

ジフルオレノヘテロールと水素化トリブチルスズおよびアゾラジカル開始剤との位置選択的ラジカル反応

(滋賀県大院工¹・九大先端研²) ○田畑 直樹¹・北村 千寿¹・吉澤 一成²・塩田 淑仁²・加藤 真一郎¹

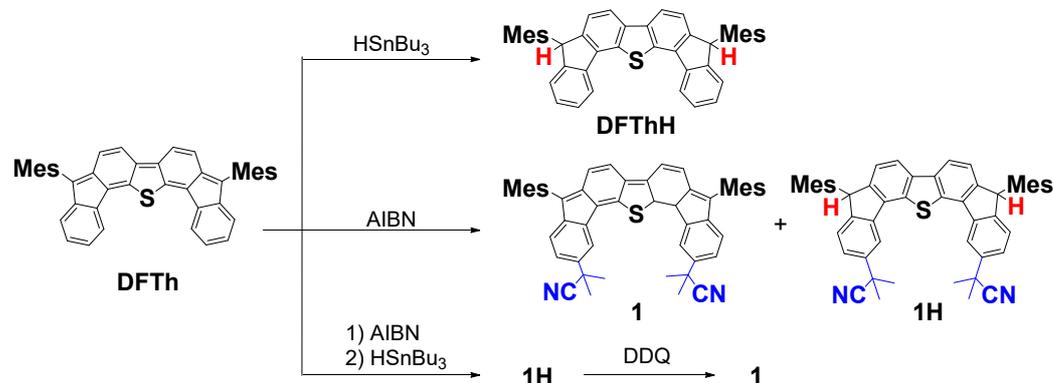
Site-Selective Radical Reactions of Difluorenoheteroles with Tributyltin Hydride and Azo Radical Initiators (¹The Univ. of Shiga Prefecture, ²Kyushu Univ.) ○Naoki Tabata,¹ Chitoshi Kitamura,¹ Kazunari Yoshizawa,² Yoshihito Shiota,² Chitoshi Kitamura,¹ Shin-ichiro Kato¹

We have recently synthesized a series of difluorenoheteroles, which have been shown to be open-shell singlet diradicaloids in the ground state. In this study, we have investigated their radical reactions. Specifically, we succeeded in the site-selective substitution and hydrogenation by the successive treatment with selective azo radical initiators and tributyltin hydride. Dehydrogenation of the products successfully afforded the substituted difluorenoheterole derivatives.

Keywords: Diradical, Diradicaloid, Quinodimethane, Radical reaction, Homolysis, Coupling

私たちは最近、Chichibabin 炭化水素骨格を内蔵するジフルオレノフラン (**DFFu**)^[1] およびジフルオレノチオフェン (**DFTh**) の合成に成功し、これらが安定とジラジカル性を兼ね備えていることを明らかにした。ジラジカロイドの合成研究が盛んに行われる一方で、その反応性はほとんど検討されていない。本研究では、ジフルオレノヘテロールと水素化トリブチルスズ (**HSnBu₃**) およびアゾラジカル開始剤との反応について検討し、位置選択的なラジカル反応が起こることを明らかにした (Scheme 1)。

DFTh に **HSnBu₃** を作用させると、炭素五員環で反応が進行し、水素付加体 **DFThH** が生成した。次に、アゾラジカル開始剤としてアゾイソプロピロニトリル (**AIBN**) を作用させると、外周部の六員環にシアノイソプロピル基が置換した化合物 **1** と対応する水素付加体 **1H** が生成した。また、**AIBN** と **HSnBu₃** を連続的に反応させると、**1H** が単一の生成物として得られた。さらに **1H** を **DDQ** により酸化すると、**1** が得られた。これにより、**DFTh** の形式的なラジカル置換反応に成功した。これはジラジカロイドを化学変換し、置換基を有する誘導体に導いた初めての例である。**DFFu** についても **HSnBu₃** および **AIBN** との反応を検討したところ、**DFTh** の場合と同様の反応が進行した。



Scheme 1.

^[1] *Chem. Commun.* **2020**, 56, 5881.