ハード・ソフト・酸・塩基概念の有機化学への応用

秋 葉 欣 哉*・稲 本 直 樹*

Application of Hard and Soft Acids and Bases Principle to Organic Chemistry

Kin-ya AKIBA* and Naoki INAMOTO*

I. はじめに¹⁾

Lewis 酸・塩基の平衡は〔1〕式によって示される。

この平衡は広い分野で認められ、それぞれの分野において、生成物(A:B)は配位化合物、付加物あるいは酸・塩基錯体などと呼ばれている。

溶媒和されたイオンや多数の無機化合物も酸塩基錯体である。さらに、化合物中の一つの結合に注目してみると、一般には電荷の偏りがあるので、分子を Lewis 酸、塩基の二つの部分に分割して考えることができる。たとえば酢酸エチルは、酸であるアシリウムイオン(CH₃-CO⁺)と塩基であるアルコキシドイオン(C₂H₅O⁻)からなる錯体であると考えることができる。同様に、トルエンは PhCH₂⁻ と H⁺ の錯体と同時に、PhCH₂⁺ と H⁻ の錯体と考えることもできる。分割法が一義的にきまらず任意性があるということは、無機、有機化合物に共通の性質で、それらの行なう反応の多様性を説明するために絶対に必要なことである。いずれにしても、分割された(観念的な)酸・塩基の性質が分子全体に反映するわけである。

このように考えると、〔1〕式の生成物(A:B)の安定性を表わす規則があれば、多くの分野に適用されることになる。

酸・塩基の強度については、定性的かつ直観的に以下のことが認められる：強酸Aと強塩基Bは安定な錯体A:Bを形成する。一方、より弱い酸と塩基は安定性の

より低い錯体を形成する。したがって、〔1〕式の平衡定数は〔2〕式で示される。

$$\log K = s_A \cdot s_B \cdots \cdots [2]$$

s_A, s_B は酸・塩基の強度因子で、環境と温度に影響されるが、一定の条件(たとえば水溶液中 25°C)で一連の s_A, s_B 値を測定すれば、それらの組合せについて生成物(A:B)の安定度を知ることができる。しかし、残念ながら特定の酸を標準にして一連の塩基の強度の順序を決定しても、標準とする酸をかえると塩基の順序も変化するので、普遍的な酸・塩基の強度の順序をきめることはできない。けれども、一般的な感覚として分類はできる。

多数の酸、塩基の組合せについて安定度を測定すると、それらに関係づけるためには、強度(s)以外に少なくとももう一つの因子、やわらかさ(softness)(σ)を考える必要があることがわかる。

$$\log K = s_A \cdot s_B + \sigma_A \cdot \sigma_B \cdots \cdots [3]$$

このような4種の因子による実験式は他にも例があり非極性溶媒中での錯体形成の生成熱²⁾や、Edwardsによる多数の陽イオンの錯体形成の平衡定数や速度を定量化した関係式(オキシベース scale)³⁾などがある。これらの多数の研究をもとにして比較検討した結果、Pearsonは多数の塩基のうち電子供与原子がN, OあるいはFなどの塩基はプロトンに配位しやすく、一方、P, S, I, Brなどの塩基はメチル水銀カチオンに配位しやすいことを推論した。

前者に属する供与原子は電気陰性度が大きく、分極率が低く酸化されにくい。このように原子価電子を強く保持する性質の塩基をハード塩基と命名した。一方、後者に属する供与原子は電気陰性度が小さく分極率が高く酸化されやすい。このように原子価電子を比較的弱く保持する性質の塩基をソフト塩基と命名した。

* 東京大学理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo ()

II. Hard and Soft Acids and Bases

(HSAB) の原理¹⁾

Pearson は上記の特性を目安として経験的に多数の塩基を、ハード、ソフトおよび中間的なものの3種類に分類した(表1)。同様な立場で多数のLewis酸を分類すると、ハード塩基と配位してより安定な錯体を形成する

表1 塩基の分類

ハ	ード	ソ	フト
H ₂ O, HO ⁻ , F ⁻ MeCO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ ROH, RO ⁻ , R ₂ O NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄		R ₂ S, RSH, RS ⁻ I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P CN ⁻ , RNC ⁻ , CO C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ H ⁻ , R ⁻	
中 間 的			
PhNH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , N ₂			

