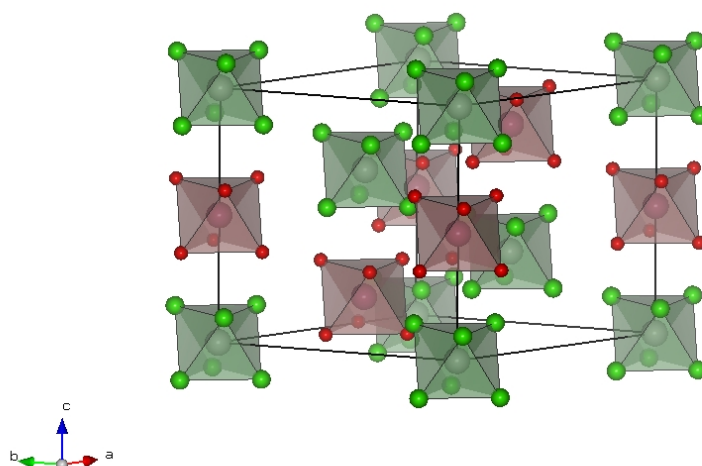
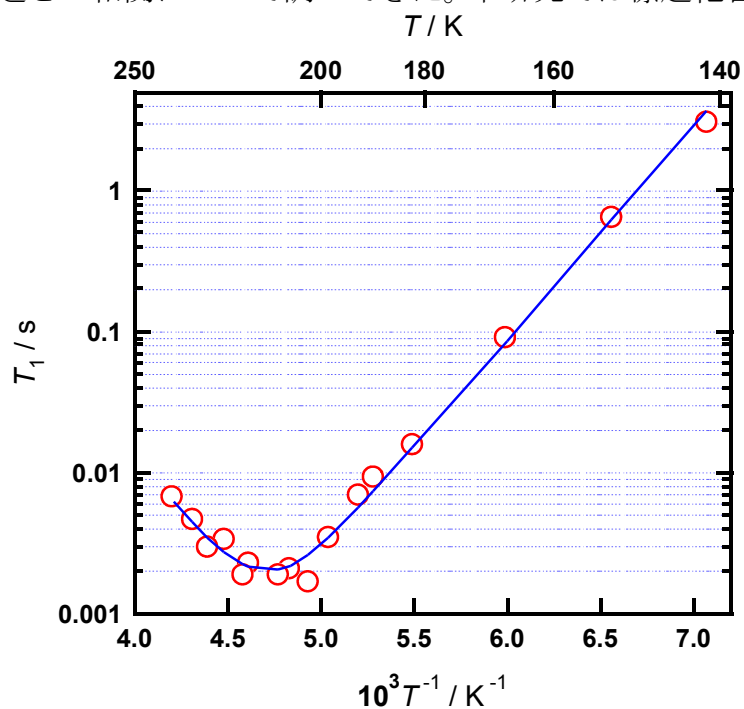


[Zn(H₂O)₆][PtCl₆]における水分子の運動

(信州大理) ○河村 好紀, 大木 寛, 石川 厚, 笹根 昭伸

【序】標題化合物は空間群 $R\bar{3}$ に属し, [Zn(H₂O)₆]が形成する八面体と [PtCl₆]の八面体が交互に積層した構造をとる(Fig.1)。また, 錯陽イオンと錯陰イオンとは互いに三つのO-H...Cl型の水素結合によって繋がれたカラムを形成しており, そのカラム同士もまた水素結合によってつながっている。我々の研究室ではこれまでに [M(II)(H₂O)₆][SnCl₆] (M=Mg, Zn, Ca)や[Ba(H₂O)₆][PtCl₆]などについてII価金属に配位した水分子の2回軸周りの180°フリップ運動と水素結合や結晶構造との相関について調べてきた。本研究では標題化合物について¹H NMR測定により水分子の運動を調べ, これまでの化合物と比較・検討を行なう。

【実験】試料の合成では, まず化学量論比のZnCl₂とH₂PtCl₆·6H₂Oを蒸留水に溶解し, 蒸気浴上で塩化水素の匂いがなくなるまで蒸発乾固を繰り返した。これを再結晶することにより試料を得た。NMRは測定周波数18 MHzで自家製のプローブおよび分光器を用いて測定を行なった。

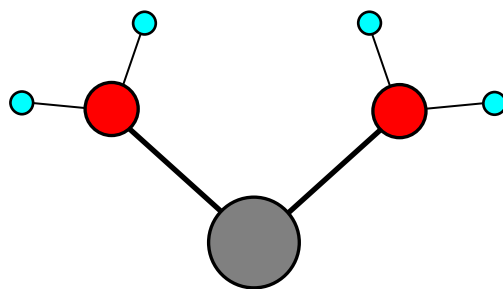
Fig.1 [Zn(H₂O)₆][PtCl₆]の結晶構造の概略図。Fig.2 [Zn(H₂O)₆][PtCl₆]の¹H NMR スピン-格子緩和時間 (T₁)の温度変化。

【結果および考察】 ^1H NMR スピン-格子緩和時間(T_1)の測定結果を Fig. 2 に示す。210 K 付近に極小をもつ V 字型の曲線が得られた。この曲線を BPP 理論式に当てはめてフィッティングすることにより求めたパラメータを他の物質の文献値とともに Table に示す。

Table ^1H NMR スピン-格子緩和時間測定から求めたパラメータ

	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	τ_0 / s
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$	29	6.5×10^{-16}
$[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$ ^[1]	30	-
$[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{PtCl}_6]$	13	1.3×10^{-12}

以前我々は水分子の 180° フリップ運動の活性化エネルギーが錯陽イオンの中心金属のイオン半径に依存することを報告した [2]。今回得られた結果についても、錯陽イオンの中心金属のイオン半径が大きくなるほど配位した水分子の運動の活性化エネルギーが減少する傾向が見られた。これは錯陰イオンが $[\text{SnCl}_6]$ のときと同様である。この理由として水分子同士の立体反発が考えられる。一般に中心金属のイオン半径が大きければ水分子同士の距離は長くなる。このため 180° フリップ運動の活性化エネルギーが小さくなると思われる。しかし水素結合や結晶構造の微妙な変化も活性化エネルギーに影響を与えると考えられるため、さらなるデータの蓄積が必要である。



参考文献

1. H. Miyoshi, K. Horiuchi, N. Sakagami, K. Okamoto, and R. Ikeda, *Z. Naturforsch.*, **53a**, 603 (1998).
2. A. Ishikawa, A. Sasane, Y. Hirakawa, and Y. Mori, *Z. Naturforsch.*, **51a**, 693 (1996).