トリプチセン骨格の動力学

岩 村 秀*

Molecular Dynamics of Triptycene Framework.

Hiizu IWAMURA*

Molecular dynamical aspects of triptycene molecules are discussed. After a short introduction to many interesting facets of triptycene chemistry, correlated internal rotation in bis (9-triptycyl)-X type molecules is described. Strict coupling of the rotation around the two C-X bonds was realized for the first time in these molecules in the shape of a bevel gear. In spite of the rapid geared rotation, the disrotatory motion gave birth to new stereoisomerism due to different phase relationship between the labeled cogs on the two wheels. The number of possible isomers is counted. Potential energy barriers associated with the gear meshing and gear clashing processes are discussed.

Photoexcitation of triptycenes produces the molecules in the excitonic state from which unique chemistry of direct bonding between two of the three benzene rings with expulsion of the bridge-head atom as the monocentric diradical species, namely, carbenes and nitrenes, emerges. Mechanistic details of the reaction are given for 1-azatriptycene.

1. 従来のトリプチセン化学

トリプチセン (1) は3枚のベンゼン環が互いに 120° の角度を持つよう固定されたビシクロ [2.2.2] オクタトリエン分子骨格を持ち、1942年 P.D. Bartlett らによって合成された¹⁾。これは意図的に構築された非天然有機化合物のはじめの例の一つである。すなわち、ある分子に物理的な意義を見出し、これを合成のターゲットとする物理有機化学の一面の誕生と深く係った分子であり、この観点からトリプチセンはシクロファン (Cram, 1951年) やトロピリウムイオン (Doering, 1954年) の意図的合成に先がけている。最初の合成はアントラセンに対する *p*-ベンゾキノンの Diels-Alder 反応から出発し、ジオキシムを経由して官能基を消去すると言う多段階のものであった。合成面の飛躍は G. Wittig らがベンザインを開発し、これをアントラセンに対する能率よいジエノフィルとして用いた1956年まで待たねばならな

かった。今日ではほとんどすべてのトリプチセン誘導体がこの方法で合成されている (式1)²⁾。

この分子の物理有機化学的興味は、次の2点に要約される。1) 橋頭位の C-H 結合 (または橋頭位置換トリプチセンにおいて橋頭位から外に出る C-X 結合) のユニークさ。2) 共役には与らないが互いに接近した3枚のベンゼン環の間の相互作用。Bartlett らは主に1)に関して、トリプチセンがトリフェニルメタンの C-H に対応する反応性を持たないこと、9-ブロモトリプチセンが全く求核反応を起こさないことを示し、これら橋頭位の C-H、C-Br 結合がベンゼン環の π 軌道と直交しているために不活性であることを明らかにした。すなわちトリプチセンの橋頭位の C-H 結合はいわゆる超共役には関与できない。3個のベンゼン環が電子を引っばる誘起効果と、ビシクロ [2.2.2] オクタトリエン環の歪によって、むしろこの C-H 結合は s 性に富んでいる³⁾。これに対して橋頭位からビシクロ環形成に与っている混成

* 岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所相関領域研究系 ()

* Department of Applied Molecular Science, Institute for Molecular Science ()

軌道はP性に富み、シクロプロパン環に見られるようなバナナ結合的な性格を持つと言われている(図1a)⁴⁾。橋頭位から環外に出る結合の高いs性は、ベンゼン環のペリ位水素が3個この結合と平行に配列していることと相まって、この結合に3回対称の高い回転障壁を与えている。大木らによる四配位炭素原子間のC-C単結合のまわりの回転異性体の単離とそれに続く一連の研究は、この点に着目したものである(図1b)⁹⁾。

Fig. 1 Characteristic features of chemical bonding in triptycene skeleton.

