

■レーザーによる化学結合の選択的解離

分子化学研究グループ ■横山 淳■

Selective Dissociation of Chemical Bond by Laser

Atsushi YOKOYAMA

Research Group for Molecular Chemistry

Bond selective chemistry using a laser is briefly outlined. Our recent experimental result on the bond selective photodissociation of $\text{CBrF}_2\text{CHClF}$ is also presented. The primary dissociation channels following infrared multiphoton excitation (IRMPE) and one photon excitation at 157nm have been studied using a photofragmentation translational spectroscopy. The IRMPE of the molecule results in the rupture of the weakest bond, the C-Br bond, as a result of fast intramolecular vibrational energy redistribution. On the other hand, the one photon excitation of the molecule at 157nm, which is probably assigned as $n(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-Cl})$ transition, results in both C-Cl and C-Br bond ruptures with a branching ratio of 0.75: 0.25. This indicates the preferential rupture of the C-Cl bond over the weaker C-Br bond.

化学反応をコントロールし、任意の化合物を自由に合成することは化学者の長年の夢である。レーザーの出現以来、単色性、高強度、コヒーレントなどの特徴を持つレーザー光を分子を細工するメスとして用いて、任意の化学結合を切断する結合選択的化学反应の試みがおこなわれてきた。例えば、高出力赤外レーザーの照射により、一つの分子が数10個の赤外光子を吸収し分解する赤外多光子解離(図1(a))が見出されたとき、特定の振動モードの高励起分子を選択的に生成させ、その振動モードに結び付いた化学結合を選択的に切断することが考えられた。プロモクロロメタン(CH_2BrCl)を例にとると、C-Hあるいは、C-Cl結合の伸縮振動と共鳴する波長のレーザー光を照射することにより、選択的にC-HあるいはC-Cl結合を切断しようとするものである。しかし、一般に高振動励起分子では振動モード間のカップリングが大きく、振動モード間でエネルギー移動が非常に速く(10^{-11} ~

10^{-13} 秒)起こる。その結果、高振動励起した分子の分解反応経路および分解速度は、Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM) 理論¹⁾に代表されるような内部エネルギーが分子のすべての振動モードに統計的

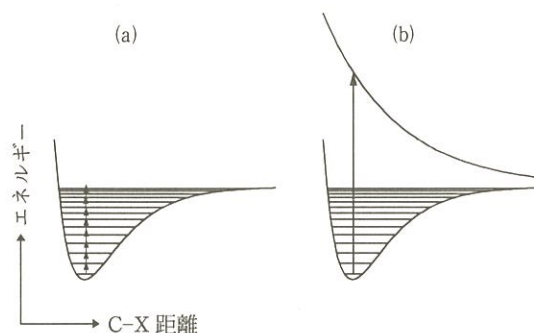


図1 分子の励起スキーム
(a) 赤外多光子励起
(b) C-Xの反結合性軌道への励起

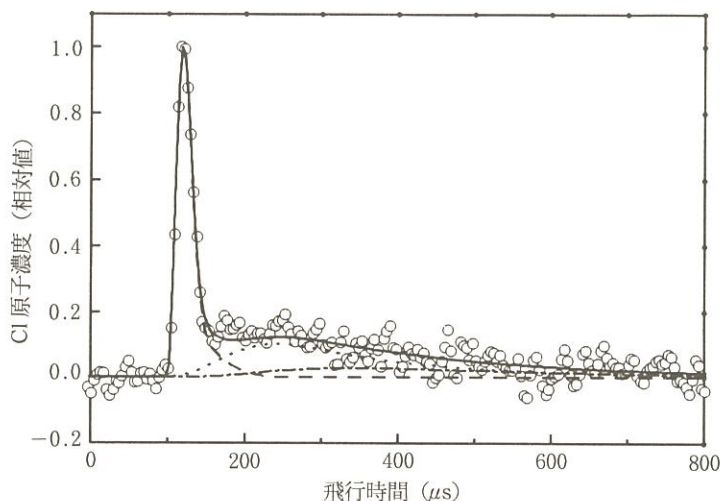


図 2
 $\text{CBrF}_2\text{CHClF}$ の 157 nm 光照射で生成した
 Cl 原子の飛行時間スペクトル
 ---- $\text{CBrF}_2\text{CHClF} \rightarrow \text{CBrF}_2\text{CHF} + \underline{\text{Cl}}$ (75%)
 } $\text{CBrF}_2\text{CHClF} \rightarrow \text{CF}_2\text{CHClF} + \text{Br}$
 - - - } $\text{CF}_2\text{CHClF} + \underline{\text{Cl}}$ (25%)

に分配されると仮定する理論によって予測出来る。また、結合エネルギーの異なる二つ以上の化学結合を持つ分子では、弱い結合が優先的に切れ、選択的な結合解離は実現されていない。例えば、1-ブromo-2-クロロ-1, 1, 2-トリフルオロエタン ($\text{CBrF}_2\text{CHClF}$; 以降 BCTFE と略す) の赤外多光子解離において、炭酸ガスレーザーで C-F の伸縮振動や C-C の伸縮振動と結び付いた振動モードを励起しても、BCTFE のなかで最も結合の弱い C-Br 結合解離 ($\text{CBrF}_2\text{CHClF} \rightarrow \text{CF}_2\text{CHClF} + \text{Br}$) のみが起こる²⁾。また、2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (CF_3CHClF) の赤外多光子解離のように二つ以上の反応 (CF_3CHClF の場合 HCl 脱離と C-Cl 結合解離) が競争的に起こる場合でもその分岐比の実測値³⁾は、RRKM 理論による計算と一致する。

