

Diels-Alder 反応における芳香性の獲得と磁気的特性

野村肇宏*¹ 鈴木弘嗣*²

Abstract – Diels-Alder 反応は、古典的描像においては、電子が環状に協奏的ホッピングすることで進行する化学反応である。ここで見られる電荷の移動はベンゼン環に見られる環電流の物理と通ずるものがあるが、その物理的な性質は詳しく調べられていない。本研究では、将来的に磁場発生手法としての応用を見据えつつ、Diels-Alder 反応における環電流の観測を目指した。磁化測定の結果、実験開始当初の期待に反して、Diels-Alder 反応の進行と対応した反磁性磁化率の増加が観測された。解析の結果、ここで観測された磁化率の変化は化学反応前後の C=C 二重結合の変化を反映しており、環電流に由来するものではないと結論した。環電流の観測には至らなかったが、磁化の経時変化から化学反応の進行をリアルタイムで可視化することには成功した。

1. 著者紹介

野村肇宏：専門は超強磁場中の固体物性。物性研究所の電磁濃縮磁場発生装置に触発され、超強磁場発生方法に興味を持つ。本研究ではテーマの考案および磁気的測定を担当した。

鈴木弘嗣：専門は有機合成化学。自分の手で”新たな物質”を作ることのできる化学に魅力を感じ、有機合成化学を始めた。現在は反応開発を主に行っている。本研究では反応の選定および反応速度の決定を担当した。

2. 本研究の着想と目的

2.1 超強磁場発生と磁束濃縮

「自然は強磁場を好まず」

近角聰信氏によるこの言葉に代表されるように、超強磁場の発生は技術的に奥深く、また面白い^[1]。強磁場発生における最大の障壁は、マクスウェル応力と呼ばれる電磁応力の存在にある。100 T の磁場発生の際には 4 GPa ものマクスウェル応力がコイルに加わるため、現存する材料でこの電磁応力を抑えこむことは不可能である。従って、100 T を超えるような超強磁場を人工的に発生するためには、コイルの破壊を前提とした磁場発生手法が要求される。

このような破壊型の磁場発生手法の中で、最も高い磁場発生に成功しているのが磁束濃縮 (Flux compression) である^{[2],[3]}。これは、あらかじめ発生させた初期磁場を、外部から収縮する金属円筒 (ライナー) の運動によって瞬間的に閉じ込める手法である。この手法

に関して、図 1 を用いて説明する。まずあらかじめ、外部から 3 T 程度の初期磁場を発生させておき、ライナーの内部に磁束を入れておく。ここでライナーが収縮した際、横切った磁束に比例して誘導電圧が生じ、ライナー内部の磁束を一定にするような電流が発生する。磁場は磁束密度に対応する物理量であるため、ライナーの面積が小さくなるにつれて、磁場は増加する。もしライナーが完全導体であれば、ライナー内部の磁束数は完全に一定で、面積に反比例する形で磁束が濃縮されることになる。最終到達磁場は、前述のマクスウェル応力と、ライナーにあらかじめ与えられた運動エネルギーとの兼ね合いで決定される。ライナーの運動を駆動する方法として TNT 火薬を用いたものを「爆縮法」、電磁応力を用いたものを「電磁濃縮法」と呼ぶ。

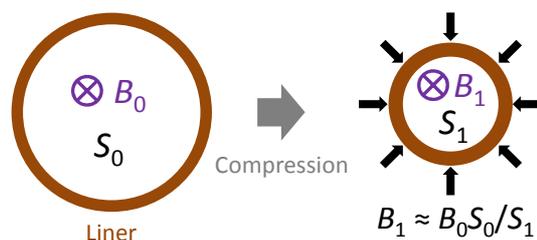


図 1 磁束濃縮の原理。ライナー内部では面積比 (S_0/S_1) と初期磁場 (B_0) に比例した磁場 (B_1) が発生される。

これら磁束濃縮において、極限まで高い磁場を実現するための重要な課題は「いかに狭い空間に磁束を閉じ込められるか」という点に集約される。このことは静磁場のエネルギーが、 $B^2/(2\mu_0)$ の体積積分で表されることから分かる。すなわち、広い空間に強磁場を発生することは困難だが、狭い空間に強磁場を発生することは比較的容易なのである。これは超高压発生

