

■ 超原子価結合と化学反応動力学の研究

分子化学研究グループ ■ 工藤 博司・横山 淳 ■

Studies on Hypervalent Bonding and Chemical Reaction Dynamics

Hiroshi KUDO and Atsushi YOKOYAMA

Research Group for Molecular Chemistry

Our research group was concerned with two different topics of basic chemistry: Hypervalent molecules with stoichiometries exceeding normal valence expectations and the photodissociation dynamics of halogenated hydrocarbons. For the hypervalent molecules such as CLi_6 , Li_3O , Li_3S , Li_4S , Li_2CN , Na_2CN , and K_2CN , we have elucidated the nature of bonding as well as their stability and structures from both experiments and theoretical calculations. The extra valence electrons beyond the usual octet form the metal-metal bonds surrounding the electronegative central atom, and contribute to stabilization of these molecules; i. e. $\text{Li}_n^{m+}\text{A}^{m-}$ ($\text{A}=\text{C}, \text{O}, \text{S}$) and $\text{M}_2^+(\text{CN})^-$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

We have observed for the first time preferential C-Cl bond rupture over the weaker C-Br bond in the photodissociation of $\text{CBrF}_2\text{CHClF}$ following the laser excitation to the anti-bonding orbital of the C-Cl bond. This result gives a clue to the selective bond dissociation. Furthermore, we have elucidated the detailed mechanisms and dynamics of unimolecular dissociation reactions of some halogenated hydrocarbons and cyclo- C_4F_8 .

1. はじめに

分子化学研究グループは、工藤らが特別基礎研究の一環として行っていた超リチウム化分子の研究に、横山らが旧化学部で行っていた光分解反応ダイナミックスの研究を取り込んで、先端基礎研究センターの発足と同時にスタートした。

当初5年の研究期間を予定して開始したが、種々の事情でその期間を幾分短縮し、昨年度末に終了した。この間、研究は順調に進展し、ほぼ目標とした研究成果が得られた。以下に、超原子価分子の研究と化学反

応動力学の研究に分けて成果の概要を報告する。

2. 超原子価分子の研究

2.1 新たな超原子価分子の探索

超原子価分子とは、一般的に、オクテット則から予測される原子価電子よりも多い原子価電子を形式的にもちながら、オクテット則に従う分子よりも熱力学的に安定な分子をいう。例えば、工藤らによって1978年に発見され、超原子価分子研究の出発点になった Li_3O は9個の原子価電子をもつが、オクテット則に

従う8個の原子価電子をもつLi₂Oよりも安定である¹⁾。

化学の常識とされるオクテット則によれば、周期表の第2周期元素(炭素、窒素、酸素など)の共有結合においては、原子価軌道に8個の電子が存在するときに熱力学的に最も安定な分子が作られる。事実、水素化物であるメタン(CH₄)、アンモニア(NH₃)、水(H₂O)などは例外なくこの基本則に従う。

Li₃Oの発見につづき、後に我々の研究に協力することになったSchleyer教授(ドイツ・エルランゲン大学)が、理論的に、原子価電子数が9個のCLi₅、Li₄N、Li₂F、Li₃S、Li₄P、10個のCLi₆、Li₅N、Li₄O、Li₃F、Li₄Sのような超リチウム化分子の存在を予測した²⁾。水素化物の水素原子をリチウムで置き換えると、過剰な原子価電子を持つこのような分子がなぜ安定に存在するのか、またその結合状態がどのようなになっているのかなどの謎の解明が重要な研究課題として注目されることとなった。

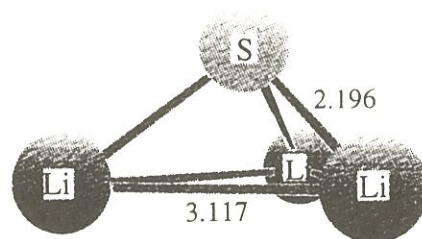
我々はまず、分子ビーム分圧測定装置を製作し、理論的に予測された超リチウム化分子の実在確認実験にとりかかった。特別基礎研究の段階ですでに実在を確認したCLi₆、Li₃S、Li₄SおよびLi₄P³⁾に加えて、Li₂F、Li₃F、Li₄N、Li₅Nなどの探索を進めたが、実在確認には至らなかった。しかし、この一連の実験の中で、思わぬ発見に遭遇した。全く新しいタイプの超原子価分子であるLi₂CN分子を見出した⁴⁾。その結合状態については後述するが、この分子種は原子団CN⁻にLi₂⁺が結合する典型的な超原子価分子であり、比較的単純な超原子価状態にあることがわかった。

