積層型シクロファン

三角 莊一*・坂田 祥光*

Cyclophanes with Layered Aromatic Nuclei.

Soichi MISUMI* and Yeshiteru SAKATA*

I. はじめに

ベンゼン核を環の一部に含む中環状ないし大環状化合物は、一般にシクロファンと呼ばれている。そのような架橋芳香族化合物の架橋位置がベンゼン核の *para* 位または *meta* 位にあるものを、それぞれパラシクロファンまたはメタシクロファンと称する。ベンゼン核の代りにヘテロ芳香環を含む架橋化合物はヘテロファンと命名されている¹⁾。

シクロファン化合物は古くから知られており、ひずみのあるものでもすでに 1800 年代に不安定中間体としてその存在が考えられ、あるいは合成されたものもある。1940~50年代に種々のアンサ化合物 (1) における回轉障害と光学活性の研究、〔2.2〕パラシクロファン (2) の発見²⁾ およびその特異な化合物の構造解析³⁾ の研究は多くの化学者の関心をひきつけたのであるが、今日のシクロファン化学の目覚ましい発展の基礎は Cram らの 50 報にもおよぶ大研究に負う所がきわめて大きいといわねばならない。

シクロファン化合物は、1) 単結合の自由回轉が阻害されたかなり固定した構造をもつ、2) 結合角、結合距離がひどくゆがめられているとき分子は異常な物理的および化学的性質を示す、3) 〔2.2〕パラシクロファン (2) のように、芳香環同志が近接した位置に固定された分子は、分子内相互作用、特に π 電子雲のトランスアニューラ相互作用を研究するのに恰好のモデルである等の理由で非常に興味をもたれてきた。さらに近年急速に進歩した物理的測定機器の普及と相まってシクロファン化学は著しい発展をとげ、構造有機化学の大きな分野を占め

るに至った。

今日シクロファン類と定義される化合物は非常にばう大な数に上るが、Griffin⁴⁾, Smith⁵⁾, 佐藤⁶⁾ らの総説および成書に詳しくまとめられているので、本稿ではその後の発展を芳香環同志が分子内で重なり合ったシクロファン、すなわち積層型シクロファンの合成と構造およびそれらの分光学的性質にしばって (したがってオルト、ペリ架橋型化合物類は除く) 最近の報告を紹介する。

II. 合 成

シクロファン類の合成にはアシロイン縮合、Friedel-Crafts 反応、Wurtz 反応、Hofmann 脱離反応等が多く用いられてきたが、分子内で 2 個の芳香環が近接した配置をもつ化合物の場合にはそのひずみのため一般に収率が低く、また非対称なシクロファン類の合成は困難であった。しかし、Cram らの [m, n] パラシクロファンの開拓的な合成研究を中心として多くの合成研究が報告されており、さらに最近では進歩の著しいイオウ化学を利用した Boekelheide の新合成法等が相次いで発表されている。

1. Hofmann 脱離反応 新しい合成法ではないが〔2.2〕パラシクロファン型化合物の合成に比較的多く用いられている方法⁷⁾ であって、反応時の温度条件の差による異性体 (3 と 4 あるいは 5 と 6) の生成^{8,9)} とか、交叉縮合反応による (37), (39), (43) の合成^{28,30)} が報告された。

* 大阪大学産業科学研究所 ()

* The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University ()

2. トシレート¹⁰⁾の加溶媒分解¹⁰⁾ テレフタル酸の Birch 還元, LiAlH_4 還元等で導かれたトシレート (7) の加溶媒分解で [2,2] パラシクロファン (2) を, また (8) より *anti*-ナフタレノファン (3) が高収率で得られる。

3. 脂環式中間体の異性化¹¹⁾ ヨウ化物 (9) の脱離反応より生ずる脂環式化合物を経てテトラメチル [2,2] パラシクロファン (5) が合成された。

2,3 の最終段階の反応で生じる [2,2] パラシクロファンの収率はパラキシレンの熱分解 (0.3%)¹²⁾, 分子内 Wurtz 反応 (2%)¹³⁾, 1,6-Hofmann 脱離反応 (17%)¹⁴⁾ に較べて高収率であるが, 中間体の合成の容易さからす

れば Hofmann 脱離反応法が最も適していると思われる。

4. Stevens 転移反応 Boekelheide は Vögtle の方法¹⁴⁾で生じるトランス型ジスルフィド (10) を Borch 法¹⁵⁾を用いて $(\text{MeO})_2\text{CH}^+\text{BF}_4^-$ メチル化し, スルホニウム塩に水素化ナトリウムで Stevens 転移反応¹⁶⁾を行なって高収率でジスルフィド (11) を得た。(11) に同じ反応を繰返すとジメチル [2,2] メタシクロファン-1,9-ジエン (12) が異性体のジヒドロピレン誘導体 (13) とともに高収率で生成する¹⁷⁾。(12) はかなり不安定で, 加熱またはシリカゲルクロマトグラフィー中に容易に (13) に変化する。また (12) の母核化合物 (14) も同じ方法を用いて合成された¹⁸⁾。