2) の点については、トリプチセンのUV吸収が σ -キシレンにくらべて強い(hyperchromic effect)ことが当初から指摘され、Bartlettらは励起状態に原子価結合構造1aであらわされる渡環相互作用(これと等価な

極限構造式が108個書ける)があるものと考えている。トリプチセンに置換基を導入するとキラルな分子を作ることができるが、分子骨格が堅固なため、ベンゼノイド吸収の遷移モーメントの方向をはっきり定義でき、円二色性を励起子相互作用機構で解析し、絶対立体配置を論ずるのに適した系となっている⁶⁾。基底状態でも3枚のベンゼン環の間には若干の相互作用があり、これはトリプチセン分子内で電荷移動型相互作用を持つような発色団の組み合わせを導入すると顕著に見えてくる⁷⁾。しかしながらトリプチセン誘導体の励起三重項状態⁸⁾やアニオンラジカル⁹⁾の不對電子の挙動をESRスペクトルで眺めると、非局在化は起こっておらず、いずれかのベンゼン環に局在化しており、適当な温度と時間尺度を与えられれば、ベンゼン環の間を飛びまわっている状態が得られる。

こうしてトリプチセン骨格の電子構造とこれに密接に関係した独得の化学が展開されてきた。著者らはここ数年来この分子骨格に魅せられ研究を進めてきたが、ここでは従来あまり行われていない骨格の動力学の観点に立

ったトリプチセンの化学について述べて見たい。

2. 分子内部回転の相関¹⁰⁾

比較的大きな分子において、いくつかの分子内部回転が相関を持って起こっているに違いないと言うことは、conformational transmissionやallosteric effectといった考え方にあらわれている。また一見、非常に込み合った分子における予想より容易な分子内部回転の原因であると考えられてきた。直観的に分かり易い例は、ヘキサメチルベンゼン(図2)における6ケのメチル基の配

Fig. 2 Gear effects in hexamethylbenzene.

座とその分子内部回転であろう¹¹⁾。メチル基の配座には全体として D_{3d} 、 C_{6h} 、 S_6 などの対称性を持つものが考えられるが、単結晶の中性子線回折、気体の電子線回折、TCNE錯体のX線結晶解析などから D_{3d} 構造が証明されている。 C_{6h} 構造は基底状態よりも約1.5 kcal mol⁻¹高いメチル基の回転の遷移状態構造に対応する。ではメチル基の分子内部回転は、隣りどうしが互いにdisrotatoryな回転となる完全な相関を持って起こっているのだろうか。実験的にこれを確かめるには、活性化のエントロピーを精度よく得て評価するという困難さがあり、現在のところ経験的力場計算が仮想実験の答えを出してくれているにすぎない。これは1個のメチル基を60°ほど回転させて行き、系の内部エネルギーが極小となる際の他のメチル基の配座を眺めたものである。これによると、ベンゼン環が平面性を保つ限りにおいては完全に噛み合った歯車回転が成立しているが、この仮定を設けないとベンゼン環は少々面外変形を起こして系全体が安定化し、両隣りのメチル基は25°ほど回転するまでしかdisrotatory運動をせず、歯車回転の必然性はでてこない。

もう一つ単純な系は、二つの対称回転子を持つプロパンおよびジメチルエーテルの分子内部回転である。この回転のポテンシャルエネルギー関数は(式2)で与えられる。

$$\begin{aligned}
 V(\alpha_1, \alpha_2) = & \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha_1) \\
 & + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3\alpha_2) \\
 & + \frac{1}{2} V_{33} \cos 3\alpha_1 \cos 3\alpha_2 \\
 & + \frac{1}{2} V'_{33} \sin 3\alpha_1 \sin 3\alpha_2 \quad (2)
 \end{aligned}$$

α_1, α_2 は隣接する2個の C-X (X=C, O) 結合のまわりの回転角であり、式の第1, 第2項は独立な回転を、第3, 第4の交差項は相関回転を与える(図3)。マイク

Fig. 3 Internal rotation in molecules having two symmetric rotors.

ロ波吸収の実験から、プロパンおよびジメチルエーテルでは V_{33}, V'_{33} は V_3 の数%の大きさしかないことがわかっている。すなわちメチル基の分子内部回転は事実上相互に独立である。そこで、 V_{33}, V'_{33} が V_3 にくらべて圧倒的に大きな値となる分子を設計すると何か立体化学的に新しい概念が生まれないであろうかという興味が生まれる。

上の例のメチル基を、同じ3回対称を持ち回転障壁のほりが深い9-トリプチシル基におきかえると、ジトリプチシルX型化合物(2)となる。この分子は大変込み入った構造を持つが、歯車が噛み合ったような C_2 または C_3 対称の配座が安定であると考えられる(図4)。分子がこれらの配座に固定されていれば、ベンゼン環にそ

Fig. 4 Two possible conformers of di-(9-triptycyl) X molecules.