一方、紫外レーザーにより分子を切断したい結合 (C-X; X はハロゲン原子) の反結合性軌道に直接電子励起する場合 (図 1 (b)), 励起状態では C と X が強く反発するので、分子内エネルギー移動より結合切断が速く起こることが期待される。飽和ハロゲン化炭化水素の吸収スペクトルには、X の不対電子 ($n(\text{X})$) が C-X の反結合性軌道 ($\sigma^*(\text{C-X})$) へ遷移することに起因するピークが紫外から真空紫外領域にわたって観測される。このピークはハロゲン原子の種類によって異なる波長に現れるので、レーザーの波長を変えることにより任意の C-X 結合を切断することが期待出来る。

この紫外励起による選択的結合解離は、プロモヨードメタン (CH_2BrI) で実現されている⁴⁾。 $n(\text{Br}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-Br})$ 遷移が起こる 210 nm 光でこの分子を励起すると、結合エネルギーの高い C-Br 結合の解離のみが起こり、最も結合エネルギーの低い C-I 結合の解離は起こらないのである。

最近我々は、BCTFE の 157 nm 光照射で $n(\text{Cl}) \rightarrow \sigma^*(\text{C-Cl})$ 遷移を起こすことにより、最も結合エネルギーの低い C-Br 結合に優先して C-Cl 結合を切断できることを見出した。実験は、BCTFE 分子線に 157 nm レーザー光を高真空中で照射して得られる分解生成物 (Br, Cl 及び C_2HF_3) の速度分布を測定する光分解片進分光法という手法を用いて行った。具体的には、レーザーと分子線の相互作用領域から 44 cm 離れた四重極質量分析計で生成物を検出し、レーザーと分子線の相互作用領域から四重極質量分析計まで生成物が飛んでいく時間 (飛行時間) に対する生成物濃度変化を表わす飛行時間スペクトルを測定した。得られた Cl 原子のスペクトル (図 2) には、速度の速い (飛行時間の短い) シャープな成分と、遅い (飛行時間の長い) ブロードな成分が観測された。速い成分は、 $\sigma^*(\text{C-Cl})$ を経由して起こる C-Cl 結合解離 ($\text{CBrF}_2\text{CHClF} \rightarrow \text{CBrF}_2\text{CHF} + \text{Cl}$) で生成した Cl 原子によるピークである。遅い成分は、C-Br 結合解離 ($\text{CBrF}_2\text{CHClF} \rightarrow \text{CF}_2\text{CHClF} + \text{Br}$) がはじめに起こり、続いて起こる CF_2CHClF ラジカルの C-Cl 結合解離 ($\text{CF}_2\text{CHClF} \rightarrow$

CF₂CHF+Cl) で生成した Cl 原子によるピークである。BCTFE の C-Br 結合解離は、二つの異なるポテンシャルエネルギー曲面上で起こる。ひとつは σ^* (C-Br) を経由して分解する反応 (図2の……) で、もう一つは励起状態から基底状態へエネルギー移動して生成した高振動励起分子が分解する反応 (図2の---) である。BCTFE を 157 nm 光で励起した場合、これら三つの異なるポテンシャルエネルギー曲面を経由して C-Cl あるいは C-Br 結合解離反応が起こるが、BCTFE の 75% は C-Cl 結合解離を、25% は C-Br 結合解離 (20% が σ^* (C-Br) 経由で、5% が基底状態経由) を起こし、C-Cl 結合解離が C-Br 結合解離に優先して起こる。

このように切断したい結合の反結合性軌道へ励起することによって、選択的結合切断の可能性を示す結果が得られつつあるが、1-ブromo-2-ヨードテトラフルオロエタン (CBrF₂CF₂I) のように、C-Br の反結合性軌道に励起しても C-Br 結合から C-I 結合へのエネルギー移動による C-I 結合解離の方が優先的に起こる場合もある⁵⁾。現在、他の分子についても同様に選択的結合切断ができるかどうかを調べている。

レーザーを用いた化学反応のコントロールに関する最近の研究としては、他に HOD 分子の O-H 伸縮振動あるいは O-D 伸縮振動を励起した後の紫外レー

ザー照射での選択的結合切断の研究⁶⁾、レーザーの位相や強度を変えることにより反応経路をコントロールする可能性を示した研究⁷⁾などがある。近い将来、レーザーにより分子を自由に細工することが出来るようになるのも夢ではない。

参考文献

- 1) Robinson, P. J. and Holbrook, K. A., *Unimolecular Reactions*, Wiley-Interscience, New York (1972).
- 2) Yokoyama, A., Yokoyama, K. and Fujisawa, G., *J. Chem. Phys.* (1994) 印刷中.
- 3) Yokoyama, A., Yokoyama, K. and Fujisawa, G., *J. Chem. Phys.*, **100**, 6487 (1994).
- 4) Butler, L. J., Hints, E. J., Shane, S. F. and Lee, Y. T., *J. Chem. Phys.*, **86**, 2051 (1987).
- 5) Krajnovich, D., Butler, L. J. and Lee, Y. T., *J. Chem. Phys.* **81**, 3031 (1984).
- 6) Vander Wal, R. L., Scott, J. L. and Crim, F. F., *Chem. Phys.*, **92**, 803 (1990) 及びその引用文献.
- 7) Brumer, P. and Shapiro, M., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 257 (1992) 及びその引用文献.

