

高歪みかご形骨格を有する新規 SOMO–HOMO 逆転ラジカルカチオンの観測

(阪公大院工¹・阪公大工²・阪公大 RIMED³・阪公大院理⁴) ○和田 佳成太¹・中谷 健人²・大垣 拓也^{1,3}・松井 康哲^{1,3}・麻田 俊雄^{3,4}・池田 浩^{1,3}

Observation of a Novel SOMO–HOMO Inversion Radical Cation with a Highly Strained Cage Framework (¹Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., ²Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., ³RIMED, Osaka Metro. Univ., ⁴Grad. Sch. of Sci., Osaka Metro. Univ.) ○Kanata Wada,¹ Kento Nakaya,² Takuya Ogaki,^{1,3} Yasunori Matsui,^{1,3} Toshio Asada,^{3,4} Hiroshi Ikeda^{1,3}

Radicals with the lower SOMO level than the HOMO are called SOMO–HOMO inversion (SHI) radicals. Most of the reported examples involve heteroatoms or extended π -conjugation to raise the HOMO and HOMO–1 levels. Therefore, new molecules are needed to gain further insights into SHI. The rise of the HOMOs level of a molecule can also be achieved by adoption of a strained framework. In this work, we focused on radical cation **C-1**^{•+} that can be generated from a highly strained cage compound **C-1**. DFT calculations suggested that **C-1**^{•+} is one of the SHI radicals. Radical cation **C-1**^{•+} was generated by photoinduced electron-transfer reaction of **C-1** and detected by laser flash photolysis ($\lambda_{\text{MAX}}^{\text{AB}} = 518 \text{ nm}$, $\tau_{1/2} = 5.2 \text{ }\mu\text{s}$). Interestingly, although a constitutional isomer **P-1**^{•+} showed similar $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{AB}}$ and $\tau_{1/2}$ to **C-1**^{•+}, it was not suggested to be a SHI radical. In the presentation, we will also give details of the results of the EPR study and the substituent effects on the properties of **C-1**^{•+}.

Keywords : Density Functional Theory Calculation; Strain Energy; Cage Compound; Laser Flash Photolysis; Photoinduced Electron Transfer

SOMO が HOMO よりも低い準位をもつラジカル種は SOMO–HOMO 逆転 (SHI) ラジカルとして知られる。過去の例¹では HOMO や HOMO–1 準位の上昇のためにヘテロ原子や拡張 π 共役が含まれる系が多く、SHI のさらなる理解には新たな分子による研究が求められている。

本研究では HOMO 準位などの上昇は高歪み骨格の採用でも達成できると考え、高歪みかご形化合物 **C-1** から発生するラジカルカチオン **C-1**^{•+} に注目した²。密度汎関数理論 (DFT) 計算の結果、**C-1**^{•+} は SHI 型であることが示唆された (図 1)。実際に、**C-1**^{•+} は **C-1** の光誘起電子移動反応条件で発生でき、レーザーフラッシュフォトリスによりその過渡吸収を観測した (図 2。吸収極大: $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{AB}} = 518 \text{ nm}$, 半減期: $\tau_{1/2} = 5.2 \text{ }\mu\text{s}$)。興味深いことに、**C-1**^{•+} の構造異性体である **P-1**^{•+} は DFT 計算から非 SHI 型と示唆されたが、**C-1**^{•+} と類似の $\lambda_{\text{MAX}}^{\text{AB}}$ や $\tau_{1/2}$ を示した。発表では、**C-1**^{•+} の過渡 EPR による観測や、置換基効果の検討結果についても言及する。

1. Kasemthaveechok, S.; Favereau, L. *et al. Chem. Sci.* **2022**, *13*, 9833–9847.

2. 日本化学会第 105 春季年会(2025), 口頭発表, 中谷・和田・大垣・松井・麻田・池田。

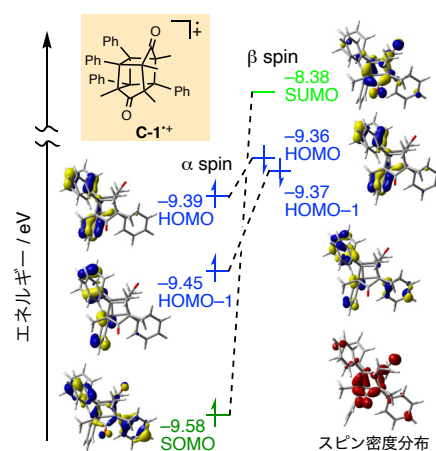


図1. ラジカルカチオン **C-1**^{•+} の分子軌道とスピン密度分布 (UB3LYP-D3/6-31G(d)) .

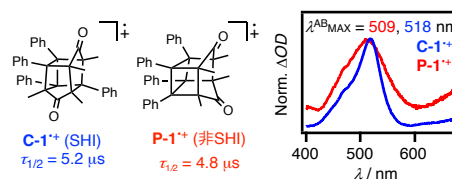


図2. ラジカルカチオン **C-1**^{•+} と **P-1**^{•+} の過渡吸収スペクトル (CH_2Cl_2 中) .