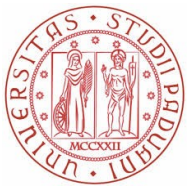


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Sintesi e caratterizzazione di sali di azolio progettati per la deposizione di carbeni N-eterociclici su superfici metalliche

Relatore: Prof.ssa Cristina Tubaro
Correlatore: Prof. Stefano Agnoli
Controrelatore: Prof. Alfonso Zoleo

Laureando: Leonardo Longo

ANNO ACCADEMICO 2024/2025

Indice

CAPITOLO 1 ..... **2**

INTRODUZIONE **2**

1.1 Proprietà generali dei sali di imidazolio 2

1.2 Proprietà di carbeni NHC su superfici 3

1.3 Formazione e auto-assemblaggio degli NHC su superfici 8

1.4 Progettazione dei sali di azolio 9

1.5 Finalità della tesi 11

1.6 Proprietà dei complessi carbenici N-eterociclici (NHC) di Cu(I) e Au(I) 12

1.7 Superfici metalliche di Cu(111) e Au(111) 14

1.8 Descrizione delle tecniche di caratterizzazione di superficie: XPS e STM 15

1.9 Possibili applicazioni dei sistemi NHC-superficie metallica 17

CAPITOLO 2 ..... **20**

PARTE SPERIMENTALE **20**

2.1 Materiali e metodi 20

2.2 Sintesi di precursori carbenici tetrafunzionalizzati (Tetra-NHC) 20

2.3 Sintesi di precursori monocarbenici 23

2.4 Sintesi di complessi carbenici di Cu(I) e Au(I) 32

CAPITOLO 3 ..... **36**

RISULTATI E DISCUSSIONE **36**

3.1 Caratterizzazione dei sali di azolio in soluzione 36

3.1.1 Precursori carbenici tetrafunzionalizzati (Tetra-NHC) 36

3.1.2 Sintesi e caratterizzazione di sali di azolio precursori di monocarbeni NHC 41

3.2 Complessi carbenici di Cu(I) e Au(I) ottenuti a partire da sali di benzimidazolio 61

3.3 Deposizione su superfici metalliche dei sali di azolio 66

CAPITOLO 4 ..... **72**

CONCLUSIONI **72**

APPENDICE **74**

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA **93**

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1 Proprietà generali dei sali di imidazolio

I sali di imidazolio e di benzimidazolio, oggetto di questa tesi, sono stati ampiamente investigati negli ultimi anni per la loro facile sintesi e le loro proprietà facilmente regolabili, fattori che li rendono adatti ad essere impiegati in diversi ambiti. La versatilità di tali substrati si basa sulla possibilità di funzionalizzare con sostituenti di diversa natura sia gli atomi di azoto sia gli atomi di carbonio nelle posizioni 4 e 5 dell'anello imidazolico (oppure le posizioni 4,5,6,7 dell'anello benzimidazolico), impartendo al sale proprietà idrofiliche ovvero anfifiliche ovvero idrofobiche. Anche la natura dell'anione influenza drasticamente tali proprietà.

Limitatamente alle applicazioni dei sali di azolio, di particolare interesse è il loro utilizzo in ambito chimico come liquidi ionici o come catalizzatori organici, in ambito biologico come antisettici, disinfettanti e battericidi, in ambito chimico-farmaceutico in qualità di agenti citotossici verso numerose tipologie di cellule tumorali che interessano svariati organi del corpo umano.[1][2][3]

Tuttavia, l'applicazione più interessante consiste nella possibilità di impiegarli come precursori di leganti carbenici N-eterociclici (NHC), ampiamente utilizzati in chimica organometallica e in catalisi omogenea. Le specie carbeniche sono caratterizzate da un atomo di carbonio divalente contenente sei elettroni nel guscio di valenza e nonostante i carbeni siano stati ritenuti a lungo specie altamente instabili, gli NHC sono risultati particolarmente stabili tanto che in alcuni casi possono anche essere isolati e cristallizzati. L'elevata stabilità è dovuta alla presenza di due atomi di azoto prossimi al carbonio carbenico: essi agiscono per stabilizzazione induttiva in quanto atomi più elettronegativi che attraggono a sé la densità elettronica di legame σ e contemporaneamente donano densità elettronica π dagli orbitali 2p al carbonio carbenico, stabilizzando il carbonio per effetto mesomerico.[2][4][5]

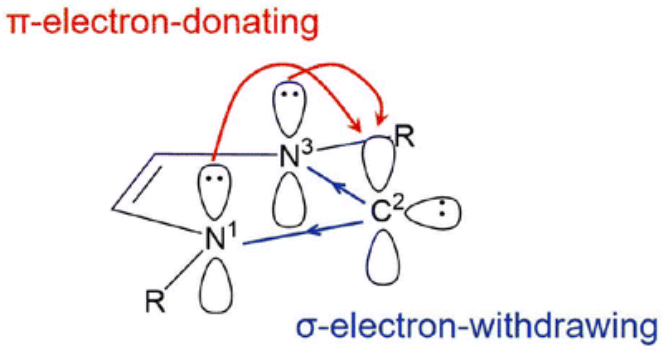


Figura 1.1 Struttura elettronica di stato fondamentale di un carbene NHC.[6]

1.2 Proprietà di carbeni NHC su superfici

I complessi metallici contenenti leganti carbenici N-eterociclici possono essere formati facilmente in fase omogenea per reazione di un sale di azolio con un precursore contenente il centro metallico di interesse in presenza di una base. Negli ultimi anni numerosi articoli di letteratura hanno evidenziato la possibilità, scegliendo opportunamente il sale di azolio, di generare NHC direttamente sulle superfici metalliche. Gli NHC si sono rivelati dei leganti unici per la stabilizzazione degli atomi di superfici metalliche, sia dal punto di vista elettronico, date le loro proprietà fortemente σ-donatrici, sia dal punto di vista sterico per la nutrita gamma di *wingtip* con cui si possono funzionalizzare gli azoti imidazolici. Inoltre, gli NHC una volta depositati su superfici formano self-assembled monolayers (SAMs) ultra-stabili, come i tioli, ed eventualmente possono subire ulteriori modificazioni chimiche. La stabilità dei complessi NHC-centro metallico aumenta scendendo lungo un gruppo della tavola periodica e risulta quindi estremamente elevata per centri metallici come l'oro, di nostro interesse, appartenente alla terza serie di transizione. Ciononostante, gli NHC mantengono una buona mobilità sulla superficie, anche a basse temperature, cosa che consente il loro riarrangiamento e fornisce la possibilità di ottenere depositi su superfici maggiormente ordinati.[7][8] L'investigazione delle superfici funzionalizzate con tali leganti attraverso tecniche di superficie quali STM e XPS ha rivelato l'esistenza di quattro possibili modi di coordinazione dei carbeni alla superficie (Figura 1.2): gli NHC possono coordinarsi direttamente alla superficie, oppure possono estrarre un centro metallico, un cosiddetto adatomo, coordinandosi ad esso. Essi, possono in aggiunta dare luogo ad una geometria di coordinazione *ballbot-type*, nella quale il legante è disposto perpendicolarmente alla superficie oppure ad una coordinazione *flat-lying* nella quale il legante giace con l'asse o piano molecolare principale parallelo alla superficie metallica.[9]

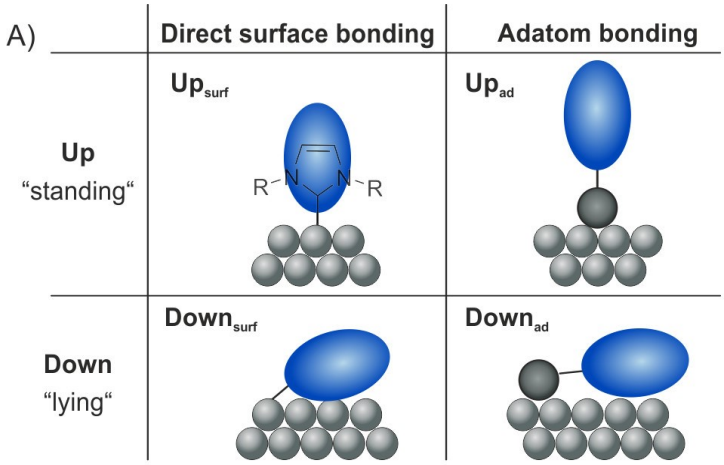


Figura 1.2. Modalità di coordinazione degli NHC ad una superficie.[9]

Sin dai primi studi sull'orientazione degli NHC su superfici, si è constatato che nel caso di NHC con *wingtips* stericamente ingombrati, come ad esempio l'1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilidene e

l'1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilidene,[7] questi non assumono mai la configurazione *flat-lying* bensì prediligono la coordinazione *ballbot-type*.

C. Gutheil *et al.* hanno inoltre evidenziato la possibilità di convertire un NHC coordinato *ballbot-type* in un NHC *flat-lying* in quanto si ritiene che la coordinazione *ballbot-type* sia la forma cinetica, mentre quella *flat-lying* sia quella termodinamica: quest'ultima è dunque quella più stabile e verso cui il carbene evolve nel tempo (Figura 1.3).[10]

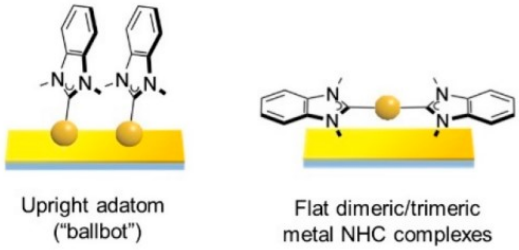


Figura 1.3. *Ballbot-type* NHC and *flat-lying* NHC.[10]

Le suddette considerazioni sono state realizzate basandosi sull'analisi della superficie per mezzo di spettroscopia SFG, tecnica di spettroscopia del secondo ordine non-lineare che ha permesso agli autori di considerare l'ampiezza della vibrazione di stretching dei legami C-H dell'anello benzimidazolico: misurare questa grandezza è utile in quanto il momento di dipolo dinamico di tali legami C-H giace sempre nel piano dell'anello, fornendo quindi informazione sull'orientazione di quest'ultimo nello spazio.

Dal momento che l'ampiezza di vibrazione di stretching è proporzionale al prodotto tra l'eccesso di molecole sulla superficie e il coseno dell'angolo di *tilt* medio, una volta che si è in condizioni di ricoprimento superficiale massimo, le misure SFG dell'ampiezza sono proporzionali al coseno dell'angolo di *tilt*, definito come l'inclinazione media delle molecole rispetto alla perpendicolare al piano. Osservato che nel tempo le ampiezze SFG tendono a calare (per $t > 24$ h) anche quando il ricoprimento arriva a plateau, si suppone pertanto che tali molecole si riorientino da una configurazione più simile alla *ballbot-type* verso una geometria più simile alla *flat-lying*.

In aggiunta alle evidenze sperimentali suddette, si sono calcolate le energie relative di transizione da una configurazione ad un'altra, come mostrato in Figura 1.4. Tali considerazioni derivano da calcoli DFT di singole molecole di NHC sulla superficie di Au(111), calcoli realizzati grazie al programma Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP).

Combinando le diverse evidenze raccolte, risulta importante mettere in risalto che la deposizione su superfici di sali di benzimidazolio (Figura 1.3) precursori di 1,3-dimetilbenzimidazol-2-ilidene porta ad una configurazione *flat-lying* per il limitato ingombro dei gruppi metilici. Viceversa, la

deposizione di sali di benzimidazolio precursori di 1,3-diisopropilbenzimidazol-2-ilidene conduce ad una configurazione termodinamicamente più stabile mediana tra i due casi limite, *ballbot-type* e *flat-lying*, configurazione definita "a pettine" o *tilted*, nella quale il piano in cui giace l'anello imidazolico forma con la superficie metallica un angolo minore di 90°. Tale configurazione "*tilted*" viene assunta da molecole di ingombro sterico intermedio a livello dei *wingtips*, che risentono di una maggiore repulsione sterica da parte della superficie di Au(111) rispetto ai gruppi metilici.[10]

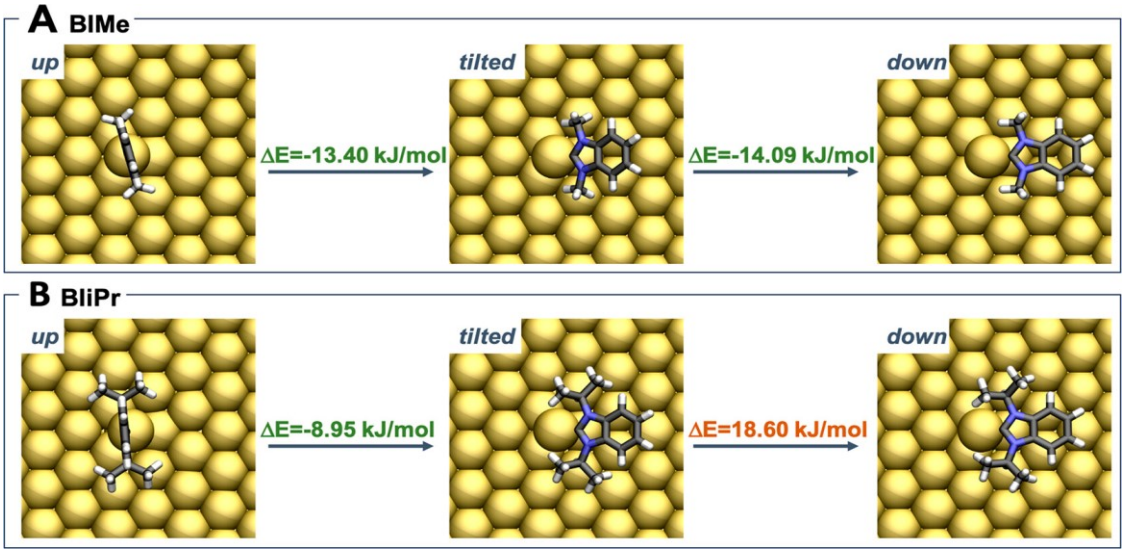


Figura 1.4 Modi di coordinazione di 1,3-dimetilbenzimidazol-2-ilidene (A) and 1,3-diisopropilbenzimidazol-2-ilidene (B) su Au(111).[10]

Di recente, B. Qie *et al*. hanno osservato che la formazione di NHC in configurazione *flat-lying* può portare alla coordinazione di adatomi metallici, con la possibilità, mediante deposizione di poli-NHC, di ottenere catene NHC-metallo-NHC o geometrie ancora più complesse. Nella Figura 1.5 seguente, si può osservare come il sale 1,3,5,7-tetrametil-3,7-diidrobenzo[1,2-d:4,5-d′]diimidazolo-1,7-diio bis(tetrafluoroborato), un sale di bis-imidazolio in cui le due funzionalità imidazoliche sono disposte a 180° tra loro, possa dare catene NHC-Au(I)-NHC: il sale viene evaporato e depositato sulla superficie in condizioni di ultra-alto vuoto (UHV) e decompone a formare il carbene grazie ad un processo di annealing a 470 K (circa 200 °C). La decomposizione viene confermata dagli autori per l'assenza dei segnali XPS di boro e fluoro, presenti nel controanione.[11]

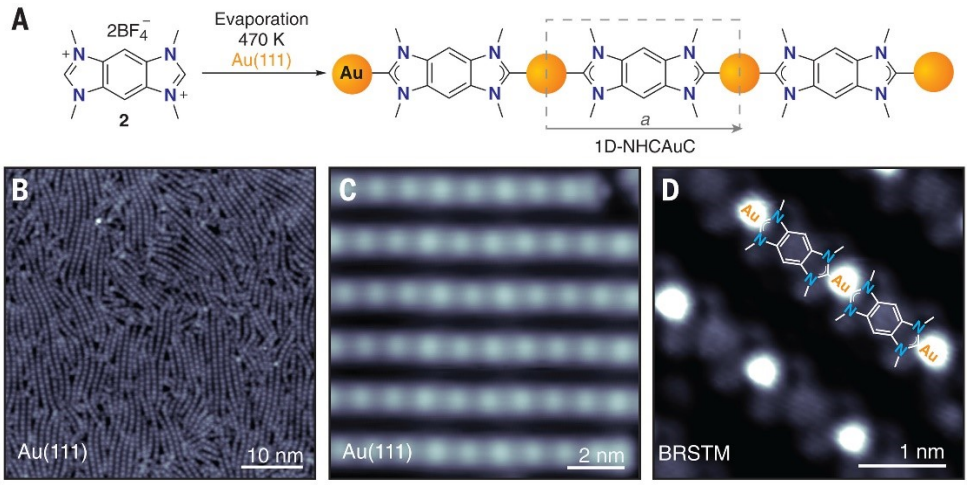


Figura 1.5 (A) Rappresentazione della formazione di biscarbene sulla superficie di Au(111); (B) Immagine STM dell'NHC su Au(111); (C) Ingrandimento dell'immagine STM; (D) Immagine constant-height BRSTM dell'NHC che mostra la formazione delle catene NHC-Au-NHC.[11]

Nella medesima pubblicazione, si è sintetizzato anche il precursore per un tris-NHC, il sale 1,3,6,8,11,13-esametil-6,11-diidro-1H-trifenileno[2,3-d:6,7-d′:10,11-d″]triimidazolo-3,8,13-triio tri(tetrafluoroborato), che presenta tre funzionalità imidazoliche disposte a 120° tra di loro (Figura 1.6). Questa molecola è rigida e caratterizzata da un esteso sistema aromatico che comprende il *core* trifenilenico e le tre funzionalità imidazoliche ed è stata studiata al fine di ottenere sulla superficie dei reticoli bidimensionali estesi di legami NHC-Au(I)-NHC. Un network di legami tra atomi di oro e leganti carbenici è effettivamente stato osservato, tuttavia non si riscontrano solamente anelli a sei membri come ci si aspetterebbe bensì anche una discreta quantità di difetti dati da anelli difettuali a cinque e sette membri e più rari anelli a quattro ed otto membri. Si ritiene che queste difettualità siano dovute alla flessibilità dell'angolo di legame C-Au-C.

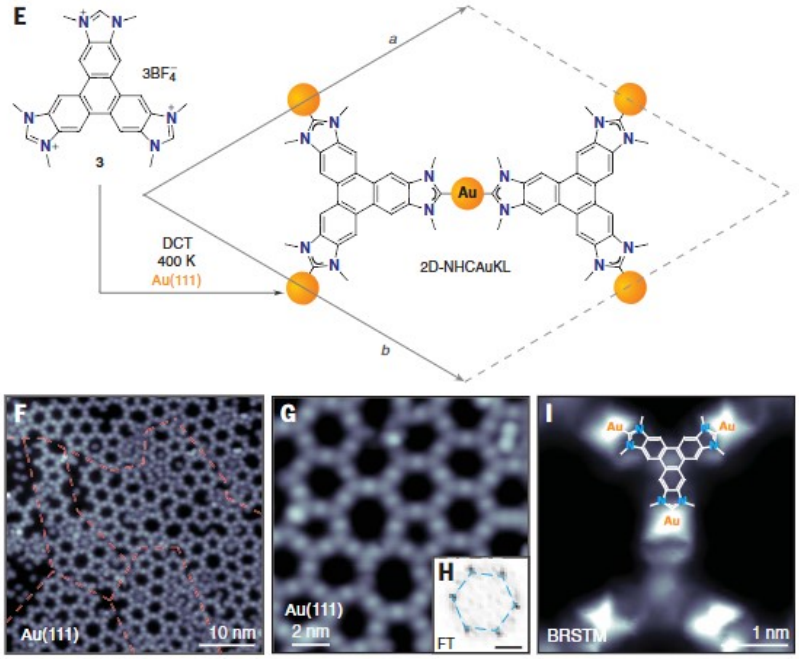


Figura 1.6 (E) Rappresentazione della formazione del tris-NHC sulla superficie di Au(111); (F) Immagine STM dell'NHC su Au(111); (G) Ingrandimento dell'immagine STM; (H) Trasformata di Fourier dell'immagine G (I) Immagine constant-height BRSTM del tris-NHC che mostra la formazione delle catene NHC-Au-NHC.[11]

Diversamente dal sale di bis-imidazolio analizzato precedentemente in Figura 1.5, è importante sottolineare che il sale di tris-imidazolio precursore è stato depositato sulle superfici di Au(111) per trasferimento da una fibra di vetro sulla quale tale precursore viene applicato sotto forma di polvere.[11] Questo metodo di deposizione, denominato Direct Contact Transfer (DCT), viene utilizzato spesso quando si evidenzia una scarsa solubilità nei solventi organici adatti alle deposizioni oppure una bassa volatilità del composto in esame. Tali evidenze sperimentali riguardo alla solubilità scarsa dei sali tri-carichi giustifica le difficoltà nella solubilizzazione e nell'evaporazione dei sali di tetra-imidazolio da noi sintetizzati, caratterizzati da una estesa zona aromatica, un *core* pirenico, e da una carica in più dei sali tri-carichi (si veda Sezione 3.1.1, Capitolo Risultati e Discussione).

