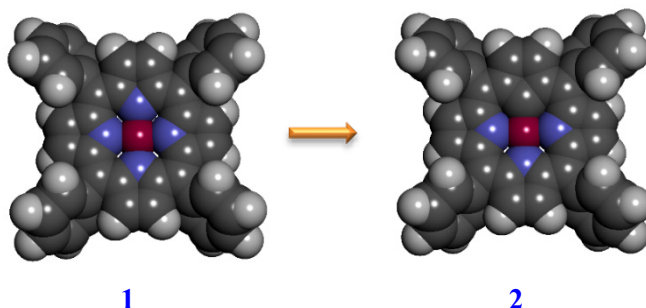


Wprowadzenie fragmentu cyklopentadienowego w strukturę mezo-arylo-podstawionych porfirynoidów – w poszukiwaniu doskonałego makrocyklicznego otoczenia dla chemii metaloorganicznej

Szereg procesów biochemicznych, zachodzących z udziałem kompleksu żelaza protoporfiryny IX konsekwentnie stymuluje wszechstronne badania zmierzające do budowy modeli biomimetycznych opartych o strukturę i funkcjonalność odpowiednio zaprojektowanych porfiryn i metaloporfiryn. Aktywacja ditlenu, transfer atomu tlenu, bezpośrednia funkcjonalizacja wiązań C-H oraz reakcje przeniesienia atomu/grupy atomów katalizowane jonami metalu stanowią również naukowo atrakcyjne obszary poszukiwań, wymagające udziału porfiryny lub metaloporfiryny. Niewątpliwie chemia metaloporfiryn stanowi aktywny obszar badawczy, a postęp w dziedzinie chemii metaloporfiryn jest ściśle związany z rozwojem metod syntezy porfiryn. W świetle takiego podejścia, wydaje się zrozumiałe dlaczego zaawansowane poszukiwania chemików dotyczą *mezo*-tetraaryloporfiryny **1**, służącej jako swoisty „koń pociągowy” wśród makrocykli tetrapirolowych. Molekuła o charakterystycznej prostocie budowy zachowuje jednak istotne właściwości naturalnych porfiryn. Relatywnie prosta synteza *mezo*-tetraaryloporfiryny pozwala na szereg jej modyfikacji na drodze obwodowego podstawienia. Prowadzi to między innymi do kontroli sterycznej molekularnego centrum metaloporfiryn umożliwiając modelowanie kształtu cząsteczki tak istotnego dla kontroli stereoselektywności katalizowanych procesów.

Podstawowym celem prezentowanego projektu jest rozwój łatwo dostępnej unikatowej klasy pochodnych porfiryn, aromatycznych makrocykli zmodyfikowanych na rdzeniu koordynacyjnym **2**.



W swojej konstrukcji są one formalnie oparte o wymianę jednego pierścienia pirolowego macierzystej *mezo*-arylopodstawionej porfiryny **2** przez ugrupowanie cyklopentadienowe. Koncepcja ta zostanie zastosowana dla budowy *mezo*-tetraarylo-21-karbaoporfiryny **2**, jej rozszerzonych analogów, ferrocenoporfiryn oraz ich kompleksów. Obecność atomu węgla we wnętrzu makrocykla kreuje nietypowe metaloorganiczne centrum koordynacyjne (C π N π N). Pozwala ono na badanie specyficznych oddziaływań z szeregiem kationów metali, a w szczególności w ich paramagnetycznych stanach elektronowych. Szczególne cechy jednostki cyklopentadienowej otwierają drogę do budowy układów o niezwyklej trójwymiarowej architekturze poprzez tworzenie π -kompleksów z mostkiem ferrocenowym.

Pełna charakterystyka nowych związków obejmie szeroki wachlarz metod spektroskopowych. Spektroskopia NMR odgrywać będzie kluczową rolę na każdym etapie prowadzonych badań. Typowe eksperymenty zmierzające do obserwacji form przejściowych będą opierały się na systematycznym monitorowaniu reakcji za pomocą NMR w niskich temperaturach, pozwalając na kinetyczny i strukturalny wgląd w postęp reakcji.

W konsekwencji badań wygenerowana zostanie uniwersalna platforma makrocykliczna, skutecznie działająca w rozwiązywaniu podstawowych problemów chemii metaloorganicznej. Specyficzna struktura makrocykla jest w stanie narzucać nietypowe sposoby koordynacji jak i niekonwencjonalną reaktywność. Wyjątkowe otoczenie makrocykliczne stwarza długo poszukiwaną szansę na obserwację unikatowych stanów pośrednich w procesach aktywacji ditlenu lub form metaloorganicznych, zazwyczaj postulowanych w procesach katalitycznych. W dłuższej perspektywie karbaoporfiryny i ferrocenoporfiryny mogą wykazać użyteczność jako nietrywialne elementy konstrukcyjne w takich dziedzinach jak kataliza czy też budowa urządzeń molekularnych.