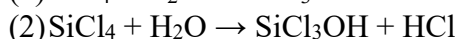
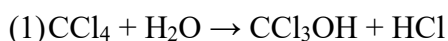


問題 14. 炭素化合物とケイ素化合物の加水分解、及び窒素と塩素の電気陰性度

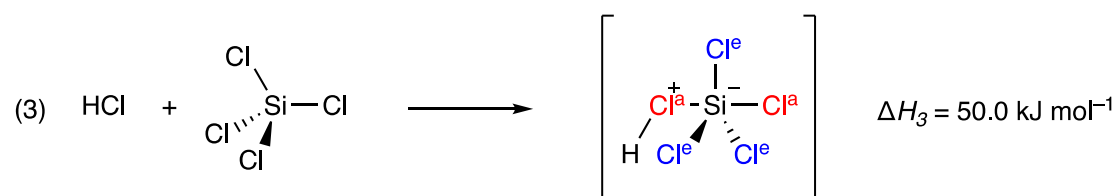
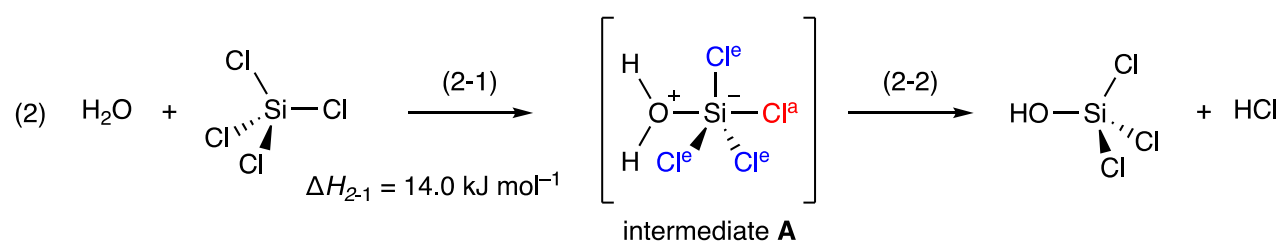
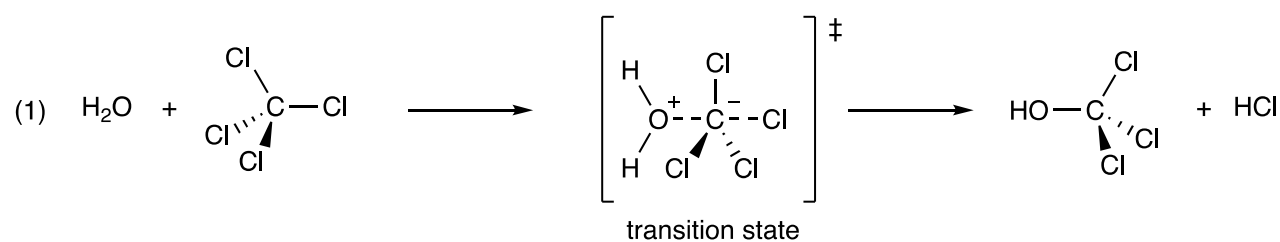
1. 以下の間に答えよ。回答にあたり、反応エンタルピー変化は反応物と生成物の結合解離エネルギーのみで表されると仮定せよ。結合解離エネルギーの値として下記 (kJ mol^{-1} 単位) を用いよ。

C-Cl: 335, C-O: 392, O-H: 467, H-Cl: 426, Si-Cl: 451, Si-O: 500, C-H: 413, Si-H: 318.

1-1. 水中において、四塩化炭素は安定であるが、四塩化ケイ素は容易に加水分解される。以下の反応(1)及び反応(2)は、それぞれの加水分解反応の最初の段階である。結合解離エネルギーに基づき、各反応についての反応エンタルピー ΔH [kJ mol^{-1}]を計算せよ。



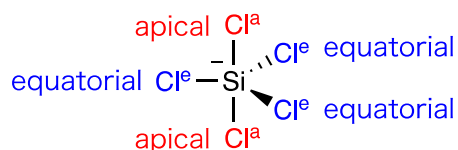
問 1-1 に関し、(結合解離エネルギーから計算される) 反応物と生成物とのエンタルピー変化だけでは、反応が速やかに進行するかどうかを判断することはできない。問 1-1 で取り上げた四塩化炭素と四塩化ケイ素の反応性の違いは、四塩化炭素の反応が 1 段階であるのに対し、四塩化ケイ素の反応が多段階であることから説明できる。