2.2 結合状態と分子構造の解明

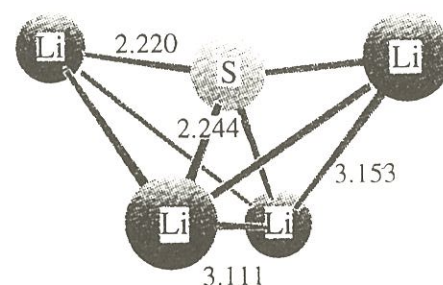
一連の実験で、解離エネルギーおよびイオン化エネルギーを決定した超リチウム化分子LinA(A=C, O, P, S)について、非経験的分子軌道計算により、結合状態と安定構造を明らかにした。

一例として、Li₃SおよびLi₄S分子の安定構造を図1に示す⁵⁾。これらの分子の解離エネルギーはD₀[°](Li₂S-Li)=138±7 kJ/mol(理論値146 kJ/mol)およびD₀[°](Li₂S-2Li)=351±11 kJ/mol(理論値251 kJ/mol)であり、オクテット分子であるLi₂Sよりも熱力学的に安定である。

Li₃SおよびLi₄Sの原子価電子のうち8個は、オク



SLi₃(C_{3v})



SLi₄(C_{2v})

図1 Li₃SおよびLi₄Sの安定構造(理論計算)

テット分子であるLi₂Sの原子価電子と同じようにLi-S結合を形成する。過剰の原子価電子(Li₃Sでは1個、Li₄Sでは2個)は、それぞれ最高被占分子軌道を占める。これらLi₃SおよびLi₄Sの最高被占分子軌道は、ともにLi-S結合に関して反結合性であるが、分子内の全てのLi-Li結合に関して結合性であり、硫黄原子の周りにLi-Liの「かご(cage)」を形成し、分子の安定性に寄与する。分子軌道がLi-S結合に関して反結合性であるにもかかわらず、中心にある硫黄原子がリチウムとの結合を保持する原因はS²⁻とLin²⁺(n=3, 4)の静電的引力による。いずれの場合にも、中心にある硫黄原子は負電荷を帯び、その周りにかごを形成するクラスター(Lin^{m+})は正電荷を帯びる。分子全体として電荷は中和され、中性の超リチウム化分子が形成される。この説明は、他の超リチウム化分子LinA(A=C, O, P)だけではなく、Al₃O、Al₄O、Mg₂O、Mg₃O、Mg₄Oなどの超原子価分子についても当てはまる。

2.3 多様な安定構造をとる超原子価シアン化物

M₂CN(M=Li, Na, K)