Come accennato in precedenza, il carbene una volta coordinato alla superficie metallica può ulteriormente reagire ad esempio attraverso un coupling di Ullmann (Figura 1.7). Il carbene NHC si coordina ai centri metallici superficiali e se nei sostituenti dell'eterociclo sono presenti dei buoni gruppi uscenti, come atomi di bromo o di iodio, si ottiene il coupling intermolecolare C-C, formando dei polimeri *in situ* sulla superficie metallica. È interessante sottolineare come questi polimeri sono inaccessibili in altro modo, ovvero per sintesi umida.[12]
J. Ren *et al.* hanno investigato la formazione di polimeri di carbeni N-eterociclici su Au(111) utilizzando gli addotti zwitterionici 1,3-bis(4-bromo-2,6-diisopropilfenil)-1H-imidazol-3-io-2-carbossilato ($IPrBr_2$) e 1,3-bis(4-iodo-2,6-diisopropilfenil)-1H-imidazol-3-io-2-carbossilato ($IPrI_2$), che danno origine a carbeni, rilasciando CO_2. Nel caso di $IPrI_2$, si è appurato che questo presenta elevata mobilità sulla superficie metallica anche a temperature basse (4.5 K); inoltre, dopo annealing a 400 K per 30 minuti, dà luogo a lunghe catene sconnesse sulla superficie di Au(111). Dopo il trattamento termico, nell'analisi XPS scompare il picco relativo al legame C-I, per cui avviene la dealogenazione ed è possibile localizzare lo iodio chemisorbito, il quale si è agglomerato in nuclei lungo i polimeri. Oltre a questo, dalle immagini STM e nc-AFM si ricava una distanza tra i monomeri della catena di NHC pari a 1.25 ± 0.05 nm, in buon accordo con il valore 1.20 ± 0.01 nm derivante dai calcoli DFT effettuati dagli autori.[12]
Risulta fondamentale evidenziare che l'allineamento delle catene polimeriche in una direzione non si riesce ad ottenere con $IPrI_2$ data la bassa temperatura a cui avviene la dealogenazione, ovvero la rottura del legame C-I. Al fine di ottenere polimeri maggiormente ordinati e allineati in una specifica direzione, si deve quindi fare in modo che l'auto-assemblaggio delle unità monomeriche sia più

veloce della reazione di polimerizzazione, per cui si è optato per $IPrBr_2$, in quanto il legame C-Br è più stabile del legame C-I. L'annealing della superficie dopo la deposizione di tale molecola a 475 K per 20 minuti oppure a 375 K per 1h, ha consentito un buon allineamento dei polimeri formati in direzioni diverse.[12]

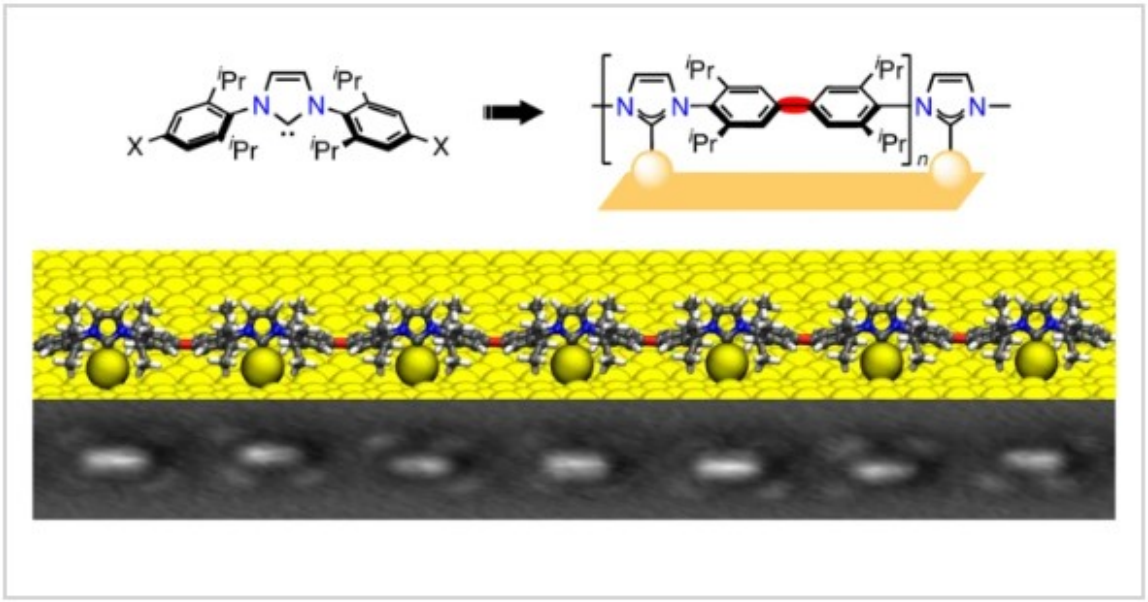


Figura 1.7 Constant-height nc-AFM di catene polimeriche di 1,3-bis(4-iodo-2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilidene su Au(111) e rappresentazione grafica della reazione di polimerizzazione.[12]

1.3 Formazione e auto-assemblaggio degli NHC su superfici

In soluzione i carbeni N-eterociclici possono essere ottenuti per deprotonazione ad opera di basi forti (come *tert*-butossido di potassio, *t*-BuOK, idruro di sodio, NaH, o esametildisilazide di potassio, KHMDS) dei corrispondenti sali di azolio,[13][14] e poi la soluzione così ottenuta può essere messa a contatto con la superficie metallica (Figura 1.8). Questa via di sintesi richiede l'utilizzo di atmosfera controllata, una rigorosa esclusione anche di tracce di acqua: anche maneggiare e trasportare il supporto metallico dopo averlo messo a contatto con la soluzione richiederebbe condizioni anidre e inerti.

Una via più conveniente rispetto a quella da soluzione è quella che permette di formare il carbene direttamente sulla superficie metallica. Durante la fase iniziale di questi studi, è stata posta molta attenzione agli addotti NHC-CO_2,[12] che è noto decompongano a CO_2 e NHC ad alta temperatura. Questa procedura sintetica non parte direttamente dal sale di azolio, ma richiede la sua trasformazione in soluzione nell'addotto con la CO_2, che poi può essere isolato e utilizzato per il deposito su superficie.

Più recentemente sono stati pubblicati dei lavori in cui si evidenzia la possibilità di deprotonare direttamente i sali di azolio scaldandoli sulla superficie di un metallo, nel caso in cui questi presentino controanioni basici, ottenendo *in situ* le specie carbeniche. I sali di imidazolio più comunemente utilizzati sono quelli con controanione idrogenocarbonato,[10][15][16] ma in alcuni lavori è stata dimostrata anche la possibilità di usare tetrafluoroborato come controanione. Nonostante il suo meccanismo di azione non sia stato chiarito, Qie *et al.* sono riusciti, come mostrato precedentemente in Figura 1.5 e Figura 1.6, ad ottenere catene NHC-Au(I)-NHC sulla superficie di Au(111) evitando l'uso di basi forti o evitando l'uso di anione bicarbonato.[11]

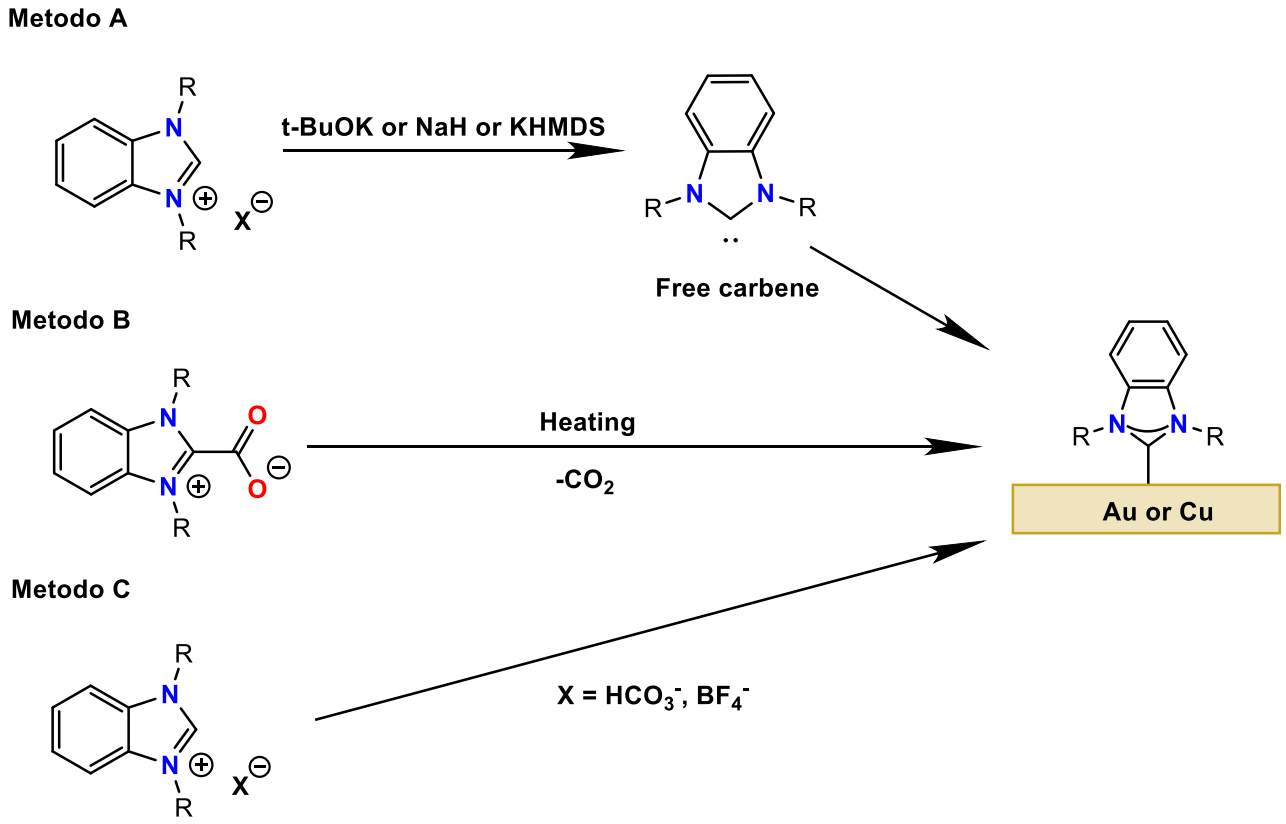


Figura 1.8 Metodi per depositare NHC su superfici metalliche.

1.4 Progettazione dei sali di azolio

Come accennato nel paragrafo precedente, un minore ingombro sterico dei sostituenti agli atomi di azoto dell'anello imidazolico consente a precursori molecolari di carbeni di adsorbirsi in modalità *flat-lying* su superfici metalliche. Tuttavia, si è anche osservato che *wingtip* aromatiche quali 1,3,5-trimetilbenzene o fenile contribuiscono ad una maggiore stabilizzazione del legame NHC-Au(111), specialmente grazie ad interazioni di van der Waals. Prendendo in considerazione i modi di coordinazione dei carbeni alla superficie in Figura 1.2, si distingue la modalità di coordinazione del carbene direttamente sulla superficie ("o*n top*") da quella che vede la sua coordinazione ad un adatomo di Au, estratto dalla superficie. Nel primo tipo di coordinazione, la forza di legame di NHC con sostituenti poco ingombranti, come i metili, risulta piuttosto debole, mentre NHC con *wingtips*

più stericamente ingombrate presentano un forte contributo di stabilizzazione del legame dato da forze di van der Waals, le quali vengono stimate in questo caso per oltre il 75% dell'energia di legame totale (Figura 1.9).[17] Nel secondo tipo di coordinazione (Figura 1.10), quello in cui il carbene estrae un adatomo di oro dalla superficie, l'energia di legame aumenta significativamente per NHC con *wingtip* poco ingombrate: questo è possibile in quanto, in presenza di un adatomo, NHC di tale tipologia si dispongono per condividere l'adatomo di Au a due a due, formando catene NHC-Au-NHC in configurazione *flat-lying*.

In presenza di un adatomo di Au, anche la forza di legame di NHC con sostituenti agli azoti imidazolici ingombranti aumenta ma in maniera più contenuta; tende al contrario a diminuire il contributo delle forze di van der Waals alla stabilità del legame ma resta comunque significativo, contributo che si stima intorno al 40%. [15][17]

È importante sottolineare, infine, che le distanze di legame $C_{carbenico}$-$Au_{adatomo}$ (Figura 1.10) risultano sempre più piccole rispetto alla coordinazione $C_{carbenico}$-Au *on top* sulla superficie metallica (Figura 1.9).[17]

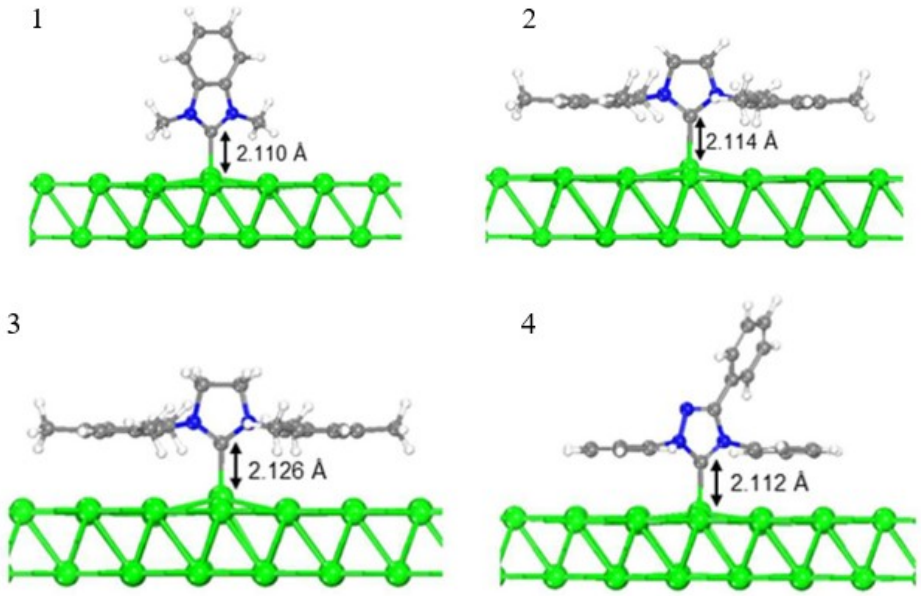


Figura 1.9 Struttura a minima energia degli NHC legati alla superficie di Au(111): (1) 1,3-dimetilbenzimidazol-2-ilidene; (2) 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilidene; (3) 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilidene; (4) 1,3,4-trifenilimidazol-2-ilidene.[17]

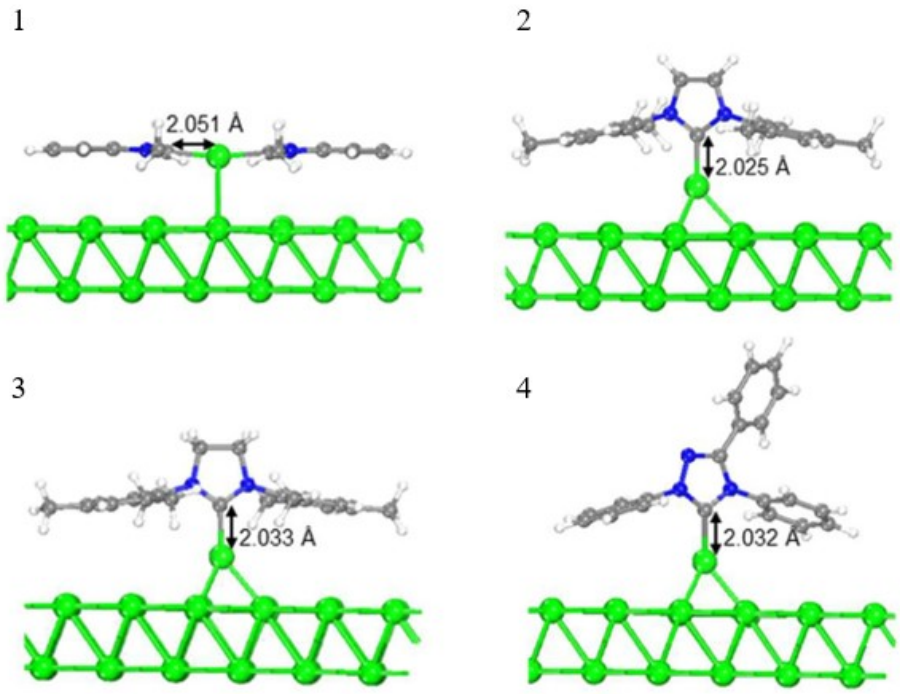


Figura 1.10 Struttura a minima energia degli NHC legati ad un adatomo di Au: (1) 1,3-dimetilbenzimidazol-2-ilidene; (2) 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilidene; (3) 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilidene; (4) 1,3,4-trifenilimidazol-2-ilidene. [17]

1.5 Finalità della tesi

Date le precedenti considerazioni, durante l'internato di tesi si sono volute sintetizzare due distinte categorie di sali di imidazolio e benzimidazolio che avessero le caratteristiche per favorire la formazione di *flat-lying* NHC sulla superficie:

I) Poli-NHC

Si tratta di sali con più funzionalità imidazoliche di modo da ottenere sulla superficie metallica delle geometrie ordinate ma più complesse rispetto a quelle precedentemente osservate per deposizione di sali di bis-imidazolio e tris-imidazolio.[11] In particolare, nel nostro caso ci si è focalizzati su sali di tetra-imidazolio in cui le funzionalità imidazoliche sono connesse ad un anello pirenico centrale. In linea di principio, ci si aspetta che la struttura aromatica estesa del linker possa interagire bene con la superficie metallica, favorendo la formazione di network estesi.

II) Sali di benzimidazolio funzionalizzati con buoni gruppi uscenti

Come descritto in precedenza, network ordinati su superficie possono essere ottenuti da una azione combinata: deposito di NHC e reazione di Ullmann fra NHC vicini. Per valutare questo approccio e utilizzare sistemi più semplici rispetto a quelli descritti al punto I), si intende sintetizzare sali di azolio che presentano un anello benzimidazolico al

quale sono legati due *wingtip* agli atomi di azoto, che possono essere gruppi aromatici (fenile, benzile) o alifatici poco ingombranti (metile). I gruppi uscenti che permettono di far avvenire il coupling di Ullmann sulla superficie metallica (nel nostro caso atomi di bromo), possono essere legati sia ai *wingtip* sia all'anello benzimidazolico al fine di produrre le più svariate geometrie molecolari sulla superficie metallica.

1.6 Proprietà dei complessi carbenici N-eterociclici (NHC) di Cu(I) e Au(I)

Rame ed oro sono due metalli di elevato interesse per le loro svariate applicazioni: per il rame vi sono per esempio le apparecchiature elettroniche, le tubature e la catalisi mentre per l'oro si annoverano l'impiego in gioielleria, in catalisi, nella ricerca di nuovi farmaci contro i tumori e l'uso come bene di investimento. Pur appartenendo entrambi al gruppo XI della tavola periodica, essi presentano caratteristiche molto diverse tra loro. La chimica organometallica del rame è piuttosto limitata ai complessi η^1-alchilici e -arilici di Cu(I), di configurazione $[Ar]3d^{10}$; le limitazioni sono dovute principalmente all'instabilità del Cu(I) verso la dismutazione a Cu(0) e Cu(II), una reazione facilmente prevedibile dalla somma dei potenziali standard di riduzione Cu(I)/Cu(0) e di ossidazione Cu(I)/Cu(II)[18][19]:

$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu_{(s)}$ E°(V) = +0.52

$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$ E°(V) = +0.16 V ($E°_{ossidazione}$= -0.16 V)

$E°_{dismutazione}$= +0.52 V – 0.16 V= +0.36 V

Dato il carattere "*soft*" del Cu(I) secondo la Teoria HSAB (*Hard-Soft Acids and Bases Theory*), questo catione metallico si presta bene a formare complessi con leganti carbenici N-eterociclici. Sintetizzati fin dai primi anni del XXI secolo, i complessi risultano interessanti in quanto gli NHC possono incrementare l'attività catalitica del centro metallico, stabilizzandolo rispetto alla dismutazione; inoltre, i complessi si rivelano di facile sintesi, basso costo e bassa tossicità. Complessi neutri del tipo [(NHC)CuX] e cationici del tipo $[(NHC)_2Cu]^+$ sono stati utilizzati come catalizzatori in catalisi omogenea per numerose tipologie di reazioni.[20][21] Tra queste, si annoverano:

- Reazioni di idrosililazione (addizione di un frammento Si-H in un legame C=C o C=eteroatomo);
- Reazioni di addizione coniugata, nelle quali i complessi NHC-Cu(I) agiscono efficacemente per il controllo della regioselettività e della stereoselettività in reazioni che coinvolgono reagenti organometallici, quali organolitio, organomagnesio, organoalluminio, organoboro, organozinco;
- Reazioni di cicloaddizione [3+2] nelle quali il complesso NHC-Cu(I) attiva la reazione tra 1,3-dipolo e 1,3-dipolarofilo per formare anelli eterociclici a cinque membri;

- Reazioni per formare propargilammine chirali tra un'aldeide, un'ammina secondaria e un alchino terminale (reazioni A^3);
- Reazioni di borazione e idroborazione;
- Reazioni di carbossilazione di legami N-H e C(sp^2)-H di areni ed eteroareni;
- Reazioni di alchenilazione di eteroareni elettron-ricchi e reazioni di allilazione;
- Reazioni di arilazione C(sp^2)-H congiuntamente a complessi NHC-Pd per ottenere prodotti biarilici;
- Reazioni di amidazione di legami C(sp^2)-H usando N-cloro-carbammati o N-cloro-N-sodio-carbammati;
- Reazioni di tiolazione di legami C(sp^2)-H di benzotiazoli e benzossazoli.