れぞれ3種または4種の化学的環境があり、従って NMR でその差が見えるはずである。しかしながら溶液中では $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ NMR いずれにも1種類のベンゼン環しか見えない。 -94°C でもこのスペクトルは分裂を起こさず、NMR の時間尺度では分子内部回転が非常に早く配座が固定されていないことを示している。固体試料の ^{13}C NMR ではベンゼン環炭素が分裂を示す。また酸素の付いた橋頭位炭素が2種類見えることから、固定された配座は C_3 対称を持つことが示唆される。ベンゼン環炭素は原理的には24本(4×6)に分裂してもよいはずであるが、固体 NMR の分解能の限界でそこまでは無理である。ただし配座が固定されれば数 ppm の化学シフト差が生ずることが示され、したがって溶液中低温でこの化学シフト差の平均化が解けないことから、分子内部回転は非常に速く、障壁はあったとしても高々 $7\sim 8\text{ kcal mol}^{-1}$ であるということになる。この速い分子内部回転は、分子模型によると歯車回転によってのみ可能であると思われるが、ヘキサメチルベンゼンで見たように、相関のない回転が混じっているかも知れない。後者の可能性は次のような対称性の考察から消去された。歯車モデルで考えると、ジトリプチシルX型分子は、各3枚歯の歯車からなる傘歯車に相当する。歯車ではそれぞれの車から一つ歯を選びこれに目印を付けると、両方の印の間に一定の位相関係が生じる。歯の数の割合で印の付け方には幾通りかの可能性が生じ、これを系統的に数えたものが図

Fig. 5 Labeling of the cogs of a bevel gear made of m- and n-toothed wheels.

Table 1 The number of the phase isomers possible for a bevel gear (Fig.5) carrying the *m*- and *n*-toothed wheels.

The greatest common divisor of <i>m</i> and <i>n</i>		Achiral	<i>dl</i>
<i>N</i>	odd	1	$\frac{N-1}{2}$
	even	0	$\frac{N}{2}$

5と表1である。すなわち、ジトリプチシルX型化合物では歯車がきちんと噛み合って回転している限り、各トリプチセン部分構造のベンゼン環を1枚標識するのに二通りの方法があり、これは互いに異性体となることが分かる。具体的な例を塩素で標識した**4b**で示す。噛み合

わせが完全でなければ、安定な異性体を分離することはできない。上記の方針にしたがって、いくつかの標識を付けたジトリプチシルX型化合物**3**, **4**, **5**が合成され、実際にメソ体とラセミ体とに分離された(表2)。

合成は1.でも述べたように、対応するアントラセン誘導体があれば、これにベンザインを付加させればよい。メタン系列はジアントリルメタンからこの方法で得られた。2

Table 2 Phase isomers of the ditriptycyl X compounds.

	Racemic isomer	Meso isomer
3a	mp. 395 °C ^{b)} [α] _D ²⁵ $\pm 8^\circ$ (c 0.27, CH ₂ Cl ₂)	mp. 395 °C ^{b)}
3b	mp. 374 °C ^{b)}	mp. 374 °C ^{b)}
3c	mp. 382~385 °C ^{a)}	mp. 324~327 °C ^{a)}
4a	mp. 397 °C [α] _D ²⁵ $\pm 13^\circ$ (c 0.53, CH ₂ Cl ₂)	mp. 383 °C
4b	mp. 389~390 °C	mp. 378~379 °C
4c	Not separated yet	
5	Inseparable at ambient temperature	

a) From ref.14. The rests are from ref.10 d and determined by differential scanning calorimetry.

b) Isomerization took place during the measurement.

