

求核性と求電子性の定量化*

—カチオン求電子種を用いる合成デザインの基礎

Herbert Mayr, Mathias Patz

4・1 はじめに

本章では、広く信じられている意見に反して、多くの有機反応と有機金属反応について、反応の相手には無関係に、求核性と求電子性が定義できることを示そう。10¹⁸にわたる求核性-求電子性スケールに基づいて、C-C結合生成、ヒドリド還元、ジアゾカップリングなどの反応が起こるかどうかを予想し、その速度を予測することができる。

現代の有機化学の理解は、1920年代半ばに提案されたLewisの原子価理論²⁾とLowry-Brønstedの酸・塩基理論³⁾にその基礎を置いている。これに基づいて1930年代に、Ingoldが求電子種(electrophile)と求核種(nucleophile)の概念を導入した⁴⁾。

求核種の反応性の定量化の試みは、水溶液中におけるCH₃BrのS_N2反応を基準にして、1953年に初めてSwainとScottによってなされた⁵⁾。

$$\log(k/k_{\text{H}_2\text{O}}) = sn \quad (1)$$

(1)式によって求核性 n が定義される。Edwardsは、求核種の塩基性と分極率の寄与が相手の求電子種によって変化することを考慮して4-パラメーターの式を提案したが⁶⁾、その適用範囲もあまり広くなかった。Parkerは、S_N2反応における求核性が溶媒によって10⁸も変化する例を見つけ、溶媒和の影響が大きいことを示した⁷⁾。また

Bunnettは、1963年に書いた総説⁸⁾の中で、求核性を定量的に表すために考慮すべきものとして17種の因子をあげている。Pearsonらは、*trans*-[Pt(py)₂Cl₂]に対する求核種の反応性が当時知られていたどの求核性パラメーターにも合わないことから、「現在(1968年)のところ、性質の異なる各種の基質について求核置換反応の速度を定量的に予測することは不可能である」と結論した⁹⁾。

4・2 選択性一定の関係

このような背景において、1972年にRitchieが発見した単純な選択性一定の関係は大きな注目を集めた。カルボカオチンやジアゾニウムイオンと求核種との反応において、特定の求核種の系(求核種-溶媒系)は、求電子種の性質とは無関係に、単一のパラメーター N_+ で規定できるというものである(図7・2参照)¹⁰⁾。

$$\log(k/k_0) = N_+ \quad (2)$$

この関係は、選択性一定の関係(constant selectivity relationship)とよばれ、偏異がみられるのは拡散律速の場合に限られる。

後に、(2)式も厳密には求電子種の種類ごとに取扱った方がよい関係が得られると指摘された¹¹⁾が、13桁にもわたる求核性スケールの範囲を考えると、このような偏異は近似的には無視してもよ

訳(4章):奥山 裕

* 本稿は、文献1)に掲載された総説を本書のために要約、改稿したものである。原報も参照されたい。

からう。さらに、この関係式は、エステル¹²⁾、ケトン¹³⁾、2,4-ジニトロハロベンゼン¹⁴⁾のような中性求電子種の反応にも適用できることがわかった。

Kane-Maguire と Sweigart らは、金属配位したπ電子系への求核付加において同様の関係を見いだしている¹⁵⁾。有機金属錯体の相対反応性はその反応速度の絶対値とは無関係である。カルボカチオンと金属配位π電子系に対するリンと窒素求核種の相対反応性は等しい¹⁶⁾ので、両求電子種に共通の求核性パラメーターを定義できる。

選択性一定の関係は、ジアリールカルベニウムイオンの末端二重結合への付加においてもみられる^{17),18)}。この反応ではC-C結合の生成が律速である。π求核種の相対反応性は、5桁以上も反応速度が変化するにもかかわらず、カルベニウムイオンの求電子性とは関係ない(図4・1)。そこでジア

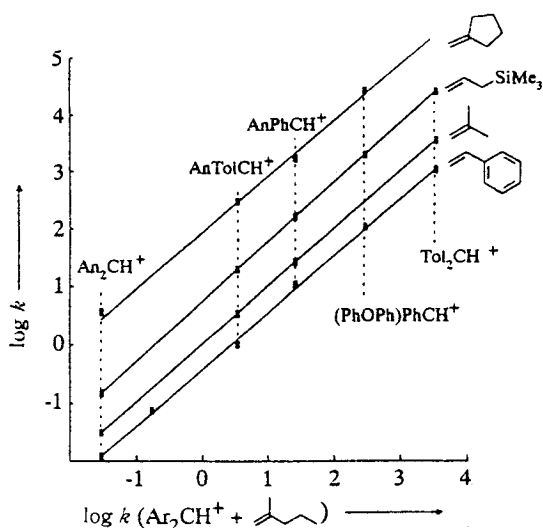
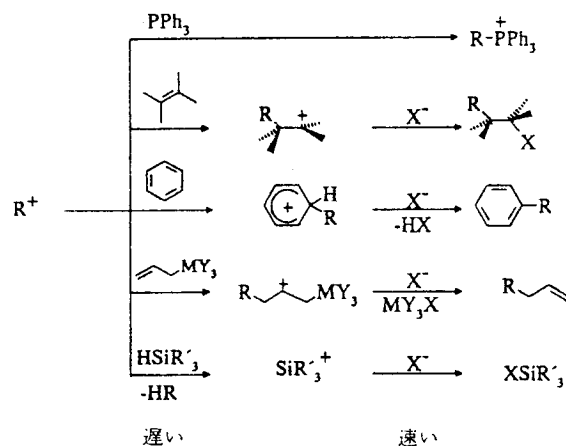


図4・1 ジアリールカルベニウムイオンとアルケンの反応における選択性一定の関係¹⁾($\text{CH}_2\text{-Cl}_2$, -70°C), $\text{An} = p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, $\text{Tol} = p\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $\text{PhOPh} = p\text{-PhOC}_6\text{H}_4$

リールカルベニウムイオンを、π電子系の求核性のスケールを決めるために用いることにした。これまでに用いたビス(p-クロロ)からビス(p-ジメチルアミノ)置換ジフェニルカルベニウムイオンによって13桁以上の反応性範囲をカバーすることができるので、求電子反応中心の立体的条件を同一に保ちながら非常に反応性の異なる求核種を比べることができる。

