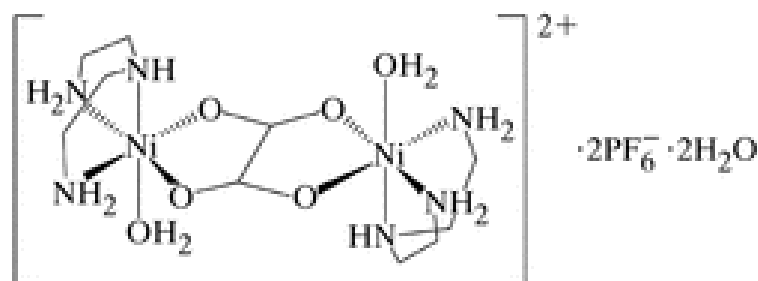


圖 6： $[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-ox})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

圖片來源：<http://journals.iucr.org/c/issues/2002/02/00/ln1124/ln1124scheme1.gif>

$[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-ox})](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結構的左半邊，中括號裏的鉗合錯離子 $[\{\text{Ni}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-ox})]^{2+}$ ，兩邊各用一個 dien 三牙鉗合住中心的鎳離子 Ni^{2+} ，形成共用一邊的兩個五員環，水基 H_2O (aqua)則獨自配位鍵結住中心的鎳離子；中間是以草酸根基 ox，分別用雙牙鉗合住兩旁的兩個中心鎳離子，並作為橋樑，分別鉗合架接住兩旁的鉗合離子，形成正 2 價的陽離子團；並與兩個六氟化磷負 1 價 PF_6^- 的陰離子團，靜電吸引形成離子鍵，以及兩個水分子 H_2O 鍵結成錯鹽。

四牙鉗合

卟啉

四牙配位基，有來自自然界的物質，如：卟啉以及其衍生物。

卟啉(porphyrin)是一種具有大共軛環狀結構的雜環化合物，名稱來自希臘文 purple 意為紫色，因此中文又稱它為紫質；卟吩 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (porphin)為其前驅體，其環有 22 個 π 電子，形成兩個共振結構(圖 7)是一個四牙配位基；一分子的卟吩結合一個金屬離子便形成卟啉；同時，卟吩

的衍生物也皆統稱為卟啉。

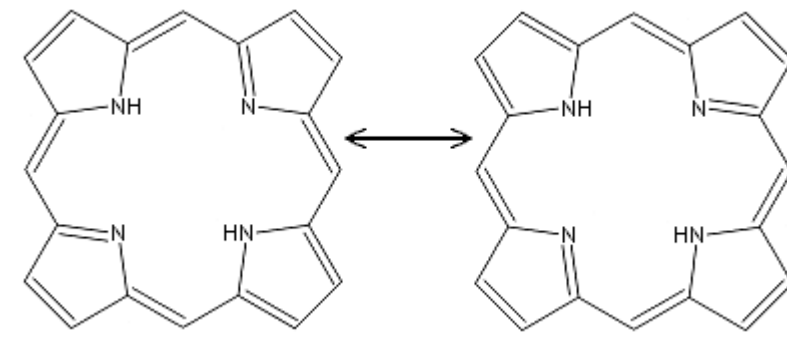


圖 7：卟吩的共振結構

原血紅素

卟啉及其衍生物廣泛存在於生物體內，位於能量轉移的相關重要細胞裏。在動物體內主要存在於原血紅素(heme)中，如：原血紅素 B(heme B)(圖 8)。

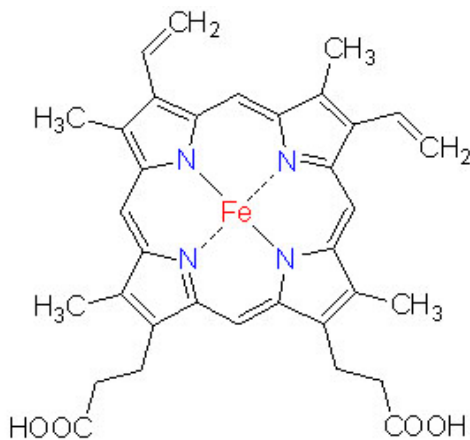


圖 8：原血紅素 B

人類血紅蛋白(haemoglobin)(圖 9)即血紅素(hemoglobin)，也叫血色素，是體內負責運載氧的一種蛋白質，血紅蛋白的每個亞基(subunit)由一條肽鏈和一個原血紅素分子構成。