ハード酸とソフト塩基に配位してより安定な錯体を形成するソフト酸および中間的なものの3種類に分類できる。これはすでに提唱されている Schwarzenbach⁴⁾ や Ahrland, Chatt および Davies の分類と同じであり⁵⁾, それらを借用したものである。すなわち異なる塩基と形成される錯体の安定度の順序は、定性的には下のように示される。

ハード酸 (class a)	N ≫ P > As > Sb
	O ≫ S > Se > Te
	F > Cl > Br > I
ソフト酸 (class b)	N ≪ P < As < Sb
	O ≪ S < Se ≈ Te
	F < Cl < Br < I

Lewis 酸の分類結果を表2に示す。ハード酸の特長は原子半径が小さく、高い陽電荷を有し、一般に原子価殻に非共有電子対をもたない。これらはハード塩基の性質と対応するものである。一方、ソフト酸は原子半径が大きく、陽電荷が低く原子価殻に非共有電子対(*p* または *d* 電子)を含んでいる。これらはソフト塩基の特徴と対応するものである。上記の分類表を作るのに使用した酸-塩基錯体の安定度をみると、次の規則が成り立っていることがわかる。すなわち、ハード酸はハード塩基と結合し、ソフト酸はソフト塩基と結合しやすい。

このように、Pearson は Lewis 酸・塩基に関する分類を拡張し、酸塩基錯体の安定性に関する一般的な定性的な規則を見出し、化学結合や化学反応を拡張された意味での酸-塩基反応として解釈を試みたことになる。当然のことながら、やわらかさ・かたさを規定する要素は

表2 Lewis 酸の分類

ハ	ー	ド	ソ	フ	ト
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺ Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺ N ³⁺ , Cl ³⁺ , Gd ³⁺ , Lu ³⁺ Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ , MeSn ³⁺ Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ Pu ⁴⁺ , Ce ³⁺ , Hf ⁴⁺ , WO ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ UO ²⁺ , Me ₂ Sn ²⁺ , VO ²⁺ , MoO ³⁺ BeMe ₂ , BF ₃ , B(OR) ₃ AlMe ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ RPO ₂ ⁺ , ROPO ₂ ⁺ RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺ , SO ₃ I ⁷⁺ , I ⁵⁺ , Cl ⁷⁺ , Cr ⁶⁺ RCO ⁺ , CO ₂ , NC ⁺ HX (水素結合分子)			Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ MeHg ⁺ , Co(CN) ₅ ²⁻ , Pt ⁴⁺ , Te ⁴⁺ Tl ³⁺ , TlMe ₃ , BH ₃ , GaMe ₃ GaCl ₃ , GaI ₃ , InCl ₃ RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺ I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺ I ₂ , Br ₂ , ICN など トリニトロベンゼンなど クロラニル, キノンなど (NC) ₂ C=C(CN) ₂ など O, Cl, Br, I, N, RO ⁺ , RO ₂ ⁺ M ⁰ (金属原子) 金属 CH ₂ , カルベン類		
中 間 的					
Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , BMe ₃ , SO ₂ , NO ⁺ , Ru ²⁺ , Os ²⁺ R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺ , GaH ₃					

多種多様なので、HSAB 原理は定量性を欠く反面、広い適用範囲をもつ。すなわち、現象をまとめて相関関係をつけ、それを定性的に直観的に理解するのに有用な指針となるものである。

Klopman はフロンティア軌道、すなわち、Lewis 酸の最低空軌道および塩基の最高被占軌道のエネルギーを摂動論にもとづいて SCFMO 法により計算した⁶⁾。一つの錯体において、これら二つの軌道のエネルギー差が大きければ、電子移動効果の寄与は小さく、相互作用は主として“charge-controlled”となる。一方、二つの軌道のエネルギーが近ければ、塩基から酸への電子移動が効果的に起こり、相互作用は主として“frontier-controlled”となる。前者はハード-ハード、後者はソフト-ソフト相互作用に対応するものである。Klopman はさらにイオン化電位、電子親和力、イオン半径、溶媒和熱を考慮に入れてソフト-ハードの目安となる *E** の値を多数の酸、塩基について計算した。(表3)。

表3の値は、表1, 2の分類と驚くほどよく対応している。表3の中から、周期表の同族の酸を取り出すと、*E** は周期が下がるにつれて減少し、塩基では増加するという一定の傾向がみられる。数種の酸化状態をもつLewis酸では、酸化数の低い方がよりソフトになっている。プロトンが中間的な酸として分類されているのが、例外的に合わない結果である。

