

## Streszczenie

Porfiryny i heteroporfiryny zazwyczaj wiążą jony metali przejściowych w centralnej wnęce makrocyklicznej, tworząc metaloporfiryny; znacznie rzadziej metale są przyłączane poza wnęką – bocznie lub na peryferiach. Całkiem nowym sposobem wiązania metali w obrębie makrocyklu porfiryнового jest umieszczenie atomu metalu w miejscu heteroatomu. Takie porfiry\_noidy tworzą bardzo młodą klasę metaloorganicznych związków – metalaporfiryn, które posiadają pierścień metalacyklopentadienowy w aromatycznej obejmie makrocyklicznej. Wcześniej znane metalaporfiryny były skonstruowane według jednego wzorca – 21-metalu-23-telluraporfiryny, a pierwiastki metaliczne wchodzące w ich skład to jedynie pallad lub platyna. Dlatego ogólną ideą niniejszej rozprawy doktorskiej było wprowadzenie do szkieletu porfiry\_ny kolejnego pierwiastka metalicznego – rodu w miejsce heteroatomu, innymi słowy umieszczenie w miejsce pirolu po raz pierwszy pierścienia rodacyklopentadienowego. W szczególności zamierzano otrzymać serię rodaporfiryn, w tym układy homo- oraz heterobimetaliczne, w których sterycznie wymuszone jest oddziaływanie metal–metal.

Realizacja projektu polegała na opracowaniu i optymalizacji syntez rodaporfiryn w oparciu o wcześniej znaną metodę wymiany tellur→metal. Szeroko scharakteryzowano otrzymane związki oraz uzyskano wgląd w mechanizm reakcji wymiany tellur→rod. Dodatkowo zbadano wpływ podstawników mezo z grupą elektronoakceptorową i elektronodonorową na podstawienie atomu telluru atomem rodu. W reakcji tworzenia rodaporfiryn wykorzystano odpowiednie prekursory – telluraporfiry\_noidy o różnej liczbie atomów telluru, różnych rozmiarach szkieletu, a także zróżnicowanej aromatyczności. W wyniku wymiany tellur→rod otrzymano produkty różniące się geometrią wokół jonu centralnego, która jest zależna od dostępności donorów w obrębie porfiry\_noidu. Dodatkowy wpływ na strukturę metalaporfiry\_ny wywiera również stopień utlenienia metalu. Otrzymanie homo- oraz heterobimetalaporfiryn zrealizowano poprzez wymianę atomu telluru na atom rodu w 21,23-ditelluraporfiry\_nie oraz 21-platyna-23-telluraporfiry\_nie.

Utworzone związki scharakteryzowano za pomocą spektroskopii NMR, UV-Vis, IR, spektrometrii mas, rentgenografii strukturalnej oraz metod obliczeniowych DFT. Analogiem znanych wcześniej metalaporfiryn jest 21-roda-23-telluraporfiry\_ny. Do charakterystycznych cech tego związku zaliczyć można między innymi nietypową geometrię porfiry\_ny, jej asymetrię, interesujące właściwości dynamiczne, a także nietypową geometrię wiązania tellurofenu przez jon centralny. Z kolei dwukrotna symetria cząsteczki 21-oksa-23-rodaporfiry\_ny (a także pokrewnych 21-roda-23-tiaporfiry\_ny oraz 21-rodaporfiry\_ny) stanowi nowy motyw strukturalny w klasie 21-metalu-23-heteroporfiryn. Związek ten powstaje w wyniku podwójnej wymiany w 21,23-ditelluraporfiry\_nie: jeden atom telluru zostaje podstawiony atomem rodu, drugi – tlenu. Podwójna wymiana zachodzi w trakcie syntezy 21,23-dirodaporfiry\_ny będącej pierwszą dimetalaporfiry\_ną i w tym przypadku oba atomy telluru ulegają podstawieniu atomami rodu. Reaktywność tę wykorzystano również do otrzymania 21-platyna-23-rodaporfiry\_ny przy użyciu dwóch różnych metali przejściowych.

Dla tych trzech dimetalaporfiryn analizowano oddziaływanie metal–metal i dla jednej z 21-platyna-23-rodaporfiryn wykazano obecność słabego wiązania rod–platyna.

Ponadto rozszerzono chemię 21-metalaporfiryn o niearomatyczne analogi. W 21,23-ditelluraporfodimetenie wymiana atomu telluru na atom rodu zachodzi selektywnie w części ze sprzężonym układem  $\pi$ . Otrzymany w ten sposób 21-roda-23-telluraporfodimeten charakteryzuje się dodatkowo obecnością uprotonowanego pierścienia pirolowego. Podobne uprotonowane na pirolu pochodne można uzyskać dla wymienionych wyżej 21-roda-23-telluraporfiryny, 21-oksa-23-rodaporfiryny oraz 21-roda-23-tiaporfiryny.