個目の付加はやや困難であり、10~30倍モルのアントラニル酸と亜硝酸エステルを用いると60%前後の収率となる。ジアントリルエーテルはきちんとした合成法が見つからないので、先にトリプチセン骨格を作っておき、過酸エステル(6)のかたちで2個継ぎこれを熱分解する方法を採用した(式3)^{10a)}。収率は80%からほぼ定量的であり、

9-トリプチシルおよび9-トリプチシルオキシラジカル対のかご再結合反応が極めて能率よく起こっていることを示している。一般にジtert-エーテルはその決定的な合成法を欠くが、この過酸エステルの分解は試みられてよい方法であろう。

異性体の分離は3/8"×1'のμポラシルカラムを用いた高速液体クロマトグラフィーによった。また結城、岡本らによって開発されたキラルなポリ(メタクリル酸トリフェニルメチル)のオリゴマーをコートしたシリカのカラム¹²⁾を用いるとラセミ体を光学対掌体に分離することも可能である^{10a)}。こうして隣接するC-XおよびX-C結合のまわりの分子内部回転が完全に相関している分子系が得られたことが証明された。またこれと裏腹に、分子内部回転が非常に速いにもかかわらず、立体異性体が生ずることが可能であると言う一つの新しい概念が生まれたことになる。われわれはこれを位相異性と呼ぶよう提案している。

Table 3 Activation parameters for throwing the di-(9-triptycyl)-X molecules out of gear.

	X	U	V	W	$E_a/\text{kcal mol}^{-1}$	$\log A$	$K (\text{dl/meso})$	$K_{\text{rel}} (200^\circ\text{C})$
3a	CH ₂	Cl	H	H	32.2 ± 0.1	12.1 ± 0.1	1.65 ± 0.01	4.60×10^4
3b	CH ₂	H	Cl	H	33.1 ± 0.2	12.2 ± 0.1	1.86 ± 0.01	2.48×10^4
4a	O	Cl	H	H	42.0 ± 0.5	12.3 ± 0.2	1.90 ± 0.03	2.41
4b	O	H	Cl	H	43.2 ± 0.3	12.5 ± 0.1	1.89 ± 0.01	1
5	SiH ₂	H	Cl	H	19			

Mislow らはジトリプチシルX型化合物において、ベンゼン環の標識の仕方が上と異なる場合に、何種類の異性体が可能となるかを数えあげている¹³⁾。ピス(2,6-ジクロロ-9-トリプチシル)メタンでは4種のラセミ体と1種のメソ体が可能であり、われわれはこれまで1種のラセミ体の光学分割を残してすべての異性体の分離および確認に成功している^{10e)}。

さて、温度を上げて分子内運動を極めて活発にすると、歯車回転が非常に速くなるだけでなく、車軸にがたがきで噛み合わせがミスを起こすようになると推察される。このようなことが起こると、今分離した異性体が相互変換して互いに区別がつかなくなると考えられる。実際に溶液中200~300°Cの温度領域でこの異性化が測定し易い速さで起こり、異性化速度の温度依存から活性化パラメータが表3のように求まる。200°Cに換算した異性化の相対速度も参照されたい。予想されることではあるが、歯車の噛み合わせの良し悪しは、中心原子Xの種類に強く依存する。エーテル系列がメタン系列よりも10 kcal mol⁻¹も高い障壁を持ち、二配位酸素の原子価角の反転は起こり難いものであることがはじめて実験的に証明されたことになる。C-O結合とC-C結合とをくらべると、結合距離は前者が短く、伸縮ならびに変角の力の定数は前者がやや大きい。いずれもエーテルがメタンより

も強く噛み合わさった歯車を形成していることに与っている。C-Si結合は普通1.87 Åもあり、したがって異性化のエネルギー障壁はさらに10 kcal mol⁻¹ほど低下する。この場合異性体は室温ではもはや単離されず、この E_a はNMR線形の温度変化から近似的に求められた。

歯車を2段(7)、3段と積み重ねていき、分子内部

回転の相関が正しく守られれば、極めて遠隔位の標識の位相関係が一義的に決る。またこの位相差の識別がどこまで離れても可能か興味ある問題である。大きな分子の中を情報は電子の流れで伝わることが多いが、このようにメカニカルな機構でも伝わり得ることを示唆している。

3. 光励起状態の挙動¹⁵⁾

紫外線の吸収によって、トリプチセン分子はいずれか

Fig. 6 Chemistry from the excited state of triptycene.