ここで対照的と思われる一つの例をあげておくことは有意義であろう。それは重水中のオニウム塩のプロトン

表3 Lewis酸・塩基のやわらかさ (E^*) の計算値^{a)}

イオン	軌道エネルギー (eV)	脱溶媒和エネルギー (eV) ^{a)}	E_n^*
Al ³⁺	26.04	32.05	6.01
La ³⁺	17.24	21.75	4.51
Ti ⁴⁺	39.46	43.81	4.35
Be ²⁺	15.98	19.73	3.75
Mg ²⁺	13.18	15.60	2.42
Ca ²⁺	10.43	12.76	2.33
Fe ³⁺	26.97	29.19	2.22
Sr ²⁺	9.69	11.90	2.21
Cr ³⁺	27.33	29.39	2.06
Ba ²⁺	8.80	10.69	1.89
Ga ³⁺	28.15	29.60	1.45
Cr ²⁺	13.08	13.99	0.91
Fe ²⁺	14.11	14.80	0.69
Li ⁺	4.25	4.74	0.49
H ⁺	10.38	10.8	0.42
Ni ²⁺	15.00	15.29	0.29
Na ⁺	3.97	3.97	0
Cu ²⁺	15.44	14.99	-0.55
Tl ⁺	5.08	3.20	-1.88
Cd ²⁺	14.93	12.89	-2.04
Cu ⁺	6.29	3.99	-2.30
Ag ⁺	6.23	3.41	-2.82
Tl ³⁺	27.45	24.08	-3.37
Au ⁺	7.59	3.24	-4.35
Hg ²⁺	16.67	12.03	-4.64
F ⁻	6.96	5.22	-12.18
H ₂ O	15.8	(-5.07)	(-10.73)
OH ⁻	5.38	5.07	-10.45
Cl ⁻	6.02	3.92	-9.94
Br ⁻	5.58	3.64	-9.22
CN ⁻	6.05	2.73	-8.78
SH ⁻	4.73	3.86	-8.59
I ⁻	5.02	3.29	-8.31
H ⁻	3.96	3.41	-7.37

a) 水溶液として計算

交換速度の実測例である⁷⁾。

アンモニウム塩が極端におそく、それは遷移状態において寄与するイリド構造を、窒素原子に d 軌道の寄与がないので、安定化できないためと説明されている。同族列における速度の順は、 $\text{P}^+ > \text{As}^+ > \text{Sb}^+$; $\text{S}^+ > \text{Se}^+ > \text{Te}^+$ である。この反応での d 軌道共鳴の寄与による安定化は、窒素を零として、他の原子については 13~15 kcal/mol とほぼ一定であると評価された。よりソフトなオニウム塩のヘテロ原子はよりよくカルバニオン (ソフト塩基) を安定化するはずであるが、この考えは実測の交換速度を説明できないし、共鳴による安定化がほぼ一定と

いう解析にも合わない。攻撃試剤である水酸化イオンはハード塩基であるので、よりハードなオニウム塩と交換しやすいと考えれば実測の傾向を理解できるが、この説明ではアンモニウム塩が最もおそいという事実を無視せざるをえなくなる。

ここにあげた例が適当かどうかは別として、HSAB 概念に含まれる因子が多様であるために、平衡や反応の詳細な、あるいは定量的議論に有用ではないことに十分留意すべきである。

III. HSAB 概念の有機化学への応用の基礎

HSAB 概念は多種類の Lewis 酸を扱う錯体化学からでてきた概念である。有機化学では、通常、扱う元素の種類は限られているので、置換基効果、酸化状態の変化など比較的小さな効果について、ハード、ソフトの順を考えることになる。一連の塩基をやわらかさの順に並べると下のようになることは明らかである。

カルバニオンはソフトに、カルボカチオンは中間に属すると分類されている。水素は炭素より電子供与的であるので、置換基が増すとカルボカチオンはよりハードとなる。したがって、メチルカチオンは最もソフトなカルボカチオンである: $\text{Me}^+ > \text{Et}^+ > \text{Me}_2\text{CH}^+ > \text{Me}_3\text{C}^+ > \text{Ph}^+$ 。カルボカチオンからプロトンが脱離すると、よりソフトなカルベンが生成する。オレフィンがソフト塩基である。RS⁺ はソフト酸であるが RSO₂⁺ はハード酸である。このことは、後で述べるように、多数の求核試剤との反応によって確かめられている。

