ヨウ化鉛とルイス塩基の付加化合物の構造と 鉛原子上の不活性電子対の役割

城西大学・理学部 宮 前 博

Hiroshi MIYAMAE : Structural Variety in Lead(II) Iodide-Lewis Base Adducts and the Role of the Inert Pair Electrons of the Lead(II) Atom.

Lead (II) iodide-Lewis base adducts change their structure a variety of ways by altering the base. The Structures are discussed on the basis of the nature of each Lewis base. The structural diversity is also connected with an existence of a stereochemical active 'inert $6s^2$ pair' electrons of Pb(II) atom which is affected from coordinated Lewis base. [J. Cryst. Soc. Jpn. 28, 26 (1986)].

1. はじめに

ヨウ化鉛 (PbI_2) は、ヨウ化カドミウム型の層状構造をとることはよく知られている。すなわち、ヨウ素原子が六方最密充填し、その正八面体空隙に鉛原子が配置されるが、それが一層おきとなるために層状構造となる。鉛原子の側から見れば、それぞれが六つのヨウ素原

第1図 ヨウ化鉛 (PbI_2) の層状構造と、1:1組成の化合物を作る際の切断様式。

(i) 二重鎖状構造を作る切断様式。

(ii) 帯状構造 ($\text{PbI}_2 : \text{TMTU} : \text{DMF} = 3 : 2 : 1$) を作る切断様式。

第1表 配位子（ルイス塩基）の略号と化学式

略 号	名 称	化 学 式	D. N.*
amp	2-アミノメチルピリジン		
bpy	ビピリジル(2,2'-ビピリジル)		
DMA	ジメチルアセトアミド	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCCH}_3$	27.8
DMF	ジメチルホルムアミド	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}=\text{O}$	26.6
DMSO	ジメチルスルホキシド	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}=\text{O}$	29.8
DMTU	ジメチルチオ尿素	$\text{H}_3\text{CNHCNHC}(\text{S})\text{H}_3$	
en	エチレンジアミン	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	55
L-Pro	L-プロリン	$\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{CHCOOH}$	
py	ピリジン		33.1
TMTU	テトラメチルチオ尿素	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCN}(\text{CH}_3)_2$	

* ドナー数 (V. グートマン著, 大瀧・岡田訳「ドナーとアクセプター」, 学会出版センター, p.22-23, (1983) より引用).

子で正八面体型に囲まれている。その一つの層を第1図に示した。

この PbI_2 の結晶,あるいは粉末をルイス塩基の雰囲気下に置くと, ヨウ素原子の配位位置が順次ルイス塩基によって置き換わる。置き換わる位置の数は, ルイス塩基の濃度に関係するのはもちろんだが, ルイス塩基の“強さ”いわゆるドナー数†とも何らかの関係があるように見える。

以下では, ルイス塩基を第1表に従って略号を用いてあらわす。

この置換数は, しかし, 組成を調べているだけではわからない。あとで具体例をとり上げるが一例を示すなら, DMTU は現在までのところ $\text{PbI}_2(\text{DMTU})$ と $\text{PbI}_2(\text{DMTU})_2$ の二種の組成の化合物を与える。しかし, その置換数は, 前者で1であるのに対して後者では3である。

我々は, まだ, こうした現象面を見わたせる限りのデータを揃えているとは思えないがこれまでに得られた化合物の構造と, ルイス塩基について知られている性質との関係をできる限りまとめてみたい。

2. ヨウ化鉛—ルイス塩基付加物の構造

2.1 置換型化合物の構造

Pb のまわりの六つの配位座のうちの一つが置き換ったものの組成は, 一座配位性のルイス塩基 (L) が PbI_2 との組成比で 1 : 1 (PbI_2 : ルイス塩基) のものになっているであろうことがすぐ考えられる。

† 電子供与性を示す溶媒の電子供与性の尺度として導入された。ドナーとしての性質を溶媒に無関係な量として表すために用いられるが, ハードなアクセプターである SbCl_5 に対する反応のモルエンタルピーで測定するため, イオウ原子等を含むソフトなドナーには用いられない。(グートマン著大瀧・岡田訳「ドナーとアクセプター」学会出版センター, 1983 参照)

第2図 1:1 (PbI_2 : ルイス塩基) の組成を示す化合物の構造.