4・3 中性求核種とカチオン求電子種の反応の反応性スケール

$\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の速度に対して溶媒が大きく影響することが知られているので、一般性のある求電子種と求核種の反応性スケールをつくらうとする努力は実りないもののように思われた。しかし、荷電求電子種と中性求核種の反応(スキーム1)におい



スキーム1 求電子種 R^+ と求核種の一段階反応と多段階反応。この総説で扱う反応ではすべて第一段階が律速¹⁾($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)

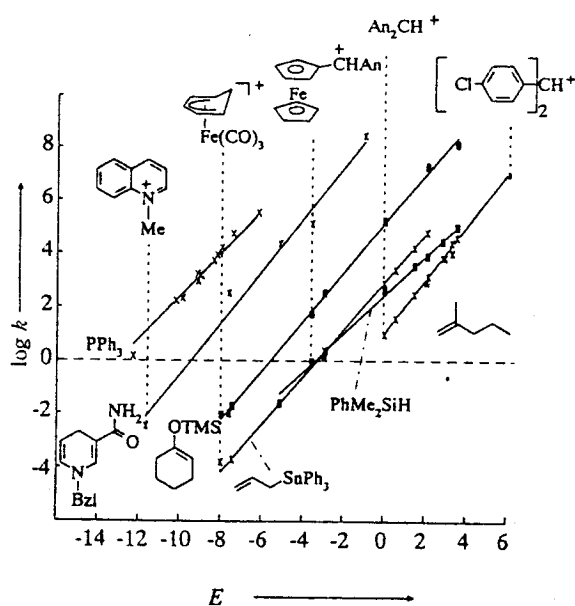
ては、遷移状態において電荷が生成も消失もしないので、その反応速度が溶媒の性質にほとんど影響されないことがわかった(表4・1)。溶媒がクロロホルム($\epsilon = 4.81$)からニトロメタン($\epsilon = 35.94$)に変わっても、 An_2CH^+ と2-メチル-1-ペンテンの反応の速度は4.8倍しか増加しない。反応に通常用いられる溶媒の極性はこの両極端の間にあるので、このような反応の速度に対する溶媒効果は近似的には無視してよい。プロトン性溶媒と非プロトン性溶媒中におけるn求核種(アミン、アルコール)の反応性を比べる場合、あるいは、ジアゾニウムイオン(ドナー溶媒との特異的相互作用)を考える場合にのみ、特定の溶媒ごとに求核性と求電子性を定義する必要が生じてくる(4・4・2節参照)。

スキーム1に示したような多岐にわたる反応を解析すると、図4・1と同様の直線自由エネルギー関係が他の種類の求核種についても成立していることがわかる(図4・2)。しかし、求核種の種類によって傾きが異なるので、この関係は(3)式で表される。

表4・1 カルベニウムイオンと中性求核種との反応における溶媒効果¹⁾

求電子種 (T/°C)	求核種	溶媒	$k/M^{-1}s^{-1}$	文献
An ₂ CH ⁺ (-30)	2-メチル-1-ペンテン	CH ₃ NO ₂	2.63	18
		(CH ₂ Cl) ₂	0.958	18
		CH ₂ Cl ₂	0.632	18
		CHCl ₃	0.543	18
AnPhCH ⁺ (-20)	HSiMe ₂ Ph	CH ₃ NO ₂	71.4	19
		CH ₃ CN	67.5	19
		CH ₂ Cl ₂	47.7	19
[Fe(CO) ₃ (C ₆ H ₇)] ⁺ (20)	PTol ₃	CH ₃ NO ₂	4.1×10 ⁴	20
		(CH ₃) ₂ CO	2.8×10 ⁴	20
	ピロール	CH ₃ NO ₂	0.89 ^{a)}	21
		CH ₃ CN	1.34 ^{a)}	21

a) 45°C

図4・2 求電子種-求核種結合反応の速度定数 (20°C)¹⁾

$$\log k = sE + N' \quad (3)$$

2-メチル-1-ペンテンに対して $s=1$
An₂CH⁺に対して $E=0$

求電子種は単一のパラメーター(E)でよいが、求核種に対しては二つのパラメーター、 s と N' が必要である。このように決めた N' は、化学的な意味が不明瞭なので、この式はあまり有用ではない。An₂CH⁺に対して $E=0$ としたので、 N' はそれぞれの求核種とAn₂CH⁺との反応速度を反映している。この N' 値は、中間的反応性の求

核種の強さ、1-トリメチルシロキシシクロヘキセン>アリルトリフェニルスタナン>2-メチル-1-ペンテンのような比較には使える(図4・2)が、非常に強い求核種と非常に弱い求核種との比較には使えない。強い求核種は拡散律速でAn₂CH⁺と反応するが、弱いものは全く反応しないはずである。有用な求核性パラメーターは、測定しやすい速度で反応するような求電子種との反応で定義すべきである。そのようなパラメーターは、(3)式ではなく(4)式を用いて決められる。ここで、 E と s は(3)式と同じ意味をもつが、 $N (=N'/s)$ はその反応速度定数が $\log k=0$ となるような求電子種との反応における求核種の相対反応性を反映している。

$$\log k = s(E+N) \quad (4)$$

(20°C, 非プロトン性極性溶媒)

324の求電子種-求核種結合反応の速度定数を(4)式によって解析し、求核性と求電子性パラメーターを決定した〔実際の数値は文献1)の表16および17を参照されたい〕。

図4・2は、この相関解析で得られた56本の直線のうちの6本を示している。非常に遅い反応($k=10^{-5} M^{-1}s^{-1}$)から速い反応($k=5 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$)まで全反応性範囲にわたって直線関係が成立する。直線性からの偏異は、 k_2 がこの値を超え拡散律速に近づくときにのみみられる(図4・2には示していない)。一連のカチオン求電子種は、その生成に非常に強い酸を要するような高反

