

光誘起電子移動で生ずる過渡的および持続的一電子 σ 結合型ラジカルカチオン

(阪公大院工) ○和田 佳成太・高安 凌平・大垣 拓也・松井 康哲・池田 浩
 Transient and Persistent One-electron σ -Bonded Radical Cations Generated by Photoinduced Electron Transfer (*Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ.*) ○Kanata Wada, Ryohei Takayasu, Takuya Ogaki, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda

A radical cation $1^{+\bullet}$ generated by an electron-transfer reaction of a diary-substituted cage compound **1** (Fig.) has a property of one-electron σ -bond.¹ Generally, radical cations are thermodynamically more stable when they have a large number of strong electron-donating groups. In fact, the radical cation $1a^{+\bullet}$ having an *N,N*-diphenylamino (Ph_2N) group is stable enough to be isolated.² However, the radical cation $1b^{+\bullet}$ having two Ph_2N groups are not isolated because of its facile rearrangement reaction.³ In this study, to investigate more systematically into substituent effects on radical cations $1^{+\bullet}$, we conducted photoinduced and non-photoinduced electron-transfer reactions of **1b–g** with various electron-donating groups. As a result, the lifetime and absorption wavelength of $1c^{+\bullet}$ – $1g^{+\bullet}$ become longer in the order of increasing the electron-donating ability of aryl groups. In the presentation, we will give the details of the properties of $1^{+\bullet}$, including the result of the density functional theory calculations. **Keywords:** Laser Flash Photolysis; Back Electron Transfer; Lifetime; Rearrangement Reaction; Hammett Plot

ジアリール置換かご型化合物**1**の電子移動反応で生ずるラジカルカチオン $1^{+\bullet}$ (Fig.)は、一電子 σ 結合性を有する¹。一般にラジカルカチオンは強い電子供与基を数多く有するほど熱力学的に安定である。実際、*N,N*-ジフェニルアミノ (Ph_2N) 基を一つ有するラジカルカチオン $1a^{+\bullet}$ は単離される²。しかし、 Ph_2N 基を二つ有するラジカルカチオン $1b^{+\bullet}$ は転位反応を速やかに起こすため単離されない³。そこで本研究では、 $1^{+\bullet}$ の安定性に対する置換基効果を系統的に調査すべく、種々の電子供与基をもつアリール誘導体**1b–g**の光誘起および非光誘起による電子移動反応を行った。その結果、アリール基の電子供与性が増大する順に、 $1c^{+\bullet}$ – $1g^{+\bullet}$ は長寿命化し、その吸収は長波長化した。発表では密度汎関数理論計算の結果も含め、 $1^{+\bullet}$ の特性について詳細に議論する。

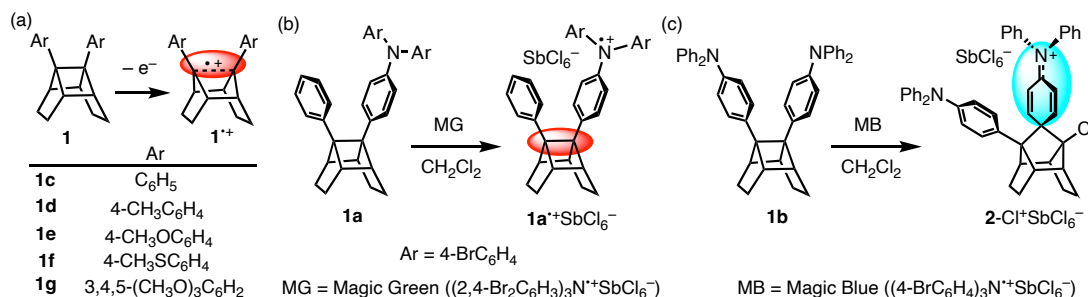


Fig. Generation of (a) $1^{+\bullet}$ from **1**, (b) $1a^{+\bullet}\text{SbCl}_6^-$ from **1a** with MG and (c) $2\text{-Cl}^+\text{SbCl}_6^-$ from **1b** with MB.

1) Ikeda, H. Unpublished data. 2) 大垣, 松井, 池田ら, 第 47 回有機電子移動化学討論会要旨集, O-7, 2023. 3) Kuramoto, Y.; Matsui, Y.; Ikeda, H. *et al. Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 4366–4369.