

〔Tetrahedron Lett., 21, 2185 (1980)〕

## Molecular Orbital of Conjugated Ketenes and Analysis of the Intramolecular Cycloaddition

MASAYUKI KUZUYA, FUMIO MIYAKE, TAKACHIYO OKUDA

### 共役ケテンの分子軌道とその分子内閉環の分析

葛谷昌之, 三宅二三夫, 奥田高千代

ケテンの熱的アンタラフェイシャル役がその LUMO である in plane  $\pi^*$ -orbital に起因する事は認められた事実である。しかし、共役ケテンにおける直交する 2 つの  $\pi$ -system が如何に関与するか検討された例はない。本報告では、前報におけるエンケテンの閉環配向特異性を詳細に解析する目的で、ケテン体の分子軌道計算を CNDO/2 法で行なった。

モデル化合物(7)の計算結果と(9)の安定コンホマーの検討より、ケテンの in plane  $\pi^*$ -orbital が LUMO、或いは NLUMO にかかわらず、2  $\pi$ 部位と三中心結合を形成し、その相互作用の強い炭素原子との結合形成によって配向決定されるであろうという事を提案した。

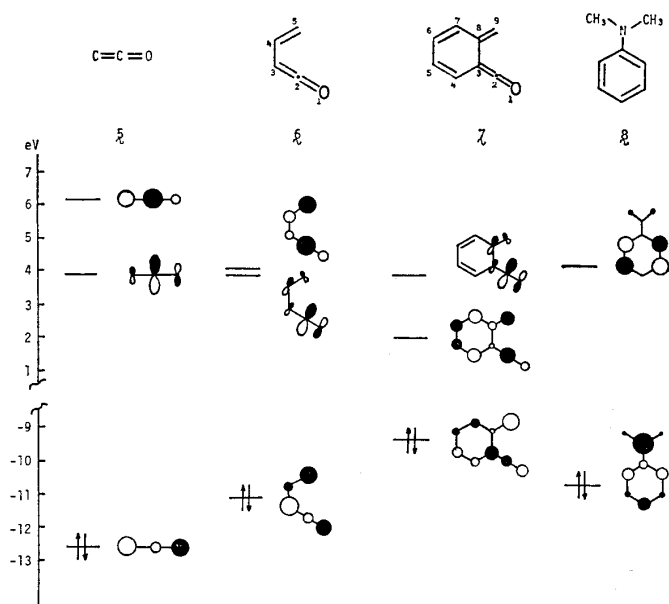


Figure 1. Frontier Molecular Orbital Energies and Coefficients by CNDO/2 Method

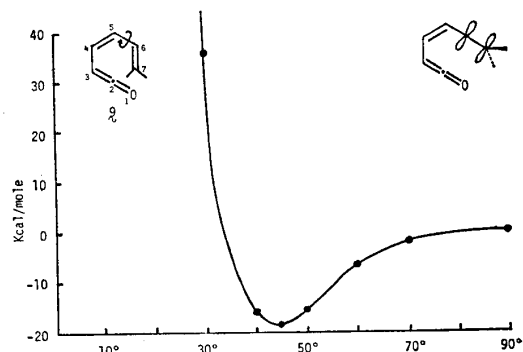


Figure 2. Relative total energies of 8 resulting from rotation about the  $C_5-C_6$  bond; The zero of energy corresponds to the  $90^\circ$  conformer.