

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

### Pólsandwiczowe kompleksy niklu z karbenami *N*-heterocyklicznymi: synteza, struktura i aktywność katalityczna w wybranych reakcjach

mgr inż. Łukasz Banach

Promotor: dr hab. inż. Włodzimierz Buchowicz

W pierwszym etapie badań podjąłem się prac polegających na podstawieniu anionu chlorkowego w kompleksach  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{NHC})]$ . Posługując się reakcją metatezy soli otrzymałem jedenaście nowych związków niklu. Trzy elektrycznie obojętne kompleksy  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{A})(\text{NHC})]$  ( $\text{A} = \text{CF}_3\text{CO}_2, \text{NO}_3$ ;  $\text{NHC} = \text{IMes}, \text{SIMes}$ ) oraz osiem związków jonowych  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{N}\equiv\text{CR})(\text{NHC})]^+[\text{A}]^-$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{NHC} = \text{IMes}, \text{SIMes}, \text{SIPr}, \text{Bn}_2\text{Bimy}$ ;  $\text{A} = \text{PF}_6, \text{ClO}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3, \text{NO}_3$ ). Kompleks  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO}_3)(\text{IMes})]$  wyróżniał się właściwościami spektroskopowymi. Przesunięcie chemiczne sygnału atomów wodoru liganda cyklopentadienylowego w  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO}_3)(\text{IMes})]$  było niespotykane niskie i wykazywało silną zależność od temperatury. Poczynione obserwacje interpretuję jako efekt równowagi spinowej w tym kompleksie. Efektywność otrzymanych przeze mnie związków jonowych  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NCR})(\text{NHC})]^+[\text{A}]^-$  jako prekatalizatorów polimeryzacji styrenu w obecności MAO była niższa od oczekiwanej (najwyższa uzyskana wartość  $\text{TON} = 420$ ). Przyczyny tego upatruję w trwałym wiązaniu nitrylu przez nikiel. Wskazują na to wyniki przeprowadzonych przeze mnie prób podstawienia tego liganda cząsteczką styrenu. Dużo bardziej aktywne w polimeryzacji styrenu okazały się elektrycznie obojętne kompleksy  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{IMes})]$  ( $\text{TON} = 940$ ) i  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{SIMes})]$  ( $\text{TON} = 1000$ ). Wszystkie z otrzymanych przeze mnie związków z powodzeniem wykorzystałem jako prekatalizatory sprzęgania Suzuki-Miyaura (najwyższa uzyskana wartość  $\text{TON} = 29$ ).

Druga część moich badań miała na celu określenie jaki wpływ na właściwości  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{X})(\text{NHC})]$  ma elektrono-donorowość liganda NHC. Otrzymałem pięć nowych kompleksów  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{NHC})]$  ( $\text{NHC} = \text{IMes}^{2\text{Me}}, \text{IMes}^{\text{Me}}, \text{IMes}^{\text{OPiw}}, 1,2,4\text{-TBn}, \text{Bn}_2\text{Bimy}$ ). Wykorzystane ligandy NHC różnią się budową w pozycjach 4 i 5 karbenowego heterocykla, a tym samym właściwościami elektronowymi. Poprzez hydrolizę ugrupowania estrowego w  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{IMes}^{\text{OPiw}})]$  otrzymałem również kompleks  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{IMes}^{\text{O}})]$ . Wyniki standardowych analiz wskazywały, że  $\text{IMes}^{\text{O}}$  w  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{IMes}^{\text{O}})]$  istnieje wyłącznie w postaci formy karbonylowej.

Wykorzystując wymianę izotopową H/D wykazałem, że w skoordynowanym do niklu ligandzie IMes<sup>O</sup> zachodzi równowaga ketonowo-enolowa. Dane krystalograficzne dostarczyły dowodów, że podstawienie w pozycji 4 i 5 imidazolowego układu heterocyklicznego liganda NHC ma wpływ na strukturę tego heterocykla, nie powodując jednak zmian w geometrii centrum koordynacji. Wykorzystując kompleks  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{SIPr})]$  ustaliłem, że obniżenie temperatury oraz wydłużenie czasu reakcji polimeryzacji metakrylanu metylu zwiększa efektywność tego procesu (wzrost TON z 340 do 470). Otrzymane związki wykorzystałem jako prekatalizatory sprzęgania Suzuki-Miyaura (najwyższa uzyskana wartość TON = 24) i polimeryzacji metakrylanu metylu (najwyższa uzyskana wartość TON = 610).

Trzecia część badań dotyczyła wpływu powiększenia heterocyklicznego układu liganda NHC (ponad powszechnie stosowany pięcioczłonowy) na właściwości kompleksów  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{X})(\text{NHC})]$ . Znane z literatury naukowej reakcje stosowane do syntezy  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{X})(\text{NHC})]$  z pięcioczłonowymi NHC okazały się nieskuteczne w przypadku sześć-, siedmio- i ośmioczłonowych prekursorów karbenów. W celu otrzymania pożądaných związków opracowałem nową metodę syntetyczną. Skuteczne okazało się dodawanie do  $[\text{Ni}(\text{X})_2(\text{DME})]$  roztworów cyklopentadienylolitu i odpowiedniego karbenu. Otrzymałem w ten sposób pięć kompleksów  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{X})(\text{NHC})]$  (X = Cl, Br; NHC = SIMes, 6-Mes, 7-Mes, 8-Mes). Dane krystalograficzne wykazały, że powiększeniu karbenowego heterocykla liganda NHC w  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{X})(\text{NHC})]$  towarzyszy zwiększenie zatłoczenia przestrzennego wokół niklu oraz wydłużenie wiązania Ni-C<sub>karben</sub>. Kompleks  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Br})(8\text{-Mes})]$  okazał się nietrwały w roztworze i dawał widmo <sup>1</sup>H NMR o znacznie poszerzonych sygnałach, nawet w temperaturze -50 °C. Przypisuję to dużej aktywności konformacyjnej karbenowego heterocykla i dysocjacji liganda NHC wynikającej z zatłoczenia sterycznego wokół niklu w  $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Br})(8\text{-Mes})]$ . Otrzymane kompleksy wykorzystałem jako prekatalizatory reakcji sprzęgania Kumady-Tamao-Corriu (najwyższa uzyskana wartość TON = 98). Najbardziej aktywne okazały się kompleksy z ligandem NHC o sześcioczłonowym heterocyklicznym układzie karbenowym.