

## 周囲に親水性基を有する Ni ポルフィリン-ビピリジン直交型環状化合物の合成と溶液中でのコンフォメーション変化

(東理大院理<sup>1)</sup>) ○鈴木 健太<sup>1</sup>・倉持 悠輔<sup>1</sup>・佐竹彰治<sup>1</sup>

Synthesis of Cyclic Composites of Nickel Porphyrins and Bipyridines having Hydrophilic Groups, and Their Conformational Changes in Solution (<sup>1</sup> Graduate School of Science, Tokyo University of Science)○Kenta Suzuki,<sup>1</sup> Yusuke Kuramochi,<sup>1</sup> Akiharu Satake<sup>1</sup>

We have previously reported that **MsNiCP2** with mesityl groups at the *meso* positions has a rigid structure due to the steric hindrance between the mesityl groups.<sup>1)</sup> Here, **AcONiCP2** having acetoxypentyl groups instead of mesityl groups at the *meso* positions was newly synthesized. A <sup>1</sup>H NMR spectrum of **AcONiCP2** was *D*<sub>2h</sub> symmetry even at high concentrations in pyridine-*d*<sub>5</sub>. In above 12 mM CDCl<sub>3</sub> solutions, however, <sup>1</sup>H NMR signals on the acetoxypentyl side chains were inequivalently observed, whereas *D*<sub>2h</sub> symmetry in 3 mM CDCl<sub>3</sub> solution, suggesting formation of self-assembled **AcONiCP2** in the concentrated CDCl<sub>3</sub> solution. **AcONiCP2** was hydrolyzed with aqueous KOH to give **HONiCP2**. A UV-vis absorption spectrum of **HONiCP2** in 3M KOH solution showed characteristic split Soret band at 384 and 450 nm. The characteristic spectra were observed even in 7×10<sup>-6</sup> ~ 8×10<sup>-7</sup> M concentration, suggesting that **HONiCP2** were strongly interacted one another to give J-type supramolecular polymer in the KOH solution.

**Keywords:** nickel porphyrin, J-aggregate, self-organization, supramolecular polymer, solvent effect

これまでにメソ位にメシチル基を有する Ni ポルフィリン環状二量体 **MsNiCP2** を合成し、溶液中 <sup>1</sup>H NMR 測定および単結晶の X 線構造解析を行っている。<sup>1)</sup> その結果、**MsNiCP2** は対面するメシチル基同士の立体障害のためにポルフィリンとビピリジンを結ぶ炭素-炭素結合周りの回転が抑制されていることが分かった。本研究ではメソ位置換基に鎖状のアセトキシプロピル基を導入し、さらに周囲に親水性基を付与した **AcONiCP2** を新規に設計・合成した。この誘導体について、水を含む各種溶媒中における配座変化や自己集合形態を調査することを目的とした。

**AcONiCP2** の <sup>1</sup>H NMR 測定において、pyridine-*d*<sub>5</sub> 中では高濃度でも *D*<sub>2h</sub> 対称性のスペクトルを示したが、CDCl<sub>3</sub> 中では 12 mM 以上ではアセトキシプロピル側鎖上の各信号が 4 種類非等価に観測された。一方 3 mM 以下では *D*<sub>2h</sub> 対称性を示したことから、CDCl<sub>3</sub> 中高濃度では **AcONiCP2** が異方的に自己集合を起こしていると考えられる。次に、Ac 基とエステル基を KOH 中で加水分解した **HONiCP2** を合成し、3 M KOH 水溶液中で UV-vis 吸収スペクトルを測定したところ、単量体では 420 nm 付近に現れていたポルフィリンの Soret 帯が 384 nm と 450 nm に大きく分裂した。この特徴的なスペクトルは 7×10<sup>-6</sup> ~ 8×10<sup>-7</sup> M の低濃度でも変化しなかったことから、水中で **HONiCP2** 同士が強く相互作用し、J-型の超分子ポリマーを形成していると考えられる。

1). A.Satake, *et al*, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 8013–8024

