

[J. Chem. Soc., Perkin II, 1984, 1471]

A Novel Regiospecific Intramolecular Cycloaddition of an Aromatic Ring: Molecular Orbital Study of Conjugated Ketenes Thermally Generated from Six-membered α -Monocarbonyl Azo-compounds

MASAYUKI KUZUYA, FUMIO MIYAKE, TAKACHIYO OKUDA

芳香環の新規な配向特異的分子内環状付加：六員環 α -モノカルボニルアゾ化合物からの熱的発生共役ケテンの分子軌道法的研究

葛谷昌之，三宅二三夫，奥田高千代

4, 4-Diarylpthalazin-1(4*H*)-one (**3**)の CH_2Cl_2 溶液を -50°C 以上に加温すると、窒素脱離が起こり、キノノイドケテン体を発生する。このように生成するキノノイドケテンは、N, N-dimethylaniline と容易に配向特異的な分子内 [$\pi 4_a + \pi 2_a$] 環状付加を受け、ノルカラジエンを生じ、さらに開環が起こりアズレノン誘導体となる。しかしながら、この過程は、ジアルキルアミノ基のような強い電子供与性基を有する芳香環とのみ起こる。CNDO/2 法によって計算されたモデルシステムに基づいた FMO 解析は、遷移状態における支配的な HOMO—LUMO 相互作用は、N, N-dialkylaniline の HOMO とキノノイドケテンの LUMO を含むことを示した。このように、in-plane π^* -軌道が antarafacial 過程を容易にする様に二つの反応成分の直角的接近を引き起こし、環化は、ケテンの中央炭素と N, N-dialkylaniline の para-炭素との間の優先的結合によって開始され、その結果、ノルカラジエンが生成すると考えられた。

[Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 3454 (1984)]

Quantum Chemical Consideration of Substituent Effects on Tautomeric Properties of 2-Pyridones—2-Pyridinols

MASAYUKI KUZUYA, AKIHIRO NOGUCHI, TAKACHIYO OKUDA

2-Pyridones—2-pyridinols の互変異性に関する置換基効果の量子化学的考察

葛谷昌之，野口章公，奥田高千代

2-Pyridones—2-pyridinols の互変異性平衡における置換基効果を分子軌道 (MO) 計算により得られる量子化学的諸量に基づいて検討した。6 位置換基は最も大きな安定化効果を有し、その効果は、置換基の電子的性質にかかわらず、ピリドン型と比較してピリジノール型においてより顕著であった。この結果は、常温での通常の UV スペクトルにおいて、6 位極性置換誘導体が主としてピリジノール型として観測される事実に対応している。一方、6-メチル誘導体においては置換基効果が弱く、そのピリジノール型は同様なスペクトルの測定により観測されない。又、互変異性平衡は、溶液中において会合能の影響を強く受けており、分子環境に強く依存する結果となる。さらに、両互変異性体の安定性に対する置換基効果は、N-原子の電荷及び環構造の変化と関連することが示された。