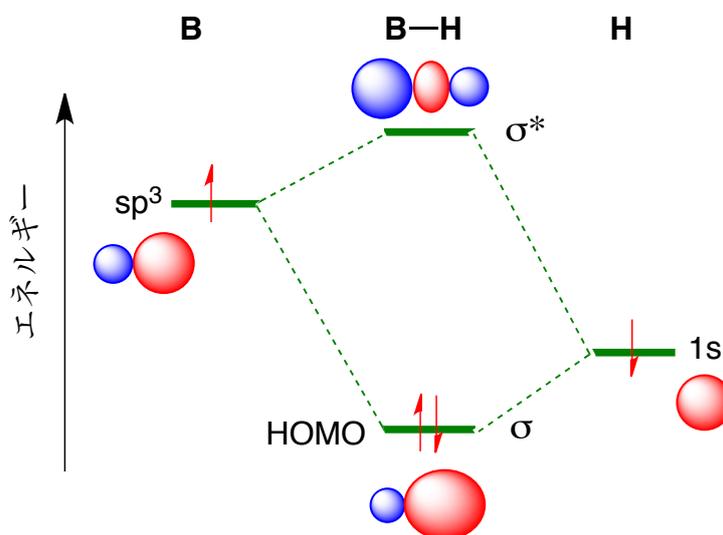


ノート 10.1 BH_4^- の分子軌道

BH_4^- の B-H 結合に対応する分子軌道は B の sp^3 混成軌道と H の 1s 軌道の相互作用でできている。ホウ素は金属的な性質をもち電気陰性度が小さい (2.04) ので、その価電子のエネルギーは高い (イオン化ポテンシャルが小さい) ので、二つの原子軌道のエネルギー差は大きく、結合性 σ 軌道の安定化は小さい。したがって、この σ 軌道はもとの H の 1s 軌道に近く、結合性電子対は H (電気陰性度 2.20) のほうに偏っている (このような傾向は AlH_4^- ときにはもっと顕著であり、それが LiAlH_4 の高反応性の原因である)。このために、この HOMO に入っている結合性 σ 電子対が求核種としての中心になっており、B-H の極性が BH_4^- からのヒドリド移動を促進している。有機金属反応剤の M-C 結合の分子軌道も同じようにできており、炭素求核種の性質の原因になっている。



BH_4^- の B-H 結合を形成している分子軌道