

金属試薬を使わないクロスカップリングを用いた六環性縮環分子の合成

(龍大院理工) ○野田 理温・岩澤 哲郎

Cross-Coupling of Fluorenones for Metal-Free Polyarene Synthesis (*Graduate School of Science and Technology, Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*) ○Rion Noda, Tetsuo Iwasawa

Dibenzo[*g,p*]chrysene (DBC, C₂₆H₁₆) is known as one of the polyaromatic hydrocarbons that are attracting attention. Herein we present *cross*-dimerization reactions that employ nonequivalent 9-fluorenones have been accomplished for selective synthesis of spiroketones. Two different 9-fluorenones are predominantly *cross*-coupled, and the corresponding spiroketones are singly formed with suppression of *homo*-adducts. The *cross*-adducts are followed by conventional reduction and migration reactions, which enables high-yielding transformation into a dibenzo[*g,p*]chrysene core bearing two *tert*-butyl groups and two halogen atoms. The resulting hexa-cycle fused-rings are so processable in organic solvents that the two bromines readily undertake substitution reactions. Thus, this solution-compatible process is operationally simple and productively efficient for general access to non-planar polyarenes from the viewpoint of diversity-oriented synthesis. *Keywords* : Dibenzo[*g,p*]chrysene; Metal-free cross-coupling; Selective synthesis; Polyarenes; Solution-phase synthesis

ジベンゾ[*g,p*]クリセン (DBC, C₂₆H₁₆) は六環性のコンパクトな形状の多環芳香族炭化水素である。元来高い屈折率を有するため、その類縁体も含めて、企業研究者を中心に注目を集めている。当研究室では過去、フルオレノンの同種二量化を礎とした DBC 合成を報告してきた。今回、異なる 2 種類のフルオレノンの反応性の違いを利用した交差二量化を礎とした DBC 合成を見出した (Figure 1)¹⁾。この方法は金属試薬等を用いることなく、反応溶媒中加熱するだけで進行する。誘導される DBC は液相下での多様性指向型合成に適しており、高屈折率素材として期待される。

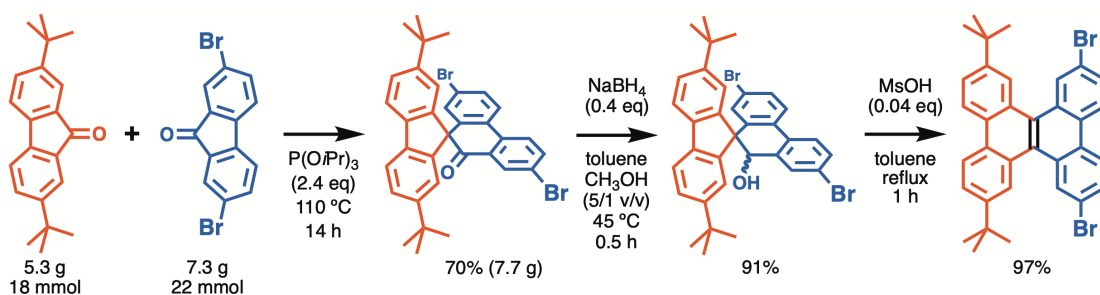


Figure 1. Three-step metal-free synthesis of dibenzo[*g,p*]chrysenes.

1) N. Yoshida, R. Akasaka, Y. Yamaoka, T. Yashima, Y. Tokunaga, T. Iwasawa, *Tetrahedron* **2023**, *143*, 133549. Doi: 10.1016/j.tet.2023.133549