

# <sup>2</sup>H, <sup>1</sup>H NMR法による [Pt(en)<sub>2</sub>][PtX<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 結晶中における水分子の動的挙動の研究

## Dynamic Behavior of H<sub>2</sub>O Molecules in [Pt(en)<sub>2</sub>][PtX<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O Studied by <sup>2</sup>H and <sup>1</sup>H NMR

大江 真美、木村 憲喜  
(和歌山大学教育学部)

Mami Oe and Noriyoshi Kimura

Department of Chemistry, Faculty of Education, Wakayama University

2005年9月14日受理

### Abstract

We measured the temperature dependences of <sup>2</sup>H NMR spectra and <sup>1</sup>H spin-lattice relaxation time ( $T_1$ ) in [Pt(en)<sub>2</sub>][PtX<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (X : Cl and I). The obtained <sup>2</sup>H NMR spectra and <sup>1</sup>H  $T_1$  at  $T > 250$  K were attributable to the 180° flip motion of the water molecule. The activation energy and the correlation time at infinite temperature for the 180° flip of H<sub>2</sub>O were evaluated to be  $E_a = 27$  kJ mol<sup>-1</sup> and  $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-13}$  s, respectively. These results suggest that the network of the hydrogen bond through H<sub>2</sub>O molecules is strongly linked in the crystal.

### 1. 序

ハロゲン架橋一次元金属錯体の多くは、陽イオンの一次元鎖構造が鎖間の面内配位子アミンとカウンターイオン、さらに結晶水との間の水素結合により保持されていることが知られている<sup>1,2)</sup>。また、この水素結合の強さにより金属の原子価構造が変化することも明らかにしている<sup>1,2)</sup>。

すでに報告されている-X-Pt<sup>2+</sup>-X-Pt<sup>4+</sup>-X-型構造をもつ硫酸塩 [Pt(en)<sub>2</sub>][PtX<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oの結晶中では、水分子は三次元的に広がった空間に存在しており<sup>1,2)</sup>、結晶中の水分子が脱着することによりハロゲン原子を介したPt<sup>2+</sup>とPt<sup>4+</sup>間のd<sub>z<sup>2</sup></sub>軌道のエネルギー差が変化し、結晶の色が変わることが知られている<sup>3)</sup>。一方、最近報告された二重鎖構造をもつ一次元金属錯体{[Pt(en)<sub>2</sub>][PtX<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]}<sub>3</sub>[CuX<sub>4</sub>]<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>Oでは、水分子は陽イオン鎖と陰イオン鎖が交互に並んでできた直径約10Åの一次元細孔に存在している<sup>3)</sup>。

本研究では、硫酸塩の水分子とエチレンジアミンのアミン基の水素を重水素に置き換え、固体重水素NMRスペクトルの温度依存性を測定し、水分子の動的挙動を明らかにすることを試みた。さらに、<sup>1</sup>H NMRスピン-格子緩和時間 $T_1$ 測定も行い、詳細に検討した。

### 2. 実験

#### 2.1 [Pt(en)<sub>2</sub>][PtX<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (X : Cl, Br, I)の合成

すでに報告されている方法<sup>1,2)</sup>で、[Pt(en)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>X<sub>2</sub>と等モル量の[PtX<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>X<sub>2</sub>を水に溶かし、この水溶液に過剰のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加え合成した。試料の重水素化は、水中における化学交換を利用して行った。

Anal. Calcd for C<sub>8</sub>H<sub>44</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>: C, 9.59; H, 4.44; N, 11.19%. Found: C, 9.52; H, 4.45; N, 10.94%.

#### 2.2 <sup>2</sup>H NMRスペクトルの測定

<sup>2</sup>H NMRスペクトルは、Bruker社製MSL-300固体用NMR分光器を用いて四極子エコー法<sup>4)</sup>にて測定した。Larmor周波数は46.1MHzで測定温度領域は200-350Kで行った。

#### 2.3 <sup>1</sup>H NMRスピン-格子緩和時間 $T_1$ 測定

$T_1$ 測定は自家製の装置を用いて、180°- $\tau$ -90°パルス法にて行った。Larmor周波数は25.6、54.3MHz、温度領域を200-350Kとした。