応性のビス(*p*-クロロフェニル)カルベニウムイオン ($pK_{R^+} = -14$)²²⁾ から、弱アルカリ溶液でもカチオンとして存在するような *N*-メチルキノリニウムイオン ($pK_{R^+} = 16.5$)²³⁾ にまでわたっている。求核種も同様に広範囲にわたり、求核性の弱いトルエンから強いアミン、ホスファン(ホスフィン PR_3 の正式名) まで含んでいる。

これらの反応に当然影響を及ぼす立体効果は、この解析では無視している。これが可能なのは、扱っている広範囲の反応性変化に比して、立体効果補正が大抵わずかなものにすぎないからである。立体効果の問題を避けるために、今のところトリアールカルベニウムイオンはこの解析から除外している。実際、その Lewis 酸性から予想されるよりもかなり反応性が低い^{19), 24)}。

4.4 求核種の反応性

4.4.1 π 求核種

a. アルケン、アルキンおよびジエン 図4.3をみると、アルキル置換エテンは二つのグルー

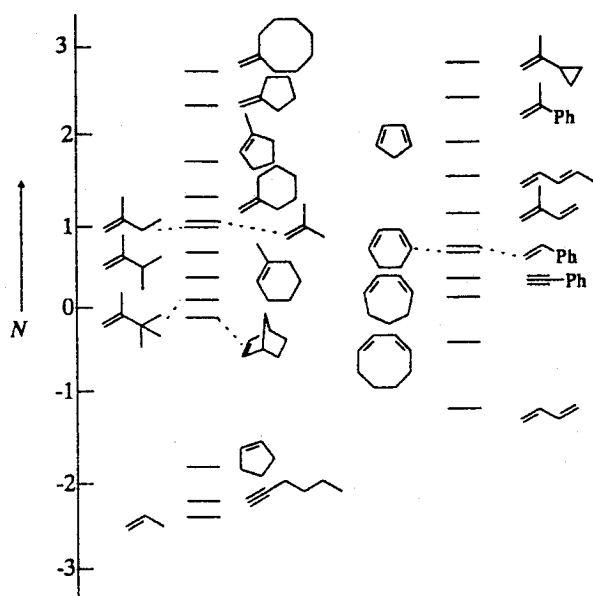


図4.3 不飽和炭化水素の求核性パラメーター *N*

プに分かれることがわかる。一つは求電子攻撃の結果、第二級のカルベニウムイオンを生じるものであり、もう一つは第三級のカルベニウムイオンを与えるものである。イソブテンはプロペンよりも $10^3 \sim 4$ 倍反応性が高いが、*trans*-2-ブテンの反

応性はプロペンとほぼ等しい。*t*-ブチル基の立体効果のために2,3,3-トリメチル-1-ブテンの反応性はイソブテンよりも1桁小さく、ノルボルネンの反応性とほぼ等しい。後者の反応性は、第二級と第三級のカルベニウムイオン生成系の中間にあり、2-ノルボルニル誘導体の S_N1 反応性と一致している。

各種のメチレンシクロアルカンの反応性の差は予想外に大きい²⁵⁾。メチレンシクロアルカンへのカルベニウムイオン付加とシクロアルキル誘導体の S_N1 加溶媒分解反応の速度の間に良い相関関係があることがわかった。この加溶媒分解反応における反応性は、律速段階における ($sp^3 \rightarrow sp^2$ の混成変化に伴う) 立体ひずみの変化によって説明されてきた²⁶⁾。ここで問題の付加反応では律速段階でどの環炭素も混成変化を受けないので、シクロアルキル化合物の加溶媒分解反応に関する Brown の I ひずみ理論²⁷⁾ に疑問を投げかける結果といえる²⁵⁾。

共役ジエンとスチレンの反応性は、求電子攻撃で生じるアリルおよびベンジル型カチオンの安定性を反映している²⁸⁾。非共役ジエンでは、第二の二重結合は常に求核性を低下させており、 π 結合による求核関与の例はみられなかった²⁹⁾。

これまでに検討した $C=C$ 結合の求核性は、付加生成物の S_N1 反応性と相関関係があるが、1-ヘキシリンとフェニルアセチレンの三重結合は対応する塩化ビニルの加溶媒分解反応速度から予想されるよりもずっと速く反応する³⁰⁾。 $C \equiv C$ 結合から $C=C$ 結合と $C-C$ 結合への変換は ($C=C \rightarrow 2 C-C$ の変化と比べて) 熱化学的にずっと有利なので、中間体ビニルカチオンが高エネルギーであるにもかかわらず、カルベニウムイオンのアルキンへの反応は対応するアルケンへの反応に比べてわずかに遅いにすぎない。

b. アリルシラン、ゲルマンおよびスタナン アリル金属化合物とアルケンの反応性を比較して図4.4に示す。アリル水素をトリメチルシリル基に置換すると、二重結合の求核性は4桁も増大する。アリルトリメチルシランをイソブテンと比べると、中間体カルベニウムイオンの β -トリメチルシリル基が α -メチル基よりも大きく反応性を増大させていることがわかる。一連のトリフェニル金属化合物は、求核性が $Si < Ge \ll Sn$ の順に増

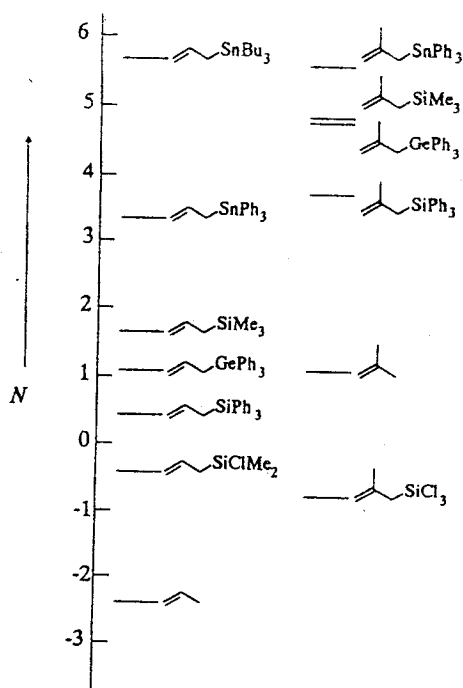


図4・4 アリル金属化合物の求核性パラメーター N , アルケンとの比較

大することを示している。アリルスタナンの Lewis 酸触媒反応でよくみられる低反応性は、アリルスタナンと Lewis 酸の速い反応で生じる中間体の低求核性によるものであろう³¹⁾。

