

Calix[3]pyrrole 類縁体の紫外可視吸収スペクトルと構造的解釈

(北大工¹・北大院工²・北大 WPI-ICReDD³) ○渡辺 敬太¹・稲葉 佑哉²・

米田 友貴²・井手 雄紀³・Ranajit Saha³・土方 優³・猪熊 泰英^{2,3}

UV-Vis Absorption Spectra and Structure Analysis of Calix[3]pyrrole Analogues

(¹Fac. Eng., Hokkaido Univ., ²Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., ³WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.)

○Keita Watanabe,¹ Yuya Inaba,² Tomoki Yoneda,² Yuki Ide,³ Ranajit Saha,³ Yuh Hijikata,³ Yasuhide Inokuma^{2,3}

While their rich host-guest chemistry using flexible conformations and multiple NH sites, UV-vis absorption properties of calix[*n*]pyrroles have attracted less interest because their spectral shapes are expected to be independent of *n*. In this research, we found that calix[3]pyrroles **1** show red-shifted absorption band around 270 nm in acetonitrile, while larger analogues (*n* ≥ 4) exhibited almost identical spectra. Theoretical calculations using TD-DFT method indicated that the red-shifted band derives from narrowed HOMO–LUMO gap of strained calix[3]-macrocyclic. Therefore, the lowest-energy band can be used as a probe for macrocyclic ring strain.

Keywords : Calix[3]pyrrole; UV-Vis Absorption; Strained Macrocyclic; Pyrrole; Furan

Calix[*n*]pyrrole は *n* 個のピロールが *sp*³ 炭素により架橋されたマクロサイクルであり (Fig. 1)、柔軟なコンフォメーションと水素結合性の NH 部位を使ったホストゲスト化学が広範に研究されてきた。一方で、ポルフィリノイドとは異なりピロールの π 共役系が孤立しているために、その紫外可視吸収特性にはほとんど研究の興味が持たれてこなかった。我々は最近 3 つのピロールから成る calix[3]pyrrole **1** の合成に成功し、小さな環サイズのためにピロール同士が近接して歪んだ構造を持つことを解明した¹。この化合物では、近接したピロール環の空間的な相互作用による吸収特性の変化が期待された。そこで本研究では、その歪んだ構造に由来する **1** とその類縁体の光吸収特性を高次 calix[*n*]pyrrole (**2**: *n* = 4, **3**: *n* = 6) と比較し、理論的考察を行った²。

アセトニトリル中において、**2**, **3** は、250 nm を吸収端とするほぼ同形の吸収スペクトルを示した。一方、**1** は 270 nm 付近に長波長シフトした弱い吸収帯が現れた (Fig. 2)。同様な吸収帯は、**1** の類縁体である calix[1]furan **2**]pyrrole などでも見られた。

結晶構造をもとに TD-DFT 計算を行ったところ、**1** は歪みに由来して *n* ≥ 4 の高次類縁体よりも狭い HOMO–LUMO ギャップを持つことが分かった。これより、長波長シフトした 270 nm 付近の吸収帯がマクロサイクルの歪みを識別するプローブとして利用できることも示された。

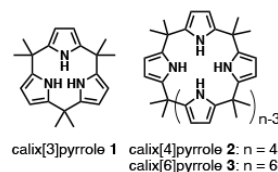


Fig. 1. Calix[*n*]pyrrole の構造

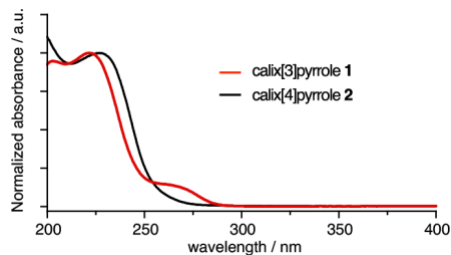


Fig. 2. Calix[*n*]pyrrole (**1**: *n* = 3, **2**: *n* = 4) の CH₃CN 中の UV-Vis スペクトル

1) Y. Inaba, Y. Nomata, Y. Ide, J. Pirillo, T. Yoneda, A. Osuka, J. L. Sessler, Y. Inokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 12355–12360.

2) K. Watanabe, R. Saha, Y. Inaba, Y. Manabe, T. Yoneda, Y. Ide, Y. Hijikata, Y. Inokuma, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2022**, in press.