

〔Chem. Pharm. Bull., 30, 3838 (1982)〕

〔薬品物理化学教室〕

### Molecular Orbital Consideration of the Cooperative Effect of Multiple Substituents in Some Biologically Active Cinnamate Derivatives

MASAYUKI KUZUYA, MASANORI HOSODA, AKIHIRO NOGUCHI,  
TAKACHIYO OKUDA

生理活性桂皮酸誘導体における多置換基共同効果の分子軌道的考察

葛谷昌之, 細田正紀, 野口章公, 奥田高千代

生理活性置換芳香族化合物中, 多く見られる 3,4-ジヒドロキシ, アルコキシ体におけるその置換基共同効果について, 桂皮酸類をとりあげ分子軌道計算 (CNDO/2) による電子構造から置換基による反応性差異を FMO 論によって解析し, 化学反応によって実証した。すなわち, 3,4-二置換体は 3 位, 4 位置換基の相乗効果として非常に高い親電子反応活性となることおよび分子内に二ヶ所の活性点をもつことが数種の誘導体との計算結果の比較から示唆された。事実, 置換桂皮酸エステルと TFA との親電子反応の実施により, 置換基の位置と数により反応経路が異なるという興味ある置換基効果を示し, 3,4-二置換による特異性発現を見出した。

〔Tetrahedron Lett., 23, 2593 (1982)〕

〔薬品物理化学教室〕

### Molecular Orbital Quantities of Conjugated Ketenes and Influence of Structural Variations on their Electronic Features

MASAYUKI KUZUYA, FUMIO MIYAKE, KAORU KAMIYA,  
TAKACHIYO OKUDA

Conjugated Ketene の分子軌道計算量と構造変化によるそれらの電子構造への影響

葛谷昌之, 三宅二三夫, 神谷 薫, 奥田高千代

Quinonoid ketene や diphenyl ketene が示す特異的な antarafacial 型の閉環反応に関連し, 共役ケテン類の構造的相違に基づく電子構造への影響を明らかにするため phenyl ketene (1), *p*-quinonoid ketene (2), *o*-quinonoid ketene (3)等の原子価異性ケテン類の CNDO/2 法による MO 計算を行ない, 比較検討した。その結果, 原子価異性共役ケテン類 (1,2,3) の間には ketene 類の特異反応に重要な in plane  $\pi^*$ -orbital のエネルギーに本質的な変化はないが(1)の *ipso*-carbon の LUMO 係数が特に大きい特徴がありこの位置での高い親電子反応性を示唆した。また, (1)と種々の一置換ベンゼン類とのエネルギー準位の比較から酸素原子対電子対による  $\pi$ -system への back-donation を評価し, 共役ケテン類と共役アレン類との反応性差異を検討した。さらに(1)の電子構造的特徴から diphenyl ketene と ethoxy acetylene の  $[\pi_{2a} + \pi_{2a} + \pi_{2s}]$  型の分子間閉環反応が FMO 論によって首尾よく説明された。