Boekelheide はさらにこの合成法を応用して現在までに知られているシクロファン類のうち最大のひずみをもつと推定される三重架橋シクロファンの [2,2,2] (1,3,5) シクロファン-1,9,17-トリエン (15) を合成した¹⁹⁾。

* 1 xhr.: x 時間加熱還流の略記号

以上は対称的なシクロファン合成に適した方法であるが、非結合間相互作用の研究に必要とされる非対称的なシクロファンの合成法として次のような方法が報告された。

5. Stevens 転移反応 4の方法と異なる点は非対称ジスルフィド (17) の合成段階で、その後は同じ方法で〔2.2〕メタパラシクロファン-1,9-ジエン (18) が得られた²⁰⁾。

6. ジチオアセタール法 イソフタルアルデヒドのビスプロパンジチオアセタール (19) のリチウム塩と *p*-キシレン臭化物のそれぞれの THF 溶液を大量の沸とうする THF に同時に滴下することにより 36% の収率でビスジチオケタール (20) が得られる。(20) からジケトン (21) を経て高収率でジエン (18) が合成された²¹⁾。(20) の脱硫反応または (18) の接触還元で〔2.2〕メタパラシクロファン (22) が得られる。

7. アゾジエステル法 メルカプタンからアゾジカルボン酸エステル (24) を用いて非対称ジスルフィドを合成する向山法²²⁾を応用して環状テトラスルフィド (25) が得られる。(25) をトリスジエチルアミノリン (26)²³⁾ で脱硫反応を行なうと分子内反応機構でジスルフィド (27) が生成する。(27) から 4の方法でメタシクロファン-1,9-ジエン (12) が導かれる²⁴⁾。

この合成法は収率の点では特に秀れているとはいえないが、(25)→(27) の反応におけるシス異性体 (28) の生成率が大きい (シス/トランス=1/4) ことは 4) 法の生成率 (シス/トランス=1/7) に比べ特徴のある方法である。

8. スルホンの熱分解 Vögtle²⁵⁾ は対称および非対称ジスルフィドの酸化で生成するジスルホン (29) の熱分解によって 15~20% 収率で対称および非対称のメタシクロファン (30) が生成することを報告し、Staab²⁶⁾ はこの方法を多環または共役芳香族系に適用し、相当するジスルホンを 500°C、0.1 mm 不活性ガス雰囲気 (N

または Ar) の条件下で気相熱分解して高収率でシクロファン類 (31, 32, 33) を合成した。

また最近種々のヘテロファン (36)²⁸⁾, (37)²⁸⁾, (38)²⁹⁾, (39)³⁰⁾ の合成が報告された。

III. 構造

9. その他 末端アセチレン化合物の Ziegler 触媒による環化反応²⁷⁾を用いて三重および六重架橋シクロファン (34) および (35) の合成が報告された。しかし、三層シクロファン (35) には分析値等に若干の疑問が残されている。

シクロファン類は架橋メチレン鎖が短くなるにつれ、非環状体と比較してスペクトルとか反応に異常性を示すことが知られている。この異常性の原因は分子模型での考察から、分子のひずみと分子内芳香核間のトランスアニユラー相互作用によるものと考えられるのであるが、この解明には X 線結晶解析による構造研究がきわめて重要な役割を果たしたことはいうまでもない。

[2.2] パラシクロファン (2) は図 1 に示すように対称性のよい構造をとっている。上下のベンゼン環は完全

図1 [2.2] パラシクロファンの結晶構造

に重なり合っているが、その π 電子雲の反発のためボート型に曲っていて非常に大きな結合角のひずみが観測された^{2,3,31)}。またベンゼン環の間の距離は 3.09, 2.83 Å と異常に短い。このベンゼン環の曲りは [2.2] パラシクロファン-1,9-ジエン³²⁾ではさらに大きく (図2, ひず

図2 [2.2] パラシクロファン-1,9-ジエンの結晶構造

みエネルギー; 38 kcal/mol)³⁸⁾ になっているのに反し、メチレン鎖が長くなるとベンゼン環は平面に近づくとともに、上下ベンゼン環の重なりがずれていることが [3.3] パラシクロファン³⁴⁾の解析結果 (図3) より明らかにされた³⁵⁾。それでも両ベンゼン間の距離 3.14, 3.31 Å は