(a) DMTU化合物の場の二重鎖状構造. (b) TMTUが架橋した屏風型構造. (c) TMTUとDMFが混合した化合物の帯状構造.

こうしたものの代表例として, PbI_2 (DMTU) の二重鎖状構造を第2図(a)に示す. この構造は, Pb 間を二つずつの I が橋かけした直鎖の一方の側から, ルイス塩基が Pb に配位し, ルイス塩基のトランス位には別の直鎖の I が結合したものである¹⁾. I 原子の側から見ると二つの Pb を橋かけしているものと, 三つの Pb を結びつけているものの2種があることになる. また, もとの PbI_2 の層状構造との関係を考えて, その一枚のシートを第1図の(i)で示したように Pb 原子2列分ずつをルイス塩基で切り出したものとすることができる.

1:1の組成を持ちながら全く違う構造のものが, 現在までに一つだけ知られている²⁾. それは, DMTUにメチル基が二つ余分についただけの化合物 TMTU を用いた場合である. この構造を第2図(b)に示す.

ここでは, $\text{I} > \text{Pb} < \text{I} > \text{Pb} <$ は屏風のように折りたたまれ, さらに Pb 原子間を配位子の S原子が橋かけしている. 従って, これは次に述べる二置換型の一つと考えることができる

が、Pb-S 結合距離は均等ではない。

一置換型の特別な例に、TMTU と DMF が組成比、 $\text{PbI}_2 : \text{TMTU} : \text{DMF} = 3 : 2 : 1$ で付加した化合物がある。この構造を第 2 図(c) に示す⁹⁾。

この化合物は、2 種のルイス塩基を混合したとき、どういう化合物ができるかを調べる過程でつくることのできたものだが、ヨウ化鉛とルイス塩基の組成比では 1:1 になっている。結晶学的データからは、上に述べた二重鎖構造とも TMTU の 1:1 の構造とも違うことがわかっていて、構造解析の結果は、3 種の Pb 原子があることを示している。一つは、全く PbI_2 の場合と同じで、一つの I も置換されていない (A)。2 番目は、一つが TMTU の S によって置換され (B)、3 番目では、シス位で 2 ケ所が TMTU の S と DMF の O で置き換わっている (C)。全体としては、この 3 種が CBAABC と並び、そうしてできた短冊が幅ひろい帯状につながった構造となっており、やはり、 PbI_2 シートが特異な切断 (第 1 図の (ii)) を受けた構造といえる。

2.2 二置換型化合物の構造

一置換型と同様に考えると、一座配位子を用いる場合には $\text{PbI}_2 : \text{L}$ は 1:2 であり、二座配位子を用いれば 1:1 のものであろう。

前者の型として単純に考えられるのは、二重鎖構造がさらに一本ずつの鎖に分けられ、ルイス塩基がトランス位から Pb に結合しているものである。事実、そうした構造が DMSO^{4a)}、L-Pro^{4b)} を配位子として使った場合に見られた (第 3 図 (a))。

しかし、残念なことに、1 で述べた一置換型の典型の構造を示す py, DMA, DMTU では、この構造は見られない。DMA は配位の“能力”が低すぎて、1:2 の組成のものを作らないし、py, DMTU では別の構造になってしまう。

py の場合の構造を第 3 図(b) に示した。ここに $\text{I} > \text{Pb} < \text{I} > \text{Pb} <$ の鎖状構造はできているが、py は交互に Pb のトランス位とシス位で結合している。その結果、鎖は直線にはなれず、らせん構造をすることになる⁹⁾。

全ての I 原子の置換位置をシス位にすることは、py が二つ結合した形の配位子 bpy を用いて実現することができる (第 3 図(c))。この場合は、2 回らせん構造の化合物ができ、py の化合物が 3 回らせん構造の化合物だった点と異なっている。このことは、後者がトランス位に py をもつ部分を含むことによって、短い周期のらせん構造をとることが立体障害を受けているものと考えられる。

