

カルド構造をもつジベンゾクリセン誘導体の合成

(龍大院理工) 由良 柊子・○岡田 育真・岩澤 哲郎

Synthesis of a cardo-typed bisphenol fused with a dibenzo[g,p]chrysene

(Department of Materials Chemistry, Graduate School of Ryukoku University)

Toko Yura, ○Ikuma Okada, and Tetsuo Iwasawa

Described herein is synthesis of a new cardo-typed bis-phenol, in which we expect to develop a significant monomer showing high refractive index. The synthetic pathways to the bis-phenol can be divided into three stages: firstly, a dibenzo[g,p]chrysene core that has one ester group at the bay was prepared through solvent-alone-driven cross-coupling between two different fluorenones. Then, the intramolecular Friedel-Crafts acylation to make a cyclopentanone moiety at the bay region of the dibenzo[g,p]chrysene was carried out, and the hepta-cyclic ketone was formed. Finally, twofold arylation reaction at the resulting ketone was conducted, successfully yielding the dibenzo[g,p]chrysene-linked bis-phenol. Crystallographic analysis revealed that a cardo-typed bisphenol fluorene was definitely fused with a skeletal dibenzo[g,p]chrysene.

Keywords : *Cardo structure; Bisphenol; Dibenzo[g,p]chrysene; Refractive index; Fused rings*

カルド型ビスフェノールフルオレンとジベンゾ[g,p]クリセンを融合した新分子を合成し、高屈素材の開発を狙った。合成経路は大きく分けて三つに分類される (Figure 1)。第一に溶媒駆動型クロスカップリングを鍵反応に用い、ジベンゾ[g,p]クリセンのベイ領域にエステルを一つもつ化合物を合成した¹⁾。続いて、そのエステルを酸塩化物へ変換した後に分子内アシル化による閉環反応を進めて、七環性のモノケトン体へ誘導した。最後に、そのケトンフェノール溶媒下でビアリール化し、生産性高く目的のビスフェノール体を合成した。生成したビスフェノールについて X 線解析を用いて構造決定を行い、確かにカルド型の縮環体であることを確認した。二つのフェノール部位は剛直に大きく広がり、ジベンゾ[g,p]クリセン部位は二面角 32.1° のツイスト構造を取っていた。

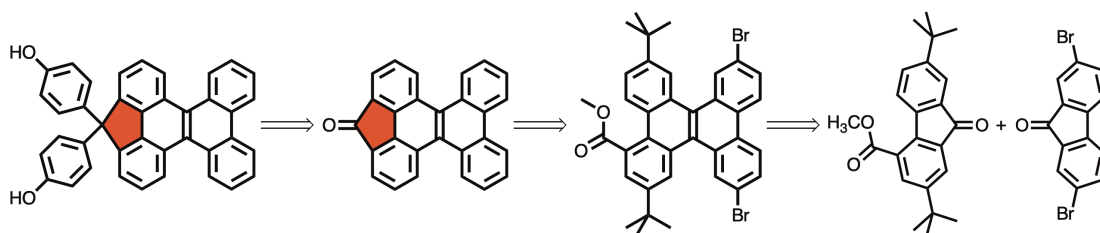


Figure 1. Retrosynthetic analysis of a new cardo-typed bisphenol monomer fused with a dibenzo[g,p]chrysene, namely 4,4'-(4*H*-benzo[*p*]indeno[7,1,2-*ghi*]chrysene-4,4-diyl)diphenol.

1) N. Yoshida, R. Akasaka, Y. Yamaoka, T. Yashima, Y. Tokunaga, T. Iwasawa, *Tetrahedron* **2023**, *143*, 1335449. “Cross-Dimerization of Fluorenones for Synthesis of Dibenzo[g,p]chrysenes” Doi: 10.1016/j.tet.2023.13