

Streszczenie

Wbudowanie podjednostki fenantrenowej w szkielet porfiryny prowadzi do otrzymania hybrydy makrocyklicznej – 5,6-dimetoksyfenantriporfiryny (C₂P), która łączy naturę policyklicznych aromatycznych węglowodorów i dikarbaporfirynoidów. W konsekwencji makrocykl ten może działać jako metaloorganiczny ligand o trójwymiarowej wnęce koordynacyjnej (CCNN), zapewniając unikatową możliwość σ -koordynacji fenantrenu.

Celem niniejszej dysertacji było zbadanie zdolności koordynacyjnych 5,6-dimetoksyfenantriporfiryny wobec wybranych jonów metali bloku *d*: miedzi, rodu, rutenu i żelaza. Istotny element rozprawy stanowiły badania nad aktywacją wiązań C–H i M–C.

W trakcie prac otrzymano metaloorganiczne kompleksy 5,6-dimetoksyfenantriporfiryny z jonami miedzi(III) oraz rutenu(III). Udowodniono, że formą przejściową w tworzeniu diamagnetycznego kompleksu miedzi(III) jest paramagnetyczny kompleks miedzi(II) o specyficznej geometrii typu „*side-on*”. Płaskokwadratowa geometria jonu centralnego o podobnym motywie koordynacyjnym (MNN) została także zidentyfikowana dla kompleksu rodu(I) 5,6-dimetoksyfenantriporfiryny. Reakcja 5,6-dimetoksyfenantriporfiryny z dodekakarbylkim trirutenu [Ru₃(CO)₁₂] doprowadziła do otrzymania dwóch kompleksów rutenu stabilizujących oryginalne motywy strukturalne (a) dimeru (C₂P)Ru(III)≡Ru(III)(C₂P) oraz (b) związku z klasterem [Ru₃(CO)₇] koordynującym do mostka *mezo* i sąsiadującego pirolu w modzie η^5 .

5,6-Dimetoksyfenantriporfiryna, jak i jej miedziowe kompleksy charakteryzują się wysoką podatnością na atak ditlenu, prowadzący do utleniającego otwarcia pierścienia makrocyklicznego. Na tej drodze otrzymano acykliczne analogi biliwerdyny oraz ich kompleksy miedzi(III), rodu(I) oraz boru(III) o specyficznej geometrii.

Demetylacja 5,6-dimetoksyfenantrenu dała 5,6-dioksyfenantriporfirynę. Peryferyjna modyfikacja pierścienia fenantrenu umożliwiła obwodową koordynację difluoroboru(III) lub specyficzną protonację grup karbonylowych. W efekcie czego spowodowała zmianę niearomatycznej struktury elektronowej makrocyklu, nadając mu aromatyczne właściwości.