OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ヨウ化鉛とルイス塩基との難溶性付加化合物の合成とその確認に関する研究
Author(s)	日原, 五郎
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/764
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【18】

氏名・(本籍)	日原五郎
学位の種類	理学博士
学位記番号	第8341号
学位授与の日付	昭和63年9月26日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**ヨウ化鉛とルイス塩基との難溶性付加化合物の合成とその確認に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀昭 (副査) 教授 久司 佳彦　教授 馬場 宏

論文内容の要旨

ヨウ化鉛と有機塩基との付加化合物合成における実験上の困難は，ヨウ化鉛とその付加化合物を溶かす適切な溶媒が見つからず，また付加化合物が溶媒に遭うと容易に塩基を放って分解することである。この難点を解決し，生成の可能性があるすべての付加化合物を単離し得る方法を確立して，多数の塩基につき付加化合物を合成・確認し，そのヨウ化鉛に対する反応性を調べ，また一部の付加化合物について結晶構造を明らかにした。

ヨウ化鉛(A)にルイス塩基(B)の溶液を加えて

ヨウ化鉛（固体）＋塩基（溶液）⇌付加化合物（固体）

の反応を設定する。定温・定圧下で一定量（Zモル）のAに色々な量（Xモル）のBを含む一定体積の溶液を働かせ，平衡到達後に溶液中に残留する塩基濃度〔B〕を測定する。付加化合物A・mBとA・(m＋n) Bの2種が生成するとすれば，〔B〕とX／2との関係は図1の実線“濃度曲線”で示される。相律により，この曲線が傾きを持つ領域は1種の固相が溶液と平衡を保つ一変系を成し，これに対応して，固相の“組成曲線”に現れる一定値は生成した付加化合物の組成A・mBおよびA・(m＋n) Bを示す。この理より，アミン類，ピリジン類，チオ尿素類とヨウ化鉛の付加化合物を合成・単離しその存在を確認した。

付加化合物の組成（PbI_2：塩基）は（1：1）または（1：2）となる例が多い。（1：2）以上に多くの塩基を含む化合物は，未だ合成されていない。

図1における濃度曲線が一定値を示す領域は2種の固相が共存する不変系領域であり，

A（固体）＋mB（溶液）⇌A・mB（固体）

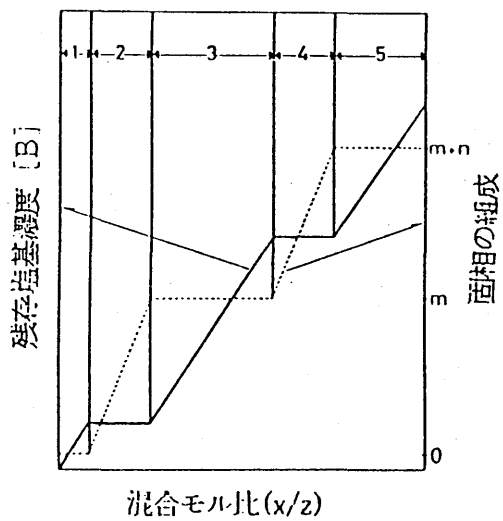

図1　A·mB と A·(m/n)B を生成する三成分系の相図

の平衡が成立つ。その塩基濃度 $〔B〕_1$ は化合物A・mBの見掛けの安定度定数K'とK'＝1／$〔B〕_1^m$ の関係にある。ハロゲン化鉛とピリジンとの一連の付加化合物についてK'の値を求めた。それらの値は各化合物の熱分解温度の高低とよく合致した。さらにK'の温度依存性から付加反応の反応熱を推算し，その結果からK'がハロゲン化鉛に対するルイス塩基の結合の強さを示すおよその尺度となることを認めた。

図1の相図において単一固相が平衡を保つ溶液中の塩基濃度を知り得る。これを利用して，温度勾配をつけた溶液中での化学輸送法によって難溶性の付加化合物の単結晶育成を行った。得られた結晶でX線構造解析を試み，付加化合物の多くにおいて，ヨウ素原子と塩基分子とが鉛原子を架橋して種々の形の鎖状高分子を作ることを認めた。この構造と化合物の難溶性とは関係があるものと思われる。

論文の審査結果の要旨

ヨウ化鉛とルイス塩基との付加化合物合成の一般的な方法として異相平衡の相律に基づく方法（かりに不均一系モル比法という）を考案した。すなわちルイス塩基のみを溶かす溶媒を選んで

ルイス酸（固体）＋ルイス塩基（溶液）→付加化合物（固体）

の反応系を設定し，定温・定圧下で，一定量のルイス酸に種々の量のルイス塩基を加えて平衡達成後，残存塩基を定量し，全ルイス塩基量に対してプロットすることにより平衡相律から付加化合物の生成が確認できるだけでなくその組成を決定できる。またそれ以外の組成の付加化合物が存在しないことも確認できる点も特色である。

日原君は自分が考案した上記の方法によってルイス酸であるヨウ化鉛と，ピリジン等との離溶性付加化合物50種を合成確認した。また難溶であることを逆に利用した単結晶育成の方法を考案し，作成した単結晶数種についてX線回折法によって結晶構造を決定した。

その結果は PbI_2 の層状構造とモル比から予想される構造とは異なった非常に多彩な構造であることがわかった。

ヨウ素や塩基原子が鉛分子同士を架橋した無限鎖状構造が基本になっており，これがこれら付加化合物が難溶であることの原因であることがわかった。

以上述べたように日原君の研究は従来散発的な情報しか得られていなかったヨウ化鉛とルイス塩基群

との付加化合物について系統的な信頼できる新化合物の合成・組成決定，構造決定を行ったもので，一般の難溶性付加化合物の合成に応用できる方法を提供したもので無機化学への貢献が大きい。理学博士の学位論文として充分な価値あるものと認める。