

## 窒素またはホウ素をスピロ中心とするスピロジラジカル種の合成

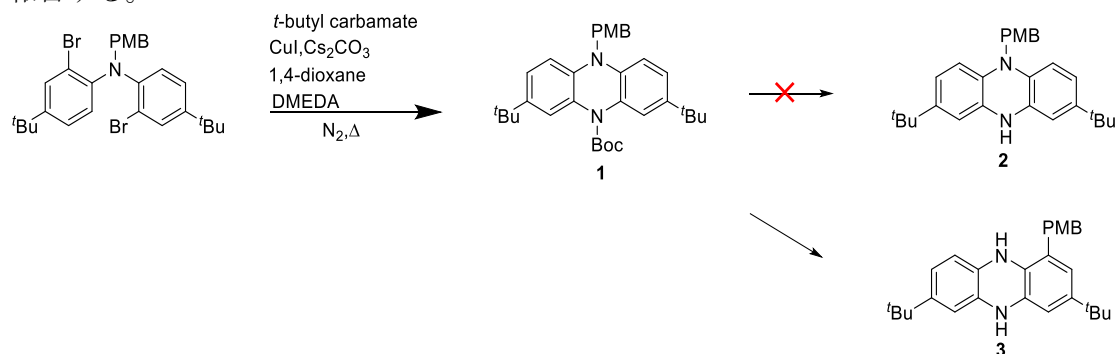
(東理大) ○長井優樹・金友拓哉・榎本真哉

Synthesis of Nitrogen- or Boron-centered Spirobiacridine-based Diradical Species (*Tokyo University of Science*) ○Yuki Nagai, Takuya Kanetomo, Masaya Enomoto

Spirobiacridine-based diradicals, in which two acridine skeletons are orthogonal to each other, exhibit triplet ground state due to their molecular symmetry. Recently, we reported the C-, Si-, and Ge-centered spirodiradicals.<sup>1,2</sup> In this study, we focused on novel N- or B-centered spirodiradicals and investigated the relation between the intramolecular spin-spin distance and the exchange coupling influenced by difference in the atomic radii ( $N < C < B$ ). To obtain the N-centered spirodiradical, we have attempted to synthesis through the phenazine-based structure (Scheme 1). The Cu-catalyzed cross-coupling reaction afforded 5,10-dihydrophenazine (**1**) in 22% yield. This compound contains two different protecting groups: *p*-methoxybenzyl (PMB) and *t*-butoxycarbonyl (Boc) groups. Subsequent deprotection with trifluoroacetic acid (TFA) afforded **3**, in which the PMB group was rearranged to the  $\beta$ -position. To suppress this rearrangement, we explored alternative protecting groups, replacing PMB with benzyl (Bn) and other groups. This presentation will discuss the mechanism of the rearrangement reaction and the results of substituting different protecting groups.

**Keywords** : Organic Radical; Molecular Magnetism

スピロビアカリジンは2つのアカリジン環が1つの原子を介して直交した分子構造を示す。各環に不対電子を有するとき、分子の対称性により、基底3重項ジラジカルとなる。これまでスピロ中心にC、Si、Geと同族の元素を用いて研究を行ってきた。<sup>1,2</sup> 本研究では、新たにC原子と同周期のNおよびB原子をスピロ中心に持つスピロジラジカル種の合成を検討した。スピロ中心の原子半径の違い ( $N < C < B$ ) がスピン間距離や分子内磁氣的相互作用に与える影響について調査する。N中心体の合成ではフェナジンを介す合成経路を検討した (Scheme 1)。Cu触媒を用いたカップリング反応より、異なる2つの保護基を持つ化合物**1**を合成した (収率22%)。化合物**1**に対して酸処理 (TFA) を行うことで、Boc基のみが外れた脱保護体**2**の合成を目指した。反応よりBoc基は外れる一方、PMB基が $\beta$ 位に転位した化合物**3**が主生成物として得られた。この転位反応を抑制するため、PMB基からBn基など異なる保護基に変更してScheme 1と同様の合成を試みており、本発表ではそれらの結果について考察と共に報告する。



**Scheme 1.** Synthetic approach of **2**.

1) T. Kanetomo et al. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3909. 2) S. Ogawa et al. *Org. Chem. Front.* **2024**, *11*, 3004.