のベンゼン環がほぼ独立に励起されるが、こうしてできた励起状態は、ある特定のベンゼン環が1個だけ励起状態にあって他の2個は基底状態にあると言うのではなく、励起されたベンゼン環が3個所を飛びまわっているエキシトン状態にあると考えられる⁸⁾。この相互作用の結果、分子骨格は変形し、ある短い時間単位で観測すれば、橋頭位方向から見た3回対称が失われ、2枚のベンゼン環が接近し、結合的相互作用が増大している。 π 電子系の励起状態におけるこのような相互作用は、しばしば2+2型付加反応またはジ- π -メタン転位反応のdriving forceとなるが¹⁰⁾、トリプチセンの場合には2個のベンゼン環の間に直接結合ができ、橋頭位炭素原子が2価の炭素として飛び出し、フェニルカルベン誘導体(8)が生まれる。フェニルカルベンは普通基底状態は三重項であるが、この場合カルベン生成反応は励起一重項状態から起こるため、スピン保存則により一重項カルベンがまず生ずる。したがってこのカルベンは不活性溶媒中では近傍のベンゼン環のC=C結合へ分子内付加を起こしノルカラジエン9を与え、アルコール溶媒中ではOH挿入反応でトラップされる(10)(図6)^{15b)}。

トリプチセン骨格の光転位反応がジ- π -メタン転位と違う顕著な差は、橋頭位置換基の示す位置選択性にあらわれる。9,10-エテノアントラセン誘導体(11)に見られるように、ジ- π -メタン転位の配向性は途中に考えられるシクロプロパンジカルビニルジラジカル(A',B')の安定性で決まるため¹⁶⁾、陰性基Xの付いた側でのbridgingが不利となる(式4,表4)¹⁵ⁱ⁾。これに対してトリプチセンの場合には、特に嵩高い置換基を除くと、置換基の種類によらず常に置換基Xのある側でのbridgingが優先する。これは励起状態での2個のベンゼン環の相互作用が両架橋位置で非選択的に起こり、橋頭位置換基がラジカルまたはカルベン中心を安定化し得るようなずつと後の段階が生成物を支配することを示している。

橋頭位置換基がカルベン中心に隣接したフェニルカルベン誘導体を系統的に発生させる道が開けたことを利用

して、アルコキシカルベンの化学に立ち入ることが可能となった。アルコキシカルベン(8a)では、酸素の π 型

の非共有電子対がカルベンの空のP軌道に流れ込んでこれを安定化し、カルベンに求核性を付与しているものと考えられる。従来発生源としては、ノルボルナジエノンのアセタールの熱分解やSi-O結合のaffinityを利用したBrook反応などがあるが系統的な研究はない。アルコキシトリプチセン(1b)に254nmの光を照射すると、能率よく転位反応が起こり、これはアルコール中OH挿入反応でトラップされてアセタール(10a)を与える。不活性溶媒中ではベンゼン環への付加反応が起こらず、親電子反応性が低下していることを示している。これに代って新しい転位反応が見出された(式5)^{16f)}。

簡単なアルキル基はアルデヒド(12)を与え、アリル、

Table 4 Bridging regioselectivity for typical di- π -methane and triptycene photorearrangements.

X	Ethenoanthracene		o-Benzenoanthracene	
	path a	path b	path a	path b
OCH ₃	0	100 %	100	0 %
OAce	0	100		
OCOPh	0	100	100	0
CH ₃	29	71	21	79
(CH ₃) ₂ CH	23	77		
(CH ₃) ₃ C	0	100	0	100
Br	0	100	100	0
Ph	100	0	100	0
Ac	29	71	100	0
CHO	12	88	100	0
NO ₂	0	100

(4)