こうしたらせん構造は、現在までのところこの二種しか得られていない。二座配位子として amp を用いると、はじめて鎖状構造が切り離され、独立した分子になったと考えた方がよいと思われる構造を与える⁹⁾。第 3 図(d) には、これを二量体と考えて結合させたものを示した。そう考える理由は、隣接の分子間での $\text{Pb} \cdots \text{I}$ の距離が $3.62 \text{ \AA}$ であるのに対して、一般に知られている両原子のファン・デル・ワールス半径は、それぞれ Pb^{2+} で 1.53 、 I^- で $2.06 \text{ \AA}$ であるので、その和 $3.59 \text{ \AA}$ は上述の $\text{Pb} \cdots \text{I}$ 間に結合が形成されていないことを示していると考えられるためである。もっとも、これは分子内の Pb-I の結合がイオン性であるとしたときのもので、これを共有結合性と考えると、それぞれのファン・デル・ワールス半径は 2.00 および $1.95 \sim 2.12 \text{ \AA}$ と大きくなり、その和 $3.95 \sim 4.12 \text{ \AA}$ という値は、この隣接 $\text{Pb} \cdots \text{I}$ 間に相互作用のあることを示唆する。こうして結合性を考えたときの構造は、二次元的な広がりを持つ構造となり、やはり bpy によるものの構造とは違ったものになる。

2.3 三置換型及び四置換型の化合物の構造

DMTU の場合は、二置換にとどまることができずに三置換の化合物になってしまう。その結果、鎖状構造を保とうとすると Pb 原子は I 原子で架橋されたところと、DMTU の S 原子で架橋されたところを交互に持つようになる (第4図(a))⁷⁾。他方、1:1 の化合物なのに TMTU の化合物ではチオ尿素類としては特別に架橋構造をしていた。したがってメチル基の電

第3図 二置換型化合物の構造

(a) DMSO 化合物で見られた鎖状構造。(b) 交互に *cis, trans* 配位する py 化合物のらせん鎖状構造。(c) bpy 化合物のらせん鎖状構造。(d) amp 化合物の孤立二量体。

第4図 二置換および四置換型化合物の構造。

(a) 三置換型化合物, $\text{PbI}_2(\text{DMTU})_2$ のヨウ素とイオウ原子による交互架橋の鎖状構造。(b) 四置換型化合物, $\text{PbI}_2(\text{en})_2$ のエチレンジアミンによる架橋鎖状構造。

子供与性のため DMTU 1 分子では Pb-I 結合を二つ取り去るまでの“能力”を持っていなかったが, 2 分子集まると三つ分を取り去る“能力”を持つことになったと考えられ, TMTU は1分子で Pb-I 結合二つ取り去る“能力”を持つと考えることができる。

三置換の化合物としては, この DMTU の化合物のうちの組成比 1:2 のものでしか認められていない。もっとも amp のものの 1:1 の組成の化合物は, 二量体として考えると, 6 番目の配位座が空になっていて, PbI_2 の六つの I の配位座のうちの三つが取り払われたと考えることもできる。

次に四置換の化合物として構造が確認されているものには, 一座配位子によっては実現されていない。ちなみに一座配位子の PbI_2 との化合物で知られているものの組成比は, Pb-I_2 :ルイス塩基で 1:2 以下のものしかない⁸⁾。

他方, PbI_2 に対して en が 1:2 の割合で付加すると, en は代表的な二座配位子であるので四置換の化合物が得られる⁹⁾。この構造を第4図(b)に示す。ここでは, この系列の化合物をしてはじめて, I 原子が橋かけの座を降りてしまっており, かわりに二分子の en の一方が $\text{Pb}\cdots\text{Pb}$ 間を橋かけしている。他方の en 分子は良く知られたキレート配位をしている。こうした構造をとることによって, この化合物は孤立した $[\text{PbI}_2(\text{en})_2]$ という錯体分子になることを拒んでいる。

