

となる。 r_n^i は化学平衡への減衰係数で第 2 項は内部自由度が平衡に戻る相関々数である。 $\Phi_n^i(t)$ の Laplace 変換をとると

$$L(\omega) = \int_0^{\infty} \Phi_n^i(t) \exp(-\omega t) dt$$

となるから

$$L(\omega) = r + C(\omega)$$

とおける。これでわかるように内部自由度の寄与が無視出来ない場合は化学反応の記憶効果が生じる。化学平衡からずっと離れた系でおきる化学反応は平衡近傍のそれとは違ふことが予想出来る。これは本来非平衡状態である生体中の酵素反応等でみられる特異的な現象、即ち反応の一方方向だけの促進といったものと結びつけて考えると興味深い。

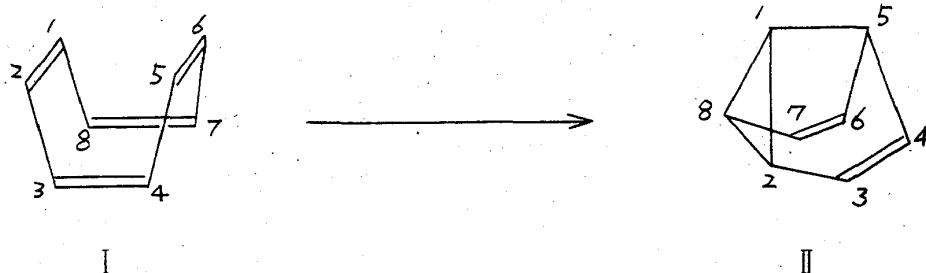
14. (CH)₈ 異性体の相互変換——有機化学的方法

東大 理、 岩 村 秀

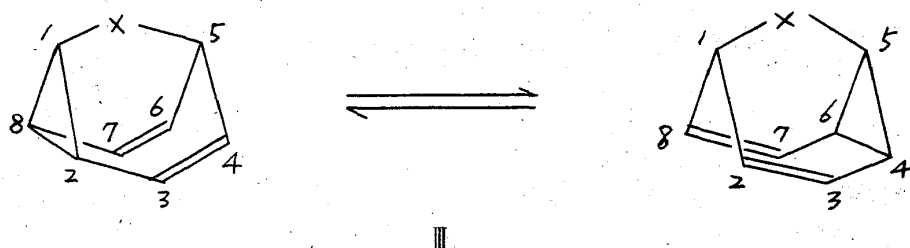
有機化学的手法は、構造論・反応論的に興味あるモデル化合物を殆んど任意に合成できることで特徴づけられる。(CH)₈炭化水素の化学は、20種あまり可能な異性体の大半が過去10年間に既知となったばかりであるが、これらは熱および光の作用で極めて特徴的な相互変換をすることが判って来た。この変換は、結合電子の組み替えのみを伴う一番単純な化学反応の一つであり、理論的研究の対象としても興味深い。ここでは著者らが直接関与した ①光および熱の作用によるシクロオクタテトラエンからセミブルバレンへの変換と ②セミブルバレンの Cope 転位を問題としたい。

シクロオクタテトラエン(I)に低温で紫外線照射すると、セミブルバレン(II)が得られる。この反応はアセトンの光増感作用を受けるが、室温で容易に II を与えることが知られているような異性体を中間体としない。そのほかいくつかの判定試験を経て、この反応は二重結合の一つが trans となった I を経過する機構を持つことが明らかとなった。

こうしてできた II は、構造から予想されるよりも単純なプロトン nmr スペクトルを



与え、見掛け上分子の対称性を高くするような過程が起っていることが判る。このCope転位は類似の架橋ホモトロピリデンについては既に知られており、この過程が早いと



2,8-位と4,6位ならびに1-位と5-位がnmrスペクトル上で平均化され区別がつかなくなる。またCope転位の活性化エネルギーはⅡで<5, Ⅲ(X=CH₂)で8,

Ⅳ(X=CH₂CH₂)で12 kcal/moleと著るしく構造に依存するが、半経験的SCF-MO法で理論構造ならびに生成熱を求めて見ると、この差異をもたらしている原因が明らかとなった。すなわちⅡの基底状態の構造では、4,6-炭素原子間距離が他に比べて接近しており、既に反応座標にそって遷移状態の構造に近ずいていること、ならびに大きな歪のエネルギーが遷移状態では解消されることが特徴である。

1, 3, 5, 7-テトラメチル-および1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタメチル-シクロオクタテトラエンは240°に加熱することにより対応するセミブルバレン置換体を与える。

Ⅰ自身については熱反応でⅡを得る試みに成功していないが、Ⅰの二量体の構造は中間にⅡを経由していることを強く示唆している。MINDO近似のSCF-MO法でⅠの1-5, 2-8結合で直接Ⅱができる反応を解析してみると、この反応は13.4 kcal/moleの発熱反応であると推論され、また分子軌道の相関図は被占軌道どうしで満足に相関が付き、熱反応として許容であることが判る。

その他の(CH)₈異性体についての実験結果も合わせ考えると、基底電子状態で起こ

る熱反応では①②型の反応が，直接光照射または光増感作用で誘起される励起状態では③④および⑤型の反応が起こることと殆んどの相互変換が記述できることが結論される。