ケイ素上の置換基も大きな影響を与える。アリル水素をトリクロロシリル基に置換すると2桁以上の減速がみられる³²⁾。図4・4の二つの列はいずれも、求核性が $\text{SiPh}_3 < \text{GePh}_3 < \text{SiMe}_3 < \text{SnPh}_3 < \text{SnBu}_3$ の順に増大することを示している。この反応性の差は、メチル置換基が中間体のカルベニウム中心の電子欠如を緩和しているので、右側の列の化合物の方が小さい。

c. エノールエーテル エノールエーテルの求核性は高いので、強い求電子種に対する反応性は、高速のレーザー閃光分解法で決定した³³⁾。

1-メトキシシクロペンテンと1-トリメチルシロキシシクロペンテンとの比較から、アルキルエノールエーテルとシリルエノールエーテルの反応性の差はごくわずかである。レーザー閃光分解で決定した速度定数の多くは、拡散律速に近く頭打ちした値になるので、求電子性の低いビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)カルベニウムイオンとの反応で比べることによりはじめて、活性化過程による大きな反応性の差が観測される³⁴⁾。この条件では、アルキルエノールエーテルの重合が起こる

ので、今のところこのカルベニウムイオンに対してはシリルエノールエーテルのデータしか得られていない。

図4・5では、シリルエノールエーテルの反応性

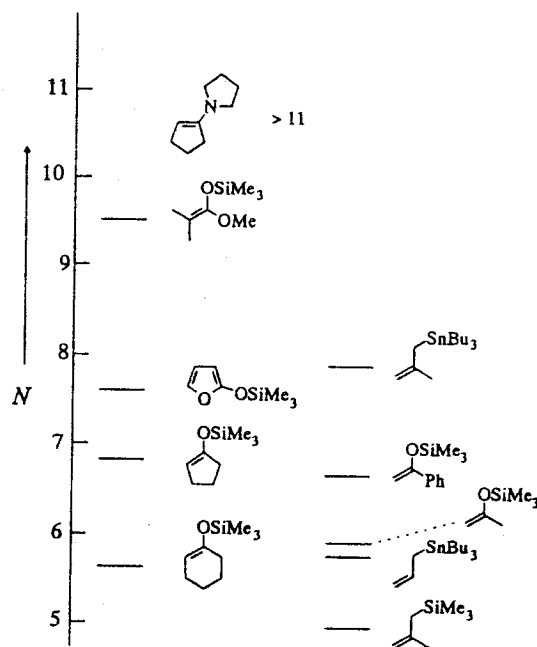


図4・5 電子豊富な二重結合の求核性^{34),35)}

をアリルシランとアリルスタナンと比べている。構造的に類似した化合物において、シリルエノールエーテルの求核性はアリルシランとアリルスタナンの中間にある。

d. 芳香族化合物 アレーンとトリカルボニルシクロヘキサジエニル鉄カチオンとの反応は、二次反応速度則に従わないことが多い。これは π 錯体中間体の可逆的生成によるものと説明される²¹⁾が、電子豊富なアレーンについては二次速度定数を測定できる¹⁵⁾。

ジアリールカルベニウムイオンとベンゼン誘導体の反応においても、複雑な速度式が観測され³⁶⁾、この場合には可逆的な σ 錯体の生成に基づくものと解釈された。この解釈に合致して、テトラアルキルアンモニウム塩を加えると二次速度式が観測された。高濃度で存在するアニオンが塩基として作用し、中間体のベンゼニウムイオンの脱プロトン化を促進するためである。アレーンの相対反応性はその塩基性と関係づけられる (図4・6)³⁷⁾。

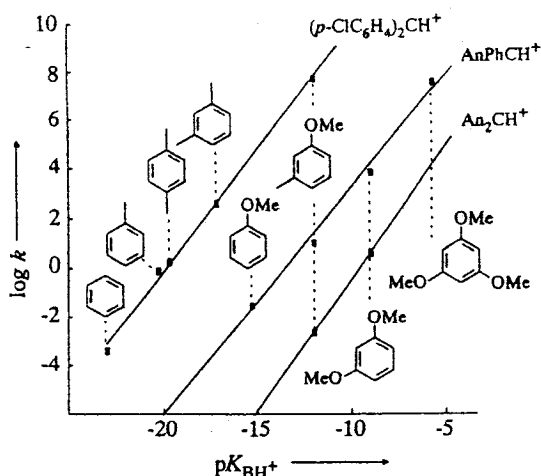


図4・6 芳香族化合物のジアリールカルベニウムイオンに対する反応性と塩基性¹⁾

4・4・2 n 求核種

アミン、ホスファン、ホスファイト、およびアニオン類は最も広く研究されたn求核種の代表例である。4・3節で述べたように、カルボカチオンと中性求核種の非プロトン性溶媒中における反応速度は、溶媒極性にほとんど依存しない。したがって、アセトニトリル中におけるトリカルボニルシクロヘキサジエニル鉄カチオンとアミンとの反応は、アセトン中におけるホスファンとの反応と直接比較することができる(図4・7, 左側)³⁸⁾。ホスファンは非プロトン性溶媒中でアミンと同じくらい求核性が強い。

たとえばMcClelland, Steenkenら⁴⁰⁾が示したように、アミンの求核性は、非プロトン性からプロトン性溶媒に変化すると、窒素が水素結合をつくるために減少する。同じ理由で、Ritchieによって決められた水溶液中のアミンの求核性^{10)~14)}(図4・7, 右側)は、非水素結合性溶媒中での値よりかなり小さい。図4・7の両側のイミダゾール、ピリジン、およびアニリンの位置を比べると、溶媒の種類によってn求核種の反応性の序列さえ逆転していることがわかる。

4・4・3 σ 求核種 (ヒドリド)

