

## シリルエーテルとジアリールアセチレンから成るマクロサイクル分子の合成と反応性評価

(中央理工<sup>1</sup>・京工繊大院工芸<sup>2</sup>) ○風間 勇輝<sup>1</sup>・関口 若那<sup>1</sup>・芝間 夏樹<sup>1</sup>・石井 洋一<sup>1</sup>岩本 貴寛<sup>2</sup>

Synthesis and Reactivity of Macrocycles with Silyl Ethers and Diarylacetylenes Units (<sup>1</sup>Faculty of Science and Engineering, Chuo University, <sup>2</sup>Faculty of Molecular Chemistry and Engineering, Kyoto Institute of Technology)○Yuuki Kazama,<sup>1</sup> Wakana Sekiguchi,<sup>1</sup> Natsuki Shibama,<sup>1</sup> Youichi Ishii,<sup>1</sup> Takahiro Iwamoto<sup>2</sup>.

This laboratory has developed a highly efficient macrocyclization by utilizing multiple Si–O bond formation between diols and dichlorosilanes. This method enables exclusive formation of macrocyclic compounds consisting of silyl ether units and aromatic linkers.

To expand the scope of the macrocyclization reaction, we here examined syntheses of macrocyclic compounds with diphenylacetylene linkers. Following the previous synthetic method, we have succeeded in synthesizing the desired products in high efficiency. The reaction of this macrocycle (R = *i*-Pr) with 4 eq of [CpRu(dppe)] (BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>) gave the tetrakis(vinylidene) complex quantitatively, which was identified by <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR showing a signal characteristic of the vinylidene C<sub>α</sub> atom (δ 352.5, t, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 15.1 Hz). Other derivatizations will also be reported.

**Keywords :** *Macrocycle; Silyl Ether; Alkyne; Vinylidene*

当研究室では、芳香族ジオールとジクロロシランによるケイ素–酸素結合形成反応を利用することで、4つのシリルエーテル部位を持つマクロサイクル分子の超効率的合成に成功している。本反応のさらなる拡張を目指して、本研究では芳香族部位としてジフェニルアセチレン部位の利用を検討した。

既法に従い、塩基存在下でジ(*p*-ヒドロキシフェニル)アセチレンとジクロロシランを反応させたところ、ジフェニルアセチレンをリンカーとするマクロサイクル分子が高収率で得られることを見出した。よって、本マクロサイクル化は芳香族リンカーの長さによらず高効率で進行することが分かった。また、このマクロサイクル分子(R = *i*-Pr)に系中で発生させた4 eqの [CpRu(dppe)](BAR<sup>F</sup><sub>4</sub>)を反応させるとテトラキス(ビニリデン)錯体が定量的に得られ、ビニリデン C<sub>α</sub>に特徴的な <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR のシグナル(δ 352.5, t, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 15.1 Hz)により同定した。他の誘導体化についても併せて報告する。