図3 [3.3] パラシクロファンの結晶構造

分子間でベンゼン核間の距離が最も短いと考えられる

グラファイトの 3.35 Å³⁶⁾ よりはるかに短いものであり、なお π 電子軌道の大きな重なりがみられる (ひずみエネルギー; 12 kcal/mole)³⁷⁾。これに対し [2.2] メタシクロファンは階段様構造をとってベンゼン環同志の重なりはそれ程大きくはなく、したがって環のひずみも幾分小さくなっていることが明らかにされた^{35,38,39)}。また [2.2] メタパラシクロファン-1,9-ジエン (18) の両ベンゼン環は垂直位置より 41° の傾きで配置している⁴⁰⁾。三重架橋の [2.2.2] (1.3.5) シクロファン-1,9,17-トリエン (15) は現在知られているシクロファンのうち最大のひずみをもつと推定されるが結晶解析の報告はまだなされていない。[2.2] シクロファン型化合物でも [2.2] (4,4') ビフェニロファン (31) のように芳香環系が長くなると多くの結合にひずみが分配され、したがって非結合間距離も大きくなっているものと推定される²⁶⁾。

IV. スペクトルの性質

これまで述べてきたような化合物について種々のスペクトルの性質を以下に述べるが、パラシクロファンに関する初期の仕事やメタシクロファンに関しては総説^{6,41)}や成書¹⁾に詳しいのでここではなるべく重複をさせてパラシクロファンに関する其後の研究や積層化合物等について主に非結合発色団間の相互作用⁴²⁾の問題に焦点をあてて紹介する。

1. 電子スペクトル [m, n] パラシクロファン (40) で代表される π 電子系間のトランスアニューラー相互作用の研究には一般に電子スペクトルが広く用いられている。

Cram ら⁴³⁾は (40) でメチレン鎖が $m=n \geq 4$ のときは非環状体のスペクトルと酷似しているのに反しメチレン鎖がこれより短くなると、図4に示したように劇的な変化が現われることを見出した。そのようなメチレン鎖の短い化合物では2個のベンゼン環が図1および3に示したように現在まで知られている分子間ベンゼン核間の最短距離 (3.35 Å) 以内に固定される結果 π 電子雲の重なりが生じ、またベンゼン環が本来の平面性を失う。後者の効果すなわちベンゼン環のひずみが吸収スペクトルに及ぼす効果について Allinger ら⁴⁴⁾は [n] パラシクロファン (41) について計算を行ないベンゼン環が平面からずれてボート型になるにしたがって、各吸収帯が長波長移動することを結論している (表1)。しかし前述のX線構造解析による結果 (図1~3) と Allinger らによる計算結果 (表1) とを合せて考えるかぎ

図 4 $[m, n]$ パラシクロファンの電子スペクトル

表 1

$\log \epsilon$	θ	0°	15°	22.5°	30°
2		264 nm	273 nm	283 nm	297 nm
4		212	221	233	254
5		193	198	205	215
5		193	195	196	196
—		152	157	164	175

りでは、 $[2, 2]$ パラシクロファンのようにメチレン鎖の短いものでもひずみだけの効果によるスペクトル変化はそれほど大きくないと考えられる。

非結合 π 電子系間のトランスアニユラー相互作用によ

って主としてもたらされるこのような電子スペクトルの異常現象はこれまで多くの物理化学者達の注目を集めてきた。特に $[2, 2]$ および $[3, 3]$ パラシクロファンは対称性が高く、比較的計算しやすいこともあって多くの理論的計算がなされている。初期の Ingraham⁽⁴⁵⁾ による原子価結合法や単純 LCAO 法および McClure⁽⁴⁶⁾ による励起子理論等の粗い計算では実測値を再現するには到らなかった。そこでさらに近似を上げた取り扱いが Paldus⁽⁴⁷⁾ によって Pariser-Parr-Pople 法で、また Vala ら⁽⁴⁸⁾ によって励起子理論で neutral excitation state 間の相互作用だけでなく neutral excitation と charge transfer excitation との配置間相互作用を含めた取り扱いが行なわれ実測値とよく一致した。また最近 Gleiter⁽⁴⁹⁾ は $[2, 2]$ パラシクロファンについて π 電子だけでなくエチレン鎖の C-C 結合の σ 電子まで考慮に入れた取り扱いを行なってさらに満足しうる結果を得たと報告している。

パラシクロファンの 1 個のベンゼン環がジアセチレン結合でおきかわったパラシクロファジン (42) においてもパラシクロファンの場合と同様にメチレン鎖の短いもの ($m=n=3$; $m=3, n=4$) ではスペクトルに異常性が現

図 5 三層シクロファンの電子スペクトル (シクロヘキサン中)

われることが松岡ら⁵⁰⁾によって示された。パラシクロファン系に電子が1個つけ加わった〔2.2〕パラシクロファンのアニオンの電子スペクトルも測定されており、このような系では中性分子に較べて相互作用が大きいことが報告されている⁴¹⁾。

