

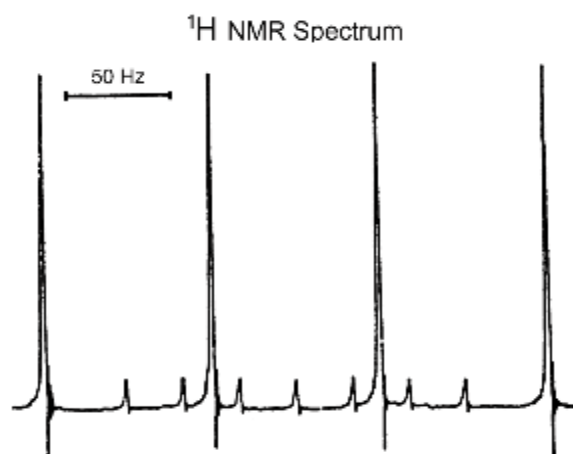
Preparatory Problems IChO 2012

Theoretical Problems

問題 1. 水素化ホウ素類の構造とNMRスペクトル

ボラン類 (水素化ホウ素) の研究は、広範な分子構造の原理を理解する上で重要な役割を果たしてきた。この分野の研究は1912年にアルフレッド・ストック (1876-1946)の古典的研究から始まり、ほどなくして化学者は、ボラン類が異常な化学量論的組成と構造を有していて、幅広く多様な反応性を有していることに気付いた。ウィリアム・リップスコム (1919-2011)は1976年に「化学結合の諸問題…を明確にしたボラン類に関する研究」によってノーベル賞を受賞した。

- a) 四水素化ホウ素イオン BH_4^- の最も妥当な構造を推定せよ。
- b) BH_4^- イオンの ^1H NMRスペクトルは下の図のようになる。スペクトルは強度比が1:1:1:1の多重線とそれより小さい7本の多重線からなる(核スピンはそれぞれ ^1H が1/2、 ^{11}B は3/2、 ^{10}B は3である)。このようなスペクトルが現れる理由を説明せよ。



^1H NMR スペクトル

- c) BH_4^- イオンの ^{11}B NMRスペクトルは、強度比が1:4:6:4:1でカップリング定数 $J_{\text{B-H}} = 85 \text{ Hz}$ の五重線になる。その理由を説明せよ。
- d) $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ の分子構造は対称性がよく、すべてのB原子とAl原子は同一平面上にあり、Al原子とB原子を結ぶ三つの直線は互いに 120° で交差している。それぞれの BH_4^- イオンはAl-H-B架橋結合でアルミニウム原子につながっており、その架橋H原子どうしを結ぶ直線は AlB_3 平面に垂直である。 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ を別の BH_4^- イオンと反応させると、 $[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]^-$ を

生じる。イオン化合物 $[\text{Ph}_3\text{MeP}][\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ (**Ph=フェニル**、**Me=メチル**)の溶液中での ^{11}B NMRスペクトルは互いによく分離した1:4:6:4:1の五重線($J = 85 \text{ Hz}$)であった。298 Kにおいて、その ^1H NMRスペクトルは7.5—8.0 ppmに多重線、2.8 ppmに二重線($J = 13 \text{ Hz}$)、0.5 ppmに幅広なシグナルを示した。この幅広なシグナルは203Kに冷却してもそのままであった。このようなスペクトルが現れる理由を説明せよ。(^{11}B の核スピンの3/2、 ^{31}P の核スピンの1/2であることに気を付けること。)