

ノート 6.1 Lewis 酸・塩基の硬さと軟らかさ

Brønsted 酸の酸性度はプロトン移動平衡の平衡定数として定義され、Brønsted 塩基性はプロトンに対する電子対供与能として定義されている。Lewis 塩基は、同時に Brønsted 塩基でもあるが、その塩基性度は相手の Lewis 酸の種類によって必ずしも一定ではない。

たとえば、 H^+ に対してはハロゲン化物イオンの中で F^- が最も強い塩基になるが、 Ag^+ に対しては逆に I^- が最も強い塩基として安定な錯体を形成する。 BF_3 は PH_3 よりも NH_3 と安定な錯体を作るが、 Ag^+ は PH_3 とより安定な錯体を作る。このように、Lewis 酸性度あるいは塩基性度は、一つの尺度で表すことができない。

Pearson は、Lewis 酸と塩基を軟らかい酸・塩基 (soft acid-base) と硬い酸・塩基 (hard acid-base) に分類し、定性的に“軟らかい酸は軟らかい塩基と結合しやすく、硬い酸は硬い塩基と結合しやすい”と述べた (R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533; R.G. Pearson, J. Songstad *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 1827)。この考え方は **HSAB 原理** (hard and soft acids and bases principle) とよばれ、金属錯体の安定性だけでなく有機反応の選択性の説明にも応用される。

表 1 に代表的な Lewis 酸と塩基を HSAB 原理に基づいて分類しているが、硬い酸・塩基の一般的特徴は、中心原子が小さく、電気陰性度が大きく、分極率が小さく、高い電荷密度をもっていることである。軟らかい酸・塩基は逆の性質をもっている。

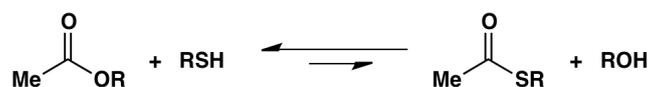
表 1 Lewis 酸と塩基の HSAB 原理による分類

	硬い	中間	軟らかい
酸	BF_3 , $B(OR)_3$, CO_2 , SO_3 , H^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , RCO^+	BR_3 , SO_2 , Zn^{2+} , Fe^{2+} , NO^+ , R_3C^+	$[BH_3]$, キノン, Cu^+ , Ag^+ , Hg^+ , Hg^{2+} , M^0 (金属), HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , Br^+ , I^+ , I_2 , Br_2 , CH_2
塩基	NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , OH^- , O^{2-} , RO^- , F^- , Cl^- , RCO_2^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}	$PhNH_2$, C_5H_5N , N_3^- , SO_3^{2-} , Br^- ,	R_3P , $(RO)_3P$, RSH , H^- , R^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , RS^- , $S_2O_3^{2-}$, I^-

分子軌道の観点から見ると、硬い酸の LUMO は高く、硬い塩基の HOMO は低いので、両者のフロンティア軌道のエネルギー差が大きく、軌道相互作用は小さい、しかし、それぞれ正と負の電荷密度が高いので、大きな静電相互作用をもつ。すなわち、**硬い酸と塩基の反応は電荷制御である**といえる。一方、軟らかい酸と塩基の LUMO と HOMO の差は比較的小さく、軌道相互作用が大きいため、**軟らかい酸と塩基の反応は軌道制御である**といえる。

有機反応における求電子種と求核種は Lewis 酸と塩基であり、求核種は電子対を出して求電子種と結合する。したがって、その反応選択性は HSAB 原理によってよく説明できる。次に二、三の例をあげる。

カルボニル基の炭素は“硬く”，チオールよりもアルコールの酸素と強い親和性をもつ。したがって，次の平衡はチオエステルよりもエステルにかたよっている。



カルボニル基に対する求核種の求核性は塩基性とよい相関を示すが，飽和炭素に対する $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応における求核性は軟らかい塩基のほうが大きい。すなわち，第一級のハロアルカンに対する反応性はアルコールよりもチオールのほうが大きい。

エノラートイオンはその共鳴構造からわかるように，酸素と炭素の二つの求核中心をもつ。酸素が炭素よりも硬いので，硬い求電子種は酸素で，軟らかい求電子種は炭素で反応する。ハロゲン化アルキルは軟らかく，塩化シリルのケイ素は硬い。 Me_3SiCl はシリルエーテルを生成するが， MeI はエノラート炭素で反応してアルデヒドとなる。しかし，同じ炭素求電子種でも，オキソニウムイオンのように正電荷をもつものは硬い求電子種としてビニルエーテルを与える。