最近見出したCN原子団をもつLi₂CN、Na₂CN、K₂CNなどの分子もやはり過剰の原子価電子をもちながら、対応するオクテット分子LiNC、NaCN、KCN

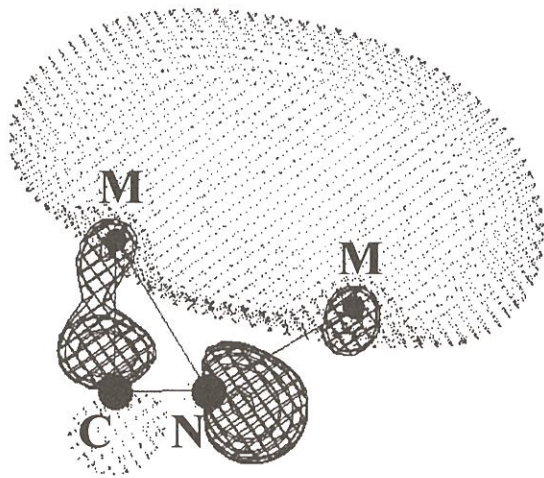


図2 M₂CN (Cs) の最高被占分子軌道の描像

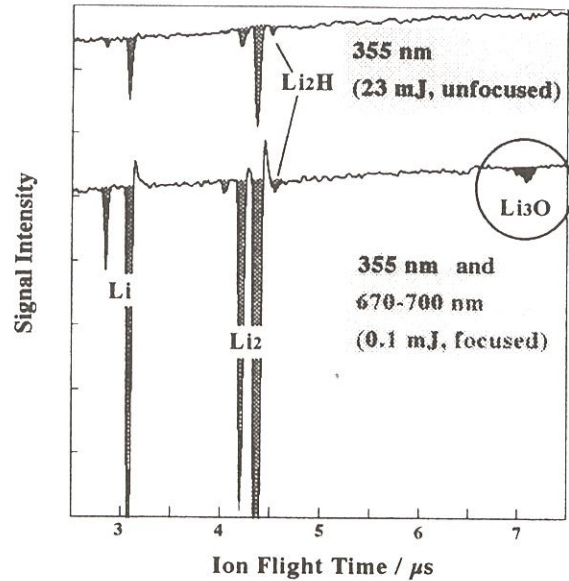


図4 Li₃O の共鳴イオン化スペクトル (TOF)

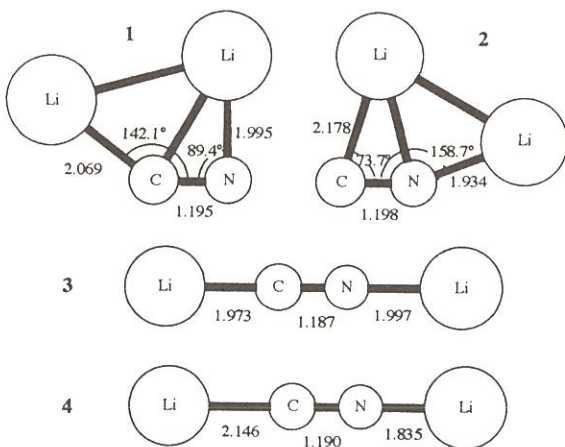


図3 Li₂CN の多様な安定構造 (理論計算)

よりも熱力学的に安定な超原子価分子である⁴⁾。過剰の原子価電子は M₂⁺ の周りに広く分布する (図2)。これら M₂CN では、安定構造が必ずしも一つではなく、いくつかの構造異性体が存在する。一例として、Li₂CN の安定構造を図3に示す。最安定構造は平面分子 (Cs 対称) 1 であるが、2 も 1 とほぼ同程度に安定である。1 に比べてややエネルギーの高い直線構造 (C_{∞v}) の 3 と 4 は電子異性体 (electronomer) であり、過剰の原子価電子はどちらか一方のリチウムに局在化するので、Li·(CN)-Li⁺あるいは Li⁺(CN)-Li· と記述することができる。このように多様な安定構造をとる分子種はフロッピー分子と呼ばれ、動力学的にも話題になっている。Na₂CN と K₂CN にも Li₂CN と同様な異性体が存在する。

2.4 分子構造の決定をめざして

前述の分子構造ならびに電子状態に関する理論計算の結果を実験的に検証するために、分子ビーム分光分析装置を製作した。この装置では、試料室内にセットした試料に YAG レーザーを照射し、アブレーションにより超原子価分子ビームを発生させる。レーザー光でイオン化した超原子価分子を、飛行時間 (TOF) 型質量分析計で分析するとともに、イオン化用レーザーの波長を変えることにより分光学的データを取得する。

図4に、表面を少し酸化させたりチウム箔のレーザーアブレーションにより発生した Li₃O の TOF スペクトルを示す。355 nm の波長をもつ光のみでイオン化した時には見えない Li₃O のシグナルが、355 nm の光に加えて 670~700 nm の波長幅をもつ光を照射することにより検出できた。この結果は、670~700 nm の波長領域、すなわち 1.77 eV から 1.85 eV の範囲内に Li₃O の励起状態が存在することを示している。これは、Li₃O の基底状態から 1.81 eV のところに励起状態が存在することを予測する理論計算を支持している。この実験は、最終年度の後半に開始したばかりであり、対象を他の超原子価分子にまで広げて実験を継続中である。