Altri studi sui complessi suddetti sono stati avviati in ambito biomedico e nell'ambito dei materiali fotoattivi.[22][21]

L'oro(I), di configurazione elettronica $[Xe]4f^{14}5d^{9}6s^{1}$, risente dell'effetto della contrazione lantanoidica, ovvero del riempimento degli orbitali 4f che tende ad aumentare la carica nucleare efficace per la minore capacità di tali orbitali di schermare la carica del nucleo; questo porta ad una contrazione del raggio atomico dell'oro, garantendone maggiore stabilità chimica per la minore propensione a perdere elettroni. L'oro viene impiegato ampiamente in catalisi omogenea, soprattutto negli stati di ossidazione Au(I) e Au(III), per la sua bassa tossicità e per la sua veloce reattività se comparata ad altri centri metallici della serie di transizione. Nello specifico, Au(I) viene ritenuto un centro metallico fortemente "*soft*" dalla Teoria HSAB (*Hard-Soft Acids and Bases Theory*) per il fatto che è un catione molto grande e di carica bassa. Questo lo rende perfetto per legarsi a basi di Lewis altrettanto "*soft*", quali i leganti al carbonio come gli NHC, o i doppi e tripli legami C-C. Quest'ultimo aspetto permette di spiegare il sempre crescente utilizzo di specie di oro(I) nel campo della chimica organica.[23][24]

La forte interazione NHC-Au(I) porta a formare un legame molto stabile che, ancor più rispetto al rame, previene la dismutazione di Au(I) in Au(0) e Au(III). Questa reazione, ancorché meno diffusa rispetto al rame(I), risulta termodinamicamente favorita per il potenziale di dismutazione positivo (ed infatti avviene rapidamente in soluzione) ma in molti casi risente di una barriera cinetica, proprio come quando Au(I) è complessato da leganti come quelli carbenici:[19]

$Au^{+} + e^{-} \rightarrow Au_{(s)}$ E°(V) = +1.69 V

$Au^{3+} + 2e^{-} \rightarrow Au^{+}$ E°(V) = +1.26 V ($E°_{ossidazione}$= -1.26 V)

$E°_{dismutazione}$= +1.69 V – 1.26 V= +0.43 V

1.7 Superfici metalliche di Cu(111) e Au(111)

Le superfici di Au(111) si prestano molto bene al loro uso nella scienza delle superfici in quanto sono note per la loro inerzia chimica, che consente di far adsorbire le molecole sulla superficie, soprattutto attraverso interazioni di van der Waals, senza che tali molecole vengano modificate da reazioni indesiderate. Inoltre, la superficie di Au(111) presenta il vantaggio tecnico di consentire l'ottenimento di superfici pulite e atomicamente piatte. Tra le superfici metalliche investigate, numerosi studi computazionali DFT ritengono Au(111) una superficie ineguagliabile in quanto infinita, perfetta e atomicamente piatta di struttura cubica a facce centrate (fcc): tale struttura è tuttavia modificata dal fatto che lo strato superficiale di atomi di oro risulta compresso, di circa il 4-5%, nella direzione ad impacchettamento compatto <110>, con la conseguenza che gli atomi superficiali si allineano con siti differenti degli strati nel bulk del metallo. Questo dà luogo ad una ricostruzione superficiale a lunga distanza nota con il nome di "*herringbone*" o spina di pesce ($o\ 22 \times \sqrt{3}$), generata al fine di ridurre l'energia superficiale del materiale.[25][26]

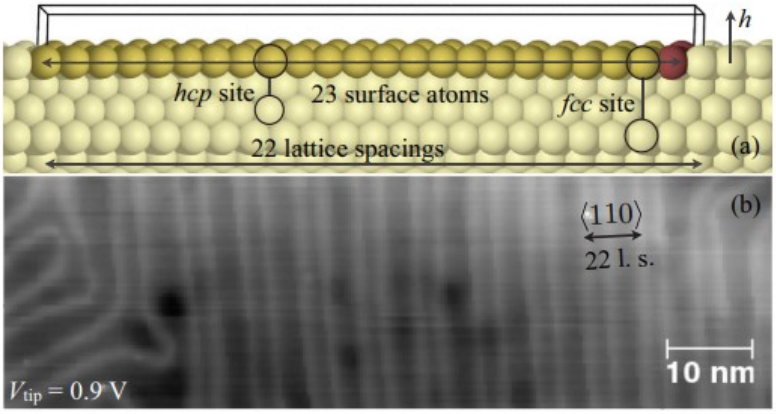


Figura 1.11 (a) Rappresentazione schematica della ricostruzione $22 \times \sqrt{3}$, che mostra come 23 atomi superficiali si adattino in 22 siti reticolari, comprimendo lo strato superiore (atomi aggiuntivi colorati in rosso);
(b) Immagine STM della ricostruzione "herringbone" o spina di pesce di Au(111).[26].

Anche la superficie di Cu(111) possiede una struttura cristallina cubica a facce centrate (fcc), ma a differenza di quella di Au(111) non subisce particolari riorganizzazioni e la sua struttura cristallina si avvicina molto a quella prevista idealmente. Si deve tuttavia prendere in considerazione che tale superficie, ampiamente investigata via STM da Z. Qu *et al.*, può subire notevoli variazioni con la temperatura. Ad esempio, in seguito a tre cicli di annealing a 350 °C, della durata di 30 minuti ciascuno, si sono potute osservare due nuove superstrutture (clusters circolari e strutture diatomiche), mentre dopo cicli di annealing ad oltre 700 °C si sono potuti osservare vari gradi di rimozione di filari atomici, che ha condotto ad una fase superficiale con numerosi difetti di linea mai osservata in precedenza su Cu(111).[27]

Il fatto che il rame sia intrinsecamente un centro più reattivo dell'oro e che la struttura cristallina non risenta di particolari ricostruzioni, comporta una maggiore reattività della superficie di Cu(111) rispetto a quella di Au(111), consentendone l'impiego nel campo della catalisi eterogenea e nella crescita di materiali 2D.[27]

1.8 Descrizione delle tecniche di caratterizzazione di superficie: XPS e STM

La spettroscopia fotoelettronica a raggi X (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) si basa sul fenomeno per cui un materiale irradiato da un'onda elettromagnetica emette elettroni, ovvero sull'effetto fotoelettrico, descritto da A. Einstein all'inizio del XX secolo. Gli elettroni emessi, denominati *fotoelettroni*, sono quelli che occupano i livelli di core atomici e vengono emessi con una energia cinetica caratteristica. Tale energia è funzione dell'energia di legame (*binding energy*), che è distintiva per ogni tipo di atomo: infatti, la *binding energy* non è solamente funzione della natura dell'elemento ma anche dell'orbitale occupato dall'elettrone emesso e dall'intorno chimico. Con la tecnica XPS si ha pertanto la possibilità di ottenere un'analisi chimica quantitativa della superficie, deducendo la composizione elementare, la formula empirica e gli stati elettronici degli elementi. Dal momento che gli elettroni devono lasciare il materiale per essere rilevati, solo gli elettroni degli atomi negli strati superficiali del materiale investigato riescono a uscire senza collidere con altri atomi, per cui la tecnica consente di esaminare solamente i primi 10 nm della superficie. I fotoelettroni che non danno luogo a collisioni originano dei picchi nello spettro XPS, mentre quelli che sono soggetti a collisioni perdono energia cinetica e sono causa del rumore di fondo dello spettro. Oltre ai picchi dovuti ai fotoelettroni emessi, si hanno picchi generati da elettroni Auger: quando un elettrone di *core* viene espulso dall'atomo, un elettrone di un guscio elettronico più esterno può riempire la lacuna elettronica generatasi, comportando un rilascio di energia, la quale è impiegata per emettere un terzo elettrone di un guscio ancora più esterno.

Uno spettrometro XPS richiede nella camera di analisi condizioni di ultra-alto vuoto (ovvero $<10^{-9}$ mbar) al fine di limitare le contaminazioni superficiali e massimizzare il numero di fotoelettroni che raggiungono l'analizzatore.

Considerando la complessità dello strumento e dell'analisi dei dati raccolti, spesso si possono riscontrare errori sistematici dovuti a contaminazioni del campione o della camera di analisi dello strumento, a campioni non omogenei o loro scorretta manipolazione, ad assegnazioni non accurate. Tuttavia, la quantificazione degli elementi presenta un'incertezza statistica di circa ±1 %, il che rende l'XPS una tecnica molto informativa.[28]

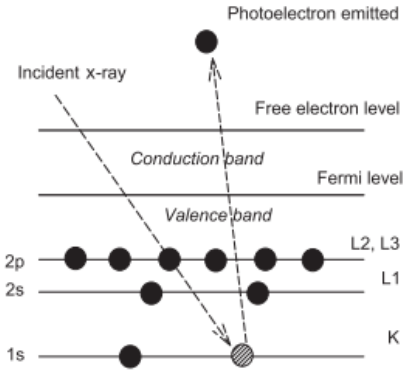


Figura 1.12 Effetto fotoelettrico.[28]

L'STM (*Scanning Tunnelling Microscopy*) è un'altra tecnica fondamentale nello studio delle superfici metalliche: inventata negli anni '80 del secolo scorso, si basa sulla misurazione della corrente di *tunneling*, un fenomeno quantistico che vede il passaggio di corrente tra due entità non a contatto tra loro che nel caso dell'STM sono la punta (spesso di una lega Pt/Ir) e il substrato in esame, il quale deve essere conduttivo. La superficie viene scansionata muovendo la punta su di essa, con risoluzione verticale (asse z) e laterale (asse xy) ottime, rispettivamente dell'ordine di 0.01 e 0.1 nm. Questo consente di avere risoluzione a livello atomico.

L'STM può lavorare in due modalità distinte, mantenendo la corrente costante e variando l'altezza z della punta dal substrato oppure cambiando la corrente e mantenendo l'altezza ed il potenziale costante. La corrente di *tunneling* dipende esponenzialmente dalla distanza tra punta e campione, e questo comporta che un minimo spostamento verticale della punta fa variare l'intensità di corrente anche di ordini di grandezza, rendendo la tecnica estremamente sensibile alla morfologia del campione investigato. Inoltre, la corrente di *tunneling* ha una dipendenza lineare dal potenziale applicato e dalla densità degli stati.[29][30] Questo consente quindi di investigare anche le proprietà elettroniche delle superfici, come per esempio identificare livello energetici localizzati della superficie o di adsorbati.

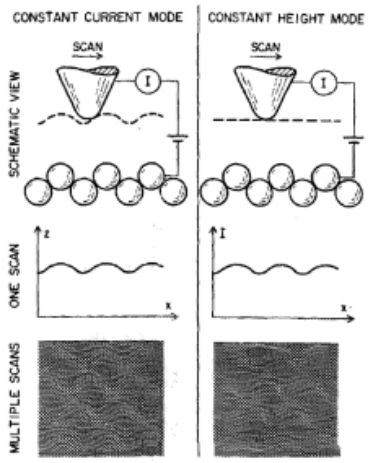


Figura 1.13 Modalità di scansione dell'STM.[30]

Inizialmente l'STM è stato sfruttato per studiare la topologia di diversi solidi al fine di calcolare varie proprietà quali la conduttività e il trasferimento di calore. Successivamente, tale tecnica si è resa fondamentale non solo per l'*imaging* di superfici variamente decorate ma anche per la movimentazione di atomi sulle superfici a formare dei pattern di interesse. Applicazioni più recenti lo vedono impiegato a livello elettrochimico (*EC-STM*) congiuntamente ad un elettrodo di riferimento e ad un controelettrodo al fine di studiare *in situ* le reazioni elettrochimiche che avvengono sulla superficie del campione in tempo reale e con risoluzione atomica.[30]

1.9 Possibili applicazioni dei sistemi NHC-superficie metallica

La funzionalizzazione delle superfici con leganti carbenici N-eterociclici ha attirato interesse in tempi recenti per le potenziali applicazioni di tali sistemi. Primo fra tutti potrebbe essere il loro impiego come sistemi catalitici, per promuovere reazioni che risultano usualmente difficili da condurre: questo spiega anche la volontà di ottenere dei *flat-lying NHC* coordinati ad un adatomo metallico in quanto tali adatomi possiedono strutture elettroniche uniche, una grande superficie libera sopra di sé (a differenza della configurazione *ballbot-type*) e una coordinazione spesso incompleta a causa del loro innalzamento al di fuori della superficie metallica. La conseguenza di ciò è una elevata reattività dell'adatomo, un aumento dell'attività catalitica e una maggiore selettività nelle reazioni in cui viene coinvolto.[31]

L'attenzione si è posta in particolare nel campo dell'economia circolare dei combustibili fossili: in un'epoca in cui l'inquinamento dell'aria da gas serra è problematico per l'aggravarsi del riscaldamento climatico, il recupero dell'anidride carbonica, il principale di questi gas, è cruciale per trasformare un rifiuto in una risorsa. La CO_2 è una molecola molto stabile che può essere ridotta per via elettrochimica al fine di riottenere solventi e combustibili. Tuttavia, tale processo è ad oggi economicamente poco sostenibile per l'elevato potenziale che occorre applicare per ridurre la CO_2 al radicale anione $CO_2^{\cdot -}$, che può agevolmente essere convertito poi in altre molecole di interesse come monossido di carbonio (CO), formiato ($HCOO^-$) e metanolo (CH_3OH).[32] Nel corso degli anni si sono sviluppati diversi sistemi catalitici quali metalli, ossidi metallici o sistemi misti metallo/ossido metallico variamente funzionalizzati che potessero abbassare il potenziale di elettroriduzione dell'anidride carbonica ma spesso il potenziale richiesto risulta ancora molto alto o la selettività verso un solo tipo di prodotto scarsa.[33][34][35][36][37]

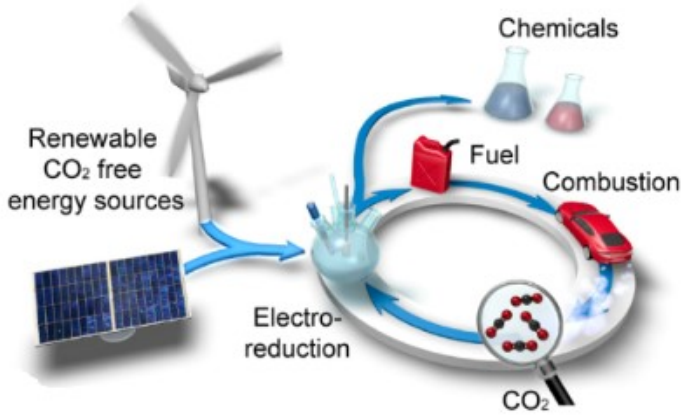


Figura 1.14 Elettroriduzione dell'anidride carbonica, utile a chiudere il ciclo di vita dei combustibili fossili in maniera sostenibile.[33]

CO_2 Reduction Half Reactions		[V] vs RHE
$CO_2 + H_2O + 2e^-$	→ $CO + 2OH^-$	-0.10
$CO_2 + H_2O + 2e^-$	→ $HCOO^- + OH^-$	-0.03
$CO_2 + 5H_2O + 6e^-$	→ $CH_3OH + 6OH^-$	0.03
$CO_2 + 6H_2O + 8e^-$	→ $CH_4 + 8OH^-$	0.17
$2CO_2 + 8H_2O + 12e^-$	→ $C_2H_4 + 12OH^-$	0.08
H_2O Reduction Half Reaction		
$2H_2O + 2e^-$	→ $2H_2 + 2OH^-$	0.0

Figura 1.15 Potenziali di riduzione dell'anidride carbonica verso elettrodo a idrogeno reversibile (RHE).[33]

Gli NHC possono inoltre essere ingegnerizzati opportunamente per dare vita a sistemi eterogenei quali polimeri coniugati microporosi (CMP), polimeri iper-reticolati (HCP), *covalent organic frameworks* (COF) e *metal-organic frameworks* (MOF) per applicazioni in ambito ambientale (*environmental remediation*). Tali sistemi hanno già trovato applicazione nel trattamento dell'aria per l'adsorbimento di gas tossici (CO, NO_x, SO_2) e nell'adsorbimento sia di contaminanti organici che di metalli pesanti da soluzioni acquose (quali acque di scarico).[38] I sistemi NHC-Au metallico trovano terreno fertile anche in campo analitico-biomedicale per il rivelamento rapido e accurato di patogeni, quale il biosensore elettrochimico basato su anticorpi del morbillo sviluppato da R.M. Mayall *et al.*[39] o il biosensore elettrochimico sviluppato da I. Singh *et al.*[40] per il rilevamento di batteri nell'acqua di lago.[41]

Altre possibili applicazioni in qualità di catalizzatori dei sistemi NHC-metallo includono la riduzione fotocatalitica della CO_2, l'impiego in catalisi asimmetrica (idrogenazione chemoselettiva, scambio H/D chemoselettivo, idratazione degli alchini), le reazioni di cicloisomerizzazione, le reazioni di ossidazione e la sintesi diretta di acqua ossigenata.[6]

Gli NHC possono essere utilizzati anche per proteggere superfici metalliche e nanomateriali di ogni regime dimensionale e si sono rivelati molto più resistenti rispetto ai tioli, molecole classiche usate

per creare monostrati auto-assemblati (SAMs). I tioli tendono difatti a decomporre ad alte temperature, in ambienti ossidanti o all'esposizione di raggi UV, causando la perdita della protezione e diminuendo le performance del materiale stesso. Infatti, molti di questi materiali sono impiegati nell'industria dei semiconduttori per la costruzione di circuiti integrati (ICs) di nuova generazione. In presenza di zone metalliche alternate a zone di dielettrico, con gli NHC si possono rivestire selettivamente gli atomi metallici, che possono essere anche di diversa natura (non solo Cu, Ag, Au, Pt ma anche Co e Ru).[41][42]

CAPITOLO 2

PARTE SPERIMENTALE

2.1 Materiali e metodi

I sali di imidazolio e benzimidazolio sono stati tutti sintetizzati all'aria, mentre i complessi di Cu(I) e Au(I) sono stati sintetizzati in atmosfera inerte di Argon, grazie ad una linea di Schlenk. I reagenti chimici utilizzati sono commerciali (purezza ≥ 97.0%) e provenienti da Merck KGaA, Darmstadt, Germania e BLD Pharmatech Ltd., Shanghai, Cina.

Le caratterizzazioni ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR e ^{19}F-NMR sono state condotte con spettrometri a risonanza magnetica nucleare Bruker Avance III-300 MHz e Bruker Avance III-400 MHz; gli spettri FT-IR sono stati registrati con uno spettrometro infrarosso a trasformata di Fourier Bruker Alpha II mentre le analisi termogravimetriche sono state possibili grazie all'analizzatore termo-gravimetrico Linseis TGA 1000. Le misure HRMS sono state eseguite con uno spettrometro di massa ibrido quadripolare-Orbitrap Q-Exactive (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA) nelle seguenti condizioni strumentali: ionizzazione electrospray in modalità positiva, risoluzione 70 000, target AGC 1 x 10^6, tempo massimo di iniezione di 50 ms, intervallo di scansione 150–2000 amu, voltaggio capillare 3.5 kV e voltaggio RF a 50 V, temperatura del capillare 320°C e temperatura della sonda 350°C.

I dati di diffrazione a raggi X su cristallo singolo (SC-XRD) sono stati collezionati a 298 K grazie ad un diffrattometro Bruker D8 KAPPA che utilizza la radiazione CuK_α (λ = 1.54178 Å). La struttura è stata poi risolta con metodo duale per mezzo di SHELXT 2018/2 e perfezionata con metodo dei minimi quadrati a matrice completa contro F^2 utilizzando SHELXL 2018/3.

Le caratterizzazioni di superficie si sono realizzate tramite microscopio a scansione ad effetto di tunneling (STM) SPECS GmbH, Berlin, Germany, modello Kolibrì System SPM Aarhus 150 e mediante spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) con una sorgente di raggi X al Mg, modello PSP TX 400.

Come substrato metallico per le deposizioni si è utilizzato un campione di Au(111) a cappello, acquistato presso MaTeck Material-Technologie & Kristalle GmbH, Jülich, Germania.

2.2 Sintesi di precursori carbenici tetrafunzionalizzati (Tetra-NHC)

La sintesi di tali sali di azolio è stata realizzata partendo da 1,3,6,8-tetrakis-imidazolilpirene (Figura 2.1), composto già disponibile in laboratorio, per quaternizzazione degli azoti imidazolici utilizzando reazioni di sostituzione nucleofila su alogenuri alchilici.

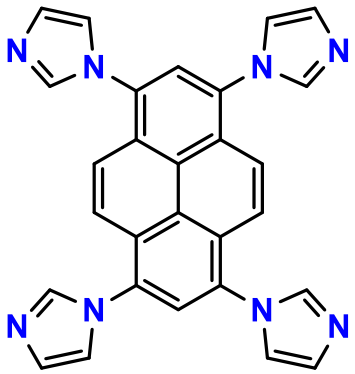


Figura 2.1 1,3,6,8-tetrakis-imidazolilpirene.

2.2.1 Sintesi di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-butilimidazolio)pirene tetrakis(tetrafluoroborato)

Si sono introdotti in un Ace pressure tube 0.152 g (0.326 mmol, 1 equiv) di 1,3,6,8-tetrakis-imidazolilpirene e 2.9 mL di n-butil ioduro (26.0 mmol, 80 equiv) e si è scaldato, sotto agitazione magnetica, a 100 °C per 72 ore. Dopo aver raffreddato la miscela di reazione a temperatura ambiente, il solido marrone è stato lavato diverse volte con dietiletere ed etilacetato ed isolato per filtrazione su gooch. Si sono ottenuti 0.148 g di prodotto.

Il sale di tetraimidazolio così ottenuto è stato sospeso in 3 mL circa di metanolo e si è fatto reagire overnight in presenza di 6 equivalenti di tetrafluoroborato di sodio, $NaBF_4$, sotto agitazione magnetica a 40 °C. Si sono ottenuti 0.027 g di prodotto con controanione BF_4^- (resa 8%).

Il composto ottenuto è stato caratterizzato per mezzo di ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 1.05 (t, CH_3, 12H), 1.55 (bs, CH_2, 8H), 2.14 (bs, CH_2, 8H), 4.54 (t, CH_2, 8H), 7.71 (bs, CH imidazolo), 7.85-8.43 (m, CH pirene, 4H), 8.51 (bs, CH imidazolo), 9.17-9.44 (m, CH pirene, 2H), 10.67 (s, NCHN, 4H).

^{13}C-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 13.7 (CH_3), 20.1 (CH_2), 32.1 (CH_2), 51.5 (CH_2), 123.5 (Carom), 125.5 (Carom), 126.1 (Carom), 126.2 (Carom), 127.3 (Carom), 129.7 (Carom), 138.5 (NCHN). Non si osserva uno dei picchi attesi per la bassa sensibilità dei picchi.

