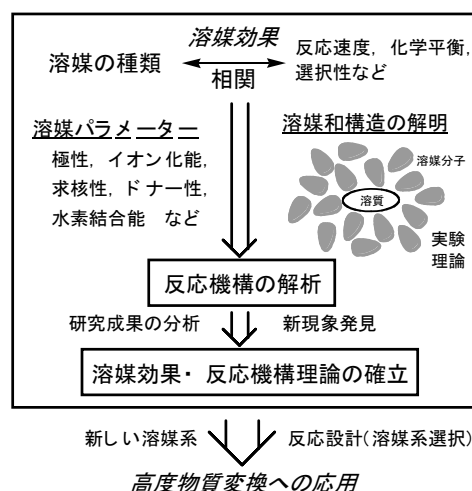


ディビジョン番号	6
ディビジョン名	有機化学

大項目	14. 有機化学反応機構
中項目	14-1. 反応機構解析法
小項目	14-1-4. 溶媒効果

概要（200字以内）

反応速度や化学平衡に及ぼす溶媒効果の研究は、溶液中の有機反応機構を解析するために有力な手法である。溶媒の特性を評価するための溶媒パラメータの決定、実験および理論計算による溶媒和構造の解明を通して、多数の反応機構が解析され、溶媒効果の理論や概念が確立されてきた。これらの研究成果は、反応設計における溶媒系選択の指針を与え、新しい溶媒系の利用も含めて高度な物質変換への応用に波及する。



現状と最前線

大部分の有機化学反応は溶液中で行われ、溶媒は均一系で反応を穏やかに進行させる役割を持つだけでなく、化学平衡および反応の速度や選択性に大きな影響を与える。このような溶媒効果は反応基質と溶媒分子から構成される反応系全体に依存するため、溶液反応機構を解析するために有力な手法の一つである。

溶媒効果を系統的に理解するため、溶媒は性質に応じて極性-非極性、プロトン性-非プロトン性などに分類されている。これらの性質を定量化する目的で溶媒の物性値が使われるほか、分光学的および速度論的データなどを基に多くの経験的溶媒パラメータが提案されている。例えば、極性 ($E_T(30)$, π^*)、電子対供与・受容能 (DN , AN)、水素結合能 (α , β)、求核性・イオン化能 (M , γ) を評価するそれぞれのパラメータがある。各溶媒パラメータの基準となる現象は異なるため、単一のパラメータを用いて多岐にわたる溶媒効果を統一的に評価することは困難である。これを改善するために多変数解析が試みられているが、一部の反応系を除いては適用範囲が限定されているのが現状である。

溶媒和は溶媒-溶質相互作用に基づく分子レベルの現象であり、その結果生じる分子集合体の構造やエネルギーを明らかにすることは反応機構研究の大きな課題の一つである。しかし、相当数の分子から構成されたソフトな化学種を研究することは容易ではない。実験的には、超音速ジェット法により生成した分子クラスターを質量分析で分析する方法が有効であり、最近

では Gold spray 法を利用した質量分析測定も進歩し、溶液中の各種会合体の観測に成功している。理論的には、分子軌道法、分子動力学法、モンテカルロ法などの計算法を組み合わせて、溶液中の反応過程がシミュレーションされている。溶媒系を連続誘電体モデルとする近似法は、計算の簡便さから多くの計算機ソフトに導入されている。また、積分方程式理論に基づく相互作用点モデルを活用した RISM 法は、溶液化学の優れた計算法として注目されている。

個別の反応では、溶媒パラメーターと反応速度や平衡定数の関係から溶媒関与を定量的に解析する方法が一般的であり、また生成物分布や立体選択性に及ぼす効果も反応機構の決定や診断に役立つ。一般に、極性反応は溶媒効果とくに極性の影響を受けやすく、求核性の制御やイオン対の形成に溶媒分子が深く関わっている。ラジカル反応では溶媒効果は小さいことが多く、ラジカル同士の速い再結合が溶媒分子に囲まれた空間中で起こりやすい事実も知られている。また、電子移動が関与する反応機構の研究の進歩も著しく、溶媒分子の再配列など反応に寄与する種々の要因が解明された。

溶媒系としては、単一溶媒だけでなく混合溶媒を用いることもできる。この場合、溶媒成分の組成から予想される性質と異なる挙動を示す場合があり、選択的な溶媒和が主な原因である。新しい溶媒として、超臨界流体（水、二酸化炭素）、フルオラス溶媒やイオン液体が注目されている。これらの溶媒は、一般的な溶媒と異なる選択性や実験操作を可能にし、溶媒の無害性や回収の容易さから環境にやさしい溶媒として関心を集めつつある。

溶媒効果の研究は、反応の経路や各素反応の役割を明らかにするだけでなく、社会的な要請でもある高度な物質変換を行うための反応設計に貴重な基礎的情報を提供する。混合溶媒や新しい溶媒も含めて選択肢は無限にあるが、その中からある反応について最適の溶媒系を選択するための一般的な方針を示すことは、実用面における溶媒効果研究の継続的な課題である。

1) C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 3rd ed.," VCH, Weinheim (2003).

2) 奥山 格, 有機化学反応と溶媒, 丸善 (1998).

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
 - 相当数の溶媒分子を含む溶媒和化学種の高度な理論計算
 - 有機反応における溶媒系選択の指針確立
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 種々の溶媒パラメーターの統一的解釈 溶媒和構造の直接観測と時間変化追跡
 - 複雑な有機および有機金属反応における溶媒系選択の指針確立

キーワード

溶媒和, 溶媒パラメーター, 溶液反応, 反応設計, 理論計算

(執筆者: 豊田 真司)