

STRESZCZENIE

Celem mojej pracy doktorskiej była synteza oraz zbadanie aktywności katalitycznej organicznych związków niklu. Związki niklu są w ostatnim czasie przedmiotem szerokich badań, ze względu na swoją potencjalną aktywność katalityczną oraz jako bardziej ekonomiczna alternatywa analogicznych katalizatorów palladowych, rutenowych czy rodowych.

Pierwszym etapem badań było opracowanie ścieżek syntezy nowych związków niklowych z ligandami organicznymi, a w szczególności karbenami N-heterocyklicznymi (NHC). W trakcie pracy doktorskiej przeprowadziłam szereg reakcji mających na celu otrzymanie takich kompleksów niklu, modyfikując substrat - niklocen [bis(cyklopentadienylo)nikiel] poprzez wprowadzenie jednej grupy metylowej w pierścieniu cyklopentadienyłowym, aby zwiększyć gęstość elektronową w kompleksie. Modyfikowałam ponadto drugi substrat tj. sól imidazoliową zmieniając podstawniki przy atomach azotu w pierścieniu imidazolowym (modyfikacja czynnika sterycznego) lub podstawiając pierścień imidazolowy w pozycjach 4 i 5 chlorem (modyfikacja czynnika elektronowego).

Wprowadzenie do struktury katalizatora grup funkcyjnych, które mogą koordynować się do centrum metalicznego jest ważnym aspektem w badaniach katalitycznych. *Hemilabile coordination*, czyli zdolność ligandów do półlabilnej koordynacji jest wyjątkową cechą, bardzo poszukiwaną w katalizie, gdyż zarówno zwiększa stabilność związku, jak i pozwala na zachowanie jego aktywności katalitycznej. Koncepcja ta zakłada obecność zarówno grup silnie, jak i słabo koordynujących w obrębie jednego liganda. Ugrupowanie silnie donorowe pozostaje skoordynowane do centrum metalicznego, podczas gdy słaby donor może być koordynowany w sposób odwracalny, a tym samym zwalniać miejsce koordynacyjne w czasie cyklu katalitycznego. Taką właśnie koordynację otrzymałam poprzez zastosowanie podstawników allilowych przy atomach azotu w karbenie N-heterocyklicznym. Otrzymałam kompleksy jonowe, które mają szczególne znaczenie w katalizie, ponadto są rzadko spotykane. Przedstawiłam łatwy sposób separacji frakcji jonowej i kowalencyjnej, które powstają w jednej reakcji. Na podstawie protonowych widm NMR otrzymanych produktów reakcji zaobserwowałam dynamiczne zachowania tych związków w roztworach. Zachowania te zostały wytłumaczone przy pomocy obliczeń DFT.

Zsyntetyzowałam oraz scharakteryzowałam ponad 25 nowych związków nikloorganicznych, z czego dla 12 została określona struktura w cieple stałym metodą rentgenograficzną.

Następnie otrzymane związki wykorzystałam, jako składniki układów katalitycznych w reakcjach polimeryzacji karbenów i olefin, oligomeryzacji karbenów oraz tworzenia wiązań węgiel-węgiel w reakcji sprzęgania krzyżowego Suzuki. Celem polimeryzacji karbenów jest otrzymanie nowych niedostępnych do tej pory polimerów o unikalnych właściwościach. Polimery posiadające polarne grupy funkcyjne na każdym atomie węgla w łańcuchu są materiałami godnymi uwagi, gdyż obecność tych grup wpływa na właściwości adhezyjne, właściwości powierzchniowe, odporność na działanie rozpuszczalników, mieszalność z innymi polimerami, właściwości reologiczne.

Wykazałam, że oligomeryzacja zachodzi przy zastosowaniu, jako katalizatora, niklocenu oraz układu katalitycznego niklocen-butylolit otrzymując średnie masy cząsteczkowe oligomerów od 500 do 1100 Da, z różnymi grupami końcowymi w zależności od środowiska reakcji. Przy użyciu kompleksów niklu z karbenami N-heterocyklicznymi oraz metyloaluminium, jako aktywatora reakcji, uzyskałam już znacznie wyższe średnie masy cząsteczkowe tj. 16 kDa. Ponadto stwierdziłam, że karben NHC wbudowuje się w łańcuch oligomeru. Jak dotąd taki przypadek nie został opisany w literaturze.

Otrzymane kompleksy testowałam również, jako katalizatory w reakcji sprzęgania kwasu fenyloboronowego z p-bromoacetofenonem (sprzęganie Suzuki) oraz polimeryzacji styrenu. W obu reakcjach wykazały one wysoką aktywność katalityczną. W przypadku sprzęgania Suzuki konwersja substratów sięgała 80 %, ponadto reakcje te odznaczały się wysoką selektywnością przekraczającą 96 %. Zróznicowanie wyników pozwoliło mi na określenie zależności pomiędzy budową katalizatora a jego aktywnością. Potwierdziłam, że kompleksy jonowe są dużo bardziej aktywne niż kompleksy kowalencyjne zawierające te same ligandy. W przypadku polimeryzacji olefin kompleksy kowalencyjne oraz kompleks posiadający koordynację podwójnego wiązania do niklu wykazały znacznie wyższą aktywność katalityczną niż kompleksy jonowe posiadające dwa karbeny skoordynowane do atomu niklu. Najwyższą aktywność katalityczną charakteryzuje się chlorowy kompleks niklu z ligandem metylocyklopentadienylovym. W jego przypadku wydajność reakcji polimeryzacji styrenu wyniosła 76 %, a średni ciężar cząsteczkowy ponad 300 kDa.