Analisi FT-IR

Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione	Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3124	str. C-H arom.	1381	CH_3 simm. def. vib.
3062	str. C-H arom.	1303	str. C-N
2924	str. CH_2/CH_3 asimm.	1068	str. B-F (BF_4^-)
2857	str. CH_2/CH_3 simm.	1038	str. B-F (BF_4^-)
2357		822	=C-H out of plane def. vib.
2326		741	=C-H out of plane def. vib.
2094		621	bending F-B-F (BF_4^-)
1620	str. C=C	525	in plane ring def. vib.

1547	str. C=C	474	out of plane ring def. vib.
1462	CH_3 asimm. def. vib.	409	

La spettrometria ESI-massa non fornisce dati certi sulla struttura molecolare in quanto si osservano numerose frammentazioni (si veda l'Appendice).

2.2.2 Sintesi di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetraioduro

Si sono introdotti in un Ace pressure tube 0.100 g (0.212 mmol, 1 equiv) di 1,3,6,8-tetrakis-imidazolilpirene e 0.53 mL (8.5 mmol, 40 equiv) di iodometano, CH_3I, in presenza di 0.5 mL di acetonitrile. La reazione è stata condotta scaldando a 100 °C, sotto agitazione magnetica, per 72 ore. In seguito a raffreddamento della soluzione, si sono poi ottenuti 0.124 g di un solido marrone, che è stato lavato diverse volte con dietiletere ed etilacetato e isolato per filtrazione su gooch (resa 57%).
Il composto ottenuto è stato caratterizzato per mezzo di ^{1}H-NMR, analisi termogravimetrica (TGA), spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettrometria ESI-massa.
^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 4.10 (s, CH_3, 12H), 8.22 (d, CHarom, 4H), 8.31 (d, CHarom, 4H), 8.44 (bs, CHarom, 4H), 8.99 (s, CHarom, 2H), 9.83 (s, NCHN, 4H).
Analisi FT-IR

Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione	Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3129	str. C-H arom.	1193	str. N-CH_3
3088	str. C-H arom.		=C-H in plane def. vib.
3055	str. C-H arom.	1088	=C-H in plane def. vib.
2923	str. CH_3 asimm.	1072	=C-H in plane def. vib.
2852	str. CH_3 simm.	1045	Rocking vib.
1613	str. C=C ring	950	Rocking vib. / out of plane =C-H def. vib.
1577	str. C=C ring	831	=C-H out of plane def. vib.
1546	str. C=C ring	817	=C-H out of plane def. vib.
1509	str. C-N	753	out of plane C-H def. and ring out of plane vib.
1466	str. C-N	669	
1431	CH_3 asimm. def. vib.	646	
1357	CH_3 simm. def. vib.	615	=C-H out of plane def. vib.
1244	=C-H in plane def.	540	in plane ring def. vib.
1219		464	out of plane ring vib.

La spettrometria ESI-massa non fornisce dati certi sulla struttura molecolare in quanto si osservano numerose frammentazioni (si veda l'Appendice).

2.2.3 Sintesi di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetrakis(esafluorofosfato)

Si sono posti in circa 0.5 mL di metanolo, 0.015 g (0.015 mmol, 1 equiv) di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetraioduro e 0.013 g (0.080 mmol, 5 equiv) di esafluorofosfato di ammonio, NH_4PF_6. La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione magnetica a 40 °C overnight e si sono ottenuti, dopo filtrazione su gooch, 0.0095 g di un solido marroncino(resa 59.1%).

Il composto ottenuto è stato caratterizzato per mezzo di ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 4.11 (s, CH_3, 12H), 8.21 (d, CHarom, 4H), 8.28 (d, CHarom, 4H), 8.30-8.55 (m, CHarom, 4H), 8.80-9.01 (m, CHarom, 2H), 9.80 (s, NCHN, 4H).

^{19}F-NMR (376 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = -70.56 (d, $^1J_{P-F}$ 711.3 Hz).

Analisi FT-IR

Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione	Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3159	str. C-H arom.	1304	str. C-N
3120	str. C-H arom.	1246	str. C-N
3097	str. C-H arom.	1196	str. N-CH_3
2966	str. CH_3 asimm.	1173	=C-H in plane def.
2927	str. CH_3 asimm.	1080	=C-H in plane def.
2854	str. CH_3 simm.	953	Rocking vib./out of plane =C-H def. vib.
1616	str. C=C	833	str. P-F (PF_6^-)
1585	str. C=C	748	out of plane C-H def. and ring out of plane vib.
1550	str. C=C	679	
1512	str. C=C	648	
1466	str. C-N	621	=C-H out of plane def. vib.
1427	CH_3 asimm. def. vib.	559	bending F-P-F (PF_6^-)
1389	CH_3 simm def. vib	467	out of plane ring vib.

La spettrometria ESI-massa non fornisce dati certi sulla struttura molecolare in quanto si osservano numerose frammentazioni (si veda l'Appendice).

2.3 Sintesi di precursori monocarbenici

2.3.1 Sintesi di 1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo

Si sono introdotti in un Ace pressure tube 0.100 g (8.45 mmol, 1 equiv) di benzimidazolo, 2.90 g (10.2 mmol, 1.2 equiv) di 1-bromo-4-iodobenzene, 0.17 g (0.88 mmol, 0.1 equiv) di ioduro rameoso CuI, 0.312 g (1.73 mmol, 0.2 equiv) di 1,10-fenantrolina e 5.55 g (17.0 mmol, 2 equiv) di carbonato di cesio, Cs_2CO_3. I solidi sono quindi stati sciolti in 4.2 mL di dimetilformammide (DMF) anidra e

la miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione magnetica a 110 °C per 48 ore. Si è quindi tirato a secco il solvente in linea di Schlenk e si è eseguita una estrazione diclorometano/acqua per rimuovere i sali inorganici presenti. Il crudo di reazione è stato purificato attraverso una colonna cromatografica in gradiente di concentrazione utilizzando inizialmente esano e arrivando alla fine ad un rapporto esano/etilacetato 1:1. Si sono ottenuti 1.02 g di prodotto (Figura 2.2) purificato (resa 44.0%).

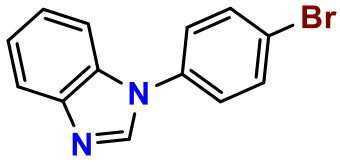


Figura 2.2 1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo.

Il composto ottenuto è stato caratterizzato per mezzo di ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 7.27-7.40 (m, CHarom, 2H), 7.49-8.01 (m, CHarom, 6H), 8.57 (s, NCHN, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 111.1 (Carom), 120.5 (Carom), 120.8 (Carom), 123.1 (Carom), 124.1 (Carom), 126.2 (Carom), 133.4 (Carom), 135.8 (Carom), 139.2 (Carom), 143.7 (Carom), 144.3 (NCHN).

Spettrometria ESI-massa: [M] = $C_{13}H_9N_2Br$: 272.92, 274.90.

Inoltre, si sono ottenuti per *vapour diffusion* di diclorometano, cristalli adatti alla caratterizzazione mediante diffrazione a raggi X su cristallo singolo (SC-XRD).

Analisi SC-XRD

Formula	**$C_{13}H_9BrN_2$**
Space Group	P 2_1/c (14)
Cell Lenghts	**a** 6.3761(2) **b** 10.6901(3) **c** 16.6823(5)
Cell Angles	**α** 90 **β** 93.5400(10) **γ** 90
Cell Volume	1134.92
Z, Z’	**Z**: 4 Z’: 0
R-Factor (%)	2.62

2.3.2 Sintesi di 1,3-bis(4-bromofenil)benzimidazolio tetrafluoroborato

Si sono introdotti in un Ace pressure tube 0.200 g (0.732 mmol, 1 equiv) di 1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo precedentemente sintetizzato, 0.225 g (1.19 mmol, 1.5 equiv) di acido 4-bromofenilboronico, 0.015 g (0.075 mmol, 0.1 equiv) di acetato rameico monoidrato, $Cu(OAc)_2{\cdot}H_2O$, 0.0128 g (0.079 mmol, 0.11 equiv) di cloruro ferrico $FeCl_3$, 0.12 mL (0.72 mmol, 1 equiv) di HBF_4 (soluzione 5.4 M in dietil etere) e 0.193 g (1.84 mmol, 2.5 equiv) di tetrafluoroborato di ammonio, NH_4BF_4. Si sono quindi aggiunti 3 mL di dimetilformammide e la miscela di reazione è stata

mantenuta sotto agitazione magnetica a 100 °C per 48 ore. Dopo aver raffreddato a temperatura ambiente, si è eseguita un'estrazione diclorometano/acqua per eliminare i sali inorganici formatisi e la DMF. Il crudo di reazione è stato purificato attraverso colonna cromatografica (eluente CH_2Cl_2/CH_3OH 20:1) isolando 0.038 g di prodotto desiderato (resa 12%).

Il composto ottenuto è stato caratterizzato per mezzo di ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{19}F-NMR e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 7.66-8.24 (m, CHarom, 12H), 10.57 (s, NCHN, 1H).

Analisi FT-IR

Numero d'onda(cm^{-1})	Assegnazione	Numero d'onda(cm^{-1})	Assegnazione
3082	str. C-H arom.	1095	str. B-F (BF_4^-)
3055	str. C-H arom.	1076	str. B-F (BF_4^-)
2962	str. C-H EtOAc	1022	str. C-O EtOAc
2927	str. C-H EtOAc	802	C-H out of plane def.
2854	str. C-H EtOAc	756	C-H out of plane def.
1728	str. C=O EtOAc	702	C-H out of plane def.
1643	str. C=C	602	=C-H ou of plane def.
1550	str. C=C	575	str. C-Br
1466	str. C-N	501	in plane ring def. vib.
1381	str. C-N	463	out of plane ring def. vib.
1261	str. C-O EtOAc		

Spettrometria ESI-massa: [M] = $C_{19}H_{13}N_2Br_2$: 426.991, 429.018, 431.019.

2.3.3 Sintesi di 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato

Si sono posti in un Ace pressure tube in circa 2 mL di acetonitrile 0.200 g (0.732 mmol, 1 equiv) di 1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo e 0.5 mL (3.76 mmol, 5 equiv) di 2-bromobenzilbromuro. La soluzione, sotto agitazione magnetica, è stata riscaldata a 80 °C per 24 ore, con l'ottenimento di un solido, che successivamente è stato lavato diverse volte con dietil etere, necessario per rimuovere l'eccesso di 2-bromobenzilbromuro e nel quale il sale di azolio è risultato insolubile. Infine, si è filtrato su gooch, il che ha permesso di isolare 0.312 g di prodotto (resa 81.5%).

Il solido è stato caratterizzato mediante ^{1}H-NMR per verificare la riuscita della reazione:

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 5.85 (s, CH_2, 2H), 7.28-8.18 (m, CHarom, 12H), 9.40 (s, NCHN, 1H).

Successivamente, 0.077 g di prodotto (0.148 mmol) sono stati sciolti in metanolo e si è aggiunta goccia a goccia una soluzione acquosa satura di tetrafluoroborato di sodio, $NaBF_4$, fino a quando non è precipitato un solido, che è stato isolato per filtrazione su gooch, ottenendo 0.061 g di prodotto con controanione BF_4^- (resa 77.2%).

Il composto ottenuto è stato caratterizzato per mezzo di ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{19}F-NMR, analisi termogravimetrica (TGA), spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 5.81 (s, CH_2, 2H), 7.35-8.13 (m, CHarom, 12H), 9.19 (s, NCHN, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 52.5 (CH_2), 114.8 (Carom), 115.0 (Carom), 124.9 (Carom), 125.5 (Carom), 128.3 (Carom), 128.4 (Carom), 128.9 (Carom), 129.1 (Carom), 129.5 (Carom), 132.4 (Carom), 132.5 (Carom), 134.5 (Carom), 134.7 (Carom), 134.8 (Carom), 140.6 (Carom), 142.3 (NCHN).

^{19}F-NMR (376 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = -151.89 (^{11}B-F), -151.83 (^{10}B-F).

Analisi FT-IR

Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione	Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3151	str. C-H arom.	1425	str. C-N
3090	str. C-H arom.	1084	str. B-F (BF_4^-)
2959	str. CH_2 asimm.	905	
2915		795	
2850	str. CH_2 simm.	678	str. C-Br
1560	str. C=C ring	461	out of plane ring vib.

Spettrometria ESI-massa: [M] = $C_{20}H_{15}N_2Br_2$: 440.865, 442.844, 444.854.

Cristalli adatti alla diffrazione ai raggi X su cristallo singolo SC-XRD sono stati ottenuti per *layering* di pentano su una soluzione del sale di azolio in una miscela 1:1 diclorometano e cloroformio.

Analisi SC-XRD

Formula	**$C_{20}H_{15}Br_2N_2BF_4$**
Space Group	P b c n (60)
Cell Lenghts	**a** 18.0190(11) **b** 7.6918(4) **c** 30.0886(16)
Cell Angles	**α** 90 **β** 90 **γ** 90
Cell Volume	4170.24
Z, Z'	**Z**: 8 Z': 0
R-Factor (%)	7.24

2.3.4 Sintesi di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato

In un Ace pressure tube si sono introdotti 0.200 g (1.69 mmol, 1 equiv) di benzimidazolo, 1.13 mL (8.47 mmol, 5 equiv) di 2-bromobenzilbromuro e 0.472 g (3.42 mmol, 2 equiv) di carbonato di potassio, K_2CO_3. La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione magnetica per 24 ore a

80 °C. In seguito si è ottenuto un solido bianco che è stato lavato con dietiletere e decantato diverse volte al fine di eliminare il 2-bromobenzilbromuro in eccesso. Il solido bianco ottenuto è stato caratterizzato tramite ^{1}H-NMR per accertarsi della buona riuscita della reazione:

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 5.73 (s, CH_2, 4H), 7.33-7.48 (m, CHarom, 6H), 7.64-7.84 (m, CHarom, 6H), 9.05 (s, NCHN, 1H).

Si è poi solubilizzato il solido in acetonitrile e si è aggiunta goccia a goccia una soluzione acquosa satura di tetrafluoroborato di sodio, $NaBF_4$, al fine di far precipitare il prodotto desiderato con controanione BF_4^-. Si sono ottenuti 0.583 g di prodotto (resa 63.3%).

Il composto ottenuto è stato caratterizzato per mezzo di ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{19}F-NMR, analisi termogravimetrica (TGA), spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 5.72 (s, CH_2, 4H), 7.28-7.51 (m, CHarom, 6H), 7.59-7.86 (m, CHarom, 6H), 8.97 (s, NCHN, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 52.3 (CH_2), 114.9 (Carom), 124.6 (Carom), 128.6 (Carom), 129.5 (Carom), 132.1 (Carom), 132.4 (Carom), 132.6 (Carom), 132.8 (Carom), 134.6 (Carom), 143.3 (NCHN).

^{19}F-NMR (376 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = -151.84 (^{11}B-F), -151.79 (^{10}B-F).

Analisi FT-IR

Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione	Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3149	str. C-H arom.	1227	
3059	str. C-H arom.	1199	str. N-CH_2
3081	str. C-H arom.	1098	str. B-F (BF_4^-)
3001	str. C-H arom.	1061	str. B-F (BF_4^-)
2934	str. CH_2 asimm.	872	
2903	str. CH_2 simm.	833	=C-H out of plane def.
1620	str. C=C	753	C-H out of plane def.
1568	str. C=C	735	=C-H out of plane def.
1480	sciss. CH_2	659	ring out-of-plane def. vib.
1449	C-H def.	595	str. C-Br
1431	str. C-N	570	
1383		533	
1334	str. C-N	521	in plane ring def. vib.
1295		422	out of plane ring def. vib.
1273	str. C-N		

Spettrometria ESI-massa: [M] = $C_{21}H_{17}N_2Br_2$: 454.918, 456.854, 458.849.

Inoltre, è stato possibile cristallizzare il sale di diazolio in oggetto e analizzare i cristalli ottenuti mediante diffrazione a raggi X su cristallo singolo (SC-XRD). La cristallizzazione è stata effettuata con diclorometano, in cui si è sciolto il sale organico, e pentano mediante stratificazione (*layering*) dei due solventi.

Analisi SC-XRD

Formula	**$C_{21}H_{17}Br_2N_2BF_4$**
Space Group	C c (9)
Cell Lengths	**a** 9.53160(10) **b** 12.3282(2) **c** 18.2790(3)
Cell Angles	**α** 90 **β** 97.1440(10) **γ** 90
Cell Volume	2131.24
Z, Z'	**Z**: 4 **Z'**: 0
R-Factor (%)	4.31

2.3.5 Sintesi di 1,3-dimetil-5,6-dibromo-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato

Si sono introdotti in un Ace pressure tube 0.204 g (0.739 mmol, 1 equiv) di 5,6-dibromo-1H-benzimidazolo, 0.15 mL (2.41 mmol, 3 equiv) di iodometano, CH_3I, e 0.507 g (3.67 mmol, 5 equiv) di carbonato di potassio K_2CO_3. La reazione è stata condotta in 2 mL circa di acetonitrile, sotto agitazione magnetica a 80 °C per 24 ore. Al ritorno a temperatura ambiente, si è osservata la formazione di un solido che è stato lavato e decantato diverse volte con esano, dietiletere e cloroformio; dopodiché il solido, di colore giallo paglierino, è stato isolato in quantità pari a 0.216 g (resa 67.6%).

In seguito si sono prelevati 0.100 g del prodotto con controanione ioduro, si sono sciolti in circa 50 mL di una miscela 1:1 metanolo/acetonitrile e si è aggiunta una soluzione acquosa satura di tetrafluoroborato di sodio, $NaBF_4$, per ottenere il prodotto con controanione BF_4^-; dal momento che il sale di interesse non è precipitato dalla soluzione, si è tirato a secco il solvente di reazione, si è sciolto il composto in acetonitrile e si è filtrato su PTFE per rimuovere i sali inorganici. Infine, tirando a secco il solvente, il prodotto è stato isolato con successo in quantità pari a 0.070 g (resa 77.5%).

Il composto ottenuto è stato caratterizzato per mezzo di ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{19}F-NMR, analisi termogravimetrica (TGA), spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 4.00 (s, CH_3, 6H), 8.27 (s, CHarom, 2H), 8.96 (s, NCHN, 1H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 34.7 (CH_3), 119.4 (C-H arom), 123.5 (C-Br arom) 145.0 (C-N arom), 146.4 (NCHN).

^{19}F-NMR (376 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = -152.88 (^{11}B-F), -152.82 (^{10}B-F).

Analisi FT-IR

Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione	Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3052	str. C-H arom.	856	
3003	str. C-H arom.	841	=C-H out of plane def.
2965	str. CH_3 asimm.	772	=C-H out of plane def.
2923	str. CH_3 asimm.	620	str. C-Br
2852	str. CH_3 simm.	591	
1638	str. C=C	533	
1617	str. C=C	522	in plane ring def. vib.
1571	str. C=C	481	
1301	str. C-N	471	
1083	str. B-F (BF_4^-)	463	
1035	str. B-F (BF_4^-)	423	out of plane ring def. vib.
891	=C-H out of plane def.	405	

Spettrometria ESI-massa: [M] = $C_9H_9N_2Br_2$: 302.895, 304.946, 306.972.

Infine, cristalli adatti alla diffrazione ai raggi X su cristallo singolo SC-XRD sono stati ottenuti per *layering* di pentano su una soluzione del sale di azolio in diclorometano.

Analisi SC-XRD

Formula	**$2(C_9H_9Br_2N_2),I,BF_4$**
Space Group	P b c a (61)
Cell Lengths	**a** 8.9546(18) **b** 15.652(3) **c** 18.340(3)
Cell Angles	**α** 90 **β** 90 **γ** 90
Cell Volume	2570.49
Z, Z'	**Z**: 4 **Z'**: 0
R-Factor (%)	6.72

2.3.6 Sintesi di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] bis(tetrafluoroborato)

In un Ace pressure tube si sono introdotti 0.200 g (0.588 mmol, 1 equiv) di 1,2-bis((1H-benzimidazol-1-il)metil)benzene e 0.39 mL (2.94 mmol, 5 equiv) di 2-bromobenzilbromuro. Si sono aggiunti 3 mL circa di acetonitrile e la reazione è decorsa sotto agitazione magnetica a 90 °C per 24 ore. Il solido formatosi è stato quindi isolato per filtrazione su gooch e lavato diverse volte con dietiletere per eliminare l'eccesso di 2-bromobenzilbromuro e si sono ottenuti 0.331 g di prodotto desiderato (resa 95.3 %).

Il composto ottenuto con controanione bromuro è stato caratterizzato tramite ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, analisi termogravimetrica (TGA), spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 5.78 (s, CH_2, 4H), 6.04 (s, CH_2, 4H), 7.08-7.96 (m, CHarom, 20H), 9.81 (s, NCHN, 2H).

^{13}C-NMR (75 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 47.8 (CH_2), 50.8 (CH_2), 114.1 (Carom), 114.38 (Carom), 123.1 (Carom), 127.1 (Carom), 127.3 (Carom), 128.3 (Carom), 128.5 (Carom), 129.4 (Carom), 130.8 (Carom), 131.1 (Carom), 131.3 (Carom), 131.4 (Carom), 132.0 (Carom), 132.6 (Carom), 133.4 (Carom), 143.7 (NCHN).

Analisi FT-IR

Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione	Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3126	str. C-H arom.	1049	=C-H in plane def.
3019	str. C-H arom.	1026	=C-H in plane def.
2933	str. CH_2 asimm.	831	=C-H out of plane def.
1609	str. C=C	765	C-H out of plane def.
1662	str. C=C	738	=C-H out of plane def.
1484	scissoring CH_2	654	str. C-Br
1477		612	
1458	str. C=C	562	
1436	str. C-N	533	
1385	C-H def. vib.	525	in plane ring def. vib.
1345	str. C-N	488	
1294	str. C-N	467	
1275	str. C-N	439	
1207	wagging/twisting CH_2	425	out of plane ring def. vib.
1132			

Spettrometria ESI-massa: [M] = $C_{36}H_{30}N_4Br_2$ (car. 2+): 338.160, 339.114, 340.165; [M+Br^-] = $C_{36}H_{30}N_4Br_3$ (car. 1+): 757.790, 758.793, 760.774.

