

マンガン三核錯体における混合原子価現象 ——メキシカンハットか中折れ帽か？——

混合原子価錯体というのは、ひとつの分子の中に同じ種類であるけれど酸化数が異なる、複数の金属原子を含んでいる様な錯体の名称です。ここで紹介するマンガン三核錯体は化学式 $[\text{Mn}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_3](\text{py})$ で表わされ、電荷の釣り合いから判るように Mn^{2+} イオン1個と Mn^{3+} イオン2個を含む混合原子価錯体という訳です。ところでこの複数の金属イオンのうちどれが何価の状態をとっているのか、実際には区別できるのでしょうか。それともどの金属イオンをとってみても平均化された同じ酸化状態（例えば $\text{Mn}^{2.66+}$ ）になっているのでしょうか。

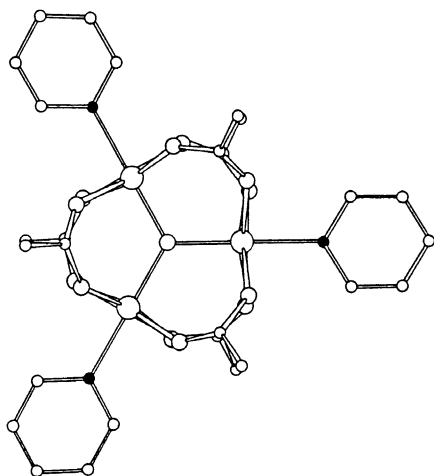


Fig. 1 Molecular structure of the Mn trinuclear complex.

このマンガン錯体は図1に示したように、酸素原子を中心にマンガン原子が三角形を作り、その周りにピリジン分子や酢酸イオンが配位した構造をしています。X線構造解析から、この分子は室温では正三角形だと判っています。しかしもし三つのマンガン原子のどれが2価でどれが3価か区別できるとしたら分子構造は正三角形ではなく二等辺三角形になります。こういう問題を検討するには、分子を変形させたときに分子のエネルギーがどう変わるかを調べるとよいのです。そこでまず、三角形の変形を定量的に表すために平面極座標を考えます。正三角形を基本として三角形が変形（つまり伸び縮み）する方向を角度 θ , 変形の大きさを q とおきます。この極座標の上で分子のエネルギーを計算すると一つの曲面が得られます。この曲面にはところどころに窪みがあるのですが、この窪みが安定に存在できる分子構造にあたっています。

的に表すために平面極座標を考えます。正三角形を基本として三角形が変形（つまり伸び縮み）する方向を角度 θ , 変形の大きさを q とおきます。この極座標の上で分子のエネルギーを計算すると一つの曲面が得られます。この曲面にはところどころに窪みがあるのですが、この窪みが安定に存在できる分子構造にあたっています。

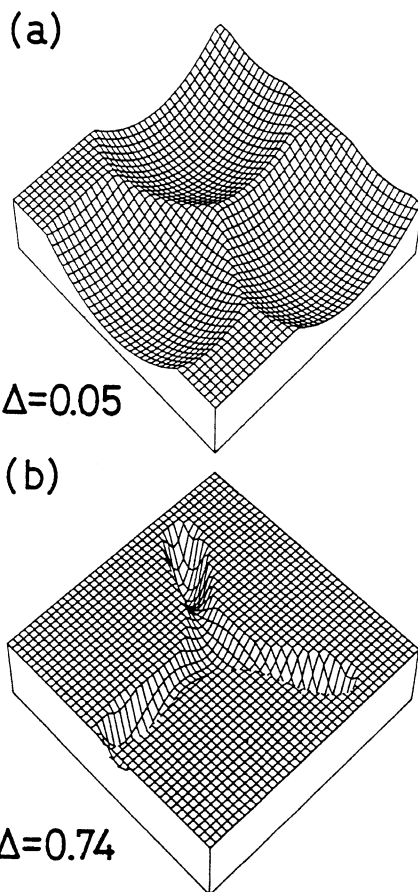


Fig. 2 (a) Potential energy surface with three dimples. (b) Potential energy surface with four dimples.