*1: 新領域創成科学研究科物質系専攻 松田康弘研究室 博士課程 2 年 t.nomura@issp.u-tokyo.ac.jp

*2: 理学系研究科化学専攻 小林修研究室 博士課程 2 年 h-suzuki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

手法の一種である、ダイヤモンドアンビルセルとも共通した、極限環境を実現するキーワードの一つとも言える。

そのような観点から磁場発生手法を見直すと、ポータブル型のミニチュアマグネット^[4]や、半導体微細加工技術を用いて作製されたマイクロコイル^[5]など、「小さいエネルギースケールで、狭い空間に高い磁場を発生させる」試みが近年盛んであることが分かる。このような試みを極限まで小さい空間で行ったらどうなるだろう？単原子・分子レベルで磁束濃縮を行うことで磁場発生はできないだろうか？こういった思考実験の経緯から、ベンゼンにおける環電流が新たな超強磁場発生手法として応用できるのではないか、という着想を得た。

2.2 ベンゼン環と環電流

ベンゼンは模式的に図2に示されるような、最も単純な芳香族炭化水素である。二重結合は量子力学的に共鳴しており、共鳴エネルギーによって安定化している。従って、炭素間の π 結合は非局在化し、電子雲は環状に分布することになる。ここに外部から磁場を印加すると、外部磁場を打ち消すような環電流が誘起される。このため、ベンゼンをはじめとする芳香族炭化水素は、面直方向に強い反磁性を有することが知られている。

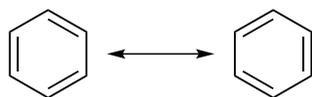


図2 ベンゼンにおける共鳴状態。

もしここで環電流を自在に操作することが出来れば、新しいタイプの磁場発生が実現できる可能性がある。例えば、分子のエネルギー準位に対応する円偏光の照射によって、自在に角運動量を制御できるかもしれない。ベンゼン環の電子の共鳴は超伝導に似た性質を持つことから、量子化された磁束のみを許す、環電流の条件が実現できるかもしれない^(a)。ベンゼン環に1 quantum flux 入れることができれば、局所的ではあるが、 10^4 T オーダーの超強磁場が実現する可能性がある。もちろんここで述べたことは、科学的な裏付けのない、著者(野村)の夢物語である。本稿を期に、批判なども含め皆様の意見をいただけるようなら、若気の至りとしてこれ本望である。次節ではこの夢物語の第一歩として、化学反応によるアプローチを考える。

(a): ベンゼンの場合、波動関数のトポロジーから量子化条件は実現されない^[6]。

2.3 Diels-Alder 反応

ベンゼン環で見られるような環電流は、化学反応によっても生じる可能性がある。代表的な付加環化反応である、Diels-Alder 反応を図3に示す。ジエンとジエノフィルは、電子の協奏的なホッピングによって新たな炭素間結合を形成し、環状化合物を生成する。ここでの電子の動きは、まさにベンゼン環における環電流と類似している。すなわち、Diels-Alder 反応は環電流によって進行する化学反応とも捉えられる。もし、実際に環電流が流れていれば、磁場発生にも応用できるはずである。

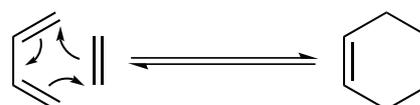


図3 Diels-Alder 反応の模式図。

しかしながら、Diels-Alder 反応における環電流を直接観測した例は無い。それは、Diels-Alder 反応が協奏的な反応であるがゆえに、中間状態の寿命が極めて短く、NMR 等の遅いプローブでは検出できないためである。従って、図3で示すような環電流の存在はあくまで実験結果をよく説明する仮説であり、科学的に正しい描像である保証は無い。少なくとも、図3のように片方向のみの環電流が流れることは直感的に不自然であり、等価なエネルギーを持つ反対方向の電流も同様に流れるはずである。おそらくベンゼンと類似した、共鳴的な電子のホッピングが起きていると予想される。