ベンゼン環が三層、四層と積み重なった化合物 (43), (44) はそれぞれ大坪⁹⁾, Longone ら⁵¹⁾によって合成されたが、これらは二層のパラシクロファンに較べて、吸収強度が増加し、更に長波長側に新しい吸収帯を有する (図 5)。したがって層の重なり増加に伴ない相互作用の程度が大きくなっていくものと考えられる。四層化合

物の吸収スペクトルと発光スペクトルについては理論的計算が Hillier ら⁵²⁾によって行なわれている。

それでは同じ発色団が積み重なるにしても π 電子雲の重なり程度が異なるものでは電子スペクトルにどのような変化をもたらすであろうか。そこで Wasserman ら⁹⁾によって合成された〔2.2〕(1,4) naphthalenophane の *syn* 型 (4) と *anti* 型 (3) の異性体および Staab ら²⁶⁾により合成された pseudo-*syn* 型 (32) の3つの化合物を比較してみると完全な重なり型 (4) よりも重なりが少ない (3) や (32) の方が長波長側に吸収を示す。これに反してアントラセン核の場合には (45)⁵³⁾ の方が (46)⁵⁴⁾ よりも長波長側に吸収帯をもち、ナフタレン核

の場合とは逆の結果になっている。

これまで非結合 π 電子系間の相互作用の結果として吸収波長の移動だけを述べてきたが、そのほか発色団が積み重なった時には吸収強度の減少(淡色効果)の起ることが知られている。この現象は最初核酸等の高分子について見出され、Tinoco⁵⁵⁾, Rhodes⁵⁶⁾によって独立に定量的説明が与えられた。安藤、中川⁵⁷⁾は低分子量の化合物 (47) $n=1$ においてもこのような現象を認めた。彼らは

Dreiding 模型から2つの発色団間の距離と角度を求め先の Rhodes の提出した式にしたがって計算を行ない、その結果実測値とよい一致を得て

いる。このことは (47) $n=1$ の分子構造が図 6 に示したように2つの発色団が相対的位置を保ちつつ近接して積み重なっていることに基因している。

次にこれまで述べてきたような分子を電子供与体とする電荷移動錯体の電子スペクトルについてふれよう。パラシクロファン類とテ

(47) $n=1,2,3$

図 6

トラシアノエチレン (以下 TCNE と略) との電荷移動スペクトルについては Cram ら^{37,58)}の詳細な研究がある。そのスペクトルの解析より彼らはパラシクロファンのメチレン鎖の短いものでは錯体を形成しているベンゼン環へ別のベンゼン環からトランスアニューラー π 電子移動があり、その結果 π 塩基として強くなっていると結論した。これらパラシクロファン-TCNE 錯体の Benesi-Hildebrand plot によって決定された平衡定数 (K) と分子吸光係数 (ϵ) および最長波長吸収帯の位置 ($\lambda_{\max}$) とを比較物質と共に表 2 に示す。表 2 でベンゼン核間

表 2

化 合 物	K	$\lambda_{\max}$ nm	ϵ
[3.3] PC*	79 $\pm$ 12	599	1800 $\pm$ 300
[3.4] PC	52 $\pm$ 2	538	1900 $\pm$ 100
[2.2] PC	42	521	
[1.9] PC	19 $\pm$ 2	509	1720 $\pm$ 150
[9] PC	16 $\pm$ 4	492	1000 $\pm$ 200
[6.6] PC	13 $\pm$ 1	490	2690 $\pm$ 100
[4.4] PC	36 $\pm$ 1	476	1650 $\pm$ 50
1,3-Bis(4-ethylphenyl)propane	13 $\pm$ 2	477	1180 $\pm$ 150
4-Ethyl [2.2] PC	52	540	1610
4-Acetyl [2.2] PC	24.5	496	1450
4-Cyano [2.2] PC	8	475	2000
Hexamethyl benzene	263	545	4390
Pentamethyl benzene	123	520	3270
Durene	54.2	480	2075
Mesitylene	17.3	461	3120
<i>p</i> -Xylene	7.6	460	2650

* PC: パラシクロファン

の距離が最も近い〔2.2〕パラシクロファンよりも距離の遠い〔3.3〕や〔3.4〕パラシクロファンの方が K の値が大きい—換言すれば π 塩基としての能力が大きい—ことは注目される。彼らはまたパラシクロファンに種々の置換基を導入した化合物と TCNE との電荷移動スペクトル

ルを測定し、 $\lambda_{\max}$ と Hammett の置換基定数 σ_m や湯川-都野式より求めた σ_A^+ との間に直線関係が成立することを指摘している。〔2.2〕メタシクロファンにおいては非結合 π 電子間の重なりは少なくその電子スペクトルは *m*-キシレンに較べて大きな変化は見られなかったが、TCNE との電荷移動吸収帯の $\lambda_{\max}$ (486nm) は *m*-キシレン (440 nm) よりも長波長側にあり、トランスアニユラー π 電子移動が起っている。数種の〔2.2〕メタシクロファンと TCNE との電荷移動錯体に関する報告が佐藤ら⁵⁹⁾によってなされている。

