

# 研究終了報告書

## 「ラビ分裂による化学反応操作法の確立」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：平井 健二

### 1. 研究のねらい

原子・分子が光を吸収すると、基底状態から励起状態に遷移する。通常、光励起状態からの緩和は光の再吸収よりも速いため、光を吸収して励起状態になった後は、再び基底状態に戻るまでの過程を考えることになる。これは、あらゆる光のエネルギー準位（電磁場モード）が存在できる開放空間の話であり、光共振器の中では様相が変わってくる。

2枚の反射ミラーが向かい合う光共振器の中では、ミラー間の距離に応じて（定在波として存在できる準位）電磁場モードが規定される。開放空間では電磁場モードは無限に存在するが、光共振器中では分子と相互作用できる電磁場モードが限定されることになる。この光共振器の中に分子を入れると、分子が光の吸収と放出を可逆的に繰り返す強結合と呼ばれる現象が起こる。この状態では分子と光の量子的な重ね合わせ状態（ポラリトン）が実現し、上枝ポラリトンと下枝ポラリトンの2つの準位に分裂した、ラビ分裂という現象が観測される。

光共振器中での分子-光の相互作用に関する報告は物理現象そのものに焦点を当てた研究が多く、化学の領域とは大きな隔たりがあった。特に、分子の振動モードと共振器モードの強結合である振動強結合（VSC）を化学反応に適応した例は1例のみであり、シリル基の脱離というシンプルな反応だけである（研究開始時：2018年10月, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 11462-11466）。本研究では、強結合を用いて、有機化学反応の制御方法を開拓する。具体的には、(A) 官能基選択的な化学反応、(B) 錯形成反応の制御、が可能であることを示す。従来の化学反応は触媒を含む分子の設計を基軸として進められてきた。例えば、通常の不斉反応であれば、触媒がキラリティを有しており、そのキラリティを生成物に転写することになる。本研究では、分子設計ではなく、光共振器の設計という新しい概念を提示し、反応化学の分野に新たな融合領域を創る。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

2枚の反射ミラーが向かい合う光共振器の中では、分子遷移と光共振器が強結合の状態となり、分子と光の量子的な重ね合わせ状態（ポラリトン）が実現する。このとき、上枝ポラリトンと下枝ポラリトンの2つの準位に分裂した、ラビ分裂という現象が観測される。本研究では、分子振動を利用した振動強結合（VSC）と電子遷移を利用した励起子強結合（ESC）を用いて化学反応の制御方法を検討した。

まず、光共振器の中でカルボニル伸縮振動のVSCを観測し、アルデヒドやケトンのプリンス環化反応を行った。アルデヒド、ケトンにおいてもVSCの状態では、カルボニル基が低活性化していることが確認された。

また、VSCを用いて錯形成反応の制御を行った。金属イオンと有機配位子の自己集合によ

って有機金属構造体(MOF: metal-organic framework)が得られる。亜鉛イオンと2-メチルイミダゾールが水溶液中で自己集合することで、ZIF-8 または ZIF-L という2種類の MOF が得られる。溶媒である水分子の OH 伸縮振動を VSC の状態にすると ZIF-8 が選択的に得られた。これは、溶媒分子の VSC によって溶媒和が変化していることを示唆しており、様々な溶液プロセスに VSC が応用できることを示している。

## (2) 詳細

### (A-1) 有機化学反応の低活性化

本課題では、VSC による反応性変化の実証することを目的とした。まずは、光共振器(図 1a)の中にアセトアルデヒドを含む溶液を導入した。共振器の共振波数は約  $345\text{ cm}^{-1}$  に調整したため、 $2415\text{ cm}^{-1}$ 、 $2070\text{ cm}^{-1}$ 、 $1725\text{ cm}^{-1}$  に周期的な共振ピークが観測される(図 1b の赤線)。アセトアルデヒドの C=O 伸縮振動は  $1725\text{ cm}^{-1}$  に吸収極大を有する(図 1b の黒線)。C=O 伸縮振動と共振器モードが  $1725\text{ cm}^{-1}$  で一致する(同じエネルギー準位となる)ため、VSC となり、P+と P-のラビ分裂が観測された(図 1b の赤線、図 2)。

