

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-7. クラスタ
小項目	1-7-2. 溶媒和クラスタの反応

<p>概要（200字以内）</p> <p>質量分析法とレーザー分光法を用いて、溶質分子Mと溶媒分子Sからなる溶媒和クラスタ<math>MS_n</math>での反応の溶媒効果を調べることが可能となった。気相中で溶媒分子数<math>n</math>が規定されたクラスタを選択して反応を調べ、<math>n</math>を一つずつ増加させて反応性の変化を知ることができる（段階的溶媒効果）。今後はサイズに加えて溶媒和構造も考慮した効果が解明され、周辺分野の基本化学反応における溶媒の影響が明らかにされるであろう。</p>	<p>溶媒和クラスタ<math>MS_n</math>の反応</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;"> <p>段階的溶媒効果 (<math>n</math>の増加に伴う 反応しやすさの変化)</p> </div> <p style="text-align: center;">↓</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;"> <p>凝縮相における 反応の溶媒効果の解明</p> </div> <p style="text-align: center;"> <small>周辺分野への波及          生物化学 合成化学          大気化学 海洋化学など</small> </p>
<p>現状と最前線</p> <p>一般に化学反応というと、溶液中で起こるものをさすことが多い。このとき個々の反応物(溶質)分子は溶媒分子に取り囲まれており、その影響(溶媒効果)を受けながら反応が進行している。近年、溶質分子Mが溶媒分子Sで取り囲まれた形の溶媒和クラスタ<math>MS_n</math>に対する研究から、様々な化学反応の溶媒効果を分子レベルで調べることが可能となってきた。具体的には、質量分析法とレーザーを用いた高分解能な分光法とを組み合わせることによって、気相中で溶媒分子数<math>n</math>が規定されたクラスタを選択して調べることが可能となり、<math>n</math>を一つずつ増加させてMが反応する様子の変化を知ることができるようになった(段階的溶媒効果)。</p> <p>特に、レーザー照射によって溶質分子の励起状態を生成し、その解離反応や異性化反応などの単分子反応(一般的な化学反応の後半部分に対応するために半反応とも呼ばれる)の起こりやすさが調べられている。例えば溶媒分子数が増加すると、溶質分子の解離反応を抑制する効果が現れる。この効果は溶質分子を直接取り囲む溶媒分子の数(第一溶媒和殻の分子数)と密接に関係している。また、異性化などの反応では溶媒和によって反応障壁が低くなる場合も存在し、実際の溶液中での反応と関連させた議論が進められている。一般にMとしては金属原子やそのイオン、簡単な二原子分子から始めて、近年は生体分子のモデルといえるような有機分子に対しても研究が行われている。また</p>	

Sとしては、生物化学や大気化学で最も重要な水分子が最も研究されているが、相互作用の弱い無極性分子や希ガス原子を用いた研究例もある。

例えば  $I_2^{\cdot-} (CO_2)_n$  や  $IBr^{\cdot-} (CO_2)_n$  等の溶媒和クラスター負イオンで、溶媒  $CO_2$  分子の個数  $n$  を増加させると、紫外光照射による分子の解離が押さえられる現象が見出されている。これは一旦解離したハロゲン原子が取り囲んでいる溶媒分子との反発によって再び結合方向へ戻される効果(かご効果)によるものである。さらにフェムト秒レーザーを用いることによって、化学反応のスナップショットの観測(時間分解観測)も可能となり、個々の溶媒分子が反応の起こり方にどのような影響を与えているのかが明らかにされつつある(溶液反応の動力学)。

しかしながら現在までのところ、当初の目的である、凝縮相の局所構造のモデルとしての知見が得られているとは言いにくい。これは、分光学的に調べることができているサイズ領域が数個から十数個程度までに限られているためである。これを解決する最前線の研究として、サイズに加えてその構造異性体を分離したクラスターに対する研究が盛んになりつつある。また、サイズ選別の要請からイオンの溶媒和クラスター研究が主となっているが、実際の凝縮相では対となるイオンの存在も無視できないはずである。これらも含めた溶媒和イオン対クラスターの研究がこの問題の解決につながるであろう。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
溶媒分子数 100 程度までの領域の溶媒効果の解明  
溶媒和クラスター同士の反応研究による、凝縮相における化学反応のモデル化  
イオンクラスターにおける対イオン効果の解明  
反応における溶媒効果と溶媒和構造の相関の解明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
溶媒分子数 1000 以上の領域の反応性の解明と、凝縮相への連続性の統一的説明  
周辺研究分野の基本化学反応において溶媒効果が及ぼす影響の解明(例：生体機能を司る反応における溶媒効果の解明、高層大気エアロゾルにおける水和効果など)

#### キーワード

溶媒効果、かご効果、溶液反応、イオンクラスター、生体分子

(執筆者： 美齊津 文典 )