なお, PbI_2 と en の 1:1 の組成の化合物も存在は認められてはいるが, 構造解析には至っていない⁸⁾。

3. 二価の鉛の不活性電子対による構造化学

これまでいろいろなルイス塩基を PbI_2 と反応させると、ルイス塩基の種類によって、実にさまざまな構造の化合物ができることを見てきた。これらの構造の違いは、ルイス塩基の性質によっていることはもちろんだが、構造を複雑にしている要因は、中心の Pb 原子にもある。

ここで扱っている Pb は 2 価であるため、その最外殻に $6s^2$ の電子対を残した電子配置をとっている。この電子対は化学結合に参加しないことから不活性電子対¹⁰⁾と呼ばれているが、ここでも取り上げた系では、この電子対が立体化学の上で大きな役割を果たしている。なお、このことも全ての構造について説明されつくしている訳ではなく、今後の検討を待たなければならぬ部分が多い。

3.1 $\text{PbI}_2\text{-py}_2$ の構造化学

この効果のよく表れているのは、予期せぬ構造として現れた py の 1:2 の化合物でのシス型構造である⁵⁾。二つの py は N-Pb-N の結合角を約 72° で配位し、その配位平面のちょうど反対側では約 104° に I-Pb-I の結合角が開いている。この平面内では Pb-I の結合距離も $3.35 \text{ \AA}$ と他の二つのアキシアル側のものの $3.22 \text{ \AA}$ より短い。これらは、不活性電子対が二つの py 分子のシス型配位によって静電反発を受け、最もこれから遠い位置をとろうとして、開いた I-Pb-I の間に集まったものと考えられる。このことは軸性の I-Pb-I の結合角が約 172° で py 側に傾いていることによって支持される。

他方のこの化合物のトランス型ではどうであろうか。まず Pb-N の結合距離がシス型の $2.54 \text{ \AA}$ より $0.1 \text{ \AA}$ 長くなっていることは、py の配位子場強度がシス型の場合より弱められていることが分かる。また、Pb-I の結合距離は 3.15 と $3.32 \text{ \AA}$ で、シス型の場合より短い。従って逆に I の配位子場は強まっている。この結果トランス型では鉛のまわりの配位子場は正八面体に近いものになっていると考えられる。

シス型・トランス型のこうした状況は、両者が交互に並ぶことで I 原子の側の Pb との結合を調整することによって成り立っていると考えることができる。

3.2 不活性電子対による五角両錐型構造

上で見てきたシス型の構造は、不活性電子対の位置も考えると、Pb 原子のまわりは五角両錐型の構造と考えられる。こういう構造は五員環をつくるキレート配位子を用いると、配位原子 (L) と鉛の結合距離が短いために、L-Pb-L の結合角は約 72° となって実現する。bpy の化合物にしても、en の化合物のキレート環をつくる側でも、同様な不活性電子対の押し出しの効果が見られる。

X=I or N

しかし、bpy 化合物では py の場合のようなシス・トランスの交互配列によるバランスは見られず、アキシアル-I とエクソトリアル-I の結合性の違いが顕著になる。また en 化合物ではキレート平面内に、さらに en のキレート配位を受け入れることができないことはもちろんのこと、同じ配位子場強度を持つ N 原子の配位さえも受け入れられずに、他方の en を別々にトランス位から結合させざるを得なくなっている。その結果五角両錐型構造を保とうと

するなら, *en* の化合物では I 原子は架橋の位置からはずされてしまう. また, 架橋配位することのできない *bpy* では 1:2 の化合物を作り得ない.

amp の化合物ではピリジン環の窒素とアミノ基の窒素の性質の違いが観測される. 一般にピリジン窒素は π 電子系に含まれているためソフトな塩基と考えられ, 他方アミノ窒素は sp^3 混成軌道のみによるハードな塩基と考えられる. ハードな塩基は狭い領域に集中した電子対の供与体であると考えられるのに対して, ソフトな塩基では, 拡がりをもった電子雲の供与体であると考えられる. そのため, *amp* の配位した Pb 原子の受ける電場は, アミノ窒素の側ではピリジン窒素の側より大きいと考えられ, 不活性電子対はよりアミノ窒素から遠ざかろうとすると考えるのが妥当だろう. そのことから, 構造上ではアミノ窒素の反対側で異常に長い Pb-I の原子間距離が観察されていることが理解できる.

