

Preparatory Problems IChO 2012

Theoretical Problems



問題2. ハロゲン化アルミニウム類の構造

アルミニウムは金属そのものとしても、また合金の成分としても産業経済において重要である。その化合物は有機化合物や高分子化合物を生産する際の触媒としても広く用いられている。例えば、塩化アルミニウム(AlCl_3)はフリーデル・クラフツアルキル化反応の触媒である。また、 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ や $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]_2$ などの有機アルミニウム化合物は、有機合成に用いられるとともにチーグラマー・ナッタ重合触媒の成分としても用いられている。

A. ハロゲン化アルミニウム類

- a) 固体状態では、塩化アルミニウム AlCl_3 は六配位のアルミニウム原子が形成する層状の結晶構造をもつ（融点 192°C ；昇華点 180°C ）。しかし気体状態の塩化アルミニウムは二量体 Al_2Cl_6 である。この二量体のルイス構造式を描き、この化合物における結合の仕方についてルイスの理論と原子価殻電子対反発則(VSEPR則)を用いて記述せよ。
- b) 臭化アルミニウム AlBr_3 は、低い融点（融点 98°C ；昇華点 255°C ）の固体であるが、フッ化アルミニウム AlF_3 は、非常に高い融点（融点 1291°C ）をもつ。フッ化アルミニウムの構造と結合様式および臭化アルミニウムの構造と結合様式は、それぞれ塩化アルミニウムに似ているといえるだろうか？

B. ハロゲン化有機アルミニウム

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]_2$ を NaF で処理すると、類似の組成をもち空気に敏感なフッ素化合物である $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}]_x$ が単離される。上の問題Aで述べたように、ハロゲン化アルミニウム類は多くの条件下で少なくとも二量体であるが、それは $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ についても同様である。では、 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}]_x$ は二量体だろうか、それとも単量体だろうか、それとも三量体、四量体あるいはそれ以外だろうか。調べてみることにしよう？

- c) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}]_x$ の分子量をベンゼン溶液の凝固点降下測定によって決定した。1.097 gの試料を65.26 gのベンゼンに溶解したところ、 5.276°C の融点を示した。（この実験では、ベンゼンの凝固点は 5.500°C であり、モル凝固点降下は $-5.57^\circ\text{C/molal}$ である。） $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}]_x$ の x の値はいくらか？

(訳者注：molalは質量モル濃度molalityの略。したがって単位 $^\circ\text{C/molal}$ は、 $^\circ\text{C}\cdot\text{kg/mol}$ と同じ)

- d) 考えられる $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}]_x$ のルイス構造式を図示せよ。