

## 2-フェニル-1,3-デヒドロアダマンタン-5,7-ジイリウムの気相安定性に及ぼす置換基効果

(法大自然科学セ<sup>1</sup>・九大先導研<sup>2</sup>) ○中田 和秀<sup>1</sup>・藤尾瑞枝<sup>2</sup>

Substituent Effects on Gas-Phase Stabilities of 2-Phenyl-1,3-dehydroadamantane-5,7-diyliums (<sup>1</sup>*Science Research Center, Hosei University*, <sup>2</sup>*IMCE, Kyushu University*) ○Kazuhide Nakata,<sup>1</sup> Mizue Fujio<sup>2</sup>

In the previous work, we computationally determined substituent effects on stabilities of dications that have one cationic center at the benzylic position and compared them one another. It was suggested that substituent effects of highly electron-deficient dications can be correlated by an extended Yukawa-Tsuno equation ( $-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+ \Delta \sigma_R^+ + s^+ \Delta \sigma_s^+)$ ) (1) implementing the third term. In this research, substituent effects on the stabilities of 2-phenyl-1,3-dehydroadamantane-5,7-diyliums (**1**) were computationally determined to examine the validity of Eq. (1). Obtained substituent effects were compared with those of  $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl cations (**2**) having 90°-fixed dihedral-angle between the cationic side chain and the benzene ring that have been used as a reference system of  $\sigma^0$ . In the comparison, plots of *meta*-EDGs gave an excellent linear correlation with the correlation coefficient of 0.998. While plots of *para*-EDGs are on the correlation line, those of EWGs are deviated above the correlation line. These facts reveal that a certain amount of the electronic effects quantified by the third term of Eq. (1) are operating on the stabilities of **1** although the through-resonance effects are negligible. Independent change of these electronic effects shows the validity of Eq. (1).

**Keywords** : Dication; Gas-Phase Stability; Substituent Effect; DFT calculation; Extended Yukawa-Tsuno Equation

前回、ベンジル位にカチオン中心を持つ種々のジカチオンについて、気相安定性に及ぼす置換基効果を計算化学によって決定し、互いに比較した。その結果、高度に電子不足のジカチオンの置換基効果は、新たな電子効果を相関する第三項を導入した拡張湯川-都野式 ( $-\Delta E_X = \rho(\sigma^0 + r^+ \Delta \sigma_R^+ + s^+ \Delta \sigma_s^+)$ ) (1)によって精度良く相関されることが示唆された。本研究では、式(1)の妥当性を検証する目的で、2-フェニル-1,3-デヒドロアダマンタン-5,7-ジイリウム(**1**)を選択し、置換基効果を計算化学によって検討した。得られた **1** の置換基効果を、 $\sigma^0$  基準系である側鎖とベンゼン環のなす角度を 90°に固定した $\alpha,\alpha$ -ジメチルベンジルカチオン(**2**)の置換基効果と比較した。全てのプロットでは劣った直線相関 ( $R=0.984$ ) を示す一方で、*meta*-EDG のプロットは優れた直線相関 ( $R=0.998$ ) を与えた。また、*para*-R 基のプロットは、この相関線上に位置する一方、EWG のプロットは相関線から上方への片寄りを示した。この事実は、**1** の安定性に直接共鳴効果は寄与しない一方で、第三の電子効果が寄与していることを示す。両効果は種々のジカチオンで互いに独立した値を取ることが明らかになり、式(1)の妥当性が示された。

