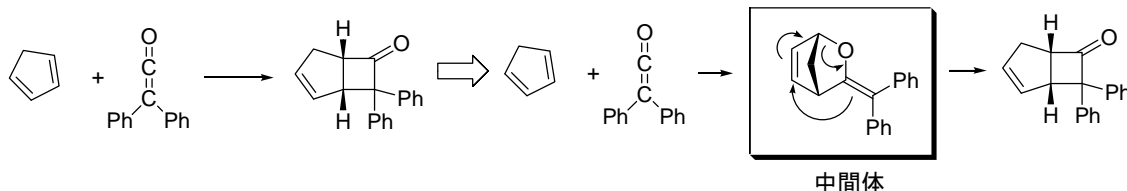
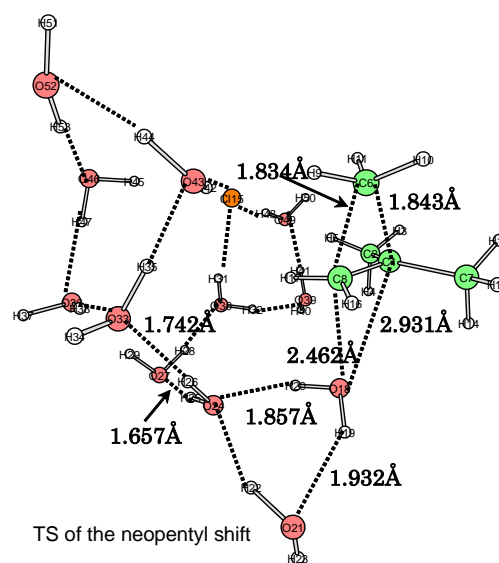


第 3 級炭素の安定化された陽イオンであっても、高い求核性を持つ酸素が C-O 共有結合形成を指向する。

別の例として、ケテンとジエンの反応機構の問題があった。1920 年に Staudinger が開発し、機構に関して Woodward と Hoffmann を苦しめたこの反応は、10 年前に全く新規な 2 段階反応であることが予測された。この予測に従い、100 年間近く見落とされていた中間体が検出単離された。この予測では、計算化学での経路のシミュレーションの前に分子軌道のひろがり方が吟味された。



分子軌道を用いた研究では、この前半で述べたように大規模な数値計算でのシミュレーションが主流となりつつある。しかし、R. S. Mullikens が 1965 年に述べたように、“追跡方法が高度化・大規模化すればするほど、概念は消失していく”との傾向も現在見られる。従来、“実験をしない化学者”には市民権が無かったが、計算化学シミュレーションと概念の再構築ひいては反応の設計の役割は、有機反応論では今後主要な役割を担っていくと考えられる。

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

若手育成の教育プログラムの開発。従来、日本ではいわゆる実験家と理論家の接点が弱く、有機反応の機構の解明に向かう体制が十分ではなかった。理論家も自分の分野の専門用語のみで、実験家との会話を阻んでいた側面がある。広く言えば、新しい有機物理化学の教育プログラムで、そこでは計算化学の方法やフロンティア軌道論の考え方が盛り込まれる。

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

外国と比べて、分子軌道や計算化学の専門家が日本には少なすぎる。この分野の人材養成とともに、アカデミックのポストを用意する必要がある。

キーワード

分子軌道、反応経路、ポテンシャルエネルギー、遷移状態、フロンティア軌道論