### 3. 結果と考察

[Pt(en)<sub>2</sub>][PtCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6D<sub>2</sub>O (en : ND<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>ND<sub>2</sub>)の<sup>2</sup>H NMRスペクトルの温度依存性を図1に示す。

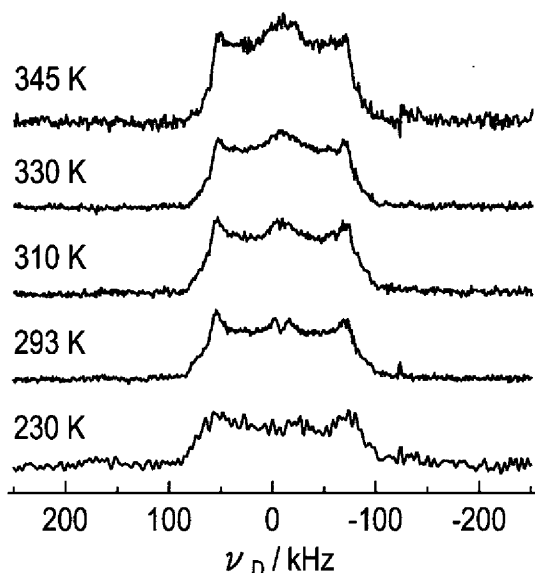


図1 [Pt(en)<sub>2</sub>][PtCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6D<sub>2</sub>Oにおける<sup>2</sup>H NMRスペクトルの温度依存性。

この図から230 Kから345 Kに温度が上昇するにつれ、スペクトルの形が変化していくことが明らかになった。

次に、230 Kと330 Kにおけるスペクトルを図2に示す。

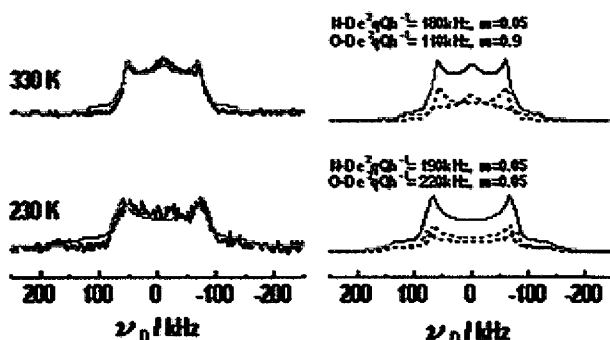


図2 230, 330 Kにおける[Pt(en)<sub>2</sub>][PtCl<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6D<sub>2</sub>Oの<sup>2</sup>H NMRスペクトルとスペクトルシミュレーション。

右図の破線は、N-D、O-Dの四極子結合定数 $e^2Qqh^{-1}$ と非対称パラメータ $\eta$ を図2に示した値でシミュレーションしたスペクトル、赤線は2つの破線を足し合わせたスペクトルを示す。左図は、実測のスペクトルと右図の赤線のスペクトルを重ねた図になる。左図より、実測のスペクトルは、シミュレーションしたスペクトルとよく合っていることから、D<sub>2</sub>Oの $e^2Qqh^{-1}$ 値は、230 Kから330 Kで大きく減少することがわかる。230 KにおけるD<sub>2</sub>Oの $e^2Qqh^{-1}$ が220 kHzであり、静止時の報告値<sup>5)</sup>を考慮することにより230 Kでは水分子は静止していると考えられる。さらに、330 Kにおける $e^2Qqh^{-1}$ が110 kHzに減少し、 $\eta$ 値が約0.9であることから、文献

6より運動のジャンプ角が108°と求められる。このジャンプ角は、水分子の結合角104.5°に近いことから、スペクトル変化は図3に示したような水分子の180°反転運動に帰属される。

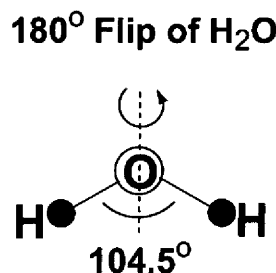


図3 H<sub>2</sub>O分子の180°反転運動。

[Pt(en)<sub>2</sub>][PtI<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6D<sub>2</sub>Oにおける<sup>1</sup>H NMRスピン-格子緩和時間 $T_1$ の温度依存性を図4に示す。

