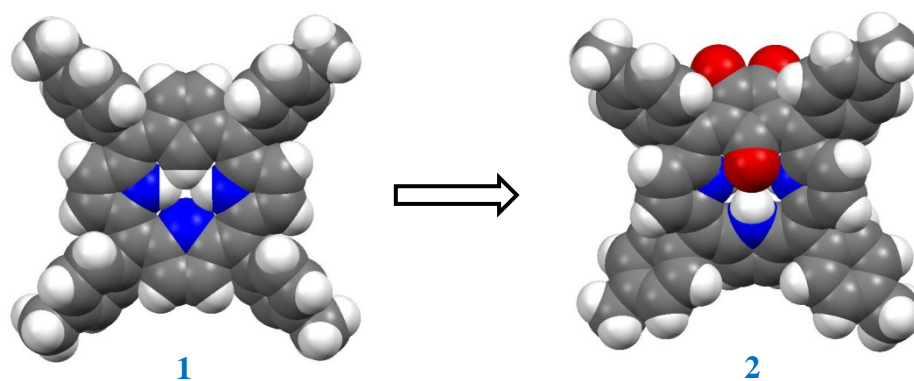


21-karbaporfiryna-2,3,21-trion - wbudowanie podjednostki cyklopenta-1,2,4-trionu w architekturę *mezo*-tetraaryloporfiryny. Synteza, reaktywność oraz rozbudowa peryferyjna

Porfiryny są to aromatyczne makrocykle zbudowane z czterech podjednostek pirolowych połączonych ze sobą mostkami metinowymi, które tworzą architekturę z wewnętrzną wnęką zdolną do wiązania kationów metali. Ich kompleksy z jonami żelaza (hem) odgrywają fundamentalną rolę w procesach biochemicznych związanych z aktywacją i transportem tlenu molekularnego. Formalnie związki te można modyfikować poprzez wymianę jednego z pirolowych atomów azotu na atom węgla otrzymując karbaporfirynoidy. Alternatywna strategia formowania karbaporfirynoidów polega na wbudowaniu fragmentu karbacyklicznego w szkielet porfirynoidowy. Badania prowadzone nad karbaporfirynoidami wykazały ich intrygujące reaktywności w obszarach chemii koordynacyjnej czy metaloorganicznej. Dały one także wgląd w aspekty trójwymiarowej aromaticzności i unikatowe równowagi konformacyjne. Doskonałym przykładem nietypowej chemii karbaporfirynoidów są kontrakcje pierścienia benzenowego do cyklopentadienowego stymulowane jonami metali (Pd(II), Au(III), Rh(III)) w otoczeniu *p*-benziporfiryny, które prowadzą do kompleksów 21-karbaporfiryny. Opracowana ostatnio w zespole Porfiryn na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58, 6089) synteza *mezo*-tetraarylo-21-karbaporfiryny **1** - pierwszego makrocykla z podjednostką cyklopentadienową wbudowaną w architekturę *mezo*-tetraaryloporfiryny dostarcza istotnej motywacji do eksploracji chemii 21-karbaporfiryny i jej pochodnych. W projekcie badania koncentrować się będą na unikatowych dla porfirynoidów oraz karbaporfirynoidów modyfikacjach postmakrocyklicznych.



Niniejszy projekt skupia się na reaktywności 21-karbaporfiryny-2,3,21-trionu **2**, pochodnej *mezo*-tetraarylo-21-karbaporfiryny **1** z wbudowanym fragmentem **cyklopenta-1,2,4-trionu** uformowanym z jednostki cyklopentadienowej 21-karbaporfiryny **1**. Ze względu na swoją nietrywialną budowę oczekuje się, że nowa grupa pochodnych wykaże nie tylko ciekawe właściwości chemiczne, a także fizykochemiczne. W pierwszym etapie badania, opracowane zostaną ścieżki syntetyczne prowadzące do 21-karbaporfiryny-2,3,21-trionu **2** zaczynając od 21-karbaporfiryny **1**. Istotnym elementem będą prace zmierzające do wyizolowania oraz scharakteryzowania form pośrednich występujących w procesie. Drugi etap koncentruje się na eksploracji reaktywności w pozycjach β, β' -ugrupowania 1,2,4-trionowego w reakcjach z alifatycznymi oraz aromatycznymi diaminiami. Modyfikacje te doprowadzą do rozbudowania systemu π -elektronowego modyfikując tak reaktywność, jak i właściwości spektroskopowe. W trzecim etapie prac badane będą właściwości koordynacyjne. Rozważane są także prace nad kontrolowanym usunięciem centralnie ułożonego atomu tlenu w środowiskach redukujących prowadząc do kompleksów 21-karbaporfiryny-2,3-dionu. Ostatni etap skupi się na kontrakcji oraz rozszerzeniu podjednostki cyklopenta-1,2,4-trionu prowadząc do ugrupowań zawierających 4-, 6- bądź 7-mio członowe pierścienie. Otrzymana nowa biblioteka pochodnych 21-karbaporfiryny **1** w istotny sposób wpłynie na rozwój chemii 21-karbaporfiryn. Zbieżność geometrii regularnej *mezo*-tetraaryloporfiryny i 21-*mezo*-tetraarylo-21-karbaporfiryny **1** sugeruje jej potencjalne wykorzystanie w budowie materiałów optycznych czy molekularnych urządzeń wprowadzając nowe narzędzia kontroli ich funkcjonalności z racji odmiennego rdzenia koordynacyjnego.

Wszystkie otrzymane związki zostaną scharakteryzowane za pomocą eksperymentów przeprowadzonych z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), spektrometrii mas (MS), spektroskopii promieniowania ultrafioletowego (UV-Vis) oraz rentgenografii strukturalnej.