この節では、第4族元素の水素化物からのH⁻の引き抜き反応に限って考察する。CH結合からのヒドリド引き抜きに関する研究のほとんどは、トリフェニルカルベニウムイオンをヒドリド受容

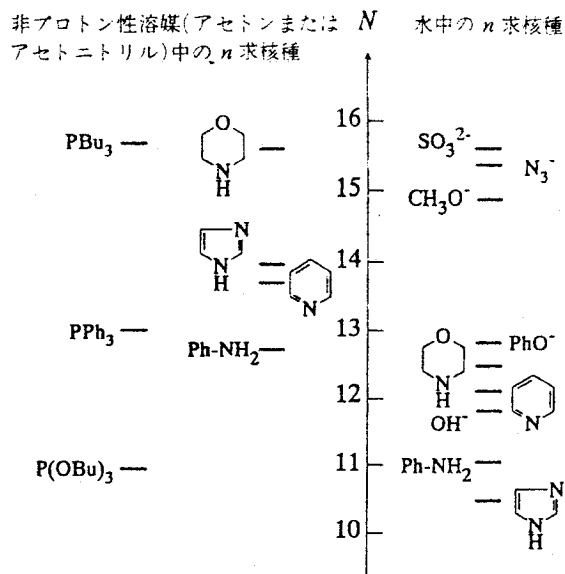


図4・7 n求核種の求核性パラメーターN. 非プロトン性溶媒中(左:トリカルボニルシクロヘキサジエニル鉄カチオンとの20℃における速度定数 $k^{15),20),38),39)$ から、 $N=1.51 \log k + 7.53$ によって計算)および水中(右:求核性パラメーター N_+ ¹¹⁾から $N=1.20 N_+ + 6.18$ によって計算)

体として用いている⁴¹⁾。NADH同族体からのヒドリド移動は、その生化学における重要性から、広く研究されている⁴²⁾。

シラン、ゲルマン、スタナンのヒドリド受容体AnPhCH⁺に対する反応性は、中心原子の金属性が増大し水素のヒドリド性が増大するとともに、増大している(図4・8)。シランの反応性に対する置換基の影響は、シリセニウムイオン中間体の生成を共役および超共役効果が助けていることを示しているが、その程度はカルベニウムイオン生成の場合よりもずっと小さい。シランからのヒドリド引き抜きは律速的な1電子移動で進んでいるという主張^{41a)}は、反応速度と生成物に対するH-D同位体効果の結果によって明確に否定された¹⁹⁾。ケイ素からカルベニウム中心へのH⁻の移動が律速段階であることが確かめられた。

N-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド(BDHNA)の水中における還元力は、BH₄⁻とBH₃CN⁻の間にある[文献1)の表11を参照されたい]。低極性溶媒中では、アニオン性のヒドリド供与体であるBH₄⁻とBH₃CN⁻の反応性がBDHNAよりも強くなり、反応性が逆転する⁴³⁾。

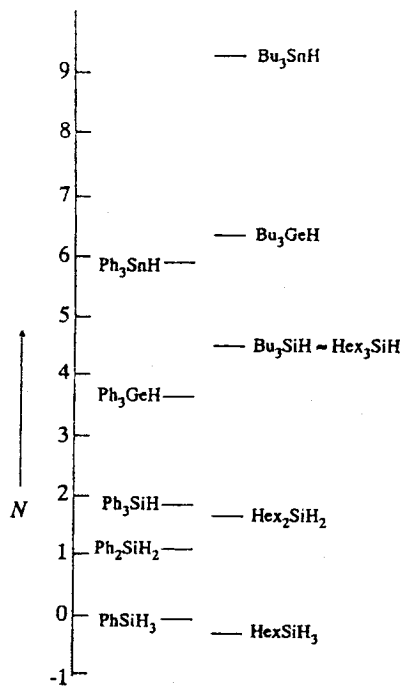


図 4・8 水素化物の求核性パラメーター

4・5 求電子種

求電子種の反応の速度を直接測定することが難しかったので、求電子種の反応性の指標として選択性 S_F が用いられてきた^{37b)}。 S_F は求電子種がモノ置換ベンゼンのメタとパラ位を区別する能力を表している [(5)式で、 m_f と p_f は部分速度比、 b は比例係数]。

$$S_F = \log(p_f/m_f) = b \log p_f \quad (5)$$

反応性-選択性の原理によれば、高反応性の求電子種は選択性が低く、低反応性の求電子種は選択性が高いはずである。(5)式で示されるように、分子内選択性 $[\log(p_f/m_f)]$ と分子間選択性 $(\log p_f)$ の間の比例関係もよく知られている。これはモノ置換ベンゼンのメタおよびパラ位の求電子置換反応に直線自由エネルギー関係が成立する場合の必然的結果である。

選択性の低い遅い反応(水銀化)や選択性の良い速い反応(アシル化)も知られているので、選択性 S_F と反応性との関係はあまり明確であるとはいえない⁴⁴⁾。反応性-選択性原理の不成立が明らかになった今では⁴⁵⁾⁻⁴⁷⁾、これらの例はもはや単なる例外とはいえず、求電子種の反応性を選択性データから導くことは間違っていることが明白になった^{17), 46)-48)}。求電子性のスケールは別の方

