

テーマ：トリフルオロ酢酸クラスターのノルボルネン誘導体への付加反応に関する非平衡効果の理論的・実験的解析

有機化学反応の反応性を定量的に記述する理論としては一般的にカノニカル遷移状態理論が知られているが、本理論は一定温度下の完全な熱平衡系を仮定したカノニカル分布を仮定しているため、そもそも非平衡系である化学反応の記述を行う上で根本的な欠陥を抱えている。すなわち、反応のポテンシャルエネルギー曲面において複雑な枝分かれが起こる場合においても単純な遷移状態理論では理解・予測ができない。

ノルボルネン誘導体へのトリフルオロ酢酸の付加反応についてベンゼン溶媒中において検討を行った。その結果、プロトン化が起こる際にトリフルオロ酢酸は濃度に応じて2～3量体のクラスター構造をとっており、それらがノルボルネン誘導体の二重結合上へプロトンを受け渡すこと、及びそれに引き続く①カウンターアニオンのクラスターがカチオン中心へと付加する反応と②ノルボルネン誘導体が非古典的な3中心2電子結合を形成する反応とが200 fs程度の短時間で競合する、非平衡過程が起こることが明らかとなった。また、ノルボルネン誘導体の構造に応じてその非平衡過程が大きく左右されることも合わせて明らかになった。本研究により、これまで化学者が理解していると思われてきた現象が、実際には伝統的な解析手法や専門用語では理解・記述できない複雑な過程を経ていることが明らかになった。本研究は、今後の化学研究を行う上で新たな反応解析法の基準となることが期待される。