続いて、光共振器中でカルボニル伸縮振動を VSC の状態にしなが、アルデヒドやケトンのカルボニル基を使ったプリンス環化反応を行った。2種類のアルデヒド(アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド)と2種類のケトン(アセトン、シクロヘキサン)を用いて、ホモアリルアルコールと環化反応を進行させた。いずれのアルデヒド、ケトンにおいても VSC の状態では、反応速度が遅くなることが観測された。また、反応速度と反応温度の関係进行分析することで、プリンス環化反応の活性化エネルギーが約  $10\text{ kJ/mol}$  上昇していることを確認した。

ミラー間の距離を変えると共振器モードの波数は変化する。共振器モードの波数が C=O 伸縮振動のピークトップと一致するように調整した時に、プリンス環化反応の反応速度が最も遅くなった。ミラー間の距離を調整し、共振器モードをカルボニル伸縮振動の波数から外していくと、反応速度の減速の効果は徐々に弱くなっていき、C=O 伸縮振動のピークトップから  $50\text{ cm}^{-1}$  程度外すと、反応速度は全く変化しなくなる。これは VSC 状態の解消に伴って反応速度が元に戻ることを示しており、ミラー間の距離を調整するだけで、特定の官能基の反応性を操作できることを示唆する結果である

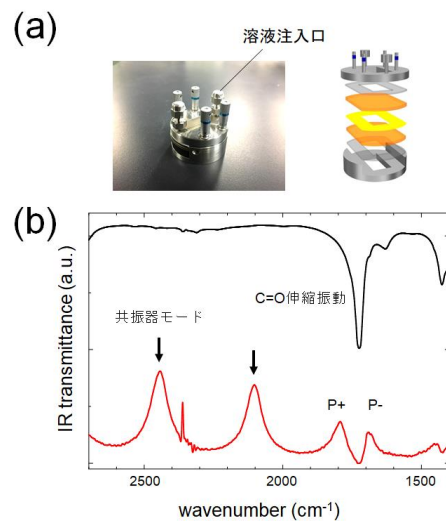


図1. (a)光共振器の写真と模式図。(b)アセトアルデヒドを含む反応溶液(黒)と反応溶液を含む光共振器(赤)の赤外透過スペクトル。上枝(P+)・下枝(P-)振動パラリトンが観測される。

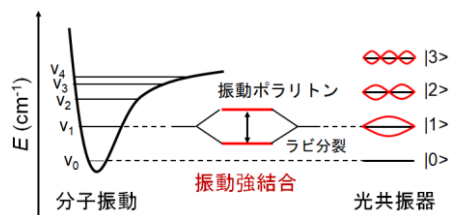


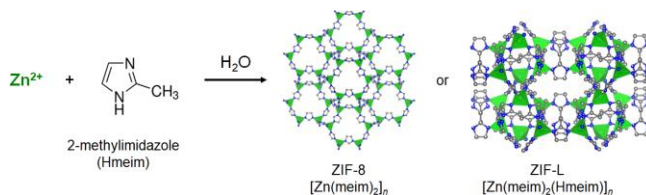
図2. 振動強結合のエネルギーダイアグラム。分子の振動モード( $v_1$ )と共振器モード( $|1\rangle$ )が混成。上枝(P+)・下枝(P-)振動パラリトンを形成。P+とP-のラビ分裂が起こる。

(代表的論文 1)。

### (B) 結晶多形の制御

同じ構成要素から複数の結晶構造が得られることを結晶多形という。例えば抗炎症剤のインドメタシンは結晶構造によって血液中での溶解速度が異なる。結晶構造による物性の違いは薬分子、結晶性材料などで知られており、結晶多形の制御は重要な課題である。本課題では、金属イオンと有機配位子の自己集合によって有機金属構造体(MOF)の結晶多形をVSCで制御する方法を試みた。

金属イオンと有機配位子の組み合わせが同じでも、異なる結晶構造のMOFが得られることがある。一般に、得られる結晶の構造は、溶媒分子の特性に大きく影響を受ける。亜鉛イオンと2-メチルイミダゾールが水溶液中