2.4 研究目的

先に述べたように、Diels-Alder 反応を環電流によって進行する化学反応と捉えると、将来的に新たな磁場発生手法として応用できる可能性がある。しかしながら、Diels-Alder 反応における環電流の存在を直接観測した例は過去に存在しない。本研究では磁場発生応用に向けた第一歩として、Diels-Alder 反応自体の理解を深めるために、環電流の存在を実験的に確かめることを目的とする。

もし、ベンゼンと類似した性質を有する環電流によって反応が進行するのであれば、環電流の存在はマクロな反磁性磁化として捉えられる可能性がある。マクロな磁化であれば、どのタイミングで反応のスナッチショットを撮っても、ある一定割合の分子が反応に寄与するため、時間平均・空間平均的に検出が可能である。Diels-Alder 反応時の磁化を測定した際に、反応試薬と生成物以外に付加的な反磁性が観測された場合、これは環電流が起源である可能性が高い。この付加的な反磁性は反応頻度に比例するはずで、反応試薬

混合時が最も大きく、生成物の割合が増加するにつれ減衰することが期待される。裏を返せば、磁化を測定することで化学反応をリアルタイムで可視化できることにも対応する。

磁化測定に関して、現代では SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) を用いた自動磁化測定装置が市販されており、 10^{-8} emu オーダーという非常に高分解能な測定が一般の研究者の手の届くところになった。ベンゼンの磁気異方性が $\Delta\chi \equiv \chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = -49 \times 10^{-6}$ emu/mol である [7] ことを考慮すると、測定条件さえ整えば、Diels-Alder 反応に由来する付加的な磁化を検出することは不可能ではないと考えた。また、最終的に局所的な超磁場発生が目標であることを考慮しても、SQUID という量子干渉計を用いることは相性が良いと考えられる。

本稿の構成は以下の通りである。まず、第 3 章では Diels-Alder 反応の具体的な選定を行い、反応速度に関する基礎的な知見を得る。次に、第 4 章では磁化測定の前準備として各試薬の磁化率測定を行うとともに、実験システムの精度に関する知見を得る。ここまでで得られた知見をもとに、第 5 章では実際に Diels-Alder 反応時の磁化率の経時変化を測定し、反応に由来する磁化率の変化を検出することを試みる。最後に、第 6 章で本研究の総括を行う。

3. 化学反応の選定と速度論的考察

3.1 反応条件の選定

まず、目的である Diels-Alder 反応の具体的な選定を行った。試薬の選定にあたり、安価で入手容易であるイソプレンとアクロレインに着目した (図 4)。これらの試薬は Diels-Alder 反応の試薬として古くから研究されているものであり、今回の自発的融合研究の目的に適っているものと考えられる。



図 4 イソプレンとアクロレインによる Diels-Alder 反応。

初期検討では、イソプレンとアクロレインを溶媒非存在下の条件で攪拌することで、反応が進行するか確認した。 0°C からイソプレンの沸点である 35°C までの温度で反応の検討を行ったが、いずれの場合も反応が進行しなかった。そこで、イソプレンとアクロレインのみの反応系に添加物を加える事で反応が進行するか検討した。過去の文献 [8] によると、溶媒とし

て 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアルコール (HFIP) を加える事により、反応が円滑に進行することが判明した。溶媒の添加は MPMS による磁化測定においてバックグラウンドの増大につながるため、添加物である HFIP の量を可能な限り減らした条件を検討した。適当な条件として、イソプレン ($300 \mu\text{L}$, 3 当量)、アクロレイン ($67 \mu\text{L}$, 1 当量) を HFIP ($210 \mu\text{L}$, 2 当量) 中にて室温で 2 時間攪拌し、50%程度の収率で目的物であるシクロヘキセンが得られることが分かった。参照条件として、 0°C の測定条件において反応はほとんど進行せず、4%しか目的物が得られないことが分かった。

