

Porfirynoidy jako platformy aktywacji wiązań C–H: od modyfikacji makrocyklu do funkcjonalizacji aryloalkanów

Karolina Hurej

Przedstawione osiągnięcie naukowe koncentruje się na projektowaniu, syntezie i badaniu **porfirynoidów jako platform do aktywacji i funkcjonalizacji wiązań C–H**, zarówno w obrębie szkieletu makrocyklicznego, jak i w prostych związkach organicznych, takich jak aryloalkany. Szczególną uwagę poświęcono **piriporfirynom**, których zmodyfikowane wewnątrz makrocyklu umożliwia obserwację nietrywialnych przemian strukturalnych oraz reaktywności niedostępnej dla klasycznych porfiryn. Opracowano nowe strategie syntezy i w pełni kontrolowaną **inwersję pierścieni sześcioczłonowych indukowaną protonacją**, a także odkryto **kontrakcję pierścienia pirydynowego do pirolowego** prowadzącą do transformacji 3-aza-*meta*-benziporfiryny w N-odwróconą porfiryne. Istotną część badań stanowiła **chemia koordynacyjna piriporfiryn**, obejmująca między innymi kompleksy palladu, złota i srebra, które wykazały unikatową reaktywność oraz interesujące właściwości elektronowe, w tym fotoluminescencję i odpowiedź fotoakustyczną w zakresie NIR-I/II [H1]–[H5].

Równoległe rozwinięto **nowe, selektywne metody katalitycznej bifunkcjonalizacji wiązań C(sp³)–H w aryloalkanach**, prowadzące bezpośrednio do 1,4-diketonów oraz 1,2-dibromopochodnych. Opracowane protokoły charakteryzują się łagodnymi warunkami oraz wykorzystaniem niedrogich katalizatorów opartych na kompleksach manganu(III) z porfirynoidami. Mechanizm reakcji został wsparty **obliczeniami DFT**, wskazującymi na rodnikowy charakter kluczowych etapów [H6]–[H7].

Całość badań potwierdza, że **porfirynoidy stanowią elastyczne i wielofunkcyjne platformy** do badań fundamentalnych oraz do rozwoju nowych narzędzi katalitycznych w nowoczesnej syntezie organicznej.

Cykl powiązanych tematycznie prac:

[H1] K. Hurej, L. Latos-Grażyński, in *Metal-Ligand Co-operativity: Catalysis and the Pincer-Metal Platform* (Eds.: G. van Koten, K. Kirchner, M.-E. Moret), Springer International Publishing, Cham, **2021**, pp. 181-225.

[H2] R. Myśluborski, K. Hurej, M. Pawlicki, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16866-16870

[H3] K. Hurej*, W. Oszczyda, E. Opas, S. J. Zelewski, M. Pawlicki, M. J. Białek, Ł. Orzeł, L. Latos Grażyński, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202303394.

[H4] J. Kamyszek, D. Modelska, P. Krzyszowska, M. J. Białek, M. Gordel-Wójcik, P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Hurej*, *Org. Lett.* **2026**, *praca zaakceptowana*.

[H5] P. Krzyszowska, A. Jabłońska, M. Oberski, M. Białek, L. Latos-Grażyński, K. Hurej*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2026**, e25506

[H6] J. Sukiennik, A. Pranowo, S. Domański, K. Hurej*, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 1149-1152

[H7] D. Elmerych, K. Szydełko, A. Pranowo, K. Hurej*, *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, *28*, e202500531