法で決めなければならない。ここでは、4・3節で説明した速度の直接測定と相関解析によって求電子性を決めよう。

図 4・9 のカルボキソニウムイオンとジアリールカルベニウムイオンの比較

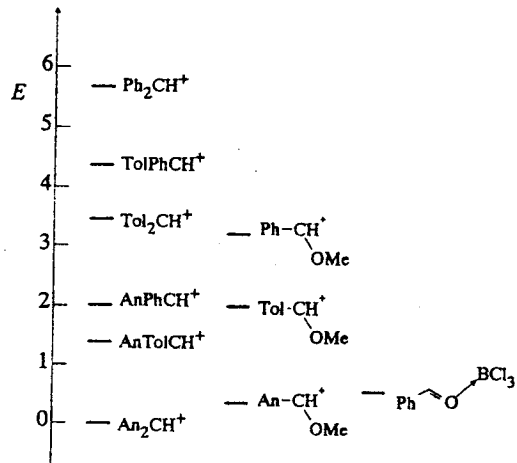


図 4・9 ジアリールカルベニウムイオンとカルボキソニウムイオンの求電子性の比較

ルカルベニウムイオンの比較によると、 $[\text{Ar-CH(OMe)}]^+$ はそのフェニル同族体 $[\text{Ar-CH}(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)]^+$ よりも少し(約10倍)反応性が高い。ジクロロメタン中では、ベンズアルデヒド・三塩化ホウ素錯体は $[\text{Ph-CH-OMe}]^+$ よりも約400倍求電子性が低い。これは負荷電したリガンド Cl_3BO^- ($\text{Ph-CH}=\overset{+}{\text{O}}-\text{BCl}_3 \leftrightarrow \text{Ph}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\text{BCl}_3$) がメトキシよりもカルベニウム中心をよく安定化するというで説明されよう。しかし、中性のアルデヒド-Lewis酸錯体の求電子性は溶媒の極性が増大するとともに増大すると予想されることに注意しておこう。

遷移金属に配位したカチオンも(4)式の直線自由エネルギー関係に従うことを示した。図 4・10 から、フェロセニルメチルカチオンの求電子性は、 An_2CH^+ の求電子性よりも低くトロピリウムイオンよりも高い⁵⁰⁾。

ビス(*p*-ジメチルアミノフェニル)カルベニウムイオンと求電子性がほぼ等しいトリカルボニルシクロヘキサジエニル鉄カチオンを用いて、普通のカルベニウムイオン(主として π 求核種とヒドリドとの反応に基づく)と遷移金属 π 錯体(主として n 求核種との反応に基づく)の求電子性スケールをつないだ⁵¹⁾。このようにして図 4・10 に

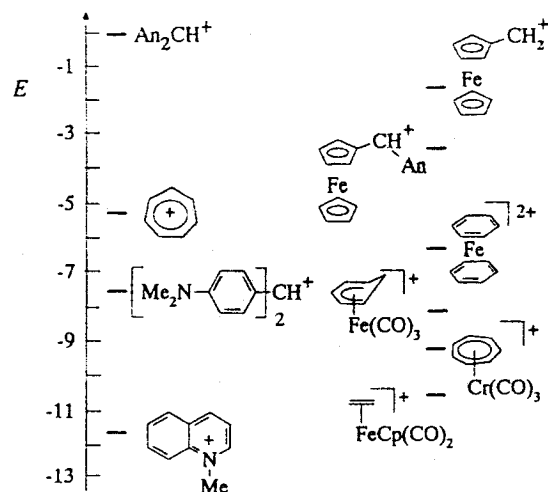


図4・10 遷移金属π錯体とカルベニウムイオンの求電子性の比較

みられるような他の求電子的遷移金属錯体の反応性を、普通のカルベニウムイオンと比べることが可能になった⁵¹⁾。

Ritchieの選択性一定の関係式の $\log k_0$ も求電子性の尺度になることを指摘しておかなければならない。Ritchieの $\log k_0$ 値¹²⁾は(6)式によってわれわれのスケールに変換できる。

$$E = 1.24 \log k_0 - 5.80 \quad (6)$$

4・6 有機極性反応の予測

求電子種と求核種を図4・11のように整理すると、同じレベルに並んだ求電子種と求核種の対は $\log k = -5$ の速度定数で反応することを示す。大多数の求核種について s 値は $0.6 < s < 1.2$ の範囲にあった¹⁾ので、実際の結合速度定数は20℃で $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と予想される。過剰にある成分の濃度が1Mであるとする(擬一次反応条件)と、半減期は12分から8日に相当する。第一近似として、ある求電子種は図4・11でそれより下にある求核種とは(20℃で)反応するであろうと予想される。この予想は非常に大雑把なものであり、もっと細かい予測は(4)式を用いて行うべきである。すなわち、図4・11による整理は、興味のある反応が起こるかどうかを簡単にすぐに予想するために便利に使えるであろう。次の事例によってこの手順を説明しよう。

トロピリウムイオンは、図4・11によれば、た

とえばイソブテン、アリルトリメチルシラン、 α -メチルスチレンとは反応するが、アニソールとは反応しないはずである。この「予想」は文献によって確かめられる^{52)~54)}。トリカルボニルシクロヘキサジエニル鉄カチオンは、シリルエノールエーテル類やアリルスタナン類と室温で容易に反応するが⁵⁵⁾、アリルトリメチルシランとの反応には6時間の加熱を要する⁵⁶⁾。このカチオンとアルケンの反応例は知られていないが、もしこの反応が起こるとしても厳しい反応条件が必要であるに違いない。

トリカルボニルシクロヘキサジエニル鉄カチオンがアリルトリメチルシランと容易に反応するという事実から、もっと強い求核種である水素化トリブチルスズとも反応するはずであるということが出来る。このことは、図4・11のスケールからは明らかなことであるが、文献⁵⁷⁾の記述からは予想外のことと思われた。全く違う種類の反応基質の反応性の比較が可能であるということは、合成反応に応用できる新しい求電子種と求核種を評価する場合に特に有用であると思われる。たとえば、芳香族化学での(求電子種Aはアニソールとは反応するが、トルエンとは反応しないというような)経験を、アルケンや他の π 電子系との反応の予想に(Aはおそらくスチレンやアリルトリメチルシランとは反応するだろうが、1-ヘキセンとはもしかしたら反応するかも知れないという程度に)使うことが可能である。

この解析は、その取扱いから明らかなように、求電子種と求核種の反応の速度論的な側面だけを考慮しているので、熱力学的な因子は含まれていない。求電子種と n 求核種の反応は、平衡的に不利であるために、速度論的に可能と予想されても実際には起こらないという場合も多い。

4・7 結論と将来の展望

26年前にPearsonが「基質の性質が非常に異なる場合に求核置換反応速度を予測することは不可能である」といった⁹⁾ことは、現在でも正しいといえよう。求電子種と求核種の反応に関する包括的な理論はまだ現れていない。