HSAB 概念により化合物の安定性を予見できる。RSSR' はソフト-ソフトの組合せで安定であり、RS-OR' はソフト-ハードの組合せで不安定である。アシリウムイオンはハード酸なので、アルコキシドやアミノイオンとの組合せ、すなわち、エステルやアミドは安定であるが、ソフト塩基、すなわち、RS⁻ や I⁻ との組合せである RCO-SR や RCO-I などは不安定である。

これに関連して最近の興味ある例をあげる。チアチオフテン誘導体は光照射で結合交換を起こすと 1972 年に提案されたが⁸⁾、実際には *cis-trans* 異性化であることが 1973 年に証明された⁹⁾。ソフト-ソフト結合からソフト-ハード結合への変化は不利なわけである。

〔6〕式の交換平衡は非常に速やかに起こるが、〔7〕式では正方向への反応は起こらない¹⁰⁾。

BF_3 (ハード酸) を標準とすると錯体の安定性は $\text{BF}_3 \cdot \text{NMe}_3 > \text{BF}_3 \cdot \text{PMe}_3$; $\text{BF}_3 \cdot \text{OMe}_2 > \text{BF}_3 \cdot \text{SMe}_2$ であるが、 BH_3 (ソフト酸) を標準とすると安定性は逆転する¹¹⁾。

ケト-エノール平衡に及ぼす置換基効果も以下のようにまとめられる。XがCl, OH, ORのような電子吸引基であると、 C_1 はよりハードになり、エノール化は不利になるが、X=Hの場合は C_1 はよりソフトの方が有利なので、エノール化の割合が増加する。Zが電子吸引基であると、 C_2 はよりハードの方が有利になり、 sp^3 より sp^2 の方がハードなので、エノール化の割合は増加する。

広い意味で、化学結合を酸-塩基対とし、化学反応を酸-塩基反応と考える。一般に結合A-Xには電荷の偏りがあるので、Aを酸部、Xを塩基部と見なすことができる。いまAがハード酸、Xがソフト塩基の組合せとすると、触媒反応あるいは多中心反応でこの結合を切断するには、ハード塩基(Z)とAが反応し、ソフト塩基(E)がXを受けとるような組合せを作ればよいことがHSAB概念から明らかである。逆の組合せの場合も同様に考えられる(〔9〕式)。これをSavilleの規則という¹²⁾。

この規則にあてはまる反応例は多数あり、また反応を開発するための指針として有用である。例をあげよう。

もし、A-Xがハード-ハード、ソフト-ソフトの組合せであるときは、結合が安定なため、反応は起こりにくいと考えられる。

IV. エノラートアニオンによる求核置換

エノラートアニオンでの負電荷は大部分酸素上に存在するが、アルキル化におけるO/C比はカチオンの種類、アルキル化試剤、溶媒、温度などにより変化し、以前から種々の条件が検討されている¹³⁾。O/C比はアルキル化剤のやわらかさを示す目安となり、よりハードな試剤ではO-アルキル化体の割合が増加する。クロロメチルアルキルエーテル¹⁴⁾、トリメチルクロシラン¹⁵⁾ではO-アルキル化のみが起こり、アシル化も大部分O-アシル化になる傾向が大きい¹⁶⁾。

炭酸カリウムを塩基とするアセト酢酸エチルの塩化n-ブチルによるアルキル化が種々の溶媒中で検討されている¹⁷⁾。O-アルキル化の割合は、アセトン、アセトニトリル中では低い(<20%)が、DMSO、DMF、N-メチルピロリドン中では約50%である。DMF中におけるn-Bu-XによるO-アルキル化の割合は、Cl(46%)、Br(33%)、I(〜0)である。つまり、よりソフトなアルキル化剤ではC-アルキル化が有利になる。

$\text{PhCOCHR}^1\text{R}^2$ のエノラートのアルキル化がDMSO中で詳細に検討されている¹⁸⁾。一例を示そう。

極性の低い溶媒中では、O/C比に対して陽イオンの効果も顕著であるが、極性の高い溶媒(DMSO<DMF<HMPTなど)中でナトリウムあるいはカリウム塩を用いると、エノラートアニオン自身の反応性が現われるものと思われる¹⁹⁾。有機合成においては、効率よくC-アルキル化を行なうことが非常に重要で、この観点からすぐれた解説がHouseによってなされている²⁰⁾。