ベンジル基は転位したケトン(13)を与える。これらの挙動は α -位を金属化したエーテル、すなわちカルバニオンの Wittig 転位¹⁷⁾と良く対応している。アルキルカルベンにおいて水素、アルキル基およびフェニル基がカルベン中心に1,2 転位を起こしオレフィンを与える反応は、カルボカチオンの Wagner-Meerwein 転位に似ると言われている¹⁸⁾。ここでわかった求核性カルベンの転位がカルバニオンの Wittig 転位的であるという結果はこれと極めて対照的である。

同じオキシカルベンでも、フェノキシおよびベンゾイルオキシでは様子が一変する。これら置換基を橋頭位に持つトリプチセンの光照射からは新しい5環式炭化水素(14)が一挙に得られる。7員環の生成からノルカラジエン誘導体(9a)の生成は必然的であり、したがって酸

素に電子吸引性基が付いたためにカルベン中心への電子供与性が低下し、カルベン中心の求核性が低下し、親電子性が復活してベンゼン環への付加が進行したものと考えられる。Wittig 型転位反応と分子内付加反応は競争的に起こり、これが RO 置換カルベン(8a)の R に微妙に依存すると言することができる¹⁹⁾。

橋頭位を窒素原子に置き換えたアザトリプチセン(15)では励起状態からの bridging はもっぱら窒素の側で起

こり, したがってフェニルニトレン中間体(16)が生成する^{15b)}。C-N結合距離はC-Cより短く, 結合エネルギーも弱いことがこの位置選択性の原因であると考えられる。この光転位反応は, 1964年 Wittig らによってすでに研究されており, 酢酸中でインデノアクリジン(17)が得られることから, C-N結合1個の開裂を伴う機構(式6)が提案されていた¹⁹⁾。しかしながらこの反応生成物はニトレン中間体を考えても説明できる(式7)。

この反応をメタノール中で調べたところ, 1H-アゼピン誘導体(18)が生成していることが確かめられた。すなわちアザノルカラジエン(19)が最初の環化反応生成物であり, 従ってニトレン(16)の生成が明らかとなった。またこのニトレンは, アザトリプチセンの低温剛体溶媒中での照射により発生させたその基底三重項状態を ESR スペクトルで観測することにより確認された。

これと同じ三重項種のシグナルは, アジド(20)から独立に発生させたニトレンについても得られ, さらに確かな証明ができた。しかし詳細に調べると, アザトリプチセンの光転位反応とアジド(20)のそれとは微妙に違うことがわかった。生成物の分布もそうであるが, たとえば三重項 ESR スペクトルの XY 遷移の共鳴磁場がアザトリプチセンの場合常に 20 G ほど小さく, σ -型の不対電子の非局在化が大きい。これらの現象は, 9-(*o*-置換フェニル)フルオレンで一般的に知られる配座異性体 16 ap, 16 sp の存在を考えると合理的に説明できる。ア

ザトリプチセンの光転位でできるニトレンは必然的にNがフルオレン環の上に位置した ap 型であろう。アジド 20 は NMR スペクトルの解析から sp 型を取っていることが知られており, したがって剛体溶媒中での照射では配座が固定されたまま sp 型のニトレン 16 sp を与える。

77 K エタノール/メタノール剛体溶媒中での照射を吸収スペクトルで調べると上記の差異がより明確となる。アザトリプチセンからは 290, 302, 340 nm に吸収極大を持つスペクトルが得られる。アジド(20)は 290, 302, 314(367, 384にも弱い吸収) nm と幅広い 507 nm の吸収を与える。フェニルニトレンの吸収と比較すると, アザトリプチセンの場合の 340 nm, アジドの場合の 507 nm の幅広い吸収が余分であり異常である。前者は, 炭化水素の場合には安定に取り出せるノルカラジエン誘導体 9

の吸収に良く似ており, 対応するアザノルカラジエン(19)に由来するものと考えられる。後者はキノニンイミンメチド構造(21)によるものと推定した。すなわちア

ザトリプチセンの場合には生じたニトレンがフルオレン環の真上に位置し, C=C結合への付加がエントロピー的に極めて有利であるため, この反応が一部すみやかに起こる。アジドは sp 配座を持つため, ニトレンはこの付加反応に適した配座にはなく, むしろフルオレン 9-位の水素が転位するに好都合である。これらの反応と競合して三重項ニトレンが系間交差により生成してきて同時に観測される。

上記のスキームは, レーザーフォトリシスによる時間分解スペクトルを調べると一層明確になる^{15 1)}。アザトリプチセンのメタノール溶液を KrF エキシマーレーザーで照射し, 100 および 450 ns 後の吸収を Xe フラッシュランプで測定したものが図 7 である。50 ns まではアザト

Fig. 7 Time-resolved absorption spectra after 100 and 450 ns of uv-irradiation of 1-azatriptycene (15) in methanol at 23 °C (●). Absorption in the presence of Xe (1.4 atm) is also given (○)^{15 1)}.

