

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy syntezy i charakterystyki związków kompleksowych oraz pochodnych N-odwróconej porfiryny. Tematem przewodnim jest wykorzystanie związków kompleksowych pochodnych N-odwróconej porfiryny jako ligandów dla jonów metali przejściowych. Wykorzystano w tym celu znane wcześniej układy jak również nowo otrzymane metaloligandy. Prezentowane wyniki zostały podzielone na dwie części – pierwsza z nich dotyczy układów, w których jon metalu koordynowany jest do obrzeży makrocyklu w sposób chelatujący, natomiast druga część opisuje koordynację monodentną.

Część pierwsza przedstawia opis syntez i charakterystykę otrzymanych nowych związków koordynacyjnych – irydu(III) N-odwróconej porfiryny, a także irydu(III), rutenu(II) oraz rodu(III) z ligandami bazującymi na kompleksach niklu(II) i rutenu(II) pochodnych N-odwróconej porfiryny. Przedstawiono możliwość rozdziału enancjomerów związków kompleksowych rutenu(II) oraz syntezy czystych enancjomerów związków irydu(III). Układy zawierające zewnętrznie skoordynowany jon irydu(III) zostały sprawdzone jako katalizatory w reakcji N-heterocyklizacji aminy pierwszorzędowej z diolem.

Dysertacja zawiera również opis badań właściwości koordynacyjnych otrzymanego wcześniej liganda 3-piolo N-odwróconej porfiryny. Otrzymano i scharakteryzowano trzy nowe związki kompleksowe: palladu(II), platyny(II) oraz rodu(I). Poznanie budowy związku rodu(I) umożliwiło wykazanie chelatującego sposobu koordynacji jonu metalu za pomocą „dodatkowej” i „odwróconej” podjednostki pirolowej. Wykazano również możliwość rozdziału enancjomerów związku rodu(I) i zbadano jego właściwości redoks.

Poruszona została także tematyka badań dotycząca 3-tio N-odwróconej karbachloryny. Opisano nową metodę syntezy i jej optymalizację. Wykazano możliwość selektywnej alkilacji na atomie siarki, co prowadzi do otrzymania nowych 3-S podstawionych pochodnych N-odwróconej porfiryny zawierających ugrupowanie tioeterowe. Produkty te zostały scharakteryzowane i wykorzystane w syntezie związków kompleksowych niklu(II) i palladu(II).

Charakterystykę związków w części pierwszej wykonano m.in. za pomocą spektroskopii ^1H i ^{13}C NMR, wysokorozdzielczej spektrometrii mas, spektroskopii UV-Vis, metod elektrochemicznych (dla wybranych układów), a także uzyskano monokryształy dla 11 związków i rozwiązano ich struktury krystaliczne.

Część druga obejmuje tematykę badań nowo otrzymanego liganda – imidazolokarbachloryny i jej związków kompleksowych. Otrzymane zostały związki kompleksowe srebra(III) oraz złota(III). Otrzymano także nowy dwurdzeniowy związek złota(III) N-odwróconej porfiryny. Związki srebra(III) imidazolokarbachloryny ulegają selektywnej alkilacji na atomie azotu pierścienia imidazolowego. Wykazano, że metylowane pochodne związków kompleksowych srebra(III) mogą służyć jako prekursorzy liganda o charakterze N-heterocyklicznego karbenu, prowadząc do otrzymania związków kompleksowych złota(I). Metylowane pochodne związków kompleksowych srebra(III) zostały także wykorzystane w reakcjach transmetalacji, w których otrzymano zwitterjonowe związki palladu(II). W zależności od użytego źródła palladu możliwe jest otrzymanie układu z dodatkowym sześcioczłonowym pierścieniem aromatycznym powstałym na skutek utworzenia wiązania węgiel-węgiel pomiędzy pierścieniem imidazolowym, a arylowym pozycji *mezo*. Otrzymane związki zostały scharakteryzowane za pomocą spektroskopii NMR, elektronowej (UV-Vis), rentgenografii strukturalnej oraz metod elektrochemicznych.