松岡ら^{50,60)}はパラシクロファジイン (42)-TCNE 系についてもメチレン鎖の短い化合物 (42) $m=n=3$ の場合には他のものとはきわだって異なることを示し (図 7), トランスアニユラー π 電子移動の起ることを確認した。

図 7 パラシクロファジイン類の TCNE 錯体の電子スペクトル (シクロヘキサン中)

しかしこの場合には TCNE がベンゼン側に配位した時は図 8 に示したようにジアセチレン結合から π 電子の移動があるが、逆に TCNE がジアセチレン側で配位したときにはベンゼン環からの π 電子移動がほとんどないという興味ある結論を得ている。

図 8

次に一連の積層化合物と TCNE との電荷移動吸収帯の $\lambda_{\max}$ (溶媒ジクロルメタン) を以下に示した。

これらの値より多層になるにつれて $\lambda_{\max}$ は長波長側に移動し、 π 電子間の相互作用が増して電子供与体としての能力が強くなっていることが理解される。

一般に π 電子供与体と π 電子受容体とからなる電荷移動錯体の結晶構造は多くの化合物の X 線解析より平面上に積み重なったサンドイッチ構造をとっていることが知られている⁶¹⁾。したがって分子内でこのような構造を強制的にとらせた場合どのような性質を示すかというのは興味ある問題である。Cram⁶²⁾ はパラシクロファンに関するぼう大な論文の第 1 報ですでにこの問題に言及している。その 15 年後、彼ら⁶³⁾は (48) のような分子内電荷

移動錯体の合成に成功し、分子内電荷移動吸収帯を観測している。同様なことは Filler と Choe⁶⁴⁾ とによって (49) のスペクトルには〔2.2〕パラシクロファンや (50) にみられない新しい吸収帯が存在することで確かめられている。

吸収スペクトルの数多い興味ある研究に反してシクロファン類の発光スペクトルの研究⁶⁵⁾は少なく、それも〔2.2〕パラシクロファンに限られている。比較的最近、縮合芳香環化合物は励起状態でのみ安定な分子化合物^{66, 67, 70)}すなわち excimer や heteroexcimer (両者を一緒にして exciplex と呼ぶ) を生成することが見出されて

おり、それらの構造はサンドイッチ構造をとっていると考えられている。これまで述べた多くの化合物はすでに基底状態において exciplex に相当する構造をとっており、したがってそれらについて発光スペクトルの研究を行えばさらに詳細な知見が得られるものと考えられ、この方面での今後の発展が期待される。

2. NMR スペクトル [2.2] および [3.3] パラシクロファンに種々の置換基を導入した化合物について、NMR の詳しい検討が Cram ら^{68,69)} によって行なわれた。しかし NMR の化学シフトは電子密度、電場の効果、磁気異方性効果、立体圧縮の効果などの多くの効果の総和として観測されるものであって非結合 π 電子系間の相互作用の尺度とすることは困難である。ただ同じ型の化合物について定性的比較は可能と思われるので主に芳香環が積み重なった化合物のうち、代表的なものについてその化学シフトを次にあげた。(数値は τ 値、溶媒は CCl_4 または CDCl_3)

[2.2.2] (1,3,5) シクロファン-1,9,17-トリエン (15) はこれまで知られているシクロファン類中、最短のベンゼン核間距離が予想される化合物であり、したがってそのスペクトルには極めて大きな興味が寄せられる。(15) は 2.63 τ と 3.76 τ に積分比 1:1 の一重線を示すが、オレフィン水素をすべて重水素置換した化合物 (ArH 3.76 τ) を別途合成することにより、3.76 τ は芳香核水素、2.63 τ はオレフィン水素によるものであると帰属された。これは芳香核水素とオレフィン水素の化学シフトの逆転が報告された珍しい例であって、この化合物の異常な分子構造を反映しているものと思われる。

そのほか NMR の分野では近年核 Overhauser 効果⁷⁶⁾ (NOE) が用いられてきているが、シクロファン系で測定された例を次に示しておく。(5) と (6) を比較して (5) の方が大きな NOE の値を示すの

は、オルト位のメチル基だけでなくもう一つ1のベンゼン核についたメチル基による効果が加わるため、このことが異性体 (5) と (6) の分子構造を決定する有力なきめ手の一つとなった。

NMR の温度変化によってシクロファン類の熱力学的諸量を求める研究は数多くなされているが、佐藤⁹⁾ の総説に詳しいのでここでは省略した。ただその後 [3.3] パラシクロファンの NMR 解析が行なわれ、結晶中ではいす型 (57a) をとっている³⁴⁾ が、溶液中ではいす型 (57a) とボート型 (57b) とが平衡にあり、ボート型 (57b) の方が安定であるとの

