

TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
DOCTORAL THESIS
55/2026

Supramolecular Binding and Chirality Sensing in Zinc Porphyrin Receptors: From Molecular Complexes to Hybrid Chiral Materials

NELE KONRAD



TALLINN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

School of Science

Department of Chemistry and Biotechnology

This dissertation was accepted for the defence of the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry on 22/07/2026

Supervisor:

Prof Riina Aav
Department of Chemistry and Biotechnology
Tallinn University of Technology
Tallinn, Estonia

Co-supervisor:

Dr Dzmitry Kananovich
Department of Chemistry and Biotechnology
Tallinn University of Technology
Tallinn, Estonia

Opponents:

Prof Gabriel Canard
Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille
Institut Universitaire de Technologie
Aix-Marseille University
Marseille, France

Prof Edvinas Orentas
Department of Organic Chemistry
Faculty of Chemistry and Geosciences
Vilnius University
Vilnius, Lithuania

Defence of the thesis: 11/09/2026, Tallinn

Declaration:

Hereby I declare that this doctoral thesis, my original investigation and achievement, submitted for the doctoral degree at Tallinn University of Technology has not been submitted for doctoral or equivalent academic degree.

Nele Konrad

signature



European Union
European Regional
Development Fund



Investing
in your future

Copyright: Nele Konrad, 2026

ISSN 2585-6898 (paperback)

ISBN 978-9916-80-539-8 (publication)

ISSN 2585-6901 (PDF)

ISBN 978-9916-80-540-4 (PDF)

<https://doi.org/10.23658/taltech.55/2026>

Konrad, N. (2026). *Supramolecular Binding and Chirality Sensing in Zinc Porphyrin Receptors: From Molecular Complexes to Hybrid Chiral Materials* [TalTech Press].
<https://doi.org/10.23658/taltech.55/2026>

TALLINNA TEHNIKAÜLIKOO
DOKTORITÖÖ
55/2026

**Supramolekulaarsed kompleksid ja
kiraalsuse tuvastamine tsinkporfüriin-
retseptoritega: molekulaarsetest
kompleksidest hübriidsete kiraalsete
materjalideni**

NELE KONRAD

Abstract

Supramolecular Binding and Chirality Sensing in Zinc Porphyrin Receptors: From Molecular Complexes to Hybrid Chiral Materials

Chirality is a fundamental concept across the natural sciences, particularly chemistry. Many chiral chemicals of major practical importance are produced and used on a large scale, creating a need for their detection. Zinc porphyrins could be used for this purpose, as they have intense and characteristic spectral properties, can bind functionally diverse guests through different host–guest interactions, and can even undergo supramolecular chirogenesis upon binding chiral guests.

The results and discussion section is divided into two subsections: binding studies with achiral zinc porphyrins and binding studies with a chiral biotin[6]uril-zinc tetraphenylporphyrin hexaconjugate. The first section presents binding studies of chiral amino-functionalised thiourea organocatalysts with achiral monomeric zinc tetraphenylporphyrins bearing different substituents. Furthermore, it presents their association constants, an analysis of their dependence on the electronic properties of the hosts and guest substituents, a rationalisation of outliers from the overall trends, and an investigation of the chiroptical properties of the resulting host–guest complexes. The study of achiral zinc porphyrins concludes with a study of a host–guest complex formed between a chiral guanidine derivative and achiral dimeric bis(zinc octaethylporphyrin), including the determination of association constants and chiroptical properties.

The second section focuses on a novel chiral biotin[6]uril-zinc tetraphenylporphyrin hexaconjugate. Its chiroptical properties are described, followed by binding studies with a series of chiral and achiral guests with diameters ranging from 5 to over 15 Å, including nitrogen-containing compounds, aromatic fullerenes and large macrocyclic cavitands. The binding stoichiometries and association constants are determined, focusing on potential enantioselective binding.

Although the biotin[6]uril-zinc tetraphenylporphyrin hexaconjugate exhibits no enantioselective binding towards organic guest molecules, this work evaluates its binding to enantiopure silica-based left- and right-handed helices. The two resulting non-covalent diastereomeric complexes exhibit no differences, and their induced chiroptical signal in the porphyrin Soret region is a mirror image. The materials exhibit diastereoselectivity when used for binding (*R,R*)- and (*S,S*)-cyclohexanohemicucurbit[6]uril. No enantiodiscriminative binding towards cyclohexanohemicucurbit[6]uril is noted, as its complexes with the materials behave similarly regardless of the chirality of the cavitand. However, cyclohexanohemicucurbit[6]uril is bound only by the material formed with left-handed helices, and no binding is detected when the material comprising right-handed helices is used.

The presented work demonstrates the potential use of zinc porphyrins in sensing applications through different host–guest interactions. First, simple achiral zinc porphyrins are used to bind smaller organic guests and to serve as chirality probes using circular dichroism spectroscopy. Then, a novel chiral zinc tetraphenylporphyrin-containing cavitand with specific chiroptical properties is demonstrated. It is shown to be capable of binding various organic guests and can also be assembled with silica-based enantiopure nanohelices to form diastereomeric materials. These materials exhibit diastereodiscriminative binding properties towards an organic macrocyclic cavitand, evidencing their potential for further sensing applications.

