

準安定配座固定による柔軟なマクロサイクル分子の効率的合成

(中央理工) ○関口若那・芝間夏樹・前田晃佑・岩本貴寛・石井洋一

Efficient Synthesis of Conformationally Flexible Macrocycles by Utilizing a Hemilabile Conformational Lock (*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○Wakana Sekiguchi, Natsuki Shibama, Kosuke Maeda, Takahiro Iwamoto, Youichi Ishii

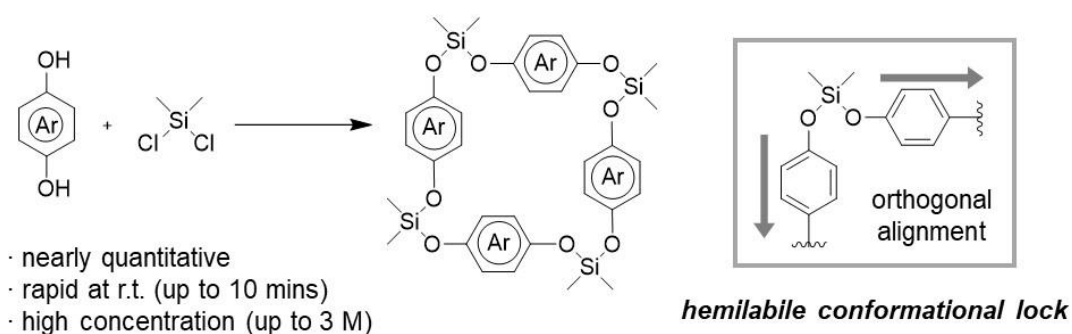
Macrocycles with a conformational flexibility have gained intense attention, because their geometrical fluctuations lead to unique functions, whereas efficient construction of such a macrocyclic structure is still challenging. Herein, we designed macrocycles consisted of O–Si–O linkages with the expectation that the O–Si–O unit serves as a hemilabile conformational lock, which lead to an efficient cyclization as well as the conformational flexibility of the resulting macrocycle.

Treatment of an aromatic diol with dichlorosilane in the presence of imidazole provided the cyclic tetramer with high selectivity. Notably, the macrocyclization was found to be nearly quantitative, rapid, and feasible even under dramatically high concentration (3 M). The structures of $(\text{OSiOMe}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_4$ and $(\text{OSiOMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4)_4$ were confirmed by X-ray structural analysis to reveal that these macrocycles adopt a nearly square conformation in a crystalline state.

Keywords : *Macrocycle, Conformational diversity, Siloxane*

配座多様性に由来した柔軟性を持つ環状分子は動的な形状変化を利用した適応性を示すことから、機能性化合物として大きな潜在性を秘めている。本研究では、回転自由度を持つシロキサン部位を鍵とするマクロサイクル分子を設計しその合成を検討した。

ジアルキルジクロロシランと芳香族ジオールをイミダゾール存在下で反応させたところ、選択的に環状4量体が生成することが分かった。本反応は定量的かつ迅速であり、また高濃度条件下であっても環化効率がほとんど低下しないことが分かった。収率と反応濃度から定義される環化効率 E_{mac} は、これまでに報告されている環状化合物の中でも最大値を示す¹。X線構造解析の結果から、ケイ素上にMe基を持つ環状化合物は擬正方形構造を取り開いた空孔を持つことが分かった。発表では、ケイ素上の置換基が反応効率に及ぼす影響についても議論する。



(1) (a) Collins, J. C.; James, K. *Med. Chem. Commun.* **2012**, 3, 1489–1495. (b) Garnes-Portolés, F.; Leyva-Pérez, A. *ACS Catal.* **2023**, 13, 9415–9426.