Anet ら⁷⁸⁾の報告をつけ加えておく。

3. 旋光分散 (ORD), 円二色性 (CD) シクロファン類でメチレン鎖が短くなるとベンゼン環の自由回転が阻害される。したがって適当な置換基が導入されて不均整になった分子では光学分割されるはずである。事実次のような化合物—たとえば (58a), (58b), (59), (5)—が室温で安定な光学活性体として得られている。

しかしメチレン鎖が長くなった (58c) においては室温でただちにラセミ化を起す。

Schlögl ら⁸²⁾は光学活性体 (58a) から出発して、種々の置換基に誘導しそれらの CD スペクトルを測定している。彼らはまた速度論的不整変化による分割法を用いて、モノ置換パラシクロファン系の絶対配置を定めている。彼らの結論によるとナトリウムの D 線における比旋光度が正である (58a) は S 配置ということになる。

光学活性パラシクロファンにおいてはその分子構造が堅固であり、近接した位置にベンゼン核というその電子状態がよく研究されているものを発色団にもっている。したがってある遷移に伴う電気遷移モーメントの方向がわかっているので、励起子理論で旋光能を研究するには最適の分子と考えられる。最近このような取り扱いが Nugent ら⁸³⁾によって行なわれた。

ベンゼン環以外の芳香環を含むシクロファンや三層以上の積層型シクロファンでは現在のところ光学活性体として得られているものはない。しかしそのようなものが得られれば、先の励起子理論から大きな旋光度をもつことが予想される。

最後にシクロファン類ではないが積層型芳香核を分子内に持つものとして helicene 類をあげておく。〔6〕-helicene (60)⁸⁴⁾ は分子不整の代表的例として、あまりにも有名であるが、最近 Martin ら⁸⁵⁾ は 〔7〕-helicene

(61)~〔13〕-helicene (62) を合成し、(61) では自然分割によって光学活性体 ($[\alpha]_D^{25} + 6200^\circ$) を得ている。

4. ESR スペクトル 基底状態での非結合発色団間の相互作用の検出には有力な手段の1つであるが現在のところ研究例が少ない。長倉ら⁸⁶⁾は〔2.2〕パラシクロファンをテトラヒドロフラン中 Na-K 合金で還元して作ったラジカルアニオンの ESR を測定し、負電荷が2つのベンゼン環に非局在化していると結論した。Gerson ら⁸⁷⁾は〔2.2〕, 〔3.3〕および〔4.4〕パラシクロファンのラジカルアニオンについて測定し、負電荷は〔2.2〕と〔3.3〕パラシクロファンでは2つの環に非局在化しているのに反し、メチレン鎖の長くなった〔4.4〕パラシクロファンでは一方の環に局在化していることを示した。anti 〔2.2〕 (1.4) naphthalenophane (3) のアニオンラジカルについても非局在化の結論が得られている⁸⁸⁾。〔2.2〕メタシクロファンの場合は金属と接触させると非常にすみやかに 4,5,9,10-テトラヒドロピレンのラジカルアニオン (63) に移行する⁸⁷⁾ため測定されていない。

これまでの化合物とはいくぶん構造を異にするが, tribenzotriptycene (64) について, van der Waals ら⁸⁹⁾は光照射によって得られる三重項状態の ESR を測定し 20°K では三重項状態が1個のナフタレン環に局在化しているが, 77°K 以上では3個のナフタレン環に非局在化しているというおもしろい結論をえている。

(64)

(昭和45年11月19日受理)

文 献

- 命名法, B.H. Smith, "Bridged Aromatic Compounds" p. 1, Academic Press Inc., New York, N.Y. (1964); F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron Letters* **1969** 5329
- C.J. Brown, A.C. Farthing, *Nature* **164** 915 (1949)
- C.J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953** 3265
- R.W. Griffin Jr., *Chem. Rev.* **63** 45 (1963)