Successivamente si sono prelevati 0.094 g del prodotto e si sono sciolti in circa 20 mL di metanolo e si è aggiunta goccia a goccia una soluzione satura di tetrafluoroborato di sodio, $NaBF_4$, fino a precipitazione del sale di diazolio con controanione BF_4^-. Il sale è stato isolato per filtrazione su gooch in quantità pari a 0.085 (resa 89.0%).

Il composto ottenuto con controanione tetrafluoroborato è stato caratterizzato per mezzo di ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{19}F-NMR, analisi termogravimetrica (TGA), spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 5.74 (s, CH_2, 4H), 5.77 (s, CH_2, 4H), 7.14-7.24 (m, CHarom, 2H), 7.32-7.52 (m, CHarom, 8H), 7.60-7.90 (m, CHarom, 10H), 8.94 (s, NCHN, 2H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 49.2 (CH_2), 52.5 (CH_2), 115.0 (Carom), 115.1 (Carom), 124.7 (Carom), 128.7 (Carom), 128.8 (Carom), 129.6 (Carom), 130.2 (Carom), 131.1 (Carom), 132.1

(Carom), 132.3 (Carom), 132.5 (Carom), 132.7 (Carom), 132.8 (Carom), 132.8 (Carom), 134.7 (Carom), 143.1 (NCHN).

^{19}F-NMR (376 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = -152.70 (^{10}B-F), -152.64 (^{11}B-F).

Analisi FT-IR

Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione	Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3136	str. C-H arom.	765	C-H out of plane def. vib.
3077	str. C-H arom.	740	=C-H out of plane def.
2988	str. CH_2 asimm.	690	
1610	str. C=C	655	str. C-Br
1562	str. C=C	633	
1485	Scissoring CH_2	612	
1443	str. C=C	578	
1384	str. C-N	555	
1348	str. C-N	520	in plane ring def. vib.
1287	str. C-N	494	
1201	Wagging/twisting CH_2	478	
1081	str. B-F (BF_4^-)	469	
1026	str. B-F (BF_4^-)	461	
878		423	out of plane ring def. vib.
836	=C-H out of plane def.		

Spettrometria ESI-massa: [M] = $C_{36}H_{30}N_4Br_2$ (car. 2+): 338.085, 338.909, 339.733; [M+BF_4^-] = $C_{36}H_{30}N_4Br_2(BF_4)$ (car. 1+): 763.015, 764.911, 766.851.

Infine, si è riusciti ad ottenere cristalli analizzabili mediante diffrazione a raggi X su cristallo singolo (SC-XRD) del sale con controanione tetrafluoroborato. La cristallizzazione è stata effettuata con acetone, in cui si è sciolto il sale organico, e metanolo mediante stratificazione (*layering*) dei due solventi.

Analisi SC-XRD

Formula	**$C_{36}H_{30}Br_2N_4,2(BF_4)$**
Space Group	P 1 (2)
Cell Lenghts	**a** 9.8446(2) **b** 10.6359(2) **c** 17.4633(3)
Cell Angles	**α** 88.2580(10) **β** 74.9980(10) **γ** 88.0430(10)
Cell Volume	1764.72
Z, Z'	**Z**: 2 Z': 0
R-Factor (%)	5.99

2.4 Sintesi di complessi carbenici di Cu(I) e Au(I)

Alcuni dei sali di diazolio precedentemente elencati sono stati utilizzati per sintetizzare complessi, monocarbenici o biscarbenici, di Cu(I) e Au(I).

2.4.1 Sintesi di bromo[1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazol-2-ilidene]oro(I)

In un pallone a tre colli si introducono il sale di diazolio 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio bromuro, precedentemente sintetizzato (0.045 g, 0.085 mmol, 1 equiv), 0.026 (0.087 mmol, 1 equiv) di cloro(dimetilsolfuro)oro(I), $AuCl\{S(CH_3)_2\}$, e 0.117 g (0.849 mmol, 10 equiv) di carbonato di potassio K_2CO_3. Si sono quindi aggiunti circa 4 mL di acetonitrile e la miscela di reazione è stata mantenuta per circa 14 ore a 40 °C sotto agitazione magnetica e a riparo dalla luce. La miscela di reazione è stata quindi raffreddata a temperatura ambiente e filtrata su siringa con filtro PTFE al fine di rimuovere i sali inorganici formatisi. Il solvente è stato infine rimosso a pressione ridotta, isolando il complesso monocarbenico di Au(I) in quantità pari a 0.027 g (resa 43.9%) come solido bianco.

Il composto ottenuto è stato caratterizzato per mezzo di ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 5.96 (s, CH_2, 2H), 7.02-7.14 (m, CHarom, 1H), 7.19-8.07 (m, CHarom, 11H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 52.9 (CH_2), 112.6 (Carom), 112.7 (Carom), 125.9 (Carom), 128.4 (Carom), 128.6 (Carom), 128.8 (Carom), 128.9 (Carom), 130.5 (Carom), 133.1 (Carom), 133.6 (Carom), 133.7 (Carom), 134.0 (Carom), 134.5 (Carom), 134.9 (Carom), 136.2 (Carom), 139.6 (NCHN).

Analisi FT-IR

Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione	Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3061	str. C-H arom.	1092	
2917	str. CH_2 asimm	1069	
2849	str. CH_2 simm	1024	=C-H in plane def. (1,2)
1494	str. C=C	1010	=C-H in plane def. (1,4)
1476	scissoring CH_2	948	=C-H in plane def. (1,2)
1435	str. C=C	841	=C-H in plane def. (1,4)
1408	str. C-N	817	=C-H out of plane def.
1383	str. C-N	784	Twist CH_2
1351	str. C-N	747	out of plane C-H def. and ring out of plane vib.
1314		708	out of plane def. vib.
1277	=C-H in plane def. (1,2)	675	

1254	=C-H in plane def. (1,4)	613	=C-H out of plane def.
1197	str. N-CH_2	572	
1155	=C-H in plane def. (1,2)	501	str. C-Br
1137	=C-H in plane def. (1,4)		

Spettrometria ESI-massa: [M] = $C_{40}H_{28}N_4AuBr_4$: 1076.962, 1078.957, 1080.939, 1082.876, 1084.813 (specie biscarbenica). Specie monocarbenica non osservata.

Inoltre, è stato possibile cristallizzare il complesso di Au(I) e analizzare i cristalli mediante diffrazione a raggi X su cristallo singolo (SC-XRD). La cristallizzazione è stata realizzata mediante diffusione di vapore solubilizzando il complesso in diclorometano e ponendo la vial all'interno di un'altra vial contenente pentano.

Analisi SC-XRD

Formula	**$C_{20}H_{14}AuBr_3N_2$**
Space Group	P b c n (60)
Cell Lenghts	**a** 17.9679(4) **b** 7.5613(2) **c** 30.6934(6)
Cell Angles	**α** 90 **β** 90 **γ** 90
Cell Volume	4170.03
Z, Z'	**Z**: 8 Z': 0
R-Factor (%)	3.87

2.4.2 Sintesi di bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-ilidene]rame(I) tetrafluoroborato

Si sono pesati 0.212 g (0.390 mmol, 2 equiv) di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato, precedentemente sintetizzato, 0.040 g (0.195 mmol, 1 equiv) di bromuro di (dimetilsolfuro)rame(I), $CuBr\{S(CH_3)_2\}$, e 0.641 g (1.97 mmol, 10 equiv) di carbonato di cesio, Cs_2CO_3. Il tutto è stato introdotto in un pallone a tre colli, nel quale si è realizzato un ambiente inerte in seguito a cicli Ar/vuoto. I reagenti sono stati disciolti in circa 4.5 mL di acetonitrile e la reazione è stata condotta overnight, sotto agitazione magnetica e al riparo dalla luce, a 35 °C. Il giorno seguente il complesso è stato sciolto in acetonitrile, precedentemente anidrificato, al fine di solubilizzarlo quantitativamente e si è filtrato su PTFE per togliere i sali inorganici. Una volta tirato a secco il solvente, si è isolato un composto bianco in quantità pari a 0.096 g (resa 46.3 %).

Il complesso ottenuto è stato analizzato mediante ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{19}F-NMR e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 5.25 (s, CH_2, 8H), 6.90-7.16 (m, CHarom, 12H), 7.21-7.71 (m, CHarom, 12H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 52.9 (CH_2), 122.6 (Carom), 124.8 (Carom), 127.7 (Carom), 128.9 (Carom), 130.4 (Carom), 133.7 (Carom), 134.0 (Carom), 135.2 (Carom), 136.1 (Carom), 196.7 (NCHN).

^{19}F-NMR (188 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = -152.17 (^{11}B-F), -152.11 (^{10}B-F).

Spettrometria ESI-massa: [M] = $C_{42}H_{32}N_4CuBr_4$: 970.836, 972.937, 974.883, 976.831, 978.879.

2.4.3 Sintesi di bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-ilidene]oro(I) tetrafluoroborato

Si sono introdotti in un pallone a tre colli 0.148 g (0.272 mmol, 2 equiv) di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato, 0.040 g (0.136 mmol, 1 equiv) di cloro(dimetilsolfuro)oro(I), $AuCl\{S(CH_3)_2\}$, e 0.188 g (1.358 mmol, 10 equiv) di carbonato di potassio, K_2CO_3. In seguito a cicli Ar/vuoto per rendere l'ambiente di reazione inerte, si sono aggiunti circa 4 mL di acetonitrile per solubilizzare i reagenti e la reazione è stata condotta overnight a 40 °C, sotto agitazione magnetica e al riparo dalla luce. Il giorno seguente, in seguito a filtrazione su PTFE per la rimozione dei sali inorganici, si è tirato a secco il solvente di reazione e si sono ottenuti 0.026 g il complesso biscarbenico di Au(I) di interesse (resa 8.2%).

Il complesso ottenuto è stato analizzato mediante ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{19}F-NMR, spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettrometria ESI-massa.

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 5.61 (s, CH_2, 8H), 6.72-6.93 (m, CHarom, 4H), 7.04-7.25 (m, CHarom, 8H), 7.35-7.65 (m, CHarom, 12H).

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = 53.1 (CH_2), 113.4 (Carom), 123.5 (Carom), 126.4 (Carom), 129.1 (Carom), 129.8 (Carom), 131.2 (Carom), 134.2 (Carom), 134.5 (Carom), 135.4 (Carom), 193.4 (NCHN).

^{19}F-NMR (376 MHz, CD_3CN): δ (ppm) = -151.86 (^{11}B-F), -151.81 (^{10}B-F).

Analisi FT-IR

Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione	Numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3053	str. C-H arom.	1155	=C-H in plane def. (1,2)
2927	str. CH_2 asimm	1084	str. B-F (BF_4^-)
2852	str. CH_2 simm	1053	str. B-F (BF_4^-)
1613	str. C=C ring	821	=C-H out of plane def.
1593		790	=C-H out of plane def.
1568	str. C=C ring	749	=C-H out of plane def. and ring out of plane vib.
1478	scissoring CH_2	657	str. C-Br
1443	str. C=C ring	611	=C-H out of plane def.
1416	str. C-N	566	
1342	str. C-N	521	in plane ring def. vib.
1275	str. C-N	429	out of plane def. vib.

1195	str. N-CH_2		

Spettrometria ESI-massa: [M] = $C_{42}H_{32}N_4AuBr_4$: 1105.066, 1107.162, 1109.001, 1110.870, 1112.739.

CAPITOLO 3

RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Caratterizzazione dei sali di azolio in soluzione

3.1.1 Precursori carbenici tetrafunzionalizzati (Tetra-NHC)

Come descritto nella sezione 1.5 “Finalità della tesi” il primo sale di azolio che è stato sintetizzato è un sale di tetraimidazolio con un *core* pirenico. Il composto precursore era già disponibile in laboratorio e durante la tesi gli atomi di azoto sono stati funzionalizzati con gruppi butilici o con gruppi metilici, per reazione con butilioduro o iodometano in largo eccesso. Il controanione è stato quindi scambiato con anioni tetrafluoroborato o esafluorofosfato.

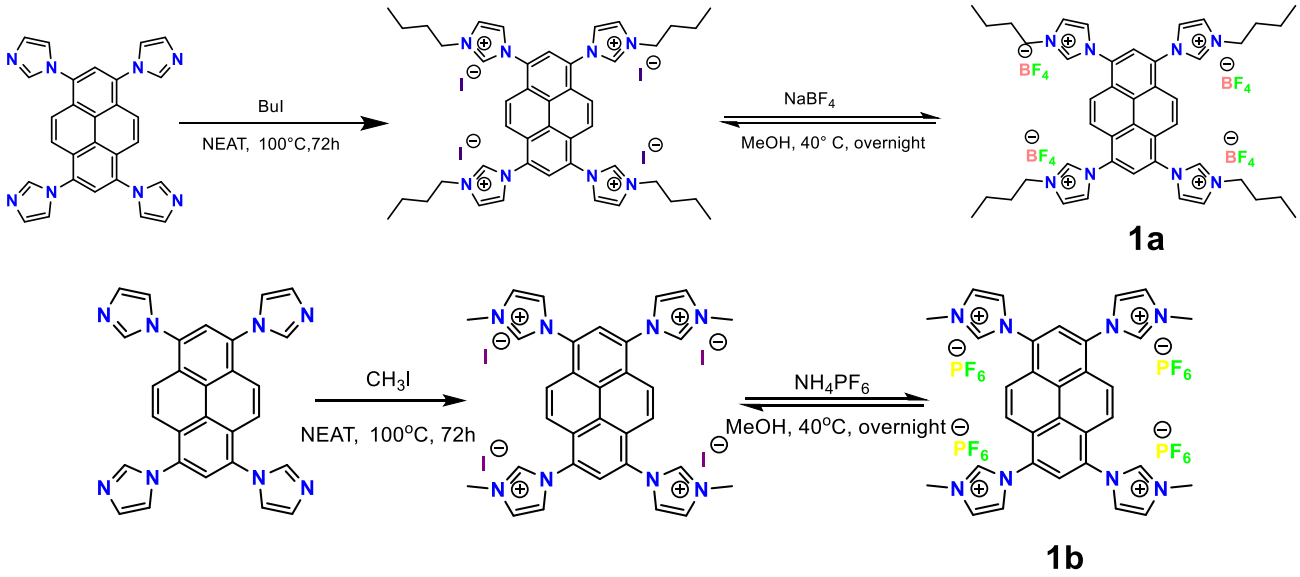


Figura 3.1 Sali di tetra-imidazolio sintetizzati.

Gli spettri ^{1}H-NMR e ^{13}C-NMR del sale funzionalizzato con gruppi butilici e con controanione tetrafluoroborato sono riportati di seguito. Nello spettro protonico vi sono più picchi di quelli attesi e questo suggerisce la presenza di più specie in soluzione. Una possibile spiegazione potrebbe essere che la reazione di quaternizzazione non sia avvenuta su tutti e quattro gli azoti imidazolici della molecola, e che quindi possano essere presenti le specie mono-, di-, tri- e tetra- sostituite. A conferma di ciò, si osserva nitidamente lo sdoppiamento del picco a 10.68 ppm, relativo all’idrogeno legato al carbonio in posizione 2 dell’anello imidazolico (Figura 3.2). I picchi principali sono comunque quelli relativi alla specie tetrafunzionalizzata, già riportata in letteratura da Peris e collaboratori.[43]

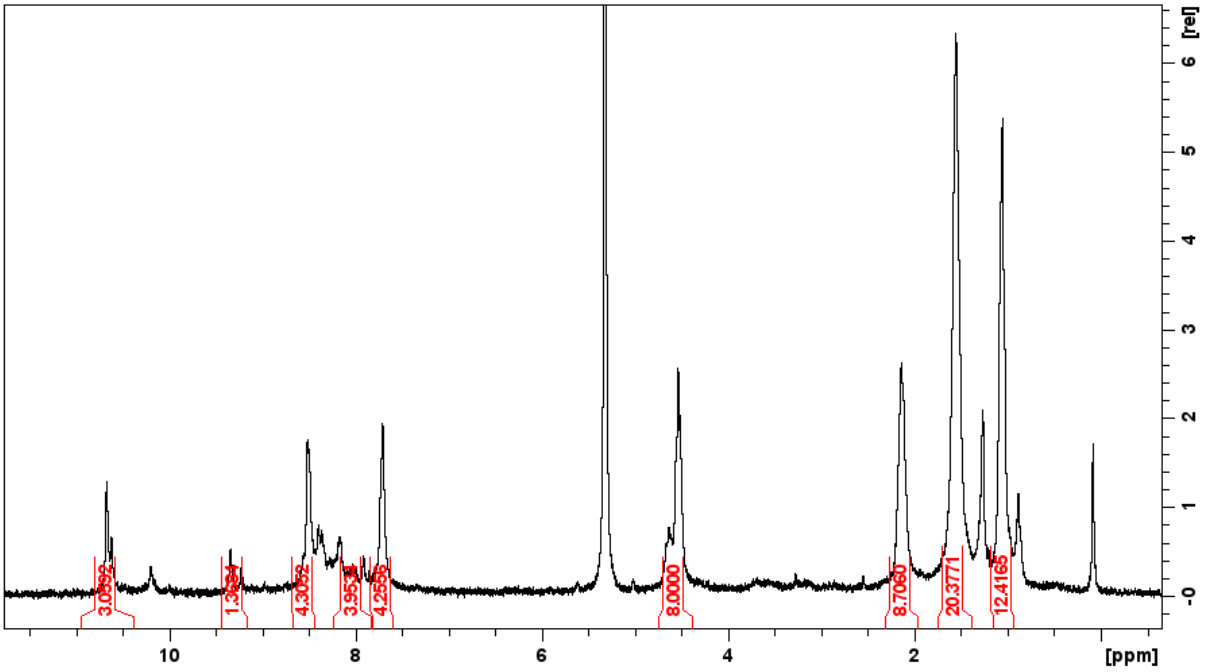


Figura 3.2 Spettro ^{1}H-NMR di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-butilimidazolio)pirene tetrakis(tetrafluoroborato) in CD_2Cl_2.

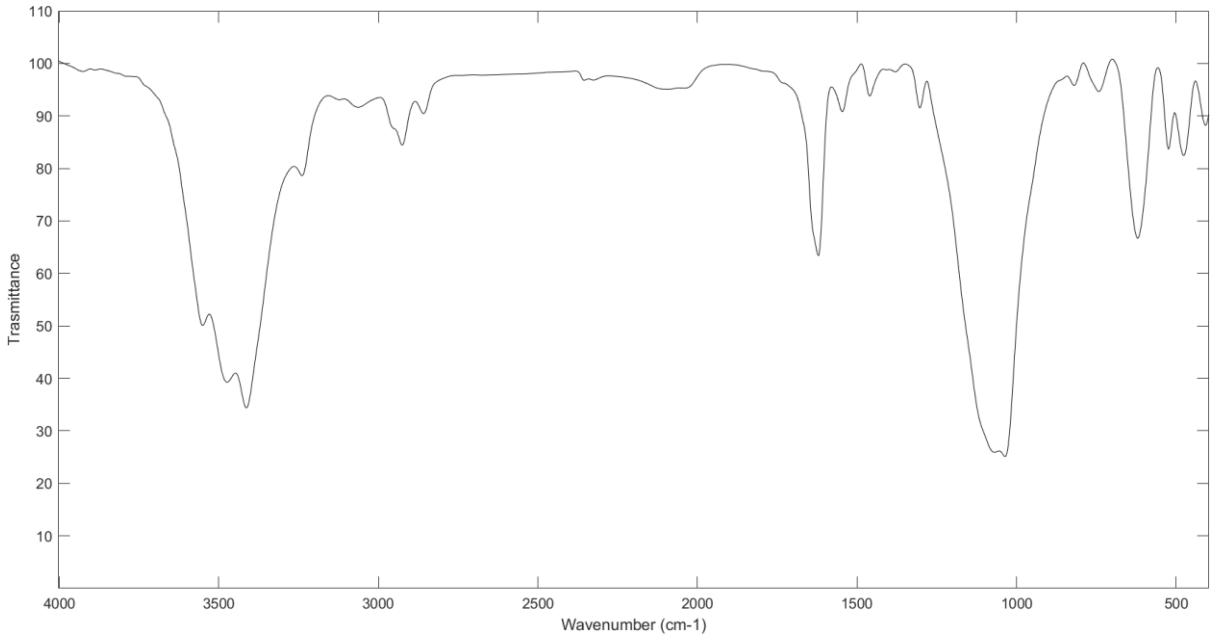


Figura 3.3 Spettro FT-IR di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-butilimidazolio)pirene tetrafluoroborato.

La spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in questo tipo di composti non è molto diagnostica, se paragonata ad esempio alla spettrometria NMR. Infatti, è difficile identificare delle bande caratteristiche, che permettano in maniera univoca di determinare se la quaternizzazione dell'azoto è avvenuta con successo. Ad esempio al fine di confermare la quaternizzazione degli azoti imidazolici si potrebbero utilizzare le bande di stretching alchilici (gruppi metilici e metilenici) a 2924 e 2857 cm^{-1} e i moti di bending asimmetrico e simmetrico del metile che cadono rispettivamente a 1462 e 1381 cm^{-1}, in buon accordo con i dati tabulati.[44] Oltre ad altri moti come gli stretching C-H aromatici e gli stretching C-N, importanti sono i segnali forniti dal controanione tetrafluoroborato,

che dà una banda allargata di stretching B-F dalla forma caratteristica appena sopra 1000 cm^{-1} (con due picchi a 1068 e 1038 cm^{-1}) e una banda di bending, solitamente poco visibile, a 621 cm^{-1}.[45] Nel complesso comunque lo spettro FT-IR non fornisce indicazioni se tutti e quattro gli atomi di azoto sono stati quaternizzati.