3.2 速度論

次に、MPMS の測定を定量的に評価するために、上記した最適化された条件イソプレン ($300 \mu\text{L}$, 3 当量)、アクロレイン ($67 \mu\text{L}$, 1 当量)、HFIP ($210 \mu\text{L}$, 2 当量) における、室温条件での反応物 (アクロレイン) の半減期 τ の検討を行った。反応開始時より 1, 2, 4, 6 時間後に反応を止め、Durene を内部標準として用いた ^1H NMR による解析から、各時間における収率を求めた。本反応における反応速度の式は

$$v = k[\text{iso}][\text{acr}], \quad (1)$$

と表される。 k は速度定数、 $[\text{iso}]$ はイソプレンの濃度、 $[\text{acr}]$ はアクロレインの濃度である。積分系の表記にすると

$$\ln([\text{acr}]_0[\text{iso}]/[\text{iso}]_0[\text{acr}]) = ([\text{iso}]_0 - [\text{acr}]_0)kt, \quad (2)$$

となる。 $[\text{iso}]_0$ はイソプレンの初期濃度、 $[\text{acr}]_0$ はアクロレインの初期濃度、 t は時間である。生成物の収率は $[\text{acr}]_0 - [\text{acr}]$ から得られる。実験結果をこの式を用いてフィッティング解析したところ、反応物の半減期 $\tau = 1.97 \pm 0.58$ h と求められた。従って、おおよそ 2 時間で目的の生成物の半分が得られることになる。

4. 反応前物質単体の磁気特性

本研究では化学反応時の磁化測定に先んじて、実験技術の確立および精度の確認を行うために、反応前物質単体の磁化率測定を行った。本章では実験方法の紹介を行った後、各試薬の磁化測定の結果および実験精度に関する議論を行う。

4.1 磁化測定と解析方法

磁化測定は Quantum Design 社の MPMS-XL7L (Magnetic Property Measurement System) を用いた。反磁性のモーメントは小さいため、少しでも感度を上げるために最大磁場である 7 T で測定を行った。試料温度は一定に保ち、同一条件下で繰り返し磁化測定を行うことで、試料磁化率の経時変化を計測した。

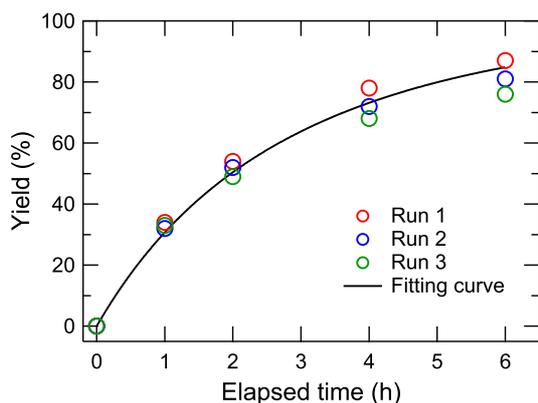


図5 NMR から見積もられた収率の時間依存性とフィッティング曲線。

試料は図6に示すような長さ10 cm、内径6 mm、肉厚1 mm程度の石英試験管に入れ、試料の蒸発を防ぐために上部でバイトン製のOリングによって蓋をする。ここでは密閉性を高めるために、ガスバリア性の高いシール材料を用いる必要がある。ステンレスをはじめとする金属は磁化率が大きく、反磁性体の磁化を測定する際には十分に離しておく必要がある。そのため、試験管は可能な限り長く、また磁性不純物の少ない素材を用いる必要がある。試料封入した試験管は外径3 mmのステンレスパイプ先端に取り付け、従来の方法通りにMPMSによって測定する^[9]。試料封入から測定開始までにかかる時間はおよそ2分程度である。