図2は三核錯体のエネルギー曲面を計算した例 (T.Kambara, D.N.Hendrickson, M.Sorai, and S.M.Oh, *J.Chem. Phys.* 85, 2895(1986)) で、(a)の方には極座標上の三ヶ所、二等辺三角形にあたる所に窪みがあります。こういうエネルギー

曲面はよくメキシカンハットになぞらえられます。広いつばの上に三つの窪みがのっており、てっぺんは尖っているという訳です。ところが分子の堅さなどを少し変えるとエネルギー曲面が(b)のような形になることもあります。こちらはてっぺんが窪んでいますから中折れ帽といったところでしょうか、都合四つの窪みがあります。このてっぺんの窪みは正三角形の分子構造に対応します。つまり、どのマンガン原子も同じ平均酸化数をとっている状態に対応しているのです。

さて、全く同じ形をした鉄の三核錯体は、低温では各分子が二等辺三角形に固定されているのが温度を上げると相転移を経て動き出し、エネルギー曲面(a)の三つの窪みを次々と動くという混合原子価現象をおこします。実はこのマンガン錯体でも同じ現象がおこるのです。熱容量測定の結果(図3)、184.6Kに鋭い一次相転移が見つかりました。この混合原子価現象による相

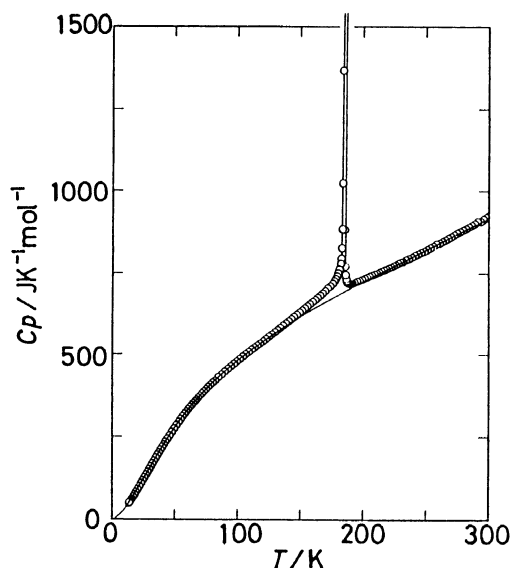


Fig. 3 Molar heat capacity of the Mn trinuclear complex.

転移は錯体分子だけがかかわっているわけではありません。この結晶中には、溶液から結晶格子にとりこまれたけれど配位はしていない、比較的自由なピリジン分子があるのです。これを溶媒和分子といいます。相転移より高温側では錯体分子が大きな振幅で“擬似回転”運動しているのですから溶媒和分子のピリジンが影響を

受けぬ訳がありません。また逆に、溶媒和分子を取除いてしまった結晶は混合原子価現象を示さないことから、溶媒和分子が挟まって結晶格子に錯体分子が運動できる余裕があるからこそ混合原子価現象はおこるのだともいえます。相転移のエントロピーを解析するとこの溶媒和分子の運動と錯体分子のエネルギー曲面上の運動の様子を知ることができます。ピリジン分子

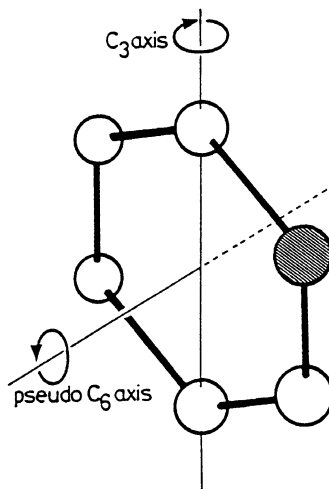


Fig. 4 Reorientational motion of the pyridine solvate molecule.

の運動は図4に示したように分子軸のまわりと分子面内の2種類の再配向が考えられます。分子軸は結晶の3回軸と一致しているのでそのまわりの配向は3通り、分子面内の配向は窒素原子に注目して6通り、これを組み合わせて全部で18通りの配向が考えられます。ボルツマンの原理より、相当するエントロピーは $R \ln 18 (= 24.03 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ となります。測定された転移エントロピー $35.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ からこれを差し引くと残りは錯体分子のエントロピーの筈です。その値 $11.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ は $R \ln 4 (= 11.53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ と極めてよく一致しました。つまりマンガン錯体は高温で四つの状態をとれるのです。こうしてマンガン錯体のエネルギー曲面は図2(b)の“中折れ帽”タイプらしいことが判りました。

参考文献

中野元裕, 徂徠道夫, D.N.Hendrickson, J.B. Vincent, 第23回熱測定討論会(広島), 3202A (1987).