3. 化学反応動力学的研究

3.1 分子内の強い結合を選択的に切断する

赤外多光子解離反応の発見当時、切りたい結合を振動励起すると、選択的にその結合を切断できるものと期待された。しかし、分子内の弱い結合が先に切れて

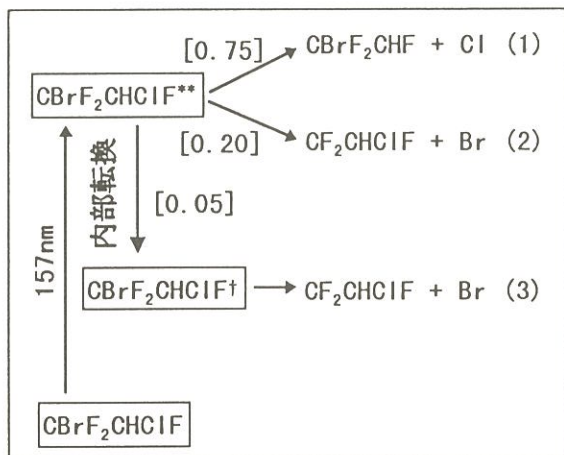


図5 CBrF₂CHClF の 157 nm 光分解反応機構：
[] 内の数字は分岐比

しまい、強い結合を選択的に切断することはできなかった。それは、切断したい結合の振動を励起しても、エネルギーは結合切断の速度よりも速く他の結合の振動へ移るためである。我々は、振動励起ではなく、切断したい結合の反結合性軌道に直接電子励起することにより、その結合が選択的に切断できると考え、ハロゲン化エタンの一種である CBrF₂CHClF の真空紫外光照射を行って生成物を分析した。図5に示すように、この実験で、分子内の C-Cl 結合が C-Br 結合に優先して切断することに成功した⁶⁾。C-Br 結合の切断は、C-Cl 結合の解離性ポテンシャルから C-Br 結合の解離性ポテンシャルへの乗り移りにより起こる。乗り移りの確率は、ポテンシャル間の相互作用の大きさによって説明できることが理論計算からわかった⁷⁾。相互作用の大きさは、分子内における Cl 原子と Br 原子との距離が大きくなるほど、また C-Cl 結合と C-Br 結合の成す角度が 180 度に近づくほど小さくなり、選択的に C-Cl 結合解離が起こる傾向にある。この傾向は実験的にも確認された。

3.2 高振動励起した分子の単分子分解反応機構

基底状態高振動励起分子の単分子分解反応は、熱分解反応や赤外多光子解離を利用した分子法同位体分離で重要な反応過程である。ハロゲン化炭化水素は、ハロゲン化水素脱離、ハロゲン分子脱離、炭素-ハロゲン結合解離など種々の反応が起こる可能性がある。我々は、ハロゲン化炭化水素を対象として、高真空下でレーザーと分子線を交差させ、分解生成物を直接検出し、分解反応経路を明らかにした。また、単分子分解反応生成物の運動エネルギー分布から、反応途中の分子構造変化や反応ポテンシャルの形状を推定できる。そこで、ハロゲン化エタンやエチレンの HCl 脱離及び HF 脱離反応、さらに cyclo-C₄F₈ の分解反応

のできる生成物の運動エネルギー分布を測定し、理論計算と合わせて反応機構の詳細を明らかにした。たとえば、1つの炭素から HCl が抜ける 3 中心 HCl 脱離反応の場合、飽和ハロゲン化炭化水素では出口障壁（逆反応の活性化エネルギー）があるのに対して、不飽和ハロゲン化炭化水素では出口障壁が無いことがわかった⁸⁾。

4. おわりに

先端基礎研究センターにおいては、研究テーマの提案と採択、予算の獲得と執行、人事、国内および国際交流の進め方など多くの点で新しい試みがなされ、その中で心置きなく研究に専念することができた。伊達センター長をはじめ先端基礎研究センターの多くの方々への激励と支援を受けた。先端基礎研究センターが益々発展することを祈念するとともに、多くの原研人が新しい発想で研究テーマを提案し、“原研”の先端基礎研究センターで活躍して欲しいと願っている。

参考文献

- 1) H. Kudo, C. H. Wu and H. R. Ihle, *J. Nucl. Chem.*, 78 (1978) 380.
- 2) E. Rehm, A. I. Boldyrev and P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.*, 31 (1993) 4834 and references therein.
- 3) H. Kudo and C. H. Wu, *J. Nucl. Mater.*, 201 (1993) 261 and references therein.
- 4) H. Kudo, M. Hashimoto, K. Yokoyama, A. E. Dorigo, F. M. Bickelhaupt and P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 6477.
- 5) H. Kudo, K. Yokoyama and C. H. Wu, *J. Chem. Phys.*, 101 (1994) 4190.
- 6) A. Yokoyama, T. Takayanagi, and G. Fujisawa, *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 1710.
- 7) T. Takayanagi and A. Yokoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68 (1995) 2225.
- 8) K. Yokoyama, G. Fujisawa, and A. Yokoyama, *J. Chem. Phys.*, 102 (1995) 7902 and references therein.