しかし、われわれはこの総説の中で、1970年代初めにRitchieによって発見されSweigartと

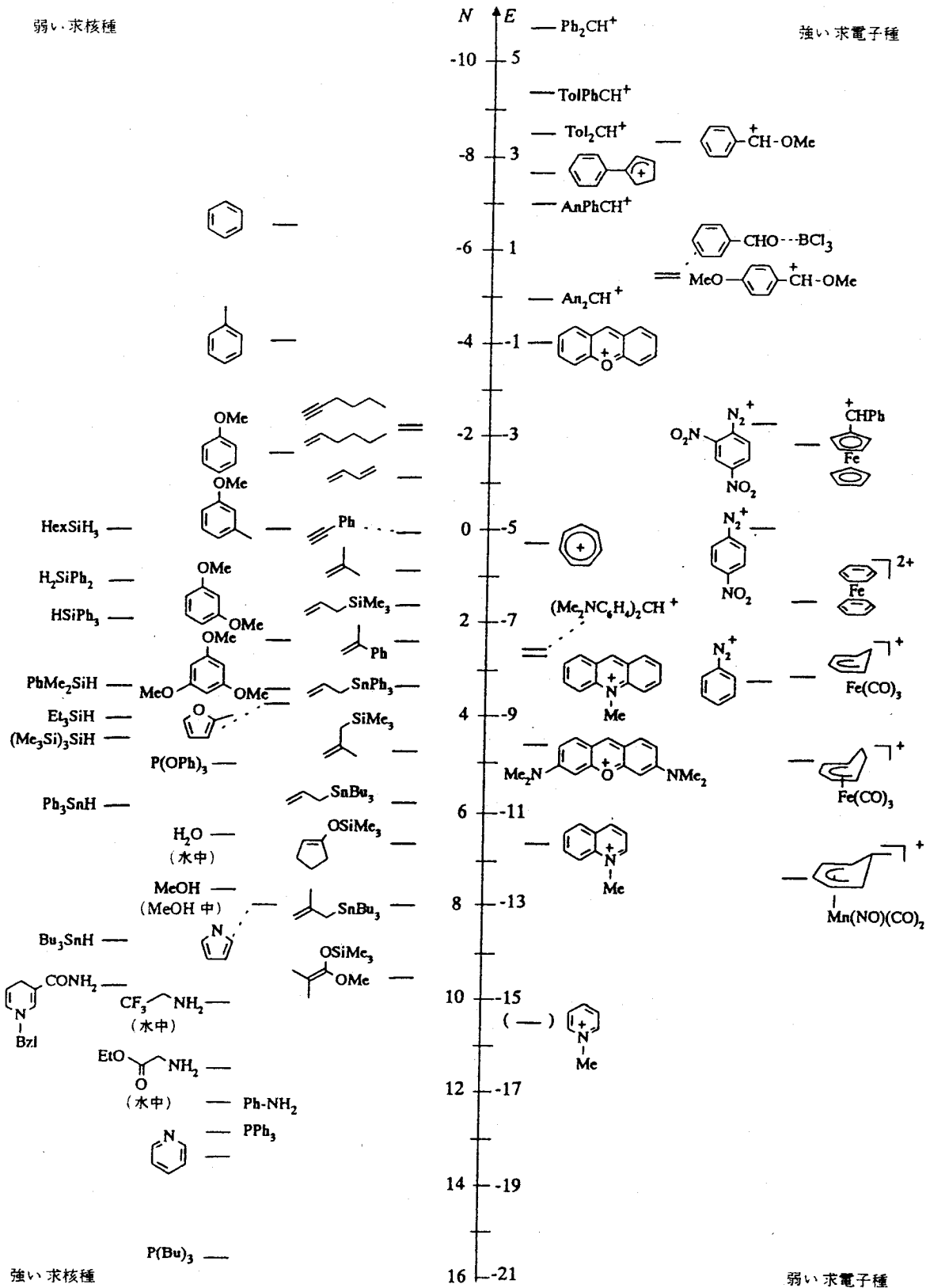


図4・11 何が何と反応するのか？ 求核性と求電子性のグラフ表現¹⁾

Kane-Maguire によってさらに展開された選択性一定の関係則が、少し改良するだけで有機化学と有機金属化学の広い範囲に適用できることを示した。ここでは特に、律速段階で単一の結合が生成し(付加環化を含まない) σ 結合の切断も起こらないようなカチオン性炭素求電子種と求核種との反応を取扱ったが、ヒドリド移動(M-H開裂)や金属 π 錯体の反応(C-M結合開裂)もこの関係式に合うという事実から、単一結合生成が必須条件ではないことが明らかである。図4・9の BCl_3 錯体の例は、求電子種上の正電荷が必須ではないことも示している。Ritchieもエステルやケトンの反応にも選択性一定の関係則が適用できることを見いだしている。