- 5) B.H. Smith, "Bridged Aromatic Compounds" Academic Press Inc., New York, N.Y. (1964)
- 6) 佐藤武雄, 化学の領域 **23** 672, 765 (1969)
- 7) H.E. Winberg, F.S. Fawcett, W.E. Mochel, C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 1428 (1960); H.E. Winberg, F.S. Fawcett, *Org. Syn.* **42** 83 (1963)
- 8) J.M. McBride, P.M. Keehn, H.H. Wasserman, *Tetrahedron Letters* **1969** 4147; H.H. Wasserman, P.M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 2374 (1969)
- 9) 大坪, 溝上, 坂田, 三角, 第3回構造有機化学討論会講演要旨集 p. 26 (1970)
- 10) G.W. Brown, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 7116 (1967)
- 11) D.T. Longone, C.L. Warren, *ibid.* **84** 1507 (1962); D.T. Longone, F.-P. Boettcher, *ibid.* **85** 3436 (1963)
- 12) L.A. Errede, J.P. Cassidy, *ibid.* **82** 3650 (1960)
- 13) D.J. Cram, H. Steinberg, *ibid.* **73** 5691 (1951)
- 14) F.Vögtle, L. Schunder, *Chem. Ber.* **102** 2677 (1969)
- 15) R.F. Borch, *J. Org. Chem.* **34** 627 (1969)
- 16) J.H. Brewster, M.W. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 5179 (1952); A.R. Leply, *Chem. Commun.* **1969** 1460; U. Schöllkopf, U. Ludwig, G. Ostermann, M. Patsch, *Tetrahedron Letters* **1969** 3415
- 17) R.H. Mitchell, V. Boekelheide, *ibid.* **1970** 1197
- 18) R.H. Mitchell, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 3510 (1970)
- 19) V. Boekelheide, R.A. Hollins, *ibid.* **92** 3512 (1970)
- 20) V. Boekelheide, P.H. Anderson, *Tetrahedron Letters* **1970** 1207
- 21) T. Hylton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 6887 (1968)
- 22) 向山, 高橋, *Tetrahedron Letters* **1968** 5907
- 23) D.N. Harpp, J.G. Gleason, J.P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 4181 (1968)
- 24) V. Boekelheide, J.L. Mondt, *Tetrahedron Letters* **1970** 1203
- 25) F. Vögtle, *Angew. Chem.* **81** 258 (1969)
- 26) M. Haenel, H.A. Staab, *Tetrahedron Letters* **1970** 3585
- 27) A.J. Hubert, *J. Chem. Soc.* **1967** 6, 13
- 28) J.R. Fletcher, I.O. Sutherland, *Chem. Commun.* **1969** 1504
- 29) H.H. Wasserman, D.T. Bailey, *ibid.* **1970** 107
- 30) H.H. Wassermann, P.M. Keehn, *Tetrahedron Letters* **1969** 3227
- 31) K. Lonsdale, H.J. Milledge, K.V.K. Rao, *Proc. Roy. Soc.* **A255** 82 (1960)
- 32) K.C. Dewhirst, D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 3115 (1958)
- 33) C.L. Coulter, K.N. Trueblood, *Acta Cryst.* **16** 667 (1963)
- 34) D.J. Cram, R.C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 3515 (1966)
- 35) P.K. Gantzel, C.L. Coulter, K.N. Trueblood, *Angew. Chem.* **72** 755 (1960); P.K. Gantzel, K.N. Trueblood, *Acta Cryst.* **18** 958 (1965)
- 36) G.E. Bacon, *Acta Cryst.* **4** 558 (1951)
- 37) M. Sheehan, D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 3553 (1969)
- 38) C.J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953** 3278
- 39) A.W. Hanson, *Acta Cryst.* **15** 956 (1962)
- 40) A.W. Hanson, *Acta Cryst.*, in Press.
- 41) 岩村秀, 化学増刊 **21** 理論有機化学, p. 117 化学同人 (1965); 石谷炯, 化学増刊 **26** 有機量子化学, p. 223 化学同人 (1966)
- 42) 務台潔, 化学の領域 **21** 284 (1967)
- 43) D.J. Cram, N.L. Allinger, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 6132 (1954)
- 44) N.L. Allinger, L.A. Freiberg, R.B. Hermann, M.A. Miller, *ibid.* **85** 1171 (1963)
- 45) L.L. Ingraham, *J. Chem. Phys.* **18** 988 (1950), **27** 1228 (1957)
- 46) D.S. McClure, *Can. J. Chem.* **36** 59 (1958)
- 47) J. Koutecký, J. Paldus, *Collection Czech. Chem. Commun.* **27** 599, 2139 (1962); J. Paldus, *ibid.* **28** 1110 (1963); J. Koutecký, J. Paldus, *Tetrahedron* **19** Suppl. **2** 201 (1963)
- 48) M.J. Vala Jr., I.H. Hillier, S.A. Rice, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **44** 23 (1966)
- 49) R. Gleiter, *Tetrahedron Letters* **1969** 4453
- 50) 松岡, 坂田, 三角, *ibid.* **1970** 2549
- 51) D.T. Longone, H.S. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 3898 (1964); *ibid.* **92** 994 (1970)
- 52) I.H. Hillier, L. Glass, S.A. Rice, *ibid.* **88** 5063 (1966)
- 53) J.H. Golden, *J. Chem. Soc.* **1961** 3741
- 54) 森, 大坪, 坂田, 三角, 未発表
- 55) I. Tinoco, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **82** 4785 (1960)
- 56) W. Rhodes, *ibid.* **83** 3609 (1961)
- 57) 安藤, 中川, *Tetrahedron Letters* **1966** 4437; *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 363 (1967)
- 58) D.J. Cram, R.H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5971 (1959); L.A. Singer, D.J. Cram, *ibid.* **85** 1080 (1963)
- 59) 林, 佐藤, 日化 **91** 950 (1970)
- 60) 松岡, 坂田, 三角, 第2回電荷移動錯体討論会講演予稿集, p. 5 (1970)
- 61) 例えば R. Foster, "Organic Charge-Transfer Complexes" Academic Press, London (1969) を参照されたい。
- 62) D.J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 5691 (1951)
- 63) D.J. Cram, A.C. Day, *J. Org. Chem.* **31** 1227 (1966)

