振動強結合を利用した選択的有機化学反応

Selective Organic Reactions via Vibrational Strong Coupling

北海道大 [1]，メルボルン大 [2]，金沢大 [3]，JST さきがけ [4]，ルーヴァン大 [5]，○石川　紘人 [1]，James A. Hutchison[2]，高橋康史 [3,4]，雲林院　宏 [1,5]，平井　健二 [1,4]

Hokkaido Univ. [1], Melbourne Univ.[2], Kanazawa Univ.[3], JST PRESTO[4], KU Leuven[5], °Hiroto Ishikawa[1], James A. Hutchison[2], Yasufumi Takahashi,[3,4] Hiroshi Uji-i[1,5], Kenji Hirai[1,4]

E-mail: ishikawa.hiroto.v8@elms.hokudai.ac.jp

【緒言】共振器内の分子の振動モードと共振器場が強く相互作用し強結合領域に達すると、振動ポラリトンが形成される。近年、光共振器を用いた振動強結合（VSC）が分子の反応性に影響を与えることが明らかとなりつつある。本研究では、ピエゾ素子を組み込んだ光共振器を開発し、カルボニル基の C=O 伸縮振動を VSC 状態にすることで、プリンス環化反応の反応速度の変化を検証した。また、ケトン基とアルデヒド基の両方を有する 4-acetylebenzaldehyde を用いて、ケトン基の C=O 伸縮振動を VSC 状態にすることで、アルデヒド基の反応率の変化を検証した。

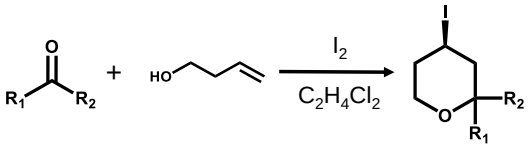

Fig. 1 Prins Cyclization

【実験結果と考察】

共振器内で benzaldehyde と acetophenone のプリンス環化反応を行った（**Fig. 1**）。反応の進行による溶液の屈折率変化から反応速度定数を求めた結果、振動強結合状態（ON-resonance）では、非振動強結合状態（OFF-resonance）に比べ反応速度定数が低下した(**Fig. 2**)。また、15 ℃、22 ℃、30 ℃、40 ℃で同様に反応速度定数を算出し、アイリングの式から活性化エンタルピー（$\Delta H^{\ddagger}$）と活性化エントロピー（$\Delta S^{\ddagger}$）を求めた（**Fig. 3**）。振動強結合の状態では活性化障壁が上昇しており、プリンス環化反応の反応性が低下していることが示唆された。

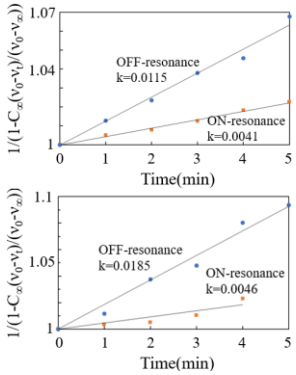

Fig. 2 Reaction rate constant of Prins cyclization for (a) benzaldehyde and (b) acetophenone.

続いて、共振器内で 4-acetylebenzaldehyde のケトン基 C=O 伸縮振動を強結合状態にし、プリンス環化反応を行った。反応前後の IR スペクトルから、アルデヒド基とケトン基の反応率を求めると、アルデヒド基の反応率が上昇していることが示唆された。これは振動強結合によってケトン基の反応性が低下し、アルデヒド基の反応選択性が向上していることを意味する。

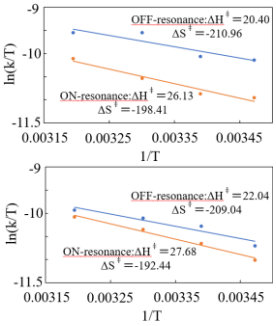

Fig. 3 Eyring plots of Prins cyclization for (a) benzaldehyde and (b) acetophenone.

© 2021年 応用物理学会