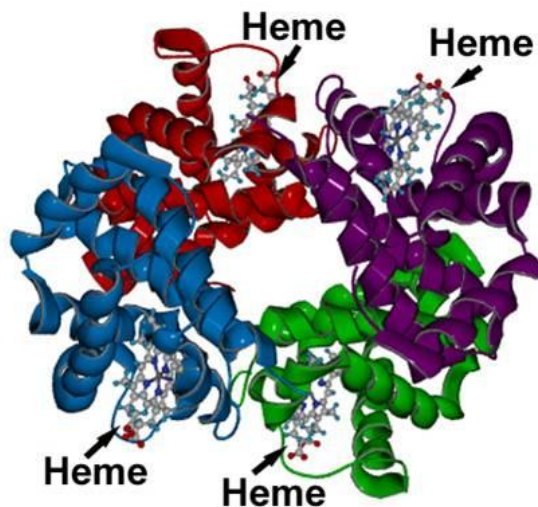


圖 9：人類血紅蛋白

圖片來源：

<http://www.chemistry.wustl.edu/~courses/genchem/Tutorials/Hemoglobin/Hemoglobin.htm>

葉綠素

在植物體內的葉綠素(Chlorophyll) (圖 10) 是植物行光合作用，獲得能量的必需品。葉綠素的名稱來自希臘文(可拆分爲 chloros "green" 和 phyllon "leaf")意為"綠"與"葉"，在二氫卟吩環(chlorin)的中央有一個鎂離子，葉綠素有多個側鏈，通常包括一個長的植基 (phytyl chain)。

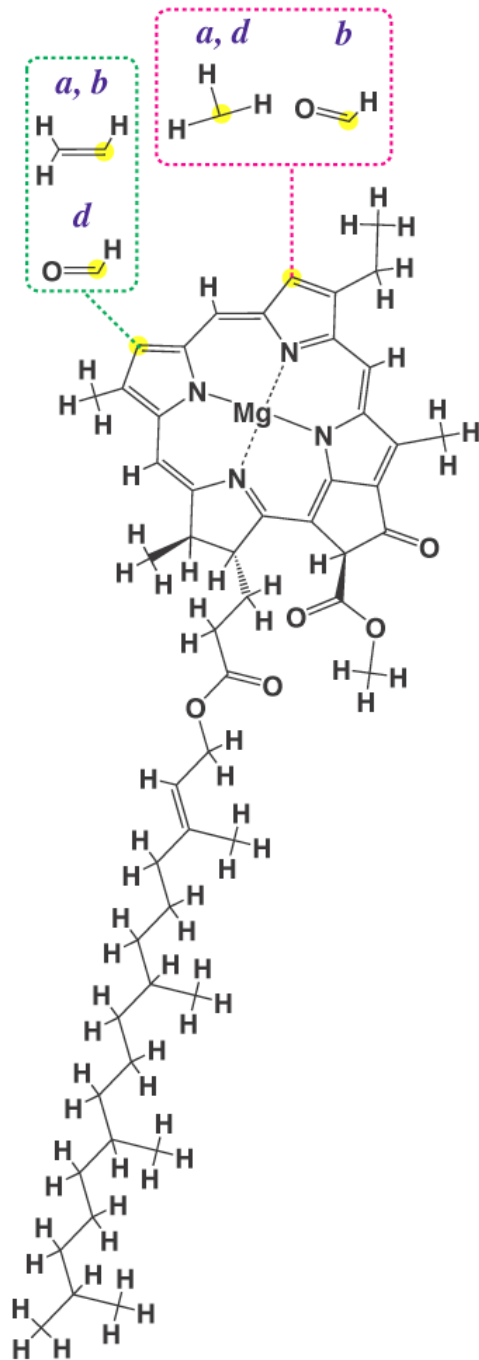


圖 10：葉綠素 B

圖片來源：http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/63/Chlorophyll_structure.png

維他命 B12

上述的卟啉衍生物與生命相關聯的，還有維他命 B12 (Vitamin B12) (圖 11)，可見其重要性。另外，無論是天然或人工合成的卟啉衍生物，應用在高分子材料、化學催化、電致發光材料、分子靶向藥物…等，不同領域的各個方面，目前都已有很大的進展與收穫了。

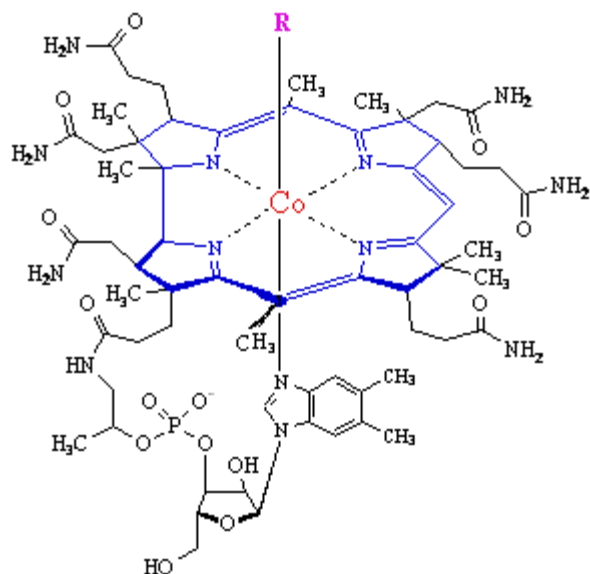


圖 9：維他命 B12

圖片來源：http://academics.smvct.edu/chemistry/CHEM_107/107_lab_stuff/Cobalt/cobalt_lab.htm