リプチセンのけい光が強いため, きれいな吸収スペクトルは得難い。一重項ニトレンは短寿命であり, この時間領域ではもはや観測できない。340 nm の幅広い吸収が 100~450 ns の間に強くなっているのがわかる。外部重原子効果で系間交差を促進する性質を持つ Xe ガスを入れると, アザトリプチセンのけい光強度は 20% ほど弱

くなり、同時に 340 nm の吸収強度も 20% ほど減少する。三重項ニトレン 16 ap のシグナル強度はあまり影響を受けない。340 nm の吸収強度が増える様子を時間に対する片対数プロットで解析すると、直線にはならず、 $4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ および $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ という異なった速度定数を持つ二つの過程の重ね合わせであることがわかる。すなわち、アザノルカラジエンができてくるのに、まっすぐな経路と寄り道をして遅れてできてくる経路とがあることを示している。こうしてスキーム(式8)が完成した。

4. おわりに

分子を細いノズルから高真空中に放出すると、超音速ジェットの分子流が得られる。この中の分子は温度が 1~2 K に冷えているため、分子はほとんど振動・回転の基底状態に分布する。これと直角に交差するレーザービームを用いて分子を励起し、発光を分光する実験が盛んに行われるようになってきた。トリプチセンについてもこの種の研究が始まっており、けい光の励起スペクトルは 250 cm^{-1} の範囲にわたって 22 本の線スペクトルとなって現われる。これより短波長側には励起スペクトルは皆無となり、光の吸収で図6の転位反応が主なチャネルとなることを示している。0-0 帯の励起によるけい光は幅広い連続発光であり、この温度でもなおトリプチセン分子は分子内エキシマー的な構造の励起状態にあることが分かる²⁰⁾。また Franck-Condon 状態からこの状態への移行はピコ秒分光にも掛らないほど迅速に起こっている²¹⁾。数 10 cm^{-1} の分子変角振動がこれと関連しているようである。2. で述べた菌車回転の噛み合わせがはずれる過程の遷移状態構造とも関係して、トリプチセン骨格の変形の定量的理解が残された問題であろう。

2. は川田勇三博士(茨城大理)、3. は菅原 正、塚田秀行および岩村道子博士(東邦大理)を中心に推進された研究であることを記し謝辭に代えたい。

(昭和 57 年 12 月 13 日受理)

文 献

- 1) P. D. Bartlett, M. J. Ryan, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2649 (1942)
- 2) G. Wittig, R. Ludwig, *Angew. Chem.*, **68**, 40 (1956); R. W. Hoffmann, "Dehydrobenzene and Cycloalkynes" Academic Press, N. Y. (1967)
- 3) ν_{C-H} は 145 Hz ある。W. B. Smith, B. A. Shoulders, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2022 (1965)
- 4) C. L. Reichel, J. M. McBride, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6758 (1977)
- 5) M. Ōki, G. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1972**, 45; H. Iwamura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 232; M. Ōki, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 87 (1976); M. Ōki, *Top. Stereochem.*, **14**, 1 (1983)
- 6) J. Tanaka, K. Ozeki-Minakata, F. Ogura, M. Nakagawa, *Spectrochim. Acta*, **A29**, 897 (1973); N. Harada, Y. Tamai, H. Uda, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 506 (1980)
- 7) T. Nakazawa, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1996 (1977); H. Iwamura, K. Makino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 720
- 8) M. S. De Groot, J. H. van der Waals, *Mol. Phys.*, **6**, 545 (1963)
- 9) S. Terabe, R. Konaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4976 (1973); G. Russell, N. K. Suleman, H. Iwamura, O. W. Webster, *ibid.*, **103**, 1560 (1981)
- 10a) Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Org. Chem.*, **45**, 2547 (1980)
- b) Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 958 (1981)
- c) Y. Kawada, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1533 (1981)
- d) Y. Kawada, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 印刷中
- e) Y. Kawada, H. Iwamura, Y. Okamoto, H. Yuki, *Tetrahedron Lett.*, 印刷中
- 11) L. D. Iroff, *J. Comput. Chem.*, **1**, 76 (1980)
- 12) H. Yuki, Y. Okamoto, I. Okamoto, *J. Am.*