DMTU の 1:2 化合物の場合も同様に考えられる. 二つの短い Pb-S 結合の反対側で S-Pb-I 結合角が 111.0° に開いており, かつこれらが比較的長い結合距離であることは, 不活性電子対のこの部分への集中を示している. しかし, アクシアル位の二つの Pb-I 結合は単純にこの電子対をさけているようには考えられない.

3.3 1:1 型の構造とルイス塩基のドナー数

第 5 図に 1:1 型の二重鎖構造の鎖の断面図を示す. こうしてみると, 前に述べた $\frac{I}{I} > Pb < \frac{I}{I} > Pb <$ の面から Pb 原子がそれぞれ, *py* の化合物では *py* の反対側にとび出し, DMTU の化合物では逆に配位子側に寄っている. そして DMA の場合は, 両者の中間では I_4 面内にある.

ルイス塩基のトランス位の Pb-I 結合を見る限りでは, それらの長さは $py > DMTU > DMA$ の順になっており, ドナー数の大きい順に並んでいることがわかる. しかしこれらの化合物の構造の違いという点では, ルイス塩基のドナー原子を含む鉛のまわりの結合角によく現われている. こうした点は, すでに述べてきた不活性電子対の構造に対する影響を考慮

第 5 図 三種の二重鎖状構造の断面
(a) $PbI_2(py)$, (b) $PbI_2(DMA)$, (c) $PbI_2(DMTU)$

に入れないと説明できないと思われるが、現状ではそこまで至っていない。

4. おわりに

ヨウ化鉛とルイス塩基の化合した一連の化合物は、組成からだけでは覗き知ることのできない様々な構造を示す。これらの構造はルイス塩基の側の何らかの性質を表していると考えられ、構造によるルイス塩基の分類ができるのではないかと考えている。

その一方で、これらの構造はヨウ素原子のいわゆる“やわらかさ”に負う部分もあると考えられる。こうした点については、違ったハロゲン原子を含む化合物について研究することによって解明されると期待でき、塩化鉛・臭化鉛の同様の化合物についての研究も現在進められるようになってきた。これらの検討を通して、ルイス塩基の見方の中に新しいものが出てこないかと考えている。

文 献

- 1) 宮前, 鳥山, 佐藤, 日原, 永田: 日本結晶学会(東京), 講演要旨集, 6P-16(1982); 宮前, 鈴木, 日原, 永田: 日本化学会第49春季年会(東京), 講演予稿集, 3A19(1984).
- 2) H. Miyamae, K. Hayashi, G. Hihara and M. Nagata: 未発表; 第1図cでPb-Sの結合の一方を点線で示したが、実線のもが $2.80\text{\AA}$ であるのに対して点線のもが $3.54\text{\AA}$ と非常に長い。しかし結晶の状態が悪いため、解析が収斂していない。
- 3) 宮前, 浅香, 日原, 永田: 日本結晶学会(京都), 講演要旨集, 14B-9(1984).
- 4) a) H. Miyamae, Y. Numahata and M. Nagata: Chem. Lett. 663(1980), b) G. Hihara, K. Sodeyama, H. Kuwabara, H. Miyamae and M. Nagata: 未発表.
- 5) H. Miyamae, H. Toriyama, G. Hihara and M. Nagata: Acta Cryst. C **40**, 1559(1984).
- 6) H. Miyamae, M. Kakinuma, G. Hihara and M. Nagata: 未発表.
- 7) 宮前, 佐藤, 日原, 永田: 日本化学会第47春季年会(京都), 講演予稿集, 2B14(1983).
- 8) G. Hihara, H. Miyamae and M. Nagata: Chem. Lett. 647(1982); G. Hihara, H. Miyamae and M. Nagata: Chem. Lett. 1635(1985).
- 9) 日原, 宮前, 永田: 日本化学会第45春季年会(東京), 講演予稿集, 2B17(1982).
- 10) J. E. Huheey: *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., p.843, Harper International(1983). 等参照.