- 64) R. Filler, E.W. Choe, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 1862 (1969)
- 65) A. Ron, O. Schnepf, *J. Chem. Phys.* **44** 19 (1966); **37** 2540 (1962); M.A. ElSayed, *Nature* **197** 481 (1963); M.T. Vala Jr., J. Haebig, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **43** 886 (1965); M.T. Vala Jr., I.H. Hillier, S.A. Rice, J. Jartner, *ibid.* **44** 23 (1966)
- 66) Th. Förster, *Pure and Applied Chem.* **7** 73 (1963); J.B. Birks, *Nature* **214** 1187 (1967)
- 67) 綜説, 成書としては Th. Förster, *Angew. Chem.* **81** 364 (1969); 又賀昇, 分光研究 **18** 82 (1969); 物性 **11** 175 (1970); 又賀, 窪田, "Molecular Interaction and Electronic Spectra" Marcel Dekker Inc., New York, N.Y. (1970)
- 68) L.A. Singer, D.J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1080 (1963); H.J. Reich, D.J. Cram, *ibid.* **91** 3534 (1969)
- 69) M. Sheehan, D.J. Cram, *ibid.* **91** 3544 (1969)
- 70) J.B. Birks, "Progress in Reaction Kinetics" vol. 5, Pergamon Press, London (1970); J.B. Birks, "Photophysics of Aromatic Molecules" Wiley-Interscience, London (1970)
- 71) D.J. Cram, C.K. Dalton, G.R. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1088 (1963)
- 72) D.J. Wilson, V. Boekelheide, R.W. Griffin, *ibid.* **82** 6302 (1960); W.S. Lindsey, P. Stokes, L.G. Humber, V. Boekelheide, *ibid.* **83** 943 (1961)
- 73) 佐藤, 赤堀, 武藤, 畑, *Tetrahedron* **24** 5557 (1968); 藤本, 佐藤, 畑, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 600 (1967)
- 74) N.L. Allinger, B.J. Gorden, Shih-En Hu, R.A. Ford, *J. Org. Chem.* **32** 2272 (1967)
- 75) H. Blaschke, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 2746 (1967)
- 76) F.A.L. Anet, A.J.R. Broun, *ibid.* **87** 5250 (1965); 後藤, 通, "実験化学講座" 続 12 丸善 (1967) p. 451
- 77) 若林, 佐藤, 畑, 甲斐荘, 日本化学会第23年会講演予稿集Ⅲ p. 1458 (1970)
- 78) F.A.L. Anet, M.A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 2389 (1969)
- 79) D.J. Cram, N.L. Allinger, *ibid.* **77** 6289 (1955)
- 80) D.J. Cram, W.J. Wechter, R.W. Kierstead, *ibid.* **80** 3126 (1958)
- 81) 佐藤, 赤堀, 甲斐荘, 畑, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39** 856 (1966); **41** 218 (1968)
- 82) H. Falk, K. Schlögl, *Angew. Chem.* **80** 405 (1968); H. Falk, P. Reich-Rohrwig, K. Schlögl, *Tetrahedron* **26** 511 (1970)
- 83) O.E. Weigang Jr., M.J. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 4555, 4556 (1969)
- 84) M.S. Newman, W.B. Lutz, D. Lednicer, *ibid.* **77** 3420 (1955)
- 85) M. Flammang-Barbieux, J. Nasielski, R.M. Martin, *Tetrahedron Letters* **1967** 743; R.M. Martin, M. Flammang-Barbieux, J.P. Cosyn, M. Gelbecke, *ibid.* **1968** 3507; R.N. Martin, G. Morren, J.J. Schurter, *ibid.* **1969** 3683
- 86) 石谷, 長倉, *Mol. Phys.* **12** 1 (1967)
- 87) F. Gerson, W.B. Martin Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **91** 1883 (1969)
- 88) D.H. Eargle, *J. Mag. Res.* **2** 225 (1970)
- 89) M.S. de Groot, J.H. van der Waals, *Mol. Phys.* **6** 545 (1963)