イミンアニオンはエノラートと等電子構造をもち、アルキル化に対して類似の挙動をする²¹⁾。オキシム、フェニルヒドラゾンおよびケタジンのジアニオンは1モルの塩化ベンジルによりC-アルキル化をうける²²⁾。

次の反応も同様に考えることができる。

V. β-プロピオラク톤の開環反応

β-プロピオラク톤は種々の求核試剤で〔11〕式によ

表5 スルフィニル基およびスルホニル基に対する
相対的求核反応性 ($k_{\text{Nu}}/k_{\text{AcO}}$)

求核試剤	スルフィニル基 [15]式	スルホニル基[19]式
Br ⁻	7.2	0.0009
Cl ⁻	1.3	0.0016
AcO ⁻	(1.0)	(1.0)
F ⁻	0.49	59
H ₂ O	1.1×10^{-5} a)	3.0×10^{-5} a)

a) 求核試剤を加えない時の加水分解速度。

求核置換の対象がスルフィニル基からスルホニル基に変化すると、一連の求核試剤の反応性の順序が全く逆転している。スルフィニル基に対する相対反応性は Br⁻ > Cl⁻ ≈ AcO⁻ > F⁻ ≫ H₂O であるが、スルホニル基に対しては F⁻ ≫ AcO⁻ ≫ Cl⁻ > Br⁻ > H₂O の順となる。F⁻ やアセタートイオンは Cl⁻ や Br⁻ にくらべてかなりハードな塩基であるから、スルホニル基はスルフィニル基にくらべてかなりハードな酸として挙動することが解る。このことは、スルホニル基には非共有電子対は残存しておらず、より強い陽電荷が局在している事実と一致する。

表6には[20]式³⁸⁾と[21]式³⁸⁾に示したカルボニル基に対する求核試剤の相対反応性を[19]式の結果とあわせて示した。

表6 スルホニル基およびカルボニル基に対する相対的
求核反応性 ($k_{\text{Nu}}/k_{\text{AcO}}$)

求核試剤	スルホニル基 ^{a)} [19]式	カルボニル基 ^{b)}	
		[20]式	[21]式
<i>n</i> -BuNH ₂	5.9×10^8	2.1×10^8	3.1×10^8
N ₃ ⁻	3.3×10^2	1.7×10^3	3.5×10^3
F ⁻	59	5.6	3.3
NO ₂ ⁻	10	15	7.7
AcO ⁻	(1.0)	(1.0)	(1.0)
H ₂ O	3×10^{-5} c)	3.5×10^{-4}	2×10^{-4}

a) 60% ジオキサン水溶液, b) 水溶液, c) 求核試剤を加えない時の加水分解速度。

スルホニル基に対する相対反応性の順序は *n*-BuNH₂ ≫ N₃⁻ > F⁻ > NO₂⁻ > AcO⁻ ≫ H₂O であり、一方、カルボニル基に対する相対反応性は *n*-BuNH₂ ≫ N₃⁻ ≫ NO₂⁻ > F⁻ > AcO⁻ ≫ H₂O である。両者は本質的に同じ傾向を示し、スルホニル基はカルボニル基と同程度のハードな酸であることがわかるが、F⁻ と NO₂⁻ の順が逆転している。F⁻の方がNO₂⁻よりもハードな塩基であろうから、このことはスルホニル基の方がカルボニル基よりも多少ともよりハードなことを示すものであろう。

VII. リン化合物の反応

三価リン化合物がソフトな求電子試剤に対しては、非常に強力な反応試剤であることはよく知られている。ホスホニウム、ホスホニルおよびチオホスホニル基がα-カルバニオンを安定化することは合成的にも有用な反応として利用されている(Wittig反応など)が、三価リン自身もα-カルバニオンを安定化する能力があり、これらの性質は、やわらかさの一面である*d*軌道の関与によって説明されている。この点に焦点をあてた総説³⁹⁾が最近あるので、ここでは割愛する。