で自己集合することで、ZIF-8 または ZIF-L という2種類の MOF が得られる(図 3)。溶媒である水分子の OH 伸縮振動を VSC の状態にすると ZIF-8 が選択的に得られた。また、溶媒を水から重水へと変更し、VSC ではない状態にすると、ZIF-8 と ZIF-L の混合物が得られた(代表的論文 2)。この結果は、溶媒分子の VSC が溶媒和に影響していることを示唆しており、機能性材料の合成など、様々な溶液プロセスに VSC が応用できることを示している。

図 3. ZIF-8 と ZIF-L。亜鉛イオンと 2-メチルイミダゾールが自己集合することで2種類の結晶構造が生成。

### 3. 今後の展開

本研究では振動強結合によって特定の官能基の反応性を制御できることを実証した。今後、強結合による反応制御方法を合成プロセスへと展開できることが期待される。

### 4. 自己評価

本課題では、強結合によって化学反応を制御する方法の確立を目的とした。振動強結合(VSC)によって特定の官能基の反応性を抑制できることを実証することができた(代表的論文 1)。これは申請時の目的であり、基幹となる原理実証は達成できたと考えられる。また、有機化学反応だけではなく、自己集合の制御まで VSC を展開することが出来た(代表的論文 2)。自己集合の制御は、申請書では「研究の将来展望」として触れていたことであり、この成果に関しては当初の計画以上の進展だと考えている。思うように進まなかった点と予想以上に進展した点が混在しているが、当初計画していたことの根幹の部分は達成できたと考えている。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 2件

1. Kenji Hirai, Rie Takeda, James A. Hutchison, Hiroshi Uji-i; Modulation of Prins Cyclization by Vibrational Strong Coupling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5332–5335, Very Important

Paper
<p>光共振器の中に分子を入れると、分子の振動モードと共振器モードが強く結合し、振動強結合 (VSC) と呼ばれる状態になる。VSC によって、分子の反応性が変化することが報告されているが、脱保護反応などの単純な反応に限定されている。本研究では、環状分子を合成する Prins 環化反応において、アルデヒドおよびケトンに対する VSC の効果を調べた。カルボニル伸縮振動が VSC になることで、反応が抑制されることが観測された。</p>
<p>2. Kenji Hirai, Hiroto Ishikawa, Thibault Chervy, James A. Hutchison, Hiroshi Uji-i; Selective Crystallization via Vibrational Strong Coupling, <i>Chem. Sci.</i> <b>2021</b>, <i>12</i>, 11986–11994, Hot Paper</p>
<p>金属イオンと有機配位子が自己集合することで有機金属構造体(MOF)が生成する。Zn<sup>2+</sup> と 2-methylimidazole が水中で自己集合することで ZIF-8 と ZIF-L と呼ばれる 2 種類の MOF が生成する。この自己集合の過程は水和の影響を強く受けることが知られている。本研究では、水分子の OH 伸縮振動を強結合にすることで、ZIF-8 と ZIF-L の生成比率を調べた。通常は ZIF-8 と ZIF-L の混合物が得られるが、VSC の状態では ZIF-8 が選択的に得られた。VSC によって溶媒和が変化すると考えられ、材料合成などの様々な溶液プロセスに展開できることが示唆された。</p>

## (2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件 (特許公開前のもも含む)

## (3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### 主な学会発表

- (1) Controlling polymorphism of metal-organic frameworks (Invited Paper)

Kenji Hirai, Atsushi Nagahashi, Taisei Kitagawa, Hiroshi Uji-i

SPIE Nanoscience + Engineering, 11795-32 (招待講演)

### 受賞

- (2) 第 6 回応用物理学会フォトニクス奨励賞

### 著作物

- (3) Recent Progress in Vibropolaritonic Chemistry

Kenji Hirai, James A. Hutchison, Hiroshi Uji-i

*ChemPlusChem* **2020**, *85*, 1981–1988

- (4) Polariton Chemistry in Cavity Vacuum Fields

Kenji Hirai, Hiroshi Uji-i

*Chem. Lett.* **2021**, *50*, 727–732

### プレスリリース

- (5) 光共振ミラーにより化学反応を制御する新技術を開発～機能性材料等の合成プロセスへの展開に期待～

2020 年 1 月 27 日 北海道大学・科学技術振興機構

日本経済新聞等に掲載