求核性-求電子性スケールの制約を明らかにし、また拡張していくことが、この分野の研究の発展のために重要なことであろう。

文 献

- 1) H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 938 (1994).
- 2) G. N. Lewis, "Valence and the Structure of Atoms and Molecules", The Chemical Catalog Co. (1923).
- 3) a) J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **42**, 718 (1923); b) T. M. Lowry, *Chem. Ind. (London)*, **42**, 43 (1923).
- 4) a) C. K. Ingold, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **48**, 797 (1929); b) C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 1120; c) C. K. Ingold, *Chem. Rev.*, **15**, 225 (1934).
- 5) C. G. Swain, C. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 141 (1953).
- 6) a) J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1540 (1954); b) J. O. Edwards, *ibid.*, **78**, 1819 (1956).
- 7) A. J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
- 8) J. F. Bunnett, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **14**, 271 (1963); Nucleophilicity (*Adv. Chem. Ser.* 215) ed. by J. M. Harris, S. P. McManus, American Chemical Society, Washington DC (1987).
- 9) R. G. Pearson, H. Sobel, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 319 (1968).
- 10) C. D. Ritchie, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 348 (1972).
- 11) C. D. Ritchie, *Can. J. Chem.*, **64**, 2239 (1986).
- 12) C. D. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1170 (1975).
- 13) a) C. D. Ritchie, J. E. Van Verth, P. O. I. Virtanen, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3491 (1982); b) C. D. Ritchie, *ibid.*, **106**, 7187 (1984).
- 14) C. D. Ritchie, M. Sawada, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3754 (1977).
- 15) L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart, *Chem. Rev.*, **84**, 525 (1984).
- 16) T. J. Alavosus, D. A. Sweigart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 985 (1985).
- 17) a) H. Mayr, R. Schneider, U. Grabis, *Angew. Chem.*, **98**, 1034 (1986); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 1017 (1986); b) *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4460 (1990).
- 18) H. Mayr, R. Schneider, C. Schade, J. Bartl, R. Bederke, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4446 (1990).
- 19) H. Mayr, N. Basso, G. Hagen, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3060 (1992).
- 20) G. R. John, L. A. P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 873.
- 21) a) L. A. P. Kane-Maguire, C. A. Mansfield, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1976**, 2192; b) G. R. John, L. A. P. Kane-Maguire, *Inorg. Chim. Acta*, **48**, 179 (1981); c) G. R. John, C. A. Mansfield, L. A. P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 574.
- 22) N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3044 (1955).
- 23) J. W. Bunting, *Tetrahedron*, **43**, 4277 (1987).
- 24) a) C. Schade, H. Mayr, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 477 (1988); b) J.-P. DauSchmidt, H. Mayr, *Chem. Ber.*, **127**, 205 (1994).
- 25) H. Mayr, M. Roth, C. Schade, *J. Org. Chem.*, **59**, 169 (1994).
- 26) H.-J. Schneider, N. Becker, G. Schmidt, F. Thomas, *J. Org. Chem.*, **51**, 3602 (1986).
- 27) たとえば H. C. Brown, M. Borkowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1894 (1952).
- 28) H. Mayr, R. Schneider, B. Irrgang, C. Schade, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4454 (1990).
- 29) B. Irrgang, H. Mayr, *Tetrahedron*, **47**, 219 (1991).
- 30) H. Mayr, J. L. Gonzalez, K. Lüdtkke, *Chem. Ber.*, **127**, 525 (1994).
- 31) a) S. E. Denmark, T. Wilson, T. M. Willson, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 984 (1988); b) G. E. Keck, M. B. Andrus, S. Castellino, *ibid.*, **111**, 8136 (1989).
- 32) G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4954 (1991); ケイ素上の置換基の影響: M. A. Brook, A. Neuy, *J. Org. Chem.*, **55**, 3609 (1990).
- 33) J. Bartl, S. Steenken, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7710 (1991).
- 34) M. Patz, H. Mayr, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 3393 (1993).
- 35) M. Müller, H. Mayr, 未発表.
- 36) H. Mayr, J. Bartl, G. Hagen, *Angew. Chem.*,

- 104, 1589 (1992); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 1613 (1992).
- 37) a) G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.*, 4, 240 (1971); b) L. M. Stock, H. C. Brown, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1, 35 (1963).
- 38) T. Ghazy, L. A. P. Kane-Maguire, *J. Organomet. Chem.*, 338, 47 (1988).
- 39) a) J. G. Atton, L. A. P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982, 1491; b) L. A. P. Kane-Maguire, T. I. Odiaka, S. Turgoose, P. A. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1981, 2489; c) D. J. Evans, L. A. P. Kane-Maguire, *Inorg. Chim. Acta*, 62, 109 (1982).
- 40) R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, N. S. Banait, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1816 (1992).
- 41) a) J. Chojnowski, W. Fortuniak, W. Stańczyk, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 7776 (1987); b) T. G. Traylor, G. S. Koerner, *J. Org. Chem.*, 46, 3651 (1981); c) L. M. McDonough, "Dissertation", University of Washington (1960); d) N. Deno, G. Saines, M. Spangler, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3295 (1962); e) G. Giese, A. Heesing, *Chem. Ber.*, 123, 2373 (1990); f) G. J. Karabatsos, M. Tornaritis, *Tetrahedron Lett.*, 30, 5733 (1989); g) S. Bradamante, G. A. Pagani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1986, 1035; h) T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5715 (1971); i) E. A. Karakhanov, E. A. Dem'yanova, E. A. Viktorova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 233, 369 (1977); *Dokl. Chem. Eng. Transl.*, 1977, 144.
- 42) J. W. Bunting, *Bioorg. Chem.*, 19, 456 (1991); S. Fukuzumi, *Adv. Electr. Transfer*, 2, 67 (1992).
- 43) C. A. Bunton, N. Carrasco, F. Davoudzadeh, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1980, 1520.
- 44) a) A. Pross, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 14, 69 (1977); b) R. Taylor, "Electrophilic Aromatic Substitution", Chap. 11, Wiley, Chichester (1990).
- 45) a) O. Exner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1993, 973; b) C. D. Johnson, B. Stratton, *ibid.*, 1988, 1903.
- 46) B. Giese, *Angew. Chem.*, 89, 162 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16, 125 (1977).
- 47) E. Bunzel, H. Wilson, *J. Chem. Educ.*, 64, 475 (1987).
- 48) R. Ta-Shma, Z. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 6082 (1983).
- 49) G. Gorath, H. Mayr, 未発表.
- 50) H. Mayr, D. Rau, *Chem. Ber.*, 1994, 127.
- 51) H. Mayr, K.-H. Müller, D. Rau, *Angew. Chem.*, 105, 1732 (1993). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1630 (1993).
- 52) D. Bryce-Smith, N. A. Perkins, *J. Chem. Soc.*, 1962, 5295.
- 53) G. Picotin, P. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, 29, 5897 (1988).
- 54) C. Schell, E. Bäuml, H. Mayr, 未発表.
- 55) A. J. Birch, L. F. Kelly, A. S. Narula, *Tetrahedron*, 38, 1813 (1982).
- 56) L. F. Kelly, A. S. Narula, A. J. Birch, *Tetrahedron Lett.*, 21, 871 (1980).
- 57) S. G. Davis, "Organotransition Chemistry : Application to Organic Synthesis", p.141, Pergamon Press (1982).