

# Preparatory Problems IChO 2012

## Theoretical Problems

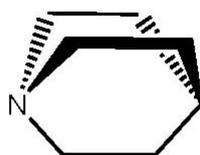
### 問題 7. ルイス酸・塩基の化学

化学においてよく用いられる考え方の一つに、20世紀の初めに G.N.ルイス(1875-1946)によって提唱された酸・塩基挙動の理論がある。それは、酸は電子対受容体であり、塩基は電子対供与体である、というものである。ルイス酸・塩基として分類できる分子は数千ある。また、ルイス酸・塩基の化学の定量的な特徴に関する数百の研究が20世紀中になされている。このような研究を深く行った一人に H. C. ブラウン (1912-2004) がいる。彼は、有機合成化学においてルイス酸である水素化ホウ素( $\text{BH}_3$ )とルイス塩基からなる( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}-\text{BH}_3$  のような)錯体を用いた研究を行い、ノーベル賞(1979)を受賞している(訳者補足: アルケンのヒドロホウ素化と引き続く酸化によるアルコールの合成は有用な有機合成反応としてよく知られている)。

全てのアミンと同様、トリシリルアミン  $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$  も潜在的にルイス塩基である。以下の問題について検討することにより、この興味深い化合物の持つルイス塩基性について考えてみましょう。

- a) この化合物の  $\text{NSi}_3$  骨格は原則的には平面である。この見解について説明せよ。  
b) 次に示すルイス塩基とトリメチルホウ素  $[\text{B}(\text{CH}_3)_3]$  の酸塩基反応の反応エンタルピー  $\Delta_r H^\circ$  について考えてみよう。

ルイス塩基	$\Delta_r H^\circ$ (解離) (kJ/mol)
$\text{NH}_3$	57.5
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	73.7
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	約 42
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ (quinuclidine)	83.4



Quinuclidine

- i.  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  と比較して、他のルイス塩基の反応エンタルピーが小さかったり大きかったりするのなぜか説明せよ。

ii. トリシリルアミンがトリメチルホウ素と安定な錯体を形成しないのはなぜか説明せよ。

c) 気体の  $(\text{CH}_3)_3\text{NB}(\text{CH}_3)_3$  を  $100.0^\circ\text{C}$  の真空容器中に初期の圧力が  $0.050 \text{ bar}$  (別表にて、 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  が与えられている) になるように導入する。この温度で平衡状態に達したときの  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  の圧力を求めなさい。

( $(\text{CH}_3)_3\text{NB}(\text{CH}_3)_3$  の解離:  $\Delta_{\text{dissoc}} H^\circ = 73.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  及び  $\Delta_{\text{dissoc}} S^\circ = 191 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .)