

高歪み化合物の光誘起および非光誘起電子移動反応：ジフェニルアミノ基の置換数に依存する多様な反応性

(阪公大院工¹・阪公大 RIMED²・阪大院理³) ○高安凌平¹・大垣拓也^{1,2}・松井康哲^{1,2}・久保孝史³・池田 浩^{1,2}

Photoinduced and Non-photoinduced Electron-transfer Reactions of Highly Strained Cage Compounds: Various Reactivity Depending on the Number of Substitutions of the Diphenylamino Group (¹Grad. Sch. Eng., Osaka Metro. Univ., ²RIMED, Osaka Metro. Univ., ³Grad. Sch. Sci., Osaka Univ.) ○Ryohei Takayasu,¹ Takuya Ogaki,^{1,2} Yasunori Matsui,^{1,2} Takashi Kubo,³ Hiroshi Ikeda^{1,2}

Radical cations $1^{+\bullet}$ (Figure 1) generated in electron-transfer reactions using light or aminium salts $[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{SbCl}_6^-]$ of the highly strained cage compound **1** show various reactivities depending on the number of substitutions of the diphenylamino (Ph_2N) group. For example, the parent molecule $1a^{+\bullet}$ without Ph_2N group has a one-electron σ bond, but this chemical species is quickly deactivated by back electron-transfer reaction.¹ In addition, $1c^{+\bullet}$ possessing two Ph_2N groups, for which it is expected to isolate the salts with one-electron σ bonds, unexpectedly gives a $3^{+\bullet}$ salt with a phenonium structure.² In this study, we investigated the reactivity of $1b^{+\bullet}$ with one Ph_2N group and found that it gives $2^{+\bullet}$ with a benzidine moiety. In the presentation, we will discuss the reactivity of all $1^{+\bullet}$, including $1b\text{-Br}^{+\bullet}$ possessing Br atoms.

Keywords : Electron-transfer Reaction; One-electron σ -Bond; Radical Cation; Laser Flash Photolysis; Single Electron Transfer

光やアミニウム塩 $[(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{SbCl}_6^-]$ を用いた高歪みカゴ型化合物 **1** (Figure 1) の電子移動反応で生ずるラジカルカチオン $1^{+\bullet}$ は、ジフェニルアミノ (Ph_2N) 基の置換数に応じて多様な反応性を示す。例えば Ph_2N 基のない母体 $1a^{+\bullet}$ は、一電子 σ 結合を有するが逆電子移動反応で速やかに失活する¹。また、一電子 σ 結合を有する塩の単離を期待して Ph_2N 基を 2 つ導入した $1c^{+\bullet}$ は、予期せぬことにフェノニウム構造を有する $3^{+\bullet}$ の塩を与える²。本研究では、 Ph_2N 基が 1 つの $1b^{+\bullet}$ の反応性を検討したところ、ベンジジン骨格を有する $2^{+\bullet}$ を与えることを見いだした。発表では、Br を有する $1b\text{-Br}^{+\bullet}$ も含め、全ての $1^{+\bullet}$ の反応性について議論する。

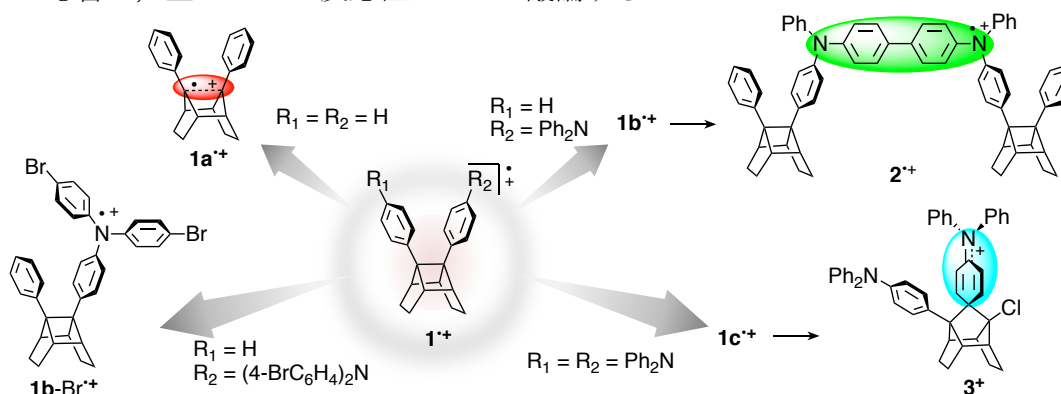


Figure 1. Various electron-transfer reaction modes of **1**.

1) Ikeda, H. unpublished data.

2) Kuramoto, Y.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Sato, H.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 4366–4369.