

ジカルボン酸認識によるポルフィリンダイマーの形成

(福井大院工) ○小林 天音・内藤 順也・徳永 雄次

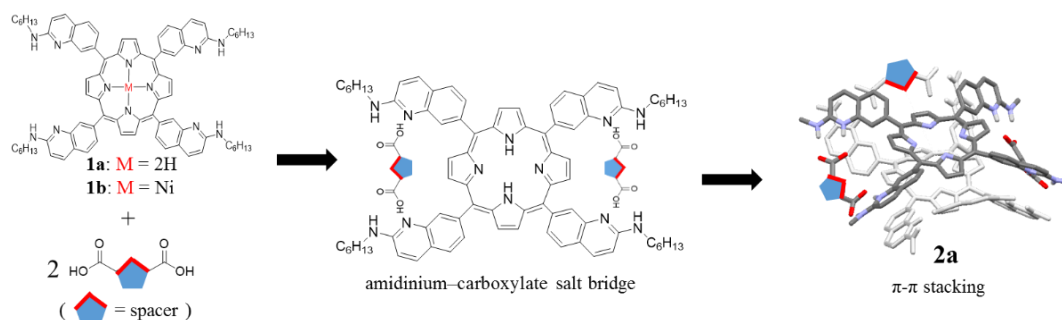
Formation of Porphyrin Dimers through Dicarboxylic Acid Recognition (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Amane Kobayashi, Masaya Naito, Yuji Tokunaga

We developed a molecular sensor **1a**, comprising a porphyrin core and four 2-aminoquinolyl groups, for the naked-eye detection of glutaric acid. The sensor bound to two molecules of the acid selectively to form 1:2 complex, which dimerized through strong π -stacking interactions to afford **2a**. In this study, we investigated the dimer formation of porphyrins (**1a** and **1b**) and several dicarboxylic acids, respectively. NMR and UV experiments revealed that **1** recognized dicarboxylic acids featuring similar spacers, forming the corresponding dimeric complexes in non-polar solvent, and that aromatic dicarboxylic acids effectively form the corresponding dimeric complexes compared to aliphatic ones. The dimerization abilities of **1a** were higher than those of **1b**.

Keywords : Dicarboxylic Acid; Porphyrin; Dimer; π - π Stacking

近年、ジカルボン酸と選択的に高次構造体を構築する分子センサーが報告されており、当研究室ではグルタル酸センサーの開発に成功した¹⁾。本センサー **1a** は、4 個のアミノキノリル基を持つポルフィリンであり、グルタル酸選択性に優れ、色調変化を伴いダイマー複合体を形成する。その形成はまず、4 個のアミノキノリル基に 2 分子のグルタル酸が水素結合した後、 π - π 相互作用により、6 分子からなる **2a** が構築する。

本研究では **1a** 及び Ni ポルフィリン **1b** に対してグルタル酸の 2 つのカルボキシ間のスペーサーと同一の原子数からなる複数のジカルボン酸を作用させ、それぞれのダイマー形成能を比較した。その結果、非極性溶媒を主として用いた場合において全てのジカルボン酸でダイマー複合体が形成することを NMR 及び UV 滴定実験より観測した。ジカルボン酸の **1a** と **1b** に対するダイマー形成能を比較したところ同一の傾向にあり、脂肪族ジカルボン酸に比べ芳香族ジカルボン酸の方が高い形成能を示した。また **1b** より **1a** の方がダイマー形成しやすい傾向であった。



1) A. Muranaka, H. Ban, M. Naito, S. Miyagawa, M. Ueda, S. Yamamoto, M. Harada, H. Takaya, M. Kimura, N. Kobayashi, M. Uchiyama, Y. Tokunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, 95, 1428.