問題１１：ルイス酸性・ルイス塩基性

酸や塩基は生命体には無くてはならないものである。たとえばアミノ酸は酸性基と塩基性基を分子内に併せもつ。またDNAやRNAは核酸であるが，アデニン，グアニン，チミン，シトシン，ウラシルといった塩基をも含んでいる。すなわち，酸–塩基の化学を理解することは，生命の理解に必要不可欠である。酸素は酸を生成する性質からラボアジェによってそう名付けられた。その性質は酸素の高い電気陰性度から発現したものである。ルイスは酸塩基の定義を拡張したのだが，ここでもまた電気陰性度がルイスの定義したルイス酸性，ルイス塩基性を理解するには重要となってくる。

11-1. ハロゲン化ホウ素BX_3の分子構造を記せ。ホウ素はどのような混成軌道を形成しているか。

11-2. ハロゲン化ホウ素がピリジン（C_5H_5N）のような塩基と付加体を形成する時，この混成軌道はどのように変化するか。その付加体形成によるホウ素周囲の構造変化は，X（ハロゲン）がF（フッ素）のときとI（ヨウ素）の時ではどちらがより起こりやすいか。この構造変化を考慮して，BF_3（フッ化ホウ素）, BCl_3（塩化ホウ素）, BBr_3（臭化ホウ素）をルイス酸性が増大する順に並べよ。

11-3. 電気陰性度はルイス酸性を予測するのにもまた重要となってくる。ハロゲン元素の電気陰性度のみを考慮して（誘起効果），BF_3（フッ化ホウ素）, BCl_3（塩化ホウ素）, BBr_3（臭化ホウ素）をルイス酸性の増大する順に並べよ。

11-4. ハロゲン化ホウ素（ルイス酸）とピリジン（ルイス塩基）との間で起こる付加体の形成は発熱反応か吸熱反応か。また，どのハロゲン化ホウ素を用いると付加体形成によるエンタルピー変化が最も大きくなるか。

11-5. 上記３種のハロゲン化ホウ素の相対酸強度を計算するには気体状態が望ましいが，ハロゲン化ホウ素は比較的無極性に近いので，液体状態でも十分に満足できるくらいに参考となるデータとして用いることができる。

液体状態のハロゲン化ホウ素とニトロベンゼンを混合したときのエンタルピー変化ΔH_1とニトロベンゼン配位ハロゲン化ホウ素溶液とピリジンのニトロベンゼン溶液との混合エンタルピー変化ΔH_2を下表に示す。

$$BX_3(\text{liq.}) + C_6H_5NO_2(\text{liq.}) \rightarrow C_6H_5NO_2 \cdot BX_3\ (\text{soln.}) \qquad \Delta H_1$$

$$C_6H_5NO_2 \cdot BX_3(\text{soln.}) + C_5H_5N(\text{soln.}) \rightarrow C_5H_5N \cdot BX_3(\text{soln.}) + C_6H_5NO_2(\text{soln.}) \quad \Delta H_2$$

	BF_3	BCl_3	BBr_3
ΔH_1 (kcal/mol)	- 6.7	- 8.7	- 12.5
ΔH_2 (kcal/mol)	- 25.0	- 30.8	- 32.0

以下の反応のΔH_3を求めよ。11-4で求めた結果（発熱か吸熱か）とあっているか。

$$BX_3(\text{liq.}) + C_5H_5N(\text{soln.}) \rightarrow C_5H_5N \cdot BX_3(\text{soln.})$$

11-6. ハロゲン化ホウ素はまた，水分子との反応において大きく異なる性質を示す。BF_3（フッ化ホウ素）は安定な錯体を形成するのに対して，BCl_3（塩化ホウ素）とBBr_3（臭化ホウ素）とは20℃以下で激しく反応する。次式に示す生成物A, B, Cを予測せよ。

$$BF_3 + H_2O \rightarrow \mathbf{A}$$

$$BCl_3\ (\text{or } BBr_3) + 3H_2O \rightarrow \mathbf{B} + \mathbf{C}$$

11-7. BX_3（ハロゲン化ホウ素）分子内で，中心のホウ素とハロゲン元素のうちのひとつと更に結合を形成するとしたらどのようなものか。その結合は「オクテット則（八電子則）」を満足するようにハロゲン元素のもつローンペア（孤立電子対）を利用する様式となる。また，この新たに形成される結合がBX_3（ハロゲン化ホウ素）のルイス酸性にどのような影響を及ぼすか説明せよ。