図6 石英試験管に封入された溶液試料。

通常、MPMSでは検出コイルを通過した磁束による信号を自動的にフィッティング解析して、試料の磁化を得る。しかしながら、今回の試料は磁化率が小さい上に、試験管の構造上、上下非対称なバックグラウンドを生むため、試験管のみの信号を差し引いた上でフィッティングによりモーメントを算出する必要がある^[10]。イソプレンに関する測定結果の一例を図7に

示す。測定条件は重量132.3 mg、温度 -23°C である。(A) 試験管と試薬の信号から(B) 試験管の信号を差し引くことで(C) 試料由来の信号のみを取り出すことができる。このカーブを参考文献^[10]に倣ってフィッティング解析することで、磁化の大きさを算出することができる。試験管によるバックグラウンドに対して、試薬由来の信号強度の比はおよそ1:1である。

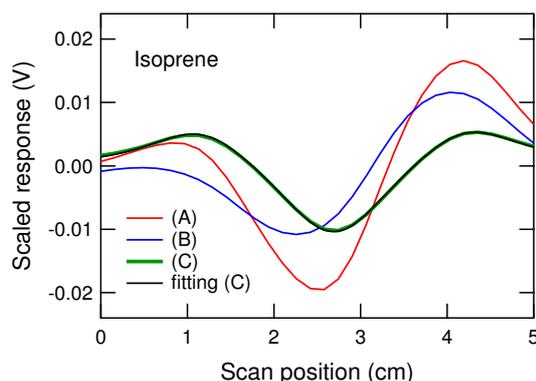


図7 MPMSによって得られる信号。(A) 試験管と試薬 (B) 試験管 (C) 試薬とそのフィッティング曲線。

4.2 各試薬の磁化率

第3章で選定したイソプレンとアクロレイン単体の磁化率測定を行うことで、本実験セットアップにおける精度や測定誤差の評価を行った。また、実験システムの精度を見積もるために、アクリル酸メチルに関しても同様の評価を行った。ただし、反磁性磁化率は温度に依存しないものと仮定し、種々の温度における測定結果を同等に扱う。得られた磁化率はパスカルの加算則^(b)に基いた推測値と比較することで評価する^{[12], [13]}。

得られた測定結果をパスカルの加算則による推測値とともに、表1にまとめる。測定温度および測定回数(N)も同様にまとめている。エラーバーはStudentのt分布に基づいた、信頼度90%の値を用いた。誤差の主要因は溶液の蒸発に伴う秤量誤差である。溶液を試験管に封入する際、溶液が常に蒸発してしまうため、正確な秤量を行うことが困難であった。またOリングを用いた封入方法も、有機溶媒とゴムの親和性が高いことから、ゴムが蒸気を吸収してしまい溶液の減少に繋がった。加えて、試験管に溶液を封入した際に、壁面に付着した溶液は磁化測定に寄与しないことも誤差の要因となりうる。以上の測定誤差は、本測定手法

(b): 一般に反磁性分子の磁化率は元素組成によっておおよそ決定され、各元素の軌道反磁性の和で概算することができる。パスカルの加算則では、各元素ごとの軌道反磁性を半経験則的に見積もったもので、分子式から反磁性磁化率を見積もることができる。ただし、共役状態が存在する場合などは修正が求められる。

表 1 試薬ごとの磁化率の実験値とパスカルの加算則による推測値^{[12], [13]}。

試薬	実験値 (10^{-6} emu/mol)	推測値 (10^{-6} emu/mol)	N	温度 ($^{\circ}$ C)
イソプレン	-48.7 ± 1.4	-42.84	3	-23, 0
アクロレイン	-27.5 ± 0.8	-28.27	5	0, 22
アクリル酸メチル	-45.6 ± 1.2	-45.34	4	0

