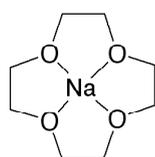
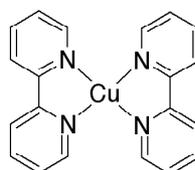


“HSAB” ----- Lewis の酸・塩基における「硬さ」「軟らかさ」

Brønsted の定義による酸・塩基は、 H^+ を基準にした性質であるから、その強弱は、ある共通の尺度、 pK_a や pK_b で規定することができる。一方、Lewis の定義は、酸・塩基の組み合わせがいろいろあるので、共通の指標を与えることが難しい。特に相手によってその強弱が変わる点でやっかいである。有機化学反応で議論される求電子性・求核性も似た問題を抱えている。例えば、アンモニアは、 H^+ に対して Brønsted 塩基であるが、遷移金属イオンに対しては配位子であり (Lewis 塩基)、ヨードメタンに対しては求核試薬 (nucleophile) である。このうちで、定量化できるものは Brønsted 塩基性だけである。求核性が強いからといって、強塩基とは限らない。

以下の錯体の組み合わせは安定な結合 ($Na^+ \cdot O$, $Cu^{2+} \cdot N$) を持つが、イオンを逆にした組み合わせでは結合が不安定である ($Cu^{2+} \cdot O$, $Na^+ \cdot N$)。これは、当初経験則として HSAB (Hard-Soft Acid-Base) としてまとめられた。硬い酸は硬い塩基と親和性が高く、軟らかい酸は軟らかい塩基と親和性が高い。分類によれば、 Na^+ と O は硬く、 Cu^{2+} と N はやや軟らかい。そういう観点でみると、安定な結合を形成する HgI_2 と $LiOH$ はそれぞれ軟らかいもの、硬いもの同士の組み合わせとなっており、このような例は数多い。

 Na^+ -12-Crown-4 complex $Cu^{2+}(bpy)_2$ complex

現代では次のように理解されている (“Physical Organic Chemistry” Neil. S. Isaacs 著 (1987 年) による)。反応初期の 2 つの試薬 (イオンなど) の接近の相互作用を ΔE とすると、近似的に 2 つの項に分解できる (式 (6.36))。この式を説明してあるので読んでみよ。分類は表 6.7 となる。

$$\Delta E = \frac{-q_n q_e}{\epsilon r} + \frac{2(c_n c_e \beta)^2}{E_{HOMO} - E_{LUMO}}, \quad (6.36)$$

in which q_n, q_e are charges on nucleophile and electrophile, respectively, and c_n, c_e the coefficients of the HOMO and LUMO at the interacting centers. Values of E_{HOMO} and E_{LUMO} can be experimentally determined from measurements of ionization potentials and electron affinities, respectively. They necessarily refer to the gas phase but, when corrected for solvation, yield values (E^\ddagger) which are a quantitative measure of hard-soft character (Table 6.7).

Now the attractive force between hard acids and bases is mainly due to the electrostatic term, while that between soft acids and bases is mainly due to the HOMO-LUMO overlap term. It is hardly surprising, therefore, that relative nucleophilicity depends upon the electrophilic center to which it refers. Simple calculations of E_i can duplicate observed reactivity orders, which change according to the LUMO of a reference electrophile; this variation affects the importance of the last term⁶⁸, thus:

$$E_{LUMO} = -5 \text{ eV (low-lying, easily accessible, e.g. } Hg^{2+}\text{)}.$$

$$E(\text{overlap}) \equiv \text{nucleophilicity: } HS^- > CN^- > Br^- > Cl^- > OH^- > F^-.$$

This is the order of reactivity at a soft center.

$$E_{LUMO} = +1 \text{ eV (high-lying, inaccessible e.g. } Ca^{2+}\text{)}$$

$$\text{Nucleophilicity: } OH^- > CN^- > HS^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^-.$$

This is the order of pK_A (reactivity at a hard center).

Table 6.7 Hard and soft nucleophiles⁶⁸

Bases (nucleophiles)	Acids (electrophiles)
Hard H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ CH ₂ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ Cl ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ ROH, RO ⁻ , R ₂ O NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	Hard H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ Al ³⁺ , Ga ³⁺ Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ CH ₃ Sn ³⁺ Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ Ce ³⁺ , Sn ⁴⁺ (CH ₃) ₂ Sn ²⁺ BeMe ₂ , BF ₃ , B(OR) ₃ Al(CH ₃) 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 (hydrogen-bonding molecules)
Borderline C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻	Borderline Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , B(CH ₃) ₃ , SO ₂ , NO ⁺ , R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺
Soft 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 ⁻	Soft Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , Co(CN) ₅ ²⁻ Ti ³⁺ , Ti(CH ₃) ₃ , BH ₃ RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺ I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺ I ₂ , Br ₂ , ICN, etc. Trinitrobenzene, etc. Chloranil, quinones, etc. Tetracyanoethene, etc. O, Cl, Br, I, N, RO [•] , RO ₂ [•] M ⁰ (metal atoms) Bulk metals CH ₂ , carbenes

Corrected experimental energies of frontier orbitals for some nucleophiles and electrophiles

Nucleophile	HOMO energy, E ⁺ /eV ^a	Electrophile	LUMO energy, E ⁺ /eV
H ⁻	-7.37 <i>soft</i>	Ca ²⁺	2.33 <i>hard</i>
I ⁻	-8.31	Fe ²⁺	0.69
SH ⁻	-8.59	Li ⁺	0.49
CN ⁻	-8.78	H ⁺	0.42
Br ⁻	-9.22	Na ⁺	0
Cl ⁻	-9.94	Ag ⁺	-2.82
OH ⁻	-10.45	Hg ²⁺	-4.64 <i>soft</i>
H ₂ O	-10.7		
F ⁻	-12.18 <i>hard</i>		

^a 1 eV = 96.45 kJ mol⁻¹ = 23.05 kcal mol⁻¹

大雑把に理解するには、

Charge Control (第一項優勢) ----- Hard
Orbital Control (第二項優勢) ----- Soft

M-X 間の結合が主としてイオン結合的であるか、共有結合的であるかという問題にも深い関連がある。