(訳注) transition state: 遷移状態 intermediate: 中間体

反応式(1)に示す 1 段階反応は、遷移状態において炭素原子が 5 配位となるため、非常に高い活性化エネルギーを伴う。反応式(2)は 2 段階反応であり、ケイ素原子が 5 配位である中

間体を経由する。反応式(3)は、シリケートの一種として知られる 5 配位ケイ素化合物を四塩化ケイ素と HCl との反応により生じる反応の例である。5 配位ケイ素化合物分子はケイ素原子を中心とする三方両錐形構造を持ち、ケイ素に結合する原子が各頂点に位置する。



geometry of pentachlorosilicate SiCl_5^- ,
penta-coordinated silicon species

5 配位ケイ素化合物の一種、 SiCl_5^- の構造

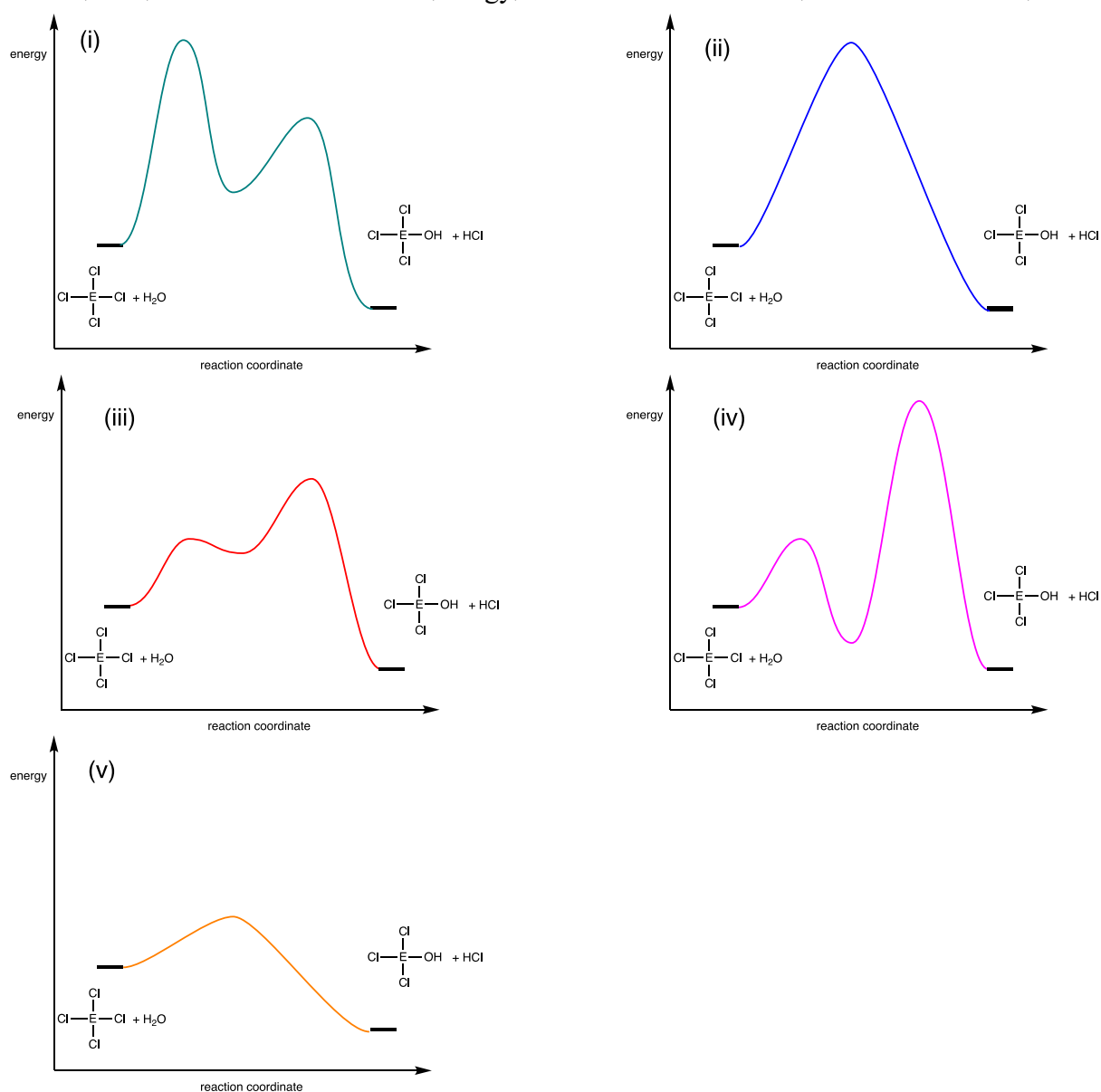
(訳注) apical: アピカル equatorial: エクアトリアル

5 配位ケイ素中間体において、ケイ素原子の上下の 2 頂点（アピカル位）にある原子と、ケイ素を中心とする三角形を形成する 3 頂点（エクアトリアル位）にある原子とでは、結合解離エネルギーが異なる。エクアトリアル位に対応する Si-Cl 結合の結合解離エネルギーを（一定であると仮定し） $\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^e)$ と表す。また、アピカル位に対応する Si-Cl 結合の結合解離エネルギーを（同様に、一定であると仮定し） $\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^a)$ と表す。アピカル位に H_2O 分子が O 原子で配位しているとき、5 配位ケイ素原子と H_2O 分子との間の結合解離エネルギーは 400 kJ mol^{-1} である。 H_2O 分子や HCl 分子がケイ素原子に配位すると、分子内 O-H 結合や Cl-H 結合の結合解離エネルギーも変化するが、この変化は無視できるほど小さい。

1-2. 反応式(2-1)における ΔH_{2-1} の値を 14.0 kJ mol^{-1} 、反応式(3)における ΔH_3 の値を 50.0 kJ mol^{-1} とする。 $\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^a)$ と $\text{BE}(\text{Si}-\text{Cl}^e)$ を計算せよ。