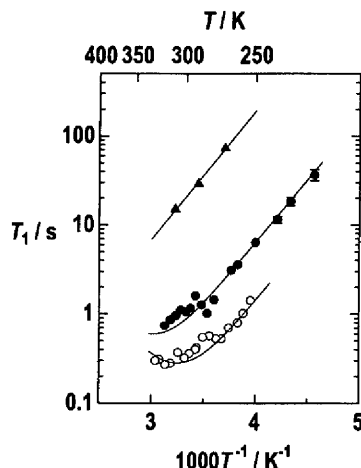


図4 [Pt(en)<sub>2</sub>][PtI<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(en : NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> ;  $\nu_H$  : 25.6(○), 54.3 MHz(●))と[Pt(en)<sub>2</sub>][PtI<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6D<sub>2</sub>O(en : ND<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-ND<sub>2</sub> ;  $\nu_H$  : 54.3 MHz(▲))における<sup>1</sup>H  $T_1$ の温度依存性。

[Pt(en)<sub>2</sub>][PtI<sub>2</sub>(en)<sub>2</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oの $T_1$ は室温付近で極小を示し、この $T_1$ の温度依存性をBPPの理論式<sup>7)</sup>(1)を用いて最適化した。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \gamma_H^2 \Delta M_2 \left\{ \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right\} \quad (1)$$

$$\tau_c = \tau_0 \exp \left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (2)$$

( $\gamma_H$  : プロトンの磁気回転比、 $\Delta M_2$  : NMR吸収線の二次モーメントの変化量、 $\tau_c$  : 運動の相関時間、 $E_a$  : 運動の活性化エネルギー)

図4に最適化の結果を示す。この最適化曲線から得られたパラメータを表1に示す。

表1  $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtI}_2(\text{en})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の $^1\text{H}$   $T_1$ の最適化曲線から得られた運動の活性化エネルギー( $E_a$ ), 温度無限大での運動の相関時間( $\tau_0$ ), 二次モーメントの変化量( $M_2$ ).

$E_a/\text{kJmol}^{-1}$	$\tau_0/\text{s}$	$M_2/\text{mT}^2$
27	$1.0 \times 10^{-13}$	0.0084

得られた運動モードは、二次モーメントの変化量が小さく、先に述べた $^2\text{H}$  NMRスペクトルの結果を考慮すると、水分子の $180^\circ$ 反転運動に帰属される。この運動に必要な活性化エネルギーは表1より $27 \text{ kJ mol}^{-1}$ となった。

以上の実験結果から $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtX}_2(\text{en})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 結晶中では、水分子が $200 \text{ K}$ 以上で $180^\circ$ 反転運動を起こしていることが明らかになった。さらに、 $0^\circ \text{C}$ 以上で新たな励起が観測されないことから、結晶中において水分子を介した水素結合が非常に強いことが示唆される。この結果は、すでに報告されているX線構造解析の結果<sup>1,2)</sup>と一致した。

最後に、NMR測定を行うにあたり、筑波大学化学系池田龍一教授に大変お世話になりました。

#### 参考文献

- 1) N.Matsushita, N.Kojima, T.Ban and I.Tsujikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1785 (1989).
- 2) N.Matsushita, N.Kojima, T.Ban and I.Tsujikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3906 (1989).
- 3) M.Yamashita, H.Aso, S.Matsunaga, K.Takizawa, K.Nakata, C.Kachi-Terajima, F.Iwahori, T.Ishii, H.Miyasaka, K.Sugiura, T.Kawashima, K.Takai, N.Kuroda, M.Shiro, H.Kishida, H.Okamoto, H.Takahashi, H.Tanaka, K.Marumoto and S.Kuroda, *Chem. Lett.*, **32**, 278 (2003).
- 4) J.H.Davis, K.R.Feffrey, M.Bloom, M.I.Valic and T.P.Higgs, *Chem. Phys. Lett.*, **42**, 390 (1976).
- 5) M.Mizuno, Y.Hamada, T.Kitahara and M.Suhara, *J.Phys. Chem. A*, **103**, 4981 (1999).
- 6) G.Soda and T.Chiba, *J.Chem. Phys.*, **50**, 439 (1969).
- 7) N.Bloembergen, E.M.Purcell and R.V.Pound, *Phys. Rev.*, **73** (1948) 679.