では本質的に取り除くことができないため、常に考慮に入れた上で測定および解析を行う必要があることが分かった。以上の3種類の試料の結果から、磁化率の絶対値の測定精度として3%と見積もった。また、磁化率の経時変化から、相対値の測定精度として3時間の連続測定でも1%以内と見積もった。

各試薬ともパスカルの加算則とおおよそ良い一致を示しているが、イソプレンに関しては、パスカルの加算則に比べ10%以上大きな反磁性磁化率を示していることがわかる。ただし、データベース^[11]に記載されている値は46.0 (10^{-6} emu/mol)とあり、本研究で得られた実験値は誤差範囲内と言える。磁化率が若干大きめに見積もられたのは蒸発が原因の可能性が高い。3種の試薬の中でイソプレンが最も沸点が低く、蒸発のために質量を小さく見積もる傾向が大きい。従ってモル当たり磁化率に規格化すると、大きく見積もられることになる。

ここまでの実験から、有機溶媒の非常に小さい反磁性磁化率もMPMSで測定できることがわかった。測定精度は絶対値3%程度で、相対値は3時間の連続測定で1%以内である。次章ではこれらの試薬の化学反応における経時変化を評価する。

5. Diels-Alder 反応における磁化の経時変化

本章では第3章で選定した化学反応における、試薬の磁気特性を報告する。まず、典型的に得られる測定結果を図8に示す。測定条件および試料重量はグラフ内に記載した。時間の経過に従って、反磁性磁化率が増加している様子がわかる。この傾向は第4章で報告した、単体の磁化率測定では観測されなかった。磁化の経時変化を指数関数でフィッティングすると、半減期の時定数 $\tau = 3.6 \pm 1.5$ hと求まり(測定回数 $N = 3$)、NMRで求めた時間スケールとおおよそ一致する。また化学反応の進行しない温度(0° C)では、上に述べた磁化率の変化が起きないことを確かめた。従って、図8で観測された磁化の経時変化は化学反応の進行に由来するものであることが示唆される。

ここで問題となるのが、磁化率変化の原因である。もし、環電流の影響であれば、反応頻度の減少のために反磁性磁化率は減少するはずである。また、溶液の蒸発が原因でも、反磁性磁化率は減少したように観測

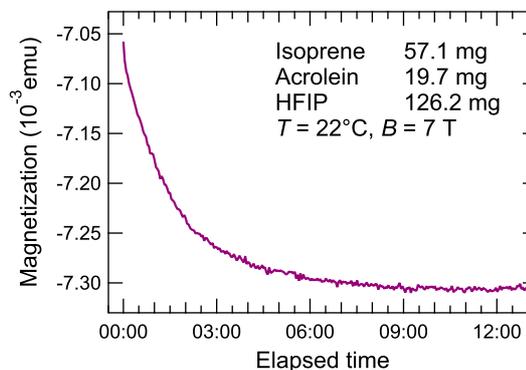


図 8 典型的に得られる磁化の経時変化。

される。従って、図8に示す結果は研究開始当初に予想していたものとは異なることがわかる。

解析を進める中で、観測された磁化率の変化が、化学結合の変化に由来する可能性が高いことがわかった。Diels-Alder 反応の前後では、2つのC=C二重結合がC-C一重結合に変化する。パスカルの加算則では各原子毎の反磁性磁化率に加えて、constitutive correctionと呼ばれる化学結合の違いによる磁化率の変化を反映する要素があり、上記の変化では $\Delta\chi = -11.0 \times 10^{-6}$ emu/molの変化が期待される^{[12], [13]}。図8の条件下では100%収率で反応が起きた場合、 $\Delta M = -0.27 \times 10^{-3}$ emuが期待され、実験値 $\Delta M = -0.25 \times 10^{-3}$ emuとおおよそ一致する。したがって、図8で観測された磁化率の経時変化は、単純な反応前後の試薬の磁化率の変化から説明できる。このような化学結合の変化に伴う反磁性磁化率の変化は、1930年台にGouy法を用いた磁化測定の報告例があり、化学反応のモニタリングに有用であることが既に提案されている^{[14], [15]}。ただし、磁化の相対値および分解能に関してはSQUIDの方がGouy方に比べ有利であり、化学反応の進行を追う上では本手法はより有用と言える。将来的に、化学反応の磁場効果を調べながら、化学反応の進行をプローブするような応用も考えられる。