1-3. ここまで見てきたように、炭素原子と異なり、ケイ素原子は5配位構造を持つ準安定な中間体を形成することができるという点が重要である。この違いは、ケイ素の結合長が炭素の結合長よりも長いため、中心ケイ素原子の周囲に空間的な余裕ができ、配位子間の反発が小さくなることに由来する。問 1-2 からわかるように、5配位ケイ素化合物におけるケイ素-配位子間結合解離エネルギーは、4配位ケイ素化合物の値よりも（結合1本あたりでは）小さいが、結合が5本あることで全体としては十分な安定化エネルギーが得られる。このため、5配位ケイ素化合物は4配位ケイ素化合物に匹敵する安定性を持つ。上の議論を踏まえ、反応過程におけるエネルギー変化を示すグラフとして適切なものを、反応(1)と反応(2)のそれぞれについて以下から選べ。

(訳注) 縦軸はエネルギー (energy)、横軸は反応座標 (reaction coordinate) である。



なお、図(i)-(v)の縦軸のスケールはすべて等しい。

一般に、元素 A と B について、ポーリングの電気陰性度 χ_A と χ_B をそれぞれ以下の式で定義する。

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = D_{AB} - (D_{AA} + D_{BB}) / 2$$

D_{AB} : A-B 結合に関する結合解離エネルギー (eV 単位)

D_{AA} : A-A 結合に関する結合解離エネルギー (eV 単位)

D_{BB} : B-B 結合に関する結合解離エネルギー (eV 単位)

(訳注) 1 eV は、1 V の電位差で電子 1 個が得るエネルギーであり、 $1 \text{ eV} \approx 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ である。J mol⁻¹ に換算するにはアボガドロ定数を掛ける必要があることに注意。

以下、水素、窒素、塩素のポーリングの電気陰性度として、それぞれ以下の値を用いよ。

$$\chi_{\text{H}} = 2.10, \chi_{\text{N}} = 3.04, \chi_{\text{Cl}} = 3.16$$

また、結合解離エネルギーとして以下の値 (kJ mol⁻¹ 単位) を用いよ。

$$\text{N}=\text{N}: 945, \text{O}=\text{O}: 498, \text{N}-\text{N}: 158, \text{H}-\text{H}: 436, \text{H}-\text{Cl}: 426, \text{Cl}-\text{O}: 206, \text{O}-\text{H}: 467$$