La stessa reazione di quaternizzazione è stata condotta anche con ioduro di metile, con l'idea di introdurre un gruppo sostituente più piccolo agli atomi di azoto, che dovrebbe portare meno problemi in fase di deposizione delle specie su superficie. Si riporta di seguito lo spettro ^{1}H-NMR (Figura 3.4) del sale di diazolio in oggetto con controanione ioduro.

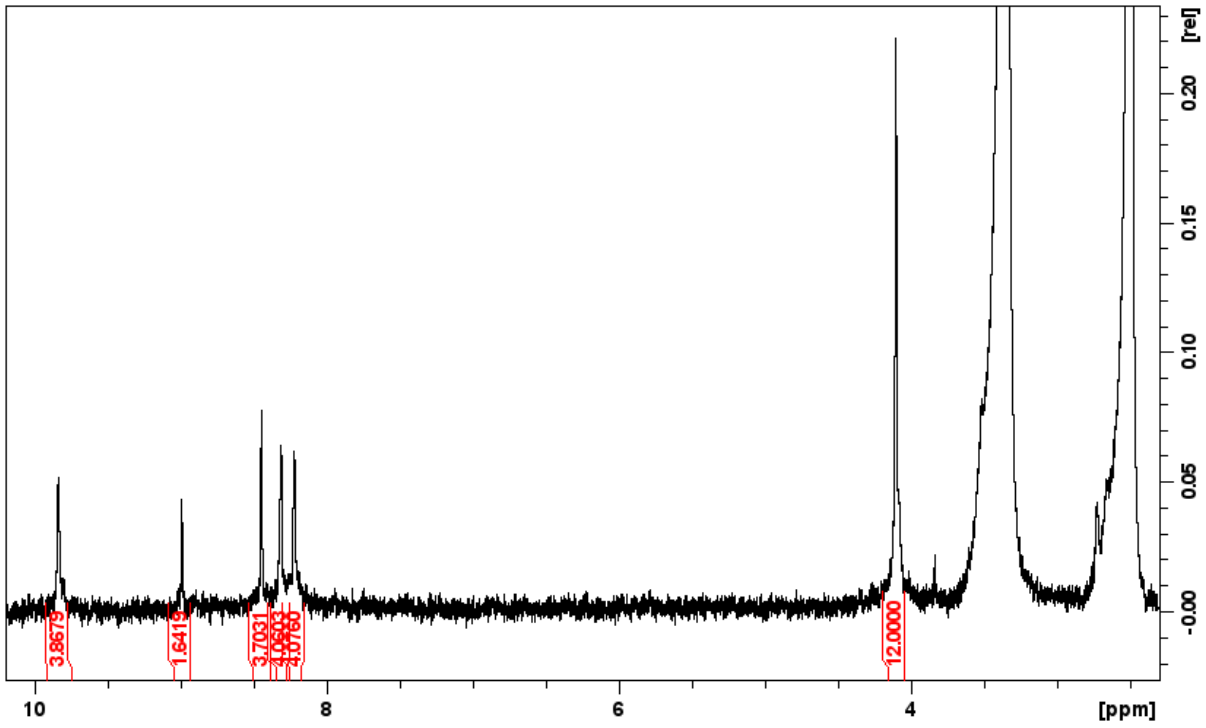


Figura 3.4 Spettro ^{1}H-NMR di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetraioduro in DMSO-d_6.

In tale spettro risulta possibile osservare il picco a 4.10 ppm riferito ai protoni dei gruppi metilici, che è consistente con la riuscita della reazione di metilazione. Inoltre, si osserva che i picchi risultano particolarmente deschermati rispetto al composto pirenico precursore:[43] infatti, i segnali degli idrogeni aromatici cadono tutti sopra 8 ppm e questo è consistente con un sale tetra-carico. Particolarmente diagnostico è il segnale a 9.83 ppm che si riferisce al protone legato al carbonio dell'anello imidazolico tra i due atomi di azoto. In questo caso lo scambio di anione è stato effettuato con NH_4PF_6 seguendo una procedura nota in letteratura.[43]

Lo spettro ^{1}H-NMR del sale di diazolio con controanione esafluorofosfato risulta molto simile a quello del sale ioduro, con solo un leggero shift dei segnali. Quello che è evidente è la maggiore solubilità del sale che ha per controanione esafluorofosfato rispetto a quello con lo ioduro.[46] Questo

è in accordo con quanto ci si aspetta con un anione più grande e meno coordinante come PF_6^-, che agevola la solubilizzazione di tali sali tetracarichi, che evidenziano una solubilità bassa o nulla in tutti i solventi organici, compresi i più polari come acetonitrile, metanolo e dimetilsolfossido.[47][48] La presenza dell'anione esafluorofosfato è evidente anche nello spettro ^{19}F-NMR, dove si nota un doppietto centrato a circa -70 ppm, dato dall'accoppiamento scalare del fluoro con l'atomo ^{31}P centrale, come riportato in letteratura.[49]

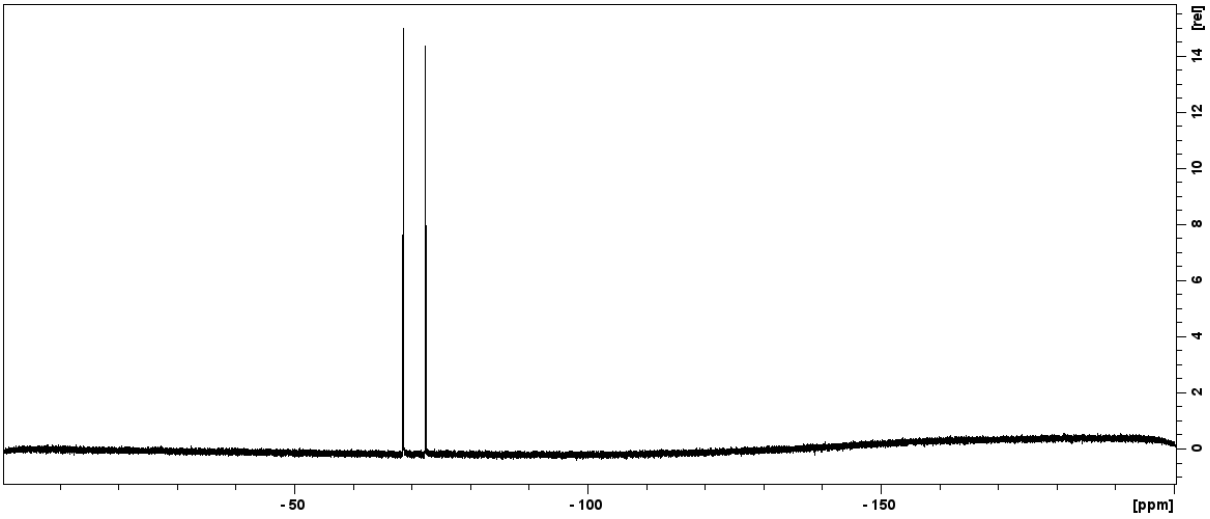


Figura 3.5 Spettro ^{19}F-NMR di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetrakis(esafluorofosfato) in DMSO-d_6.

Il sale con anione ioduro è stato caratterizzato anche con analisi termogravimetrica, condotta in atmosfera di azoto N_2 e applicando il seguente programma di temperature:

- Da temperatura ambiente fino a 100 °C con una crescita di 1 °C/min;
- Dwell di 30 minuti a 100 °C;
- Crescita di 10 °C/min da 100°C a 350 °C;
- Dwell di 30 minuti a 350 °C;
- Crescita di 10 °C/min da 350 a 850 °C;
- Dwell di 30 minuti a 850 °C.

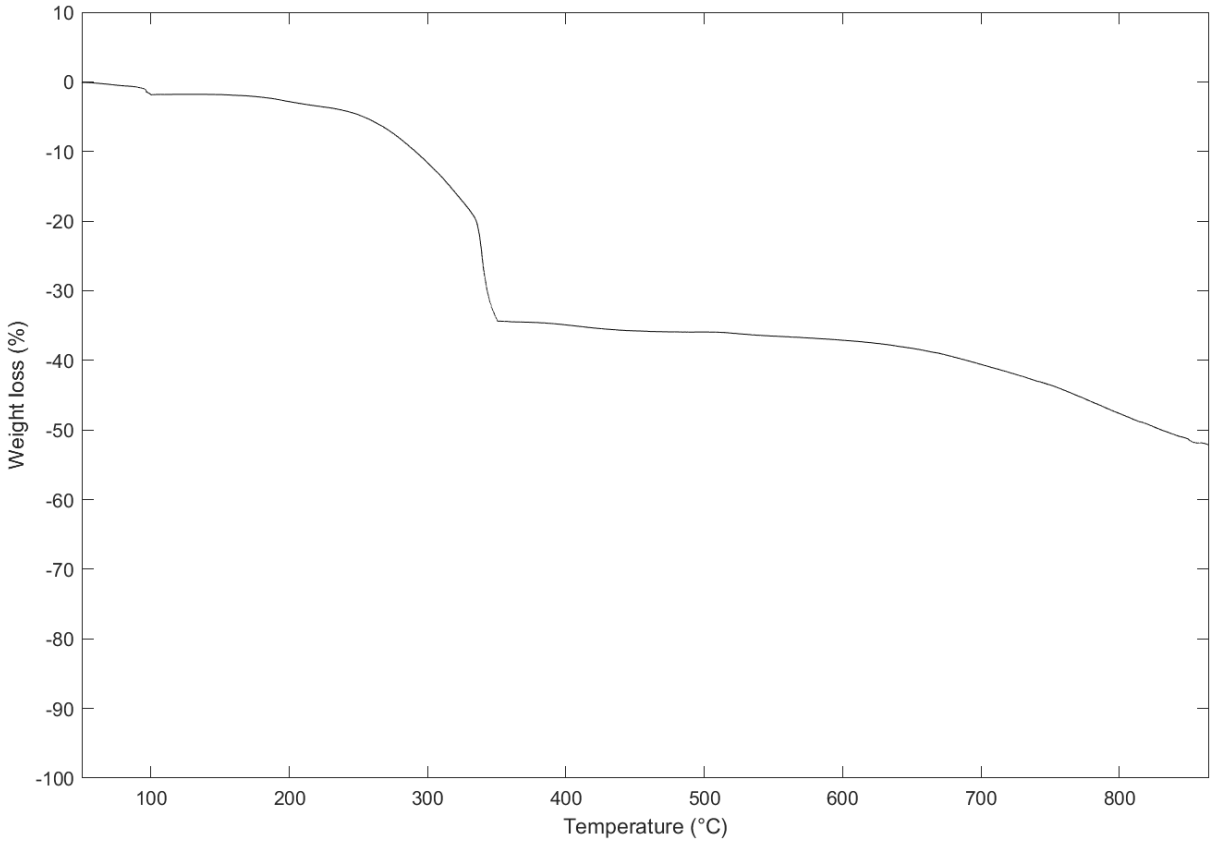


Figura 3.6 Profilo della perdita in peso percentuale contro temperatura di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetraioduro.

Si osserva che a 100 °C si ha una piccola perdita in peso, dovuta probabilmente all'evaporazione di solventi di reazione e acqua, presenti nel campione (pari circa al 2%). Si ha una buona stabilità del composto fino a 175 °C, poi ha inizio una perdita di peso sempre più significativa fino al raggiungimento del 65.6% del peso iniziale. Mediante interpolazione della retta tangente alla porzione piana della curva e della retta tangente al punto di massima pendenza, si può stimare una temperatura di decomposizione del sale 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetraioduro pari a 315 °C.

Gli spettri FT-IR, registrati tra 4000 e 400 cm^{-1}, dei due sali di azolio funzionalizzati con gruppi metilici presentano bande di stretching C-H, C=C e C-N degli anelli aromatici, di stretching di legame C-H asimmetrico e simmetrico del gruppo CH_3 (rispettivamente a 2923 e 2852 cm^{-1}) e vibrazioni dovute alla deformazione di tale gruppo (1431 cm^{-1} asimmetrico, 1357 cm^{-1} simmetrico). Si osserva anche una banda assegnabile allo stretching N-CH_3 a 1193 cm^{-1}.[44] Tutti tali segnali sono diagnostici per confermare l'avvenuta formazione del sale di azolio desiderato. Bande diagnostiche che testimoniano la riuscita della reazione di scambio di anione con esafluorofosfato sono quelle che cadono a 833 cm^{-1} e 559 cm^{-1}: si tratta rispettivamente dello stretching dei legami P-F e il bending dei legami F-P-F del controanione.[50]

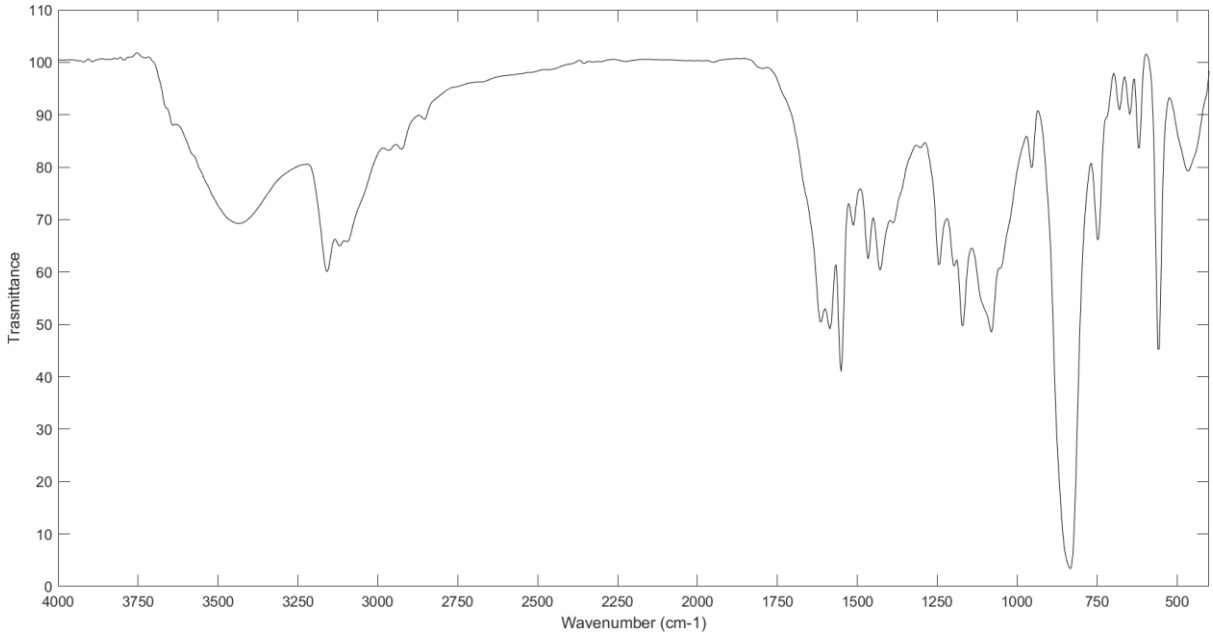


Figura 3.7 Spettro FT-IR di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetrakis(esafluorofosfato).

Data la scarsa solubilità di questa tipologia di sali, non si è resa possibile l'analisi tramite ^{13}C-NMR in quanto meno sensibile dello spettro protonico (bassa abbondanza isotopica pari a 1.1% e minore rapporto giromagnetico del protone), ad eccezione della specie butilata con controanione BF_4^- (spettro ^{13}C-NMR riportato in Appendice).

Inoltre, nonostante la sintesi dei sali di tetraimidazolio sia avvenuta con successo, la loro limitata solubilità e il comportamento termico del sale metilato hanno portato ad accantonare questo tipo di precursori per la deposizione di carbeni NHC su superfici. La limitata solubilità rende infatti difficile un eventuale deposito da soluzione, mentre la quadrupla carica positiva impedisce di depositare questi sali con tecniche di ultra-alto vuoto, considerando la difficoltà di portarli in fase gas.

3.1.2 Sintesi e caratterizzazione di sali di azolio precursori di monocarbeni NHC

Per ovviare ai problemi descritti al termine della sezione precedente e nell'ottica di studiare dei sistemi più semplici, sono stati quindi sintetizzati dei sali di benzimidazolio. Nei gruppi sostituenti agli atomi di azoto o direttamente come sostituenti all'anello benzenico condensato sono presenti degli atomi di bromo. La sintesi di questa tipologia di precursori è stata intrapresa per ottenere un coupling di Ullmann (simile a quello descritto nell'Introduzione) sulla superficie metallica, formando nuovi legami C-C tra le specie carbeniche e ottenendo idealmente dei polimeri *in situ*. Come gruppo per favorire questa reazione è stato scelto il bromo per la sua reattività intermedia tra lo iodio, molto reattivo, e il cloro, molto meno reattivo. Nello specifico, in un esperimento ideale, ci si aspetta che prima si depositi sulla superficie il carbene e poi si ottenga il coupling di Ullmann attraverso un

ulteriore riscaldamento del campione. Utilizzare Cl come sostituente probabilmente impedirebbe la reazione di Ullmann mentre lo iodio, essendo il legame C-I più debole, non permetterebbe una netta separazione fra i due stadi dell'esperimento. Di seguito sono riportate le strutture dei sali di benzimidazolio ottenuti che sono adatti alla deposizione su superfici:

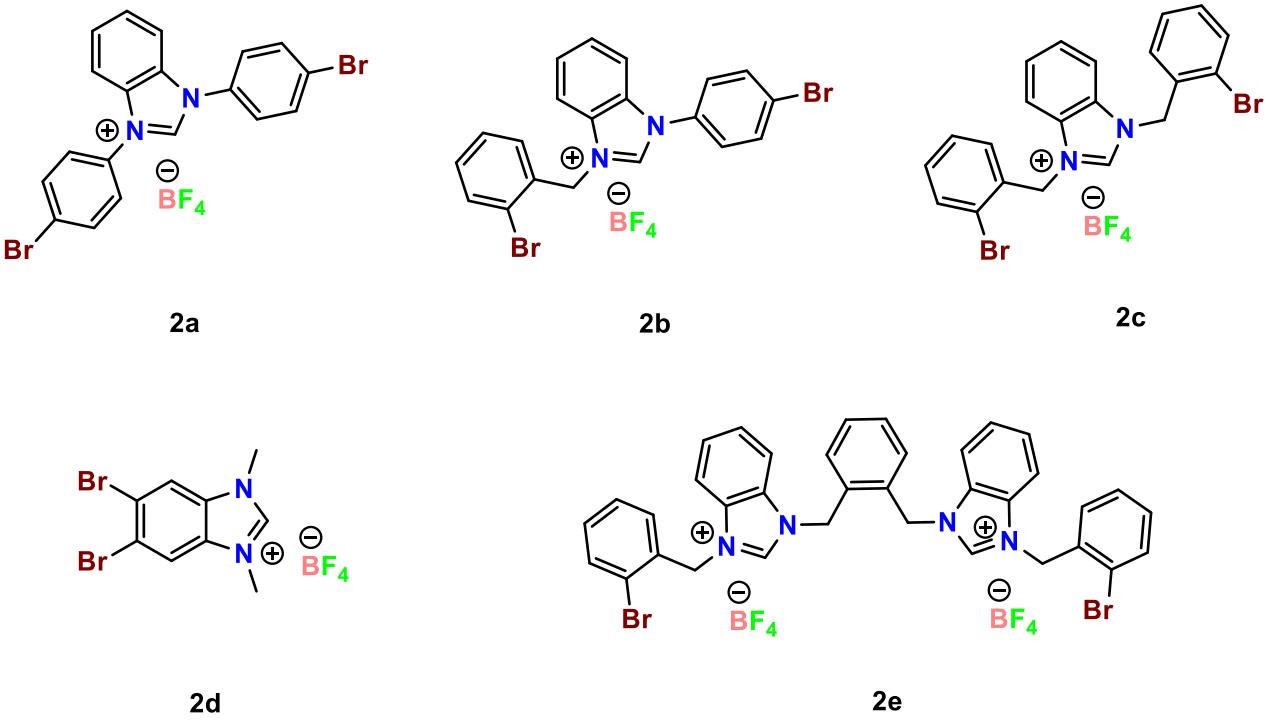


Figura 3.8 Sali di benzimidazolio sintetizzati.

I sali **2a** e **2b** sono stati ottenuti a partire da 1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo, sintetizzato a partire da benzimidazolo e da 1-bromo-4-iodobenzene, in presenza di una base, di un catalizzatore a base di Cu(I), CuI, e di un legante per quest'ultimo, in questo caso 1,10-fenantrolina. Questa reazione è un coupling di tipo Ullmann ed è spiegata nel dettaglio nella seguente sezione. L'1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo è stato poi funzionalizzato con gruppi 4-bromofenile (coupling di Evans-Chan-Lam per ottenere **2a**) e 2-bromobenzile (per ottenere **2b**).

I sali **2c** e **2e** hanno *wingtip* simmetriche date da gruppi 2-bromobenzilici; questa funzionalizzazione risulta semplice, veloce e pulita e non richiede nemmeno l'uso di una base per ottenere il prodotto desiderato. Il sale **2e** si differenzia dagli altri per il fatto che potrebbe dare un bis-NHC sulla superficie metallica perché presenta due funzionalità benzimidazoliche e grazie ai due atomi di bromo nelle catene laterali potrebbe anche dare polimerizzazioni via Ullmann coupling.

Infine, il sale **2d** si scosta in maniera rilevante dagli altri per il fatto che è una molecola molto compatta, che presenta gruppi metilici come catene laterali, mentre gli atomi di bromo si trovano direttamente connessi all'anello benzimidazolico, nelle posizioni 5 e 6.

Ullmann ed Evans-Chan-Lam coupling

Le reazioni condotte per ottenere i sali di azolio elencati precedentemente prevedono nella maggior parte la funzionalizzazione del benzimidazolo o di un suo derivato a livello degli atomi di azoto: tale operazione consiste nell'attacco nucleofilo dell'azoto benzimidazolico su di un substrato che deve essere sufficientemente elettrofilo. Il sito in questione deve avere una parziale carica positiva e al contempo deve essere legato ad un buon gruppo uscente, che al termine della reazione può fungere da controanione per il sale organico che si dovrebbe formare. La facilità con la quale avviene la reazione di attacco nucleofilo dipende sia dalle proprietà del substrato imidazolico sia dall'elettrofilo: se l'anello imidazolico è inserito in un sistema aromatico esteso, come può essere quello del benzimidazolo, la sua reattività da nucleofilo tenderà a diminuire per la stabilizzazione elettronica che coinvolge il doppietto elettronico dell'azoto coinvolto in tale reazione.