ホスホン酸トリアルキルとα-ハロカルボニル化合物の反応によってエノールホスファートを生成するPerkow反応については⁴⁰⁾、古くから多くの研究が行なわれているが速度論的研究は最近のことである。

トリフェニルホスフィンフェナシルブロミドのα-炭素を攻撃してアシルホスホニウム塩を生成するが、α-炭素にさらに置換基が入ると、[22]式のようにエノールホスホニウム塩が生成する⁴¹⁾。

光学活性の三級ホスフィンを用いた時、リン上で反転が起きていることが明らかにされた。この結果、ソフトなホスフィンがソフトな臭素を攻撃するのが反応の第一段階であると考えられる。このことは、α-プロモシクロヘキサノンとトリフェニルホスフィンとは0℃でも速やかに反応するが、α-クロロシクロヘキサノンとは100℃でもほとんど反応しないことも、この考えと一致する⁴²⁾。

α-クロロまたはプロモイソプロチロフェノンとホスホン酸トリエチルのPerkow反応は定量的に進行するので、その速度論的研究が行なわれている⁴³⁾。

原料のおおのに一次の二次反応であり、ベンゼン環上の電子吸引基で加速され、 $\rho=1.89$ ($\text{X}=\text{Br}$), 2.37 ($\text{X}=\text{Cl}$) である。極性溶媒中の方が非極性溶媒中よりよい ($k_{\text{PhCN}}/k_{\text{PhH}}=2.32$, 45°C)。エステルアルキル基を変えると速度の順序は、 $\text{Me} > \text{Et} > i\text{-Pr}$ となる。酢酸を触媒とすると、速度は酢酸の濃度に比例して増大する。これらのことから、反応は極性の中間体または遷移状態を通り、リン原子はカルボニル基の酸素を直接攻撃するのではないことが明らかである。一方、反応速度はクロロ体の方がブロモ体よりはよいことから、リン原子はハロゲンを直接攻撃するのでもないことも明らかである。生成するエノールホスファートは *E*-体が主で、*Z*-体は少量しか生成しないことから、リン原子はまずカルボニル炭素を攻撃し、生成した分子内塩が三員環を形成し、これが開環する機構が提出された。

ホスホン酸トリアルキルのリン原子はトリフェニルホスフィンのリン原子ほどソフトでないで、カルボニル基の炭素を攻撃したものと考えることができよう。

Perkow 反応の機構に関連して、 α -ジケトンとホスホン酸トリアルキルの反応による Ramirez 型 1:1 付加体の生成機構の速度論的検討の結果、リン原子が酸素原子を直接攻撃するのではなく、一度カルボニル炭素を攻撃してから転位するという機構が提出されている⁴⁴⁾。

VIII. おわりに

以上述べてきたように、HSAB概念は、現状では定量的な議論に用いるには程遠いが、広義の酸・塩基の考えをもとにある化合物がいくつかの型式の反応をする場合や、ambident な試剤の反応点の制御などを定性的に解釈するには十分に役立つことがわかるであろう。

さらに、新しい型の反応を開発したい場合に、どのような型の化合物を用い、どのような試剤を反応させればよいか、また、触媒としてどのようなものがよいかなどの

指針としては有用である。

紙数の都合上、ここで取り上げた例は少なく、また、片寄った選択をしたことをお許しいただきたい。

(昭和50年9月9日受理)

文 献

- 1) 以下の総説や論文を、この解説全般にわたって参照した。
R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** 581, 643 (1968); *J. Amer. Chem. Soc.* **85** 3533 (1963); R.G. Pearson, J. Songstad, *ibid.* **89** 1827 (1967); T.-L. Ho, *Chem. Rev.* **75** 1 (1975); R.G. Pearson, Ed., "Hard and Soft Acids and Bases" Dowden Hutchinson & Ross, Stroudsburg, Pa., 1973.
- 2) R.S. Drago, B.B. Wayland, *J. Amer. Chem. Soc.* **87** 3571 (1965)
- 3) J.O. Edwards, *ibid.* **76** 1540 (1954)
- 4) G. Schwarzenbach, *Pure & Appl. Chem.* **24** 307 (1970); *Experientia Suppl.* **5** 162 (1956)
- 5) S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies, *Quart. Rev.* **12** 265 (1958)
- 6) G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 223 (1968)
- 7) W. von E. Doering, A.K. Hoffmann, *ibid.* **77** 521 (1955)
- 8) R. Gleiter, D. Werthemann, *ibid.* **94** 651 (1972)
- 9) G. Calzaferri, R. Gleiter, K.-H. Knauer, E.