- Chem. Soc.*, **102**, 6358 (1980); Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori, H. Takaya, *ibid.*, **103**, 6971 (1981)
- 13) W. D. Hounshell, C. A. Johnson, A. Guenzi, F. Cozzi, K. Mislow, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **77**, 6961 (1980)
- 14) F. Cozzi, A. Guenzi, C. A. Johnson, K. Mislow, W. D. Hounshell, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 957 (1981)
- 15a) H. Iwamura, *Chem. Lett.*, **1974**, 5
- b) H. Iwamura, K. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2652 (1974)
- c) H. Iwamura, *Chem. Lett.*, **1974**, 1205
- d) H. Iwamura, H. Tukada, *ibid.*, **1976**, 1045
- e) H. Iwamura, M. Iwai, H. Kihara, *ibid.*, **1977**, 881
- f) H. Iwamura, H. Tukada, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 3451
- g) Y. Kawada, H. Tukada, H. Iwamura, *ibid.*, **21**, 181 (1980)
- h) T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7134 (1980)
- i) M. Iwamura, H. Tukada, H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 4865 (1980)
- j) M. Iwamura, T. Asano, Y. Tanaka, H. Iwamura, *Chem. Lett.*, **1981**, 1423
- k) H. Tukada, M. Iwamura, T. Sugawara, H. Iwamura, *Org. Magn. Reson.*, **19**, 78 (1982)
- l) T. Sugawara, H. Iwamura, N. Nakashima, K. Yoshihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 印刷中
- 16) S. S. Hixon, P. S. Mariano, H. E. Zimmerman, *Chem. Rev.*, **73**, 531 (1973); H. E. Zimmerman, T. R. Welter, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4131 (1978); H. E. Zimmerman, D. Armesto, M. G. Amezuza, T. P. Gannett, R. P. Johnson, *ibid.*, **101**, 6367 (1979)
- 17) P. de Mayo, Ed., "Rearrangements in Ground and Excited States" Academic Press, N. Y., Vol. 1, Chapt. 6 (1980)
- 18) A. Nickon, J. K. Bronfenbrenner, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2022 (1982) およびこの中の引用文献 1
- 19) G. Wittig, G. Steinhoff, *Liebigs Ann. Chem.*, **676**, 21 (1964)
- 20) Tel Aviv 大学 J. Jortner 教授私信
- 21) 菅原 正, 村尾俊郎, 岩村 秀, 未発表

協会誌バックナンバー在庫表

下記バックナンバーが在庫致しておりますので、ご希望の方は代金（現金書留）を添えてお申し込み下さい。

(昭和 58 年 2 月現在)

巻 数	年 号	在 庫	月 号	定 価	送 料
第 37 巻	昭 54 年 '79	1 2 3 4 5 — 7 8 9 10 11 12		900 円/冊	(送料共)
38	55 '80	1 2 3 4 5 6 7 8 — — 11 12		"	"
39	56 '81	1 — — — — 6 7 8 9 10 — —		1,200 "	"
40	57 '82	— — — — — 7 — 9 — — 12		"	"
41	58 '83	1 2		"	"

特 集 号	37 — 12	「有機合成に用いられる金属化合物の合成と性質」	2,000 円/冊	(送料共)
	38 — 6	「新製品・新プロセス開発の背景」	"	"
	11	「医薬品開発をめぐる生理活性物質の合成」	"	"
	39 — 6	「80 年代有機合成化学工業における技術革新」	2,500 円/冊	"