六牙鉗合

EDTA

最後介紹六牙配位基，其中最夯的鉗合劑，應當首推 EDTA 了。它的全名是乙二胺四醋酸 ($(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (ethylenediaminetetraacetic acid)，化學式看起來挺複雜的 (圖 10)，簡稱 EDTA 倒是易唸、好記。

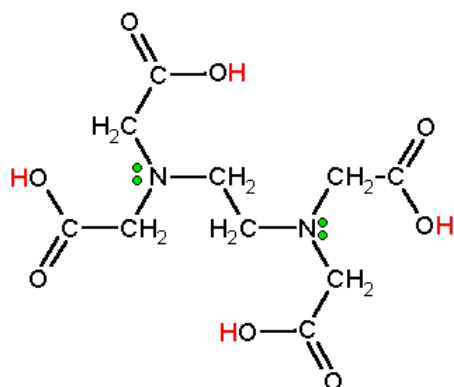


圖 10：EDTA

圖片來源：<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/edtah.htm>

EDTA 自其酷酷的結構，觀察與剖析，不難看出當它把六牙配位基，伸張開來時，與其說像是螃蟹的八支腳般，不如聯想成八腳章魚，正在捕食獵物時的模樣。位於章魚的中間有個強力吸盤，就如同 EDTA 中間乙二胺的兩個氮原子上的孤對電子，配位鉗合住中心的重金屬離子；其他四個醋酸根基，可靈活的調整方位，自外圍包抄住中心同一個重金屬離子，形成極為穩定的水溶性錯離子(圖 11)。

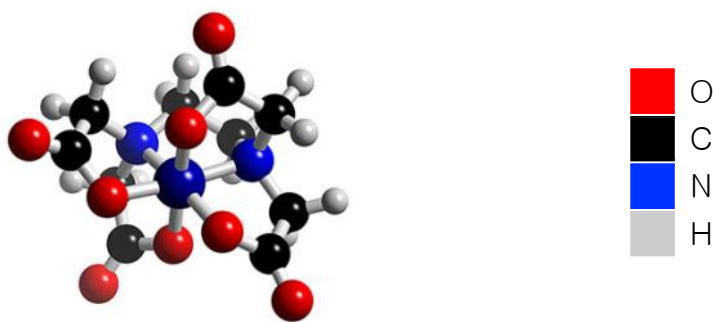


圖 11：EDTA 鉗合重金屬離子的錯合物

圖片來源：<http://www.healthyhealinggoa.com/chelation.html>

EDTA 的外觀為白色結晶粉末，難溶於乙醇和一般有機溶劑，微溶於冷水，其鹼金屬鹽能溶於水。可由乙二胺與氯乙酸，在鹼性溶液中縮合、酸化得到；或是由乙二胺、氰化鈉和甲醛，在鹼性溶液中縮合、酸化製得。

1994 年轟動全球的美國「辛普森殺妻案件」裏，會讓世紀大懸案的主角，獲判無罪的關鍵點之一，是因為華裔刑事鑑定專家李昌鈺博士，在現場血跡中發現抗凝血劑 EDTA，而被識破可能有人刻意製造偽證，在做虛弄假。因此，讓罪犯逃脫法網，與執法不公正的行為，相較權衡下，前者的罪孽與對舉世的影響，顯然要小得多。所以，陪審團只好表決通過辛普森無罪。

上述事件，曾使得 EDTA 名噪一時，不單如此，現今，它乃是用來作為工業清潔劑、助染劑、纖維處理劑、化妝品添加劑、去污劑、抗凝血劑、洗滌劑的成分、水質處理劑、酵素活性賦予劑、合成橡膠聚合引發劑、聚氯乙烯樹脂熱穩定劑、重金屬的定量分析試劑、重金屬中毒的解毒劑、化學分析用隱蔽劑…等，用途非常廣泛。

後記：

鉗合劑的用途很廣，像精巧的工具般，可以深入物質裏，鉗合住離子與原子，即使是單牙基，當鍵結成錯合物後，同樣的，也可以變成具有鉗合功能的有用工具。如：順鉑 $\text{cis-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ (cisplatin) 是一種抗癌藥物，為一大堆鉑類藥物中，最早被合成的一個，結構最簡單(圖 12)，它可和 DNA 單股中二個鹼基鍵合，而阻礙 DNA 的複製以及癌細胞的生長。

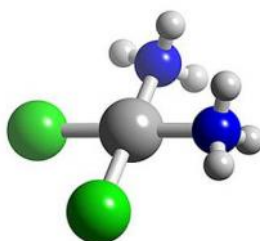


圖 12：順鉑

圖片來源：<http://www.3dchem.com/imagesofmolecules/cisplatin.jpg>

參考網頁：

1. <http://bouman.chem.georgetown.edu/S02/lect33/lect33.htm>
2. 維基百科 Wikipedia