Lühikokkuvõte

Supramolekulaarsed kompleksid ja kiraalsuse tuvastamine tsinkporfüriin-retseptoritega: molekulaarsetest kompleksidest hübriidsete kiraalsete materjalideni

Kiraalsus on loodusteaduste fundamentaalne kontseptsioon, mis on eriti keskel kohal keemias. Paljud igapäevaelus olulisel kohal ja suures skaalas toodetavad kemikaalid on kiraalsed. Seetõttu on tarvis meetodeid nende keskkonnas detekteerimiseks. Tsinkporfüriinid on atraktiivne sensormolekulide klass, neil on intensiivne ja iseloomulik absorptsioonispekter, nad seovad erinevat tüüpi interaktsioonidega laia valikut külalismolekule ning neis on võimalik kiraalse külalise seostumisel indutseerida kiraalsust.

Tulemuste ja arutelu peatükk on jagatud kaheks: akiraalsete tsinkporfüriinide ning uue, kiraalse biotiin[6]uriil-tsinktetrafenüülporfüriini heksakonjugaadi, sidumiskatsed. Esmalt käsitletakse kiraalsete aminofunktsionaliseeritud tiourea organokatalüsaatorite seondumist akiraalsetele monomeersetele erinevalt asendatud tsinktetrafenüülporfüriinidele. Karakteriseeritakse nende sidumiskonstandid, analüüsitakse sidumiskonstantide sõltuvust võõrustaja ja külalise asendajate elektroonsetest omadustest, ratsionaliseeritakse kõrvalekalded trendidest ning uuritakse võõrustaja-külaline komplekside kiraalseid optilisi omadusi ringdikroismi spektroskoopiaga. Akiraalsete porfüriinide uurimine lõpeb kiraalse guanidiiniderivaadi ja akiraalse bistsinkoktaetüülporfüriini võõrustaja-külaline kompleksi kirjeldamisega, määratakse sidumiskonstandid ning uuritakse kiraalseid optilisi omadusi.

Töö liigub edasi uue kiraalse biotiin[6]uriil-tsinktetrafenüülporfüriini heksakonjugaadi kirjeldamisega. Esmalt uuritakse selle kiraalseid optilisi omadusi, seejärel tehakse sidumisuuringud seeria erinevate külalistega, mis on diameetriga 5-15 Å, sisaldavad lämmastikku või on aromaatsed fullereenid või suured makrotsüklilised kavitandid. Sidumissüstehhiomeetria ja -konstandid määratakse rõhuasetusega potentsiaalse enantioselektiivse sidumise määramisel.

Kuigi biotiin[6]uriil-tsinktetrafenüülporfüriini heksakonjugaat ei näita orgaaniliste kiraalsete külalismolekulide enantioselektiivset sidumist, siis tehakse selle ja enantiopuhaste vasaku- ja paremakäeliste silikananoheeliksiga võõrustaja-külaline kompleksidena mittekovalentsed materjalid. Saadud diastereomeersed kompleksid ei näita erinevusi ja annavada peegelpildis indutseeritud ringdikroismi spektrid porfüriinide absorptsioonipiirkonnas. Kui kirjeldatud materjale kasutatakse (*R,R*)- ja (*S,S*)-tsükloheksanohemikukurbit[6]uriili sidumiseks, siis on näha diastereoselektiivsust. Tsükloheksanohemikukurbit[6]uriilid kompleksseeruvad diastereomeersete materjalidega sarnaselt, kus tsükloheksanohemikukurbit[6]uriili kiraalsus ei mängi rolli, seega selle suhtes ei ole enantioselektiivset sidumist. Küll aga, ainult vasakukäelise silikananoheeliskiga tekkinud diastereomeerne materjal seob tsükloheksanohemikukurbit[6]uriile, samas kui teine diastereomeer, paremakäelise silikananoheeliksiga tekkinud materjal, ei seo üldse tsükloheksanohemikukurbit[6]uriile.

Käesolev töö demonstreerib tsinkporfüriinide potsentsiaalset kasutust sensormolekulidena läbi erinevate võõrustaja-külaline interaktsioonide. Esmalt kasutati väiksemate orgaaniliste molekulide sidumiseks ja nende kiraalsuse detekteerimiseks ringdikroismi spektroskoopiaga lihtsaid akiraalseid tsinkporfüriine. Seejärel näidati uue biotiin[6]uriil-tsinktetrafenüülporfüriini heksakonjugaadi spetsiifilisi kiraalseid optilisi

omadusi. Samuti demonstreeriti, et saadud heksakonjugaat seob erineva suuruse ja funktsionaalsusega külalisi, muuhulgas moodustab mittekovaalentsed diastereomeerseid materjale enantiopuhaste silikananoheeliksitena. Saadud materjalid seovad diasterodiskrimineerivalt orgaanilisi makrotsüklilisi kavitande, näidates saadud materjalide potentsiaali edasistes senorrakendustes.