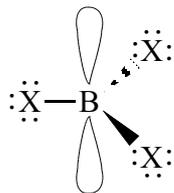
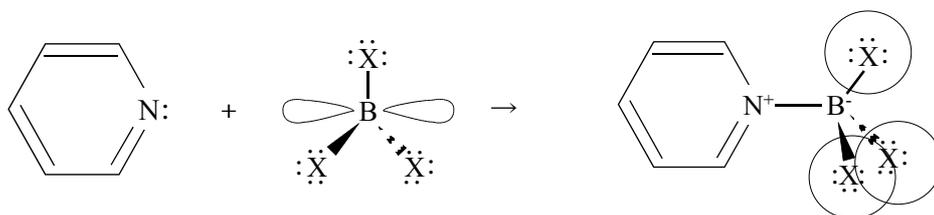


問題 1 1 解答

1 1 - 1 中心元素のホウ素が  $sp^2$  混成軌道を形成し、ハロゲン化ホウ素は平面三角形構造となる。



1 1 - 2 ピリジンと付加体を形成する場合、中心のホウ素周囲の構造は  $sp^3$  混成軌道型の正四面体構造となる。この構造がホウ素周囲の立体障害の原因となる。ヨウ素等大きな元素によってこの障害程度は大きくなり、付加体が形成されにくくなる。よって、フッ化ホウ素が付加体をもっとも形成し易いと予想される（つまりフッ化ホウ素がもっとも強いルイス酸性を示すと予想される）。



1 1 - 3 電気陰性度の大きいハロゲンの方が中心ホウ素の電子を引っ張り易いため、酸性が増加する。

そのため、ルイス酸性の序列は、フッ化ホウ素 > 塩化ホウ素 > 臭化ホウ素、の順となる。

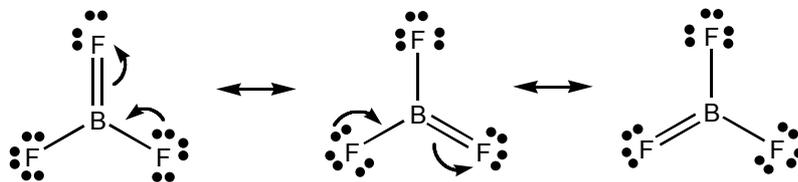
1 1 - 4 塩化水素と水酸化ナトリウムとでみられる中和のように、安定な酸-塩基付加体の形成は発熱反応と予想される。エンタルピー変化は、上記でもっとも強いルイス酸性を示すとされたフッ化ホウ素がもっとも大きくなると考えられる。

1 1 - 5  $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$  なので、フッ化ホウ素、塩化ホウ素、臭化ホウ素はそれぞれ -31.7, -39.5, -44.5 (kcal/mol) となる。実際の酸性の序列は、ハロゲンの電気陰性度を考慮した予想とは反対となる。

1 1 - 6 A:  $BF_3 \cdot H_2O$ , B:  $B(OH)_3$ , C:  $3HX$  ( $3HCl$  あるいは  $3HBr$ )

塩化ホウ素や臭化ホウ素のように強いルイス酸性により、水分子中の O-H 結合が活性化され、HX の生成とともに  $B(OH)_3$  が形成される。酸素の孤立電子対からの  $\pi$  供与結合により  $B(OH)_3$  が、次の 1 1 - 7 で説明するような形で安定化される。

1 1 - 7 ホウ素の空の  $p_z$  軌道がフッ素の孤立電子対からの  $\pi$  電子供与を受け、そのことによりホウ素のオクテット則が満たされ、ホウ素-フッ素の結合距離が短くなる。



この種の共鳴構造は付加体形成後では取り得ず、ピリジン付加体の形成傾向は減少すると考えられる。

$\pi$  供与結合の形成能は、中心のホウ素とハロゲンのエネルギー差に基因しており、元素番号が増加するとともに減少するようである。この種の共鳴は塩化物ではそれほど重要ではなく、臭化物ではほとんど無視してよくなる。これらの共鳴構造体形成能の影響は十分大きなものとなり、誘起効果や立体障害から予想される傾向に反することになる。