2-1. 結合解離エネルギー D_{NH} 、 D_{NCl} 、 D_{ClCl} を、kJ mol⁻¹ 単位で計算せよ。

2-2. 下記の文における **A**、**B**、**C**、**D** にあてはまる分子式を書け。また、**Q** にあてはまる値を計算せよ。

窒素と塩素のポーリングの電気陰性度 (それぞれ $\chi_{\text{N}} = 3.04$ 、 $\chi_{\text{Cl}} = 3.16$) に基づくと、N-Cl 結合は N^+-Cl^- という極性を持つと考えられる。これを踏まえると、例えばモノクロロアミン (H_2NCl) の加水分解反応では窒素含有生成物 **A** と塩素含有生成物 **B** が生じると予想される。しかし実際には、下の反応式に示すように、窒素含有生成物 **C** と塩素含有生成物 **D** が生じる。この結果は、ポーリングの電気陰性度では説明することができない。結合解離エネルギーに基づくと、実際のモノクロロアミンと水の反応におけるエンタルピー変化は $\Delta H = Q$ [kJ] と計算でき、吸熱反応であることが示唆される。



オールレッドとロコウは以下の式で電気陰性度を定義した。オールレッド・ロコウの電気陰性度 (χ_{AR}) は、価電子に対する有効核電荷 ($Z_{\text{eff}}^{\text{VE}}$) と、原子の共有結合半径 (r [pm]) で決まる。この定義は、電気陰性度は原子表面における電場の強さの指標であるべきだという考え方に基づくものである。

$$\chi_{\text{AR}} = 3590 \left(\frac{Z_{\text{eff}}^{\text{VE}} - 0.35}{r^2} \right) + 0.744$$

有効核電荷 (Z_{eff}) は、以下に示すスレーター則を用いて計算する。

- (i) 対象原子の電子配置を記述する。このとき、s 軌道と p 軌道の電子は同じグループにまとめ、d 軌道の電子は別のグループとする。例えば、[1s], [2s, 2p], [3s, 3p], [3d]。
- (ii) 価電子にあたる電子を特定し、それより上（上記の例でいえば右側）のグループにある電子を全て無視する。これらの電子は核電荷の遮蔽に関係しない。
- (iii) 価電子が s 軌道または p 軌道にある場合（すなわち、[ns,np]グループに属する場合）、価電子と同じグループに属する電子は、1 個につき核電荷を 0.35 遮蔽する。ただし 1s 電子は例外であり、1 個につき 0.30 遮蔽する。
- (iv) このとき、価電子が属するグループを[ns, np]とすると、n-1 グループの電子は 1 個につき核電荷を 0.85 遮蔽する。
- (v) 同様にこのとき、n-2 およびこれより下のグループに属する電子は 1 個につき核電荷を 1.00 遮蔽する。
- (vi) 価電子が d 軌道または f 軌道にある場合（[nd]または[nf]グループに属する場合）、価電子と同じグループに属する電子は 1 個につき核電荷を 0.35 遮蔽する。これより上の[nd]または[nf]グループにいる電子はすべて無視する。
- (vii) このとき、価電子のグループよりも下のグループに属する電子は 1 個につき核電荷を 1.00 遮蔽する。

例えば、スレーター則によると、ケイ素 (${}_{14}\text{Si}$ 、電子配置 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$) の価電子に対する有効核電荷は $4.15 [= 14 - (0.35 \times 3) - (0.85 \times 8) - (1.00 \times 2)]$ と計算できる。

2-3. 窒素と塩素の共有結合半径はそれぞれ $r(\text{N}) = 70.0 \text{ [pm]}$ 、 $r(\text{Cl}) = 99.0 \text{ [pm]}$ である。スレーター則に基づく有効核電荷 $Z^{\text{VE}}_{\text{eff}}$ を用い、窒素と塩素のオールレッド・ロコウの電気陰性度 $\chi_{\text{AR}}(\text{N})$ 、 $\chi_{\text{AR}}(\text{Cl})$ を求めよ。

オールレッド・ロコウの定義に基づく電気陰性度を用いると、モノクロロアミンの加水分解反応の結果を説明することができる。かように、電気陰性度という概念は、本来は定性的なものとして導入されたのであるが、その具体的な値は定義に依存する。