

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	14-3. 反応経路解析
小項目	14-3-2. 気相反応

概要（200字以内）

気相反応の研究は有機化合物の分子構造に固有の反応性および溶媒効果に関する絶対的な基準を与え、有機反応理論に革新的発展をもたらしている。遷移金属イオンによる基質活性化の機構や溶液中では不安定な化学種の特徴について詳細な知見が得られ、反応機構の理解が深められている。気相反応性データは理論計算に直接対比でき、理論計算の発展にも貢献している。さらに、大気化学、環境化学、宇宙化学への展開が期待されている。

Phosphazene Type	Structure	Gas-phase Basicity (kJ mol <sup>-1</sup> )
P1 phosphazenes	EtP <sub>1</sub> (pyrr)	1085.9
	PhP <sub>1</sub> (pyrr)	1053.0
	HP <sub>1</sub> (dma)	1044.6
	MeP <sub>1</sub> (dma)	1054.0
P2 phosphazenes	EtP <sub>2</sub> (dma)	1106.9
	PhP <sub>2</sub> (dma)	1094.9
P3 phosphazenes	BEMP	1071.2
	PhP <sub>3</sub> (tmg)	-
	2-Cl-CeH <sub>4</sub> P <sub>3</sub> (pyrr) <sub>3</sub> NEt <sub>2</sub>	1049.2
	4-MeO-CeH <sub>4</sub> P <sub>3</sub> (dma)	1066.6
Berkade's bases	R = Me	1083.8
	i-Bu	1091.2

現状と最前線

気相反応の研究は溶媒効果やイオン対の影響のない環境下における有機化合物の固有の反応性、有機反応機構の解析における明確な基準を与える。過去20年にわたる気相イオン化学の発展は、FT-ICR、イオントラップ質量分析計および放射線分解法を中心とした研究手法の進歩に負うところが大きい。これらの結果は溶液中の反応に基づき構築された有機反応の理論に革新的発展をもたらした。①最も簡単な反応であるプロトン移動反応からは有機化合物の気相酸性度及び塩基性度（プロトン親和力）が得られ、構造反応性相関関係則の基準を与えた。液相との比較から溶媒効果の絶対的評価が行われている。最近では、 $h^{\circ}$ -フルオロ化合物やスーパー電子求引基 (=NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) 置換のアミド類の酸性度が硫酸に匹敵することやホスファゼン類の塩基性度が DBU より強いことが見いだされ、超強酸・超強塩基として新しい機能をもつ有機化合物の分子設計の指針が得られている。また、アミノ酸、核酸等の生体関連分子の塩基性度、金属イオンを含む種々のルイスカチオンに対する塩基性度も決定されており、これらの基礎物性は生命科学、錯体化学・有機金属化学への貢献が期待されている。今日までに数千の有機化合物のデータが蓄積されており、その数は今なお増大し続けている。これらの気相のデータは理論計算に直接対比できるため理論計算の

Structure	Gas-phase Basicity (kJ mol <sup>-1</sup> )
<chem>C(F)(F)F(C(F)(F)F)C(F)(F)F</chem>	GA = 1311.3
<chem>Cc1ccc(cc1)S(=O)(=O)N</chem>	1253.9

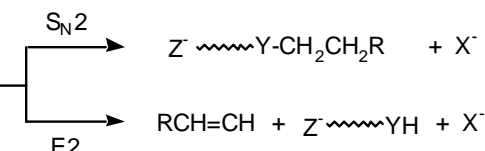
検証の基準となり、その発展にも貢献している。②気相イオン-分子反応の速度論的研究からは反応経路の新しいモデルが得られている。特に、2分子求核置換反応が詳細に検討され、double-well potential model 提案された。求核置換反応は多くの場合脱離反応と競争し、2種類の生成物を与える。このような反応を質量分析の手法で解析することは困難である。これを克服する方法としてジ

アニオン求核種（塩基）

が利用され、多くの系に  $Z \sim Y + RCH_2CH_2X$

について求核置換反応・脱

離反応速度に及ぼす基質



の構造効果、脱離基の効果が解析されている。③1個から数個の溶媒分子により溶媒和（マイクロ溶媒和）された化学種の反応は完全孤立系と液相反応を繋ぐものとして注目されている。例えば、孤立  $NO_2^+$  は電荷移動や酸素原子移動反応だけを起こすのに対して、1分子の水分子や MeOH と結合した  $NO_2^+$  はニトロ化剤として働くことが見いだされた。さらに、分子線を利用してクラスターイオンの反応性が検討されており、今後の発展が期待されている。④水素結合等のイオン分子間相互作用の強さに及ぼす構造効果も重要なテーマである。これらの相互作用に基づく分子認識の研究が展開され、気相反応における立体制御の機構が詳細に解析されている。これらの結果は溶液中の立体特異的な反応の解析の基準となる。⑤炭素陽イオン、炭素陰イオン、ラジカルイオン、デストニックイオンなどの反応中間体の熱力学的及び動力学的研究から液相反応解析の基盤が得られている。⑥不安定化学種の取り扱いが容易な気相反応の研究手法は有機金属化合物の反応性の解析にも重要な貢献をしている。特に、遷移金属イオンによる炭化水素の活性化機構について詳細な機構が研究されている。⑦大気化学、環境化学、宇宙化学への気相反応の展開は今後重要となる研究分野として注目されている。これらは生命の起源となる原始化学反応の基礎的知見を提供すると期待されている。

#### 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

有機化合物の気相基本物性のデータベースの完成

気相反応に基づく求核性、求電子性の絶対的スケールの確立

遷移金属イオンによる基質活性化機構の解明

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

クラスターイオンの研究に基づく溶媒和と反応性間の関連性の詳細解明

質量分析法と連結した分光法による気相イオン種の構造解析法の開発

#### キーワード

イオン分子反応・気相酸塩基性度・マイクロ溶媒和・活性化学種・イオン-分子間相互作用

(執筆者： 三島正章)