ここで、反応前後の生成物の磁化率変化も考慮した解析を行うことで、化学反応由来の信号を得る試みは現実的でない。第4章で述べたように、本手法では磁化の絶対値に関する誤差は3%と大きいいため、正確に試薬由来の磁化率を差し引くことが出来ない。また、

NMR を用いた反応速度の推定からもわかるように、本反応の進行速度は誤差が大きく、仮に磁化測定精度が上がっても正確なバックグラウンド除去は困難と言える。環電流の観測は別の手法に委ねるほうが得策ということになる。

6. まとめと展望

本研究では Diels-Alder 反応における環電流の観測を目指して、SQUID を用いて化学反応時の磁化率変化を調べた。測定精度の問題および化学反応の進行に伴う磁化率変化がバックグラウンドとなり、目的としていた環電流由来の磁化率変化を捉えることは出来なかった。しかしながら、反応前物質と生成物の磁化率の変化を追うことで、化学反応の進行をリアルタイムで可視化することには成功した。SQUID を用いた磁化測定でこのような研究を行った例は、著者の知る限り初めての試みである。

本研究では磁場発生への応用を見込んで磁化というマクロなプローブを用いたが、環電流の観測自体が目的であれば光のようなマイクロプローブを用いるほうが適切かもしれない。その際、化学反応の時間スケールに追従するよう、十分に高周波数の光を用いる必要がある。

謝辞

本研究の遂行を許可していただいた指導教官である松田康弘先生、小林修先生、並びに副指導教官である岩佐義宏先生、中村栄一先生に深く感謝いたします。松尾晶博士には磁氣的測定において多大なる支援をしていただきました。石英試験管は物性研究所ガラス工作室の今井忠雄氏に作成していただきました。この場を借りて深くお礼申し上げます。また、このような貴重な研究の機会を与えていただいた、MERIT プログラムに感謝いたします。

参考文献

- [1] 磁性物理学とその応用、石川義和、三浦登 著、裳華房 (1984).
- [2] 実験物理化学シリーズ 5 強磁場の発生と応用、三浦登 著、協立出版株式会社 (2008).
- [3] S. Takeyama, E. Kojima, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 425003 (2011).
- [4] Y. H. Matsuda, Y. Ueda, H. Nojiri, T. Takahashi, T. Inami, K. Ohwada, Y. Murakami, T. Arima, *Physica B Condens. Matt.* **346**, 519 (2004).
- [5] K. Mackay, M. Bonfim, D. Givord, A. Fontaine, *J. Appl. Phys.* **87**, 1996 (2000).
- [6] N. Byers, C. N. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 46 (1961).
- [7] L. Pauling, *J. Chem. Phys.* **4**, 673 (1936).

- [8] C. Cativiela, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, L. Salvatella, *Can. J. Chem.* **72**, 308 (1994).
- [9] Magnetic property measurement system user's manual http://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl_docs/instruments/fundmanual.pdf.
- [10] MPMS application note 1014-213 <http://www.qdusa.com/sitedocs/appNotes/mpms/1014-213.pdf>.
- [11] D. R. Lide, *"CRC handbook of chemistry and physics"* 87th edition, (CRC Press, 2006) 3-673.
- [12] R. L. Charlin, *"Magnetochemistry"*, (Springer-Verlag, 1986) 3.
- [13] O. Kahn, *"Molecular magnetism"*, (VCH, 1993) 3.
- [14] P. W. Selwood, *"Magnetochemistry"* 2nd edition, (Interscience Publishers LTD, London, 1956).
- [15] J. Farquharson, *Trans. Faraday Soc.* **32**, 219 (1936).