- Rommel, E. Schmidt, H. Behringer, *Helv. Chim. Acta* **56** 597 (1973); C. Th. Pedersen, C. Lohse, *Chem. Commun.* **1973** 123
- 10) S.H. Smallcombe, M.C. Caserio, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** 5826 (1971)
- 11) D.E. Young, G.E. McCachran, S.G. Shore, *ibid.* **88** 4390 (1966)
- 12) B. Saville, *Angew. Chem. Internat. Ed.* **6** 928 (1967)
- 13) R. Gomper, *Angew. Chem.* **76** 412 (1964)
- 14) K. Schank, H. Hasenfrantz, A. Weber, *Chem. Ber.* **106** 1107 (1973); R.M. Coates, J.E. Shaw, *J. Org. Chem.* **35** 2601 (1970)
- 15) H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall, H.D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **34** 2324 (1969)
- 16) K. Yoshida, Y. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **1966** 693; R.E. Davis, *ibid.* **1966** 5021
- 17) G. Brieger, W.M. Pelletier, *ibid.* **1965** 3555
- 18) H.D. Zook, J.A. Miller, *J. Org. Chem.* **36** 1112 (1971)
- 19) G.J. Heiszwolf, H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim.* **89** 1153 (1970)
- 20) H.O. House, "Modern Synthetic Reactions" Benjamin, New York, 1965
- 21) G.J. Heiszwolf, H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim.* **89** 1217 (1970)
- 22) F.E. Henoch, K.G. Hampton, C.R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.* **91** 676 (1966)
- 23) J.S. Meck, J.S. Fowler, *J. Org. Chem.* **33** 3422 (1968)
- 24) T.L. Gresham, J.E. Jansen, F.W. Shaver, M. R. Frederick, W.L. Bears, *J. Amer. Chem. Soc.* **70** 1004 (1948)
- 25) Idem, *ibid.* **74** 1323 (1952)
- 26) Idem, *ibid.* **70** 999 (1948); **71** 661 (1949)
- 27) K. Itoh, Y. Kato, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **44** 459 (1969)
- 28) 大饗茂, "有機イオウ化合物の化学" 上, 下, 化学同人, 京都, (1968), (1969)
- 29) N.P. Neureiter, F.G. Bordwell, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** 578 (1959)
- 30) W.E. Parham, S.H. Groen, *J. Org. Chem.* **31** 1694 (1966)
- 31) K. Kondo, I. Ojima, *Chem. Commun.* **1972** 62; *Bull. Chem. Soc. Japan* **48** 1490 (1975)
- 32) J. Sauer, K.K. Mayer, *Tetrahedron Lett.* **1968** 319
- 33) J.C. Kice, G. Guaraldi, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** 4076 (1968)
- 34) J.O. Edwards, "Peroxide Reaction Mechanism" J.O. Edwards, Ed., John Wiley, New York, 1962, p. 67~106
- 35) J.O. Edwards, R.G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.* **84** 16 (1962); C.G. Swain, C.B. Scott, *ibid.* **75** 141 (1953)
- 36) J.L. Kice, G.B. Large, *ibid.* **90** 4069 (1968)
- 37) J.L. Kice, G.J. Kasperek, D. Patterson, *ibid.* **91** 5516 (1969)
- 38) W.P. Jencks, M. Gilchrist, *ibid.* **90** 2622 (1968)
- 39) 稲本直樹, 化学の領域 **29** 254 (1975)
- 40) F.W. Lichtenthaler, *Chem. Rev.* **61** 607 (1961)
- 41) I.J. Borowitz, K.C. Kirby, Jr., P.E. Kusek, E.W.R. Casper, *J. Org. Chem.* **36** 88 (1971)
- 42) P.A. Chopard, R.F. Hudson, G. Klopman, *J. Chem. Soc.* **1965** 1379
- 43) I.J. Borowitz, S. Firstenberg, G.B. Borowitz, D. Schuessler, *J. Amer. Chem. Soc.* **94** 1623 (1972)
- 44) Y. Ogata, M. Yamashita, *J. Amer. Chem. Soc.* **92** 4670 (1970); *J. Org. Chem.* **36** 2584 (1971)