Nel caso di alogenuri arilici come elettrofili (ArI, ArBr o ArCl) il coupling C-N può essere favorito se si utilizza un catalizzatore a base di rame. Si parla di coupling di Ullmann, una reazione che richiede spesso condizioni di reazione drastiche come temperature elevate (T > 200 °C) e grandi quantità di catalizzatore.[51] L'introduzione in soluzione di leganti per il rame non solo aumenta la solubilità di quest'ultimo ma permette anche di aumentarne l'attività catalitica e la velocità della reazione, potendo lavorare in condizioni più blande, ovvero temperature più contenute (fino anche a temperatura ambiente) e con quantità di catalizzatore che si aggirano usualmente tra 5 e 20 mol%.[22][52]

Utile ai fini di questa tesi è stato anche il coupling di Evans-Chan-Lam, che fa uso di un catalizzatore di Cu(II), in genere acetato di rame(II) monoidrato, $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, al fine di ottenere legami C-C o C-eteroatomo lavorando all'aria e in condizioni blande. Il coupling prevede l'utilizzo come reagente di un acido boronico ed il meccanismo che viene proposto in letteratura prevede una reazione di metatesi tra l'acido boronico e il centro metallico di Cu(II). Anche se il meccanismo non risulta universalmente accettato, si propone la formazione di una specie di Cu(III), che essendo estremamente instabile e reattiva, evolve rapidamente dando luogo ad eliminazione riduttiva con formazione del legame C-N e di una specie di Cu(I), che si ossida nuovamente a quella di Cu(II) di partenza. Si può utilizzare come co-catalizzatore un sale di Fe(III) che agevola l'ossidazione della specie di Cu(II) a Cu(III). [53][54]

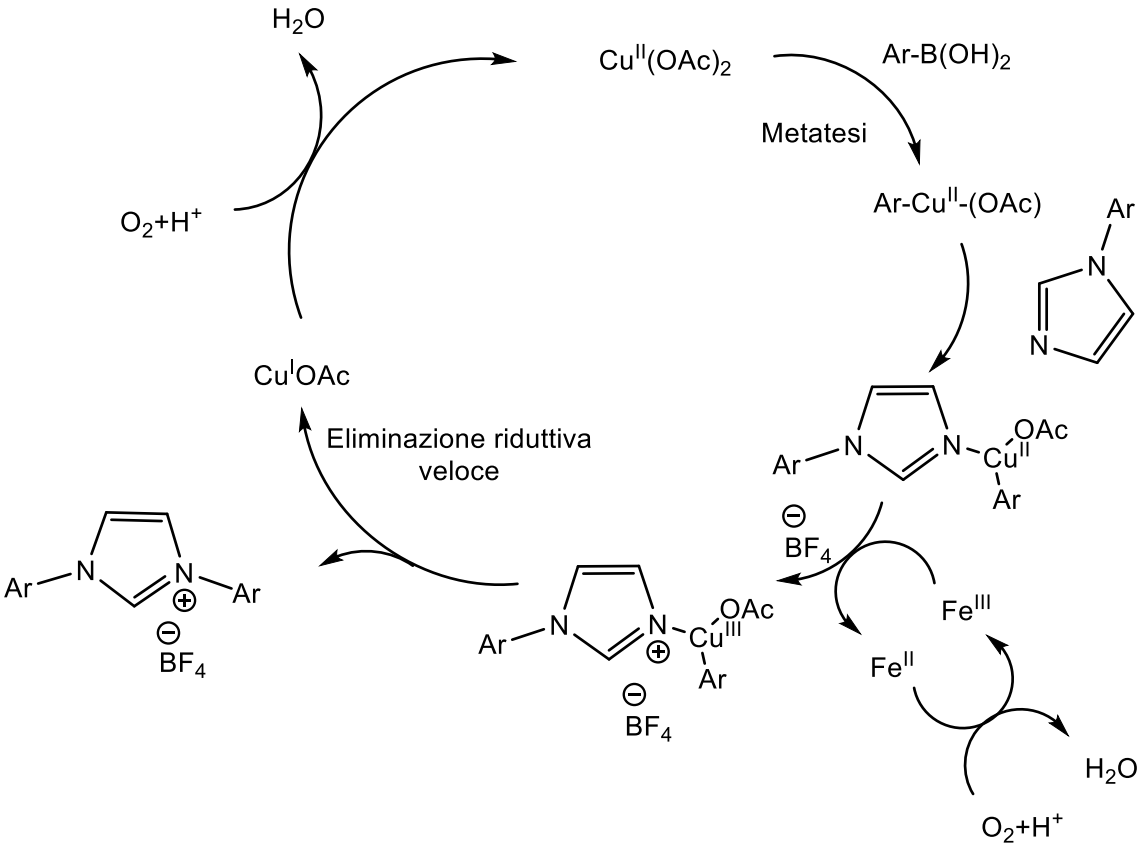


Figura 3.9 Ipotesi di meccanismo per il coupling di Evans-Chan-Lam riportato in letteratura.[54]

Caratterizzazione dei sali di benzimidazolio 2a - 2c

Come accennato in precedenza, i due sali di azolio **2a** e **2b** presentano come sostituente laterale un gruppo 4-bromofenile: la presenza di più sistemi aromatici dovrebbe favorire interazioni π con la superficie, e garantire una rigidità e planarità per favorire l'arrangiamento *flat* del carbene sulla superficie. La sintesi del sale **2a**, 1,3-bis(4-bromofenil)benzimidazolio tetrafluoroborato, è stata confermata dallo spettro ^{1}H-NMR e dalla spettrometria ESI-massa. Lo spettro ^{1}H-NMR in DMSO-d_6 risulta abbastanza semplice (Figura 3.10), e il successo della reazione è evidente dalla presenza di un segnale a circa 10 ppm relativo all'idrogeno legato al carbonio in posizione 2. Nello spettro di massa si osserva un frammento a 429.018 *m/z* assegnabile al catione del sale. Il pattern isotopico di tale frammento è quello tipico della presenza di due atomi di bromo (è possibile osservare infatti tre segnali di intensità relativa 1:2:1 distanziati tra loro di due unità *m/z*).

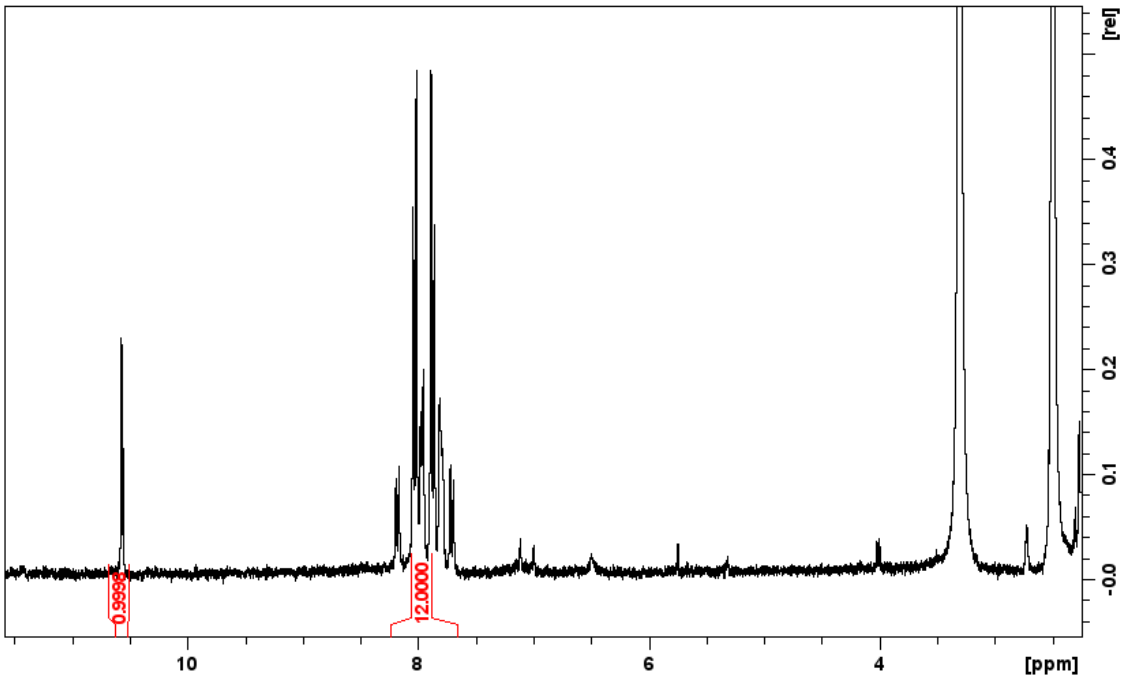


Figura 3.10 Spettro ^{1}H-NMR di 1,3-bis(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato in DMSO-d_6.

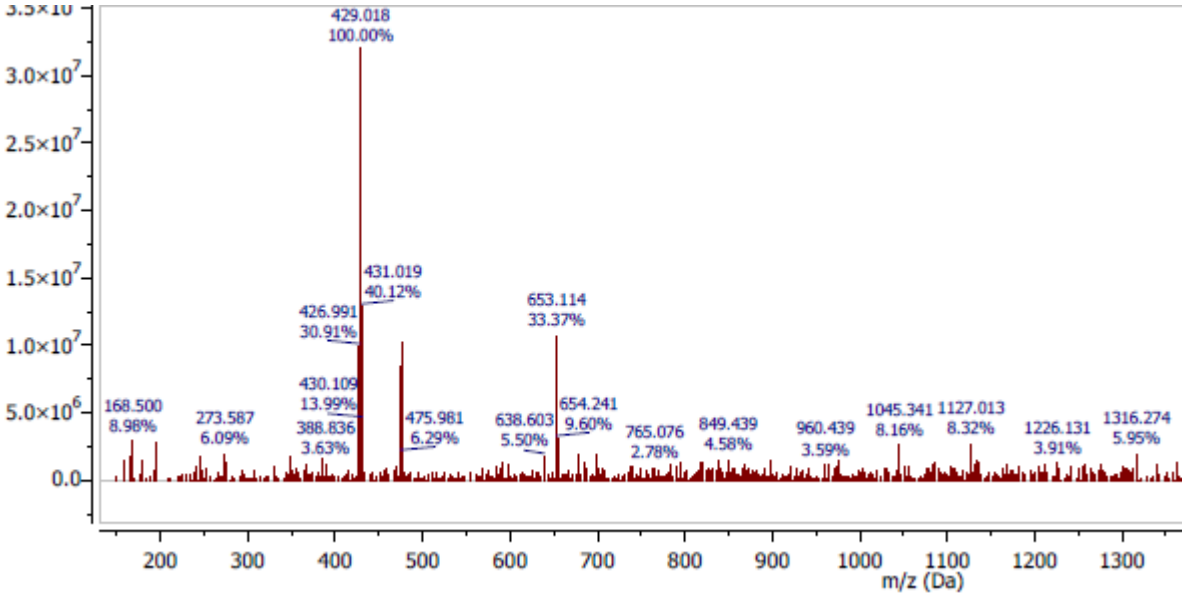


Figura 3.11 Spettro ESI-massa di 1,3-bis(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato.

Il sale **2b**, 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato, è un sale di azolio asimmetrico. Anche se da questo punto di vista potrebbe sembrare svantaggioso il suo utilizzo nell'interazione con le superfici, la sua applicazione in tal campo permetterebbe di studiare in contemporanea il comportamento di due *wingtip* differenti e caratterizzati da una diversa rigidità e libertà rotazionale.

La sintesi di **2b** è molto semplice e veloce: viene infatti ottenuto per reazione di sostituzione nucleofila tra 1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo e 2-bromobenzilbromuro, seguita da una reazione di scambio di anione Br^-/BF_4^-. Nello spettro ^{1}H-NMR (Figura 3.12) si osservano tutti i segnali attesi

per i gruppi funzionali presenti, in particolare gli idrogeni del gruppo metilenico danno un segnale a 5.85 ppm, piuttosto deschermato a conferma dell'ottenimento di una specie carica, e l'idrogeno legato al carbonio in posizione 2 nell'anello benzimidazolico è spostato a chemical shift molto elevati, 9.19 ppm.

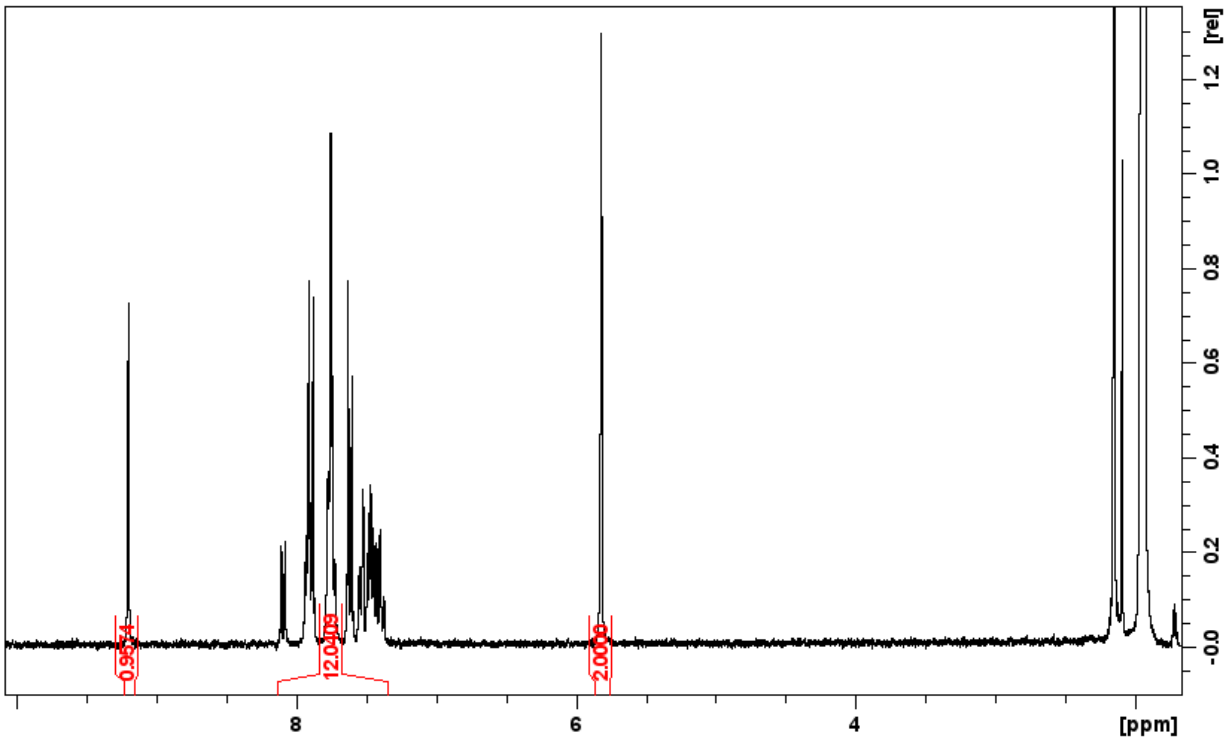


Figura 3.12 Spettro ^{1}H-NMR di 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato in CD_3CN.

L'identità del sale di azolio è stata confermata anche dallo spettro ESI-massa, in cui si osserva un segnale a 442.844 *m/z* relativo al catione del sale, caratterizzato anche in questo caso dal tipico pattern isotopico che indica la presenza di due bromi. Lo scambio di anione è confermato dallo spettro ^{19}F-NMR, in cui si hanno due picchi dovuti alla presenza dei due isotopi del boro, ^{10}B e ^{11}B, entrambi NMR attivi e con abbondanza isotopica di circa 19.9% e 80.1% rispettivamente, motivo per cui gli integrali si trovano in rapporto pari a 0.25:1.

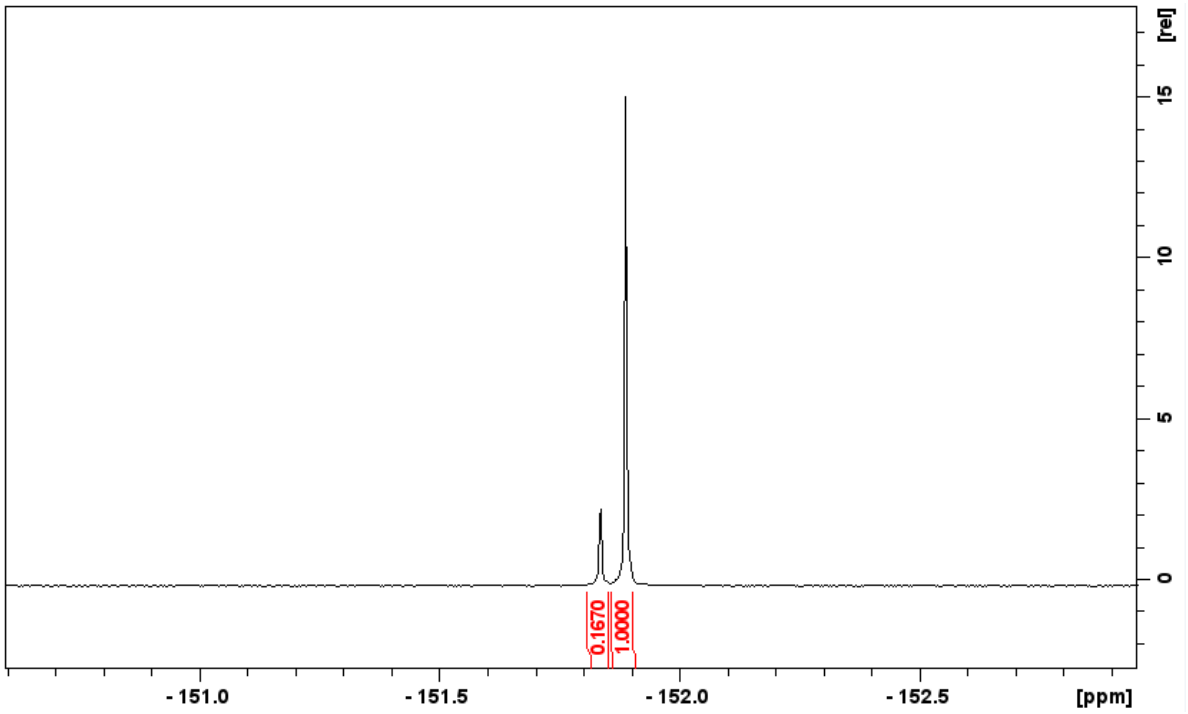


Figura 3.13 Spettro ^{19}F-NMR di 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato in CD_3CN.

Infine, è stato possibile ottenere cristalli adatti alla risoluzione ai raggi X della struttura (Figura 3.14), che conferma la struttura del sale e tutte le caratterizzazioni riportate in precedenza.

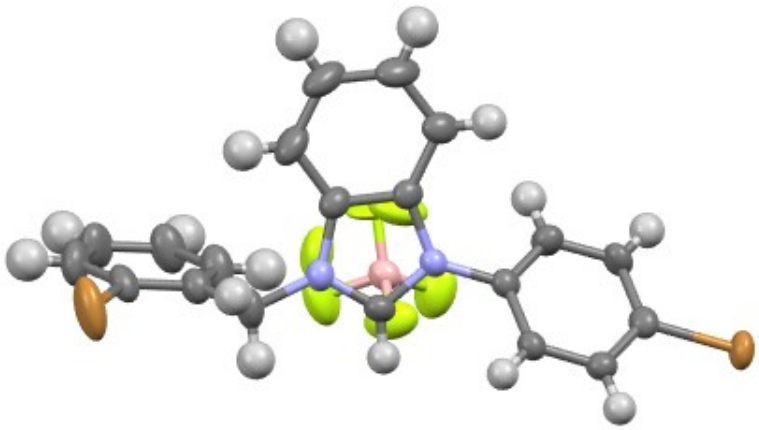


Figura 3.14 Immagine del sale di diazolio **2b** con controanione tetrafluoroborato osservato lungo l'asse cristallografico b della cellula unitaria.

Il sale **2b** è stato caratterizzato anche attraverso analisi termogravimetrica, condotta in atmosfera di azoto N_2 e applicando i seguenti programmi di temperatura:

- Da temperatura ambiente fino a 100 °C con una crescita di 10 °C/min;
- Dwell di 60 minuti a 100 °C;
- Crescita di 10 °C/min da 100 °C a 350 °C;
- Dwell di 30 minuti a 350 °C;

- Crescita di 10 °C/min da 350 a 700 °C;
- Dwell di 30 minuti a 700 °C.

Si nota una iniziale perdita in peso (ca. 12 %) fino a 100 °C, compatibile con la perdita di acqua e solventi di reazione. Si osserva poi un calo di circa il 73% del peso iniziale e mediante interpolazione delle rette tangenti al tratto rettilineo e al tratto di massima pendenza della curva si ottiene una temperatura di decomposizione pari a circa 290 °C.

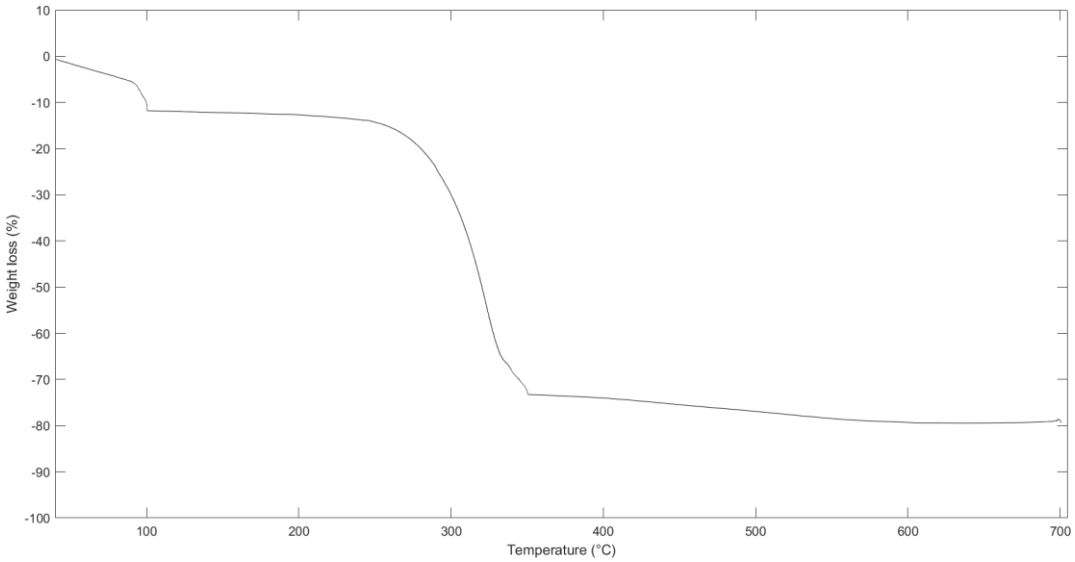


Figura 3.15 Profilo della perdita in peso percentuale contro temperatura di 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato.

Il sale di azolio **2c** è un sale simmetrico in cui entrambi gli atomi di azoto sono funzionalizzati con gruppi 2-bromobenzilici, che si contraddistinguono per una certa libertà rotazionale del gruppo metilenico. Ciò permette a tale gruppo di disporsi nello spazio in diverse conformazioni: gli anelli benzenici possono infatti disporsi dalla stessa parte rispetto all'anello benzimidazolico o disporsi in maniera sfalsata e questa mobilità se da un lato potrebbe portare ad una variabilità di strutture dall'altro potrebbe impedire di raggiungere un alto grado di ordine sulla superficie.

La sintesi di **2c** è semplice e il composto si isola con una procedura in due stadi: i) reazione di benzimidazolo con un eccesso di 2-bromobenzilbromuro, che non necessita dell'uso di una base per promuovere l'attacco nucleofilo dell'azoto; ii) scambio dell'anione bromuro del sale isolato al punto i) con l'anione tetrafluoroborato.

Il sale **2c**, 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato, è caratterizzato da elevata solubilità in solventi polari come l'acetonitrile, e questo ha permesso di ottenere spettri NMR molto intensi e puliti. La conferma è dello scambio di anione è avvenuta grazie allo spettro ^{19}F-NMR (si veda l'Appendice).

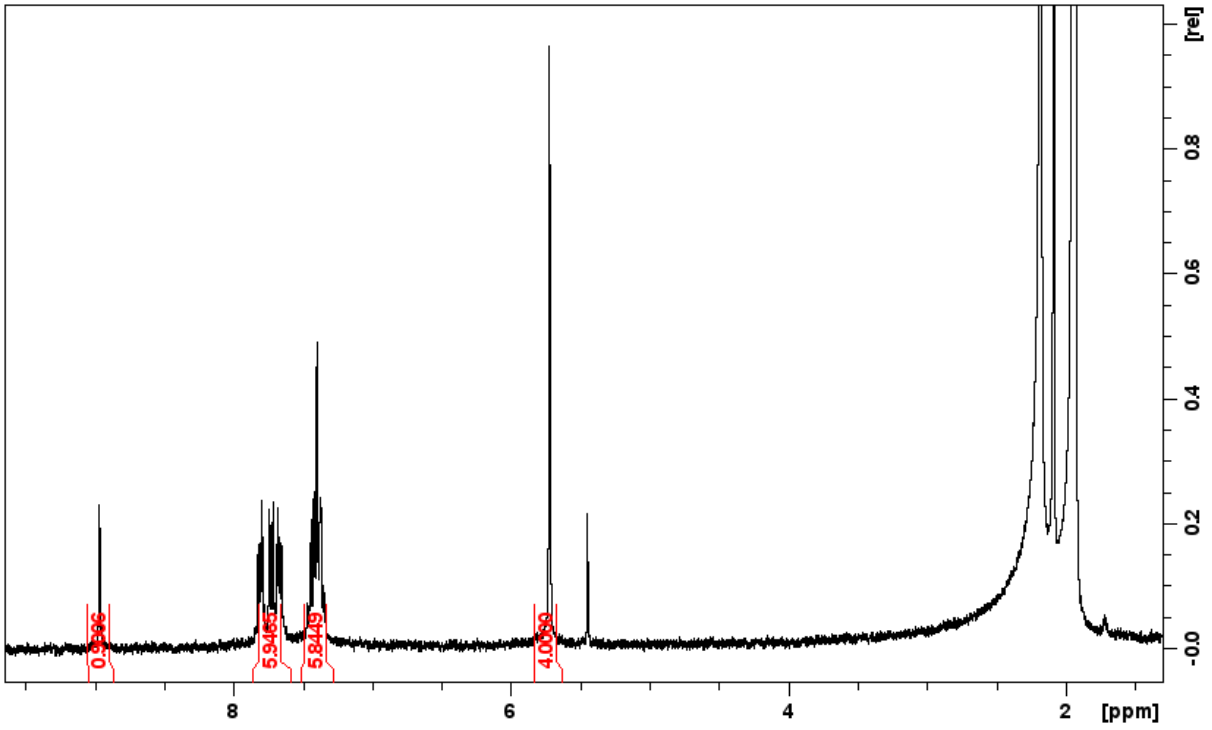


Figura 3.16 Spettro ^{1}H-NMR di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato in CD_3CN.

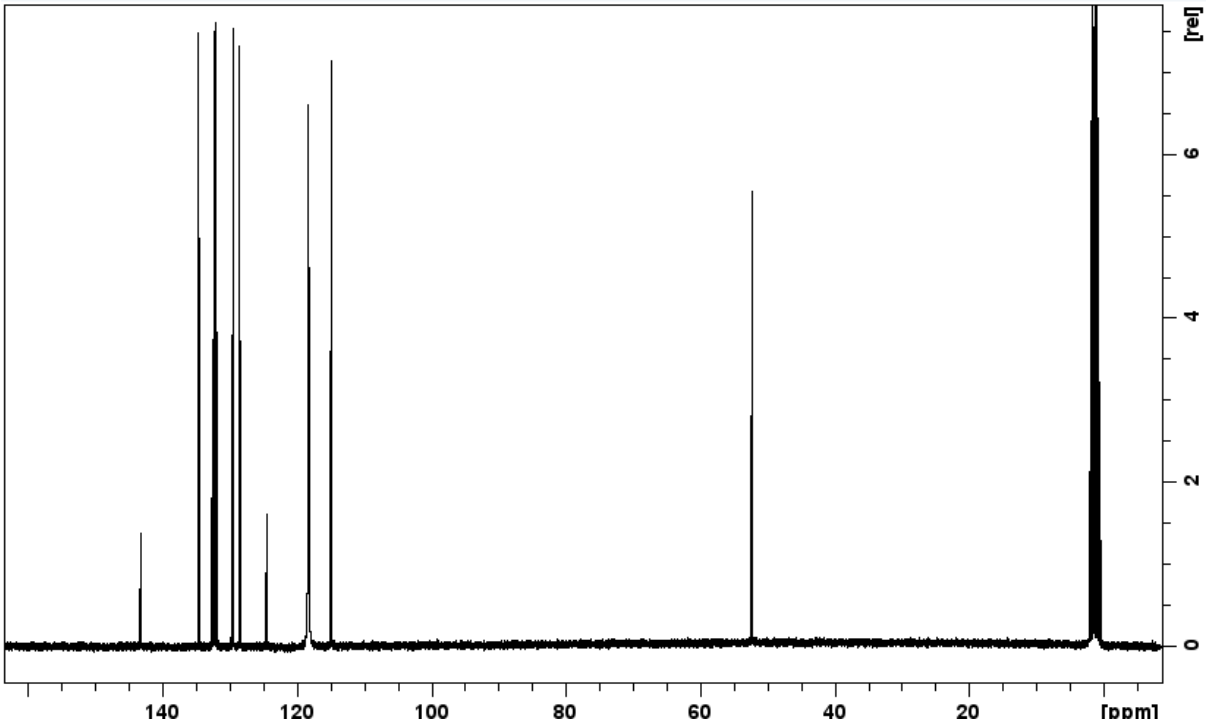


Figura 3.17 Spettro ^{13}C-NMR di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato in CD_3CN.

In questo caso lo spettro FT-IR risulta molto informativo in quanto è possibile individuare segnali dovuti a stretching asimmetrico e simmetrico del gruppo CH_2, rispettivamente a 2934 e 2903 cm^{-1}, lo scissoring piuttosto intenso del CH_2 a 1480 cm^{-1} ed è diagnostico anche il picco a 1199 cm^{-1} indicativo dello stretching C-N tra l'azoto dell'anello benzimidazolico e il carbonio metilenico. Tale moto di stretching C-N si differenzia dagli altri picchi di stretching C-N aromatici in quanto cade a numeri

d'onda decisamente più bassi. Un altro picco di fondamentale importanza è la banda allargata dello stretching B-F del controanione BF_4^-, segnale diagnostico che permette di verificare sperimentalmente che lo scambio di anione è avvenuto con successo (pur non avendo informazione sul fatto che lo scambio sia stato quantitativo o meno). Un picco importante è quello che cade a 595 cm^{-1}, che si riferisce allo stretching C-Br, un picco debole ma facilmente individuabile in quanto maggiormente allargato rispetto agli altri; infatti, il bromo è un atomo grande che influenza le vibrazioni di tutto lo scheletro molecolare, oltre al fatto che la costante del legame C-Br risulta bassa rispetto ad altri tipi di legame e la presenza di due isotopi del bromo stabili e in quantità comparabili, ^{79}Br e ^{81}Br, dà luogo a frequenze di vibrazione leggermente differenti che causano l'allargamento del picco.[44][45]

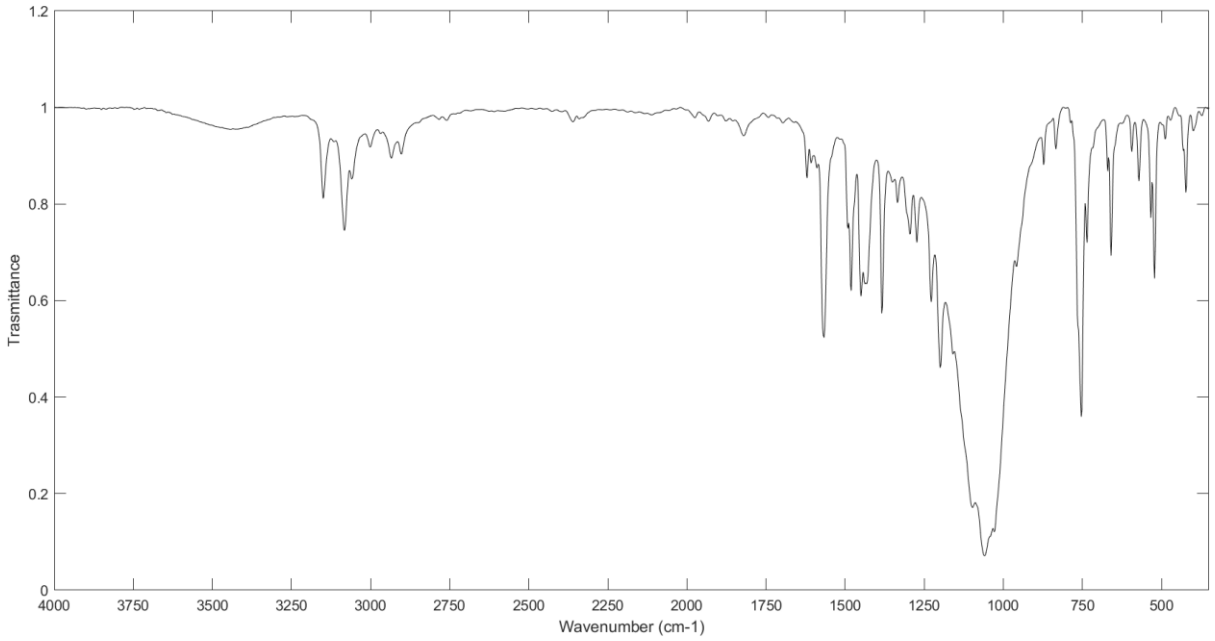


Figura 3.18 Spettro FT-IR di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato.

Come nei casi precedenti, nello spettro ESI-massa il segnale più intenso è quello del catione del sale a 456.855 *m/z* con il pattern isotopico che conferma la presenza di due atomi di bromo. Si osserva poi un segnale, anche se poco intenso, attribuibile all'addotto $[2M+BF_4^-]^+$ a 1000.201 *m/z* che comprova la presenza dell'anione tetrafluoroborato.

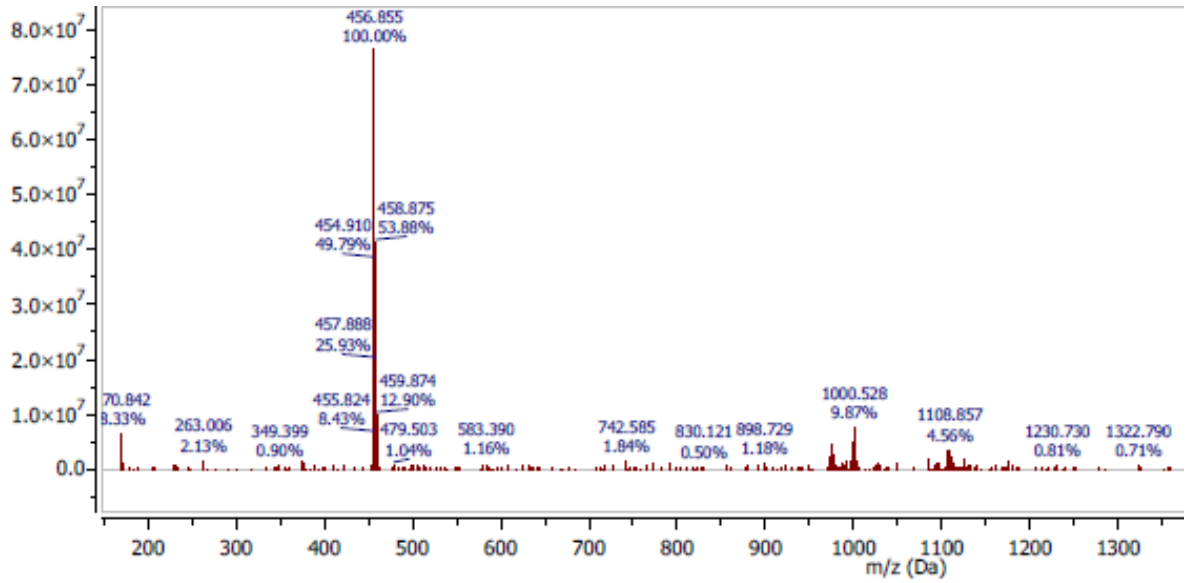


Figura 3.19 Spettro ESI-massa di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato.

Anche in questo caso è stato possibile ottenere la struttura ai raggi X del sale di azolio (Figura 3.20)

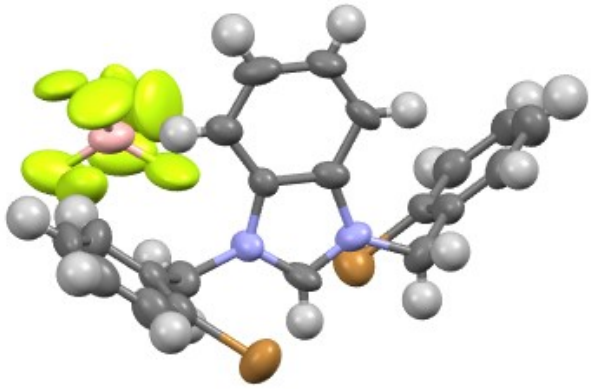


Figura 3.20 Immagine del sale di diazolio **2c** con controanione tetrafluoroborato.

L'analisi termogravimetrica è stata condotta in atmosfera di azoto N_2 e applicando le seguenti temperature:

- Da temperatura ambiente fino a 100 °C con una crescita di 10 °C/min;
- Dwell di 60 minuti a 100 °C;
- Crescita di 10 °C/min da 100 °C a 350 °C;
- Dwell di 30 minuti a 350 °C;
- Crescita di 10 °C/min da 350 a 700 °C;
- Dwell di 30 minuti a 700 °C.

Il sale di azolio è caratterizzato da una buona stabilità termica e questo suggerisce la possibilità di poterlo utilizzare a temperature piuttosto elevate per deposizioni in ultra-alto vuoto: infatti, dopo una perdita in peso di circa il 5.5% a 100 °C, dovuto all'evaporazione di acqua e solventi di reazione, si

può osservare una buona stabilità fino a 220 °C, che si ritiene pertanto la temperatura di onset, T_{onset}. Si ricava la temperatura di decomposizione del sale di diazolio mediante interpolazione della retta tangente al tratto lineare e della retta tangente al punto di massima pendenza, deducendo che la temperatura di decomposizione risulta pari a circa 325 °C. Dopo una perdita in peso di circa il 59%, si giunge ad una diminuzione in peso, a 700 °C, del 67.8% circa rispetto all'inizio dell'analisi.

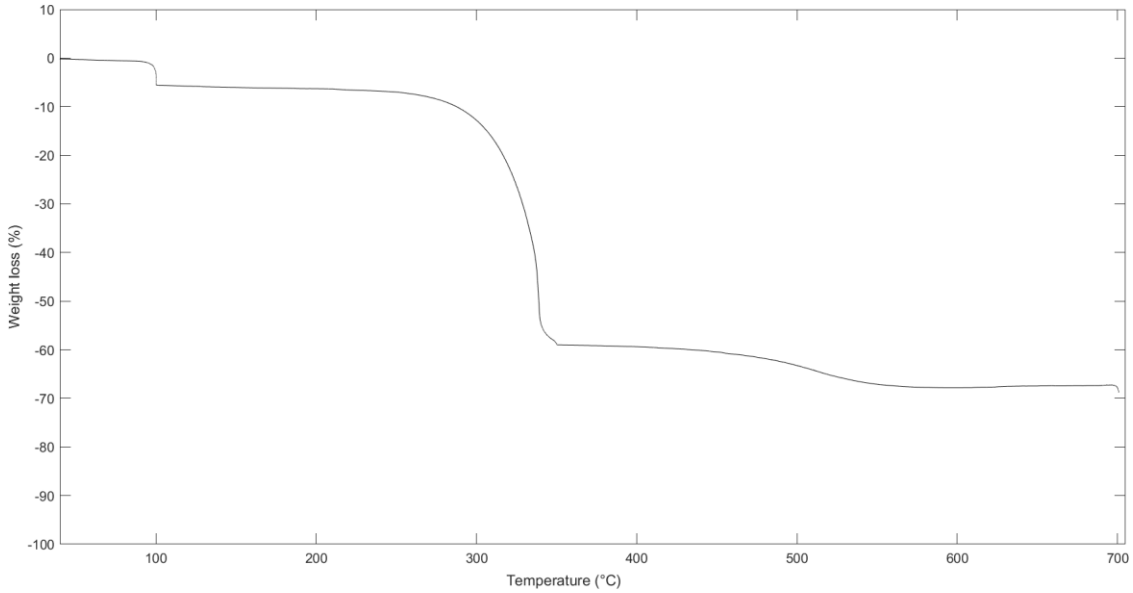


Figura 3.21 Profilo della perdita in peso percentuale contro temperatura di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato.

Caratterizzazione del sale di bis(benzimidazolio) 2e

I sostituenti 2-bromobenzilici sono stati utilizzati anche nel caso del sale **2e**, ovvero l'1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] bis(tetrafluoroborato). Questo sale coniuga sia la presenza di atomi di bromo per far avvenire polimerizzazioni, sia la presenza di due funzionalità benzimidazoliche: ci si aspetta che se depositato su una superficie, questo sale possa formare poli-NHC e quindi geometrie complesse sulla superficie stessa.

In questo caso è stato caratterizzato in modo più dettagliato anche il sale con controanione bromuro, al fine di capire come l'identità del controanione possa influenzare le proprietà del sale organico. Nello spettro ^{1}H-NMR (Figura 3.22) si identificano due segnali attribuibili ai due diversi gruppi metilenici presenti nel catione, uno relativo ai CH_2 appartenenti al linker fra le due unità benzimidazoliche e uno associato ai sostituenti 2-bromobenzilici. Confrontando gli spettri della specie con controanione bromuro e tetrafluoroborato, questi picchi danno uno shift rilevante e sono indicativi nel dimostrare lo scambio di anione. Lo shift più grande dello spettro, di circa 0.87 ppm, è però riferito al picco dell'idrogeno legato al carbonio in posizione 2 nell'anello benzimidazolico: il protone C2-H risulta, infatti, quello maggiormente influenzato dalla natura dell'interazione con il controanione. Tra il catione e il controanione bromuro si instaura una maggiore attrazione elettronica

rispetto al controanione tetrafluoroborato in quanto il Br^- possiede migliori proprietà da accettore di legami a idrogeno rispetto a BF_4^-, un noto anione grande e debolmente coordinante. Questo è confermato da studi in letteratura, come quello condotto da H. Huynh *et al.* nel quale sono stati studiati, tramite spettroscopia ^{1}H-NMR e ^{13}C-NMR, sali di 1,3-diisopropilbenzimidazolio con controanioni di diversa natura. Lo studio ha permesso di appurare che controanioni con proprietà di accettori di legami a idrogeno spostano il segnale di C2-H a campi bassi mentre anioni debolmente coordinati, quali CF_3CO_2, BF_4, PF_6 e BPh_4, fanno cadere il segnale a campi più alti.[53]

La conferma dello scambio di anione viene confermata anche dallo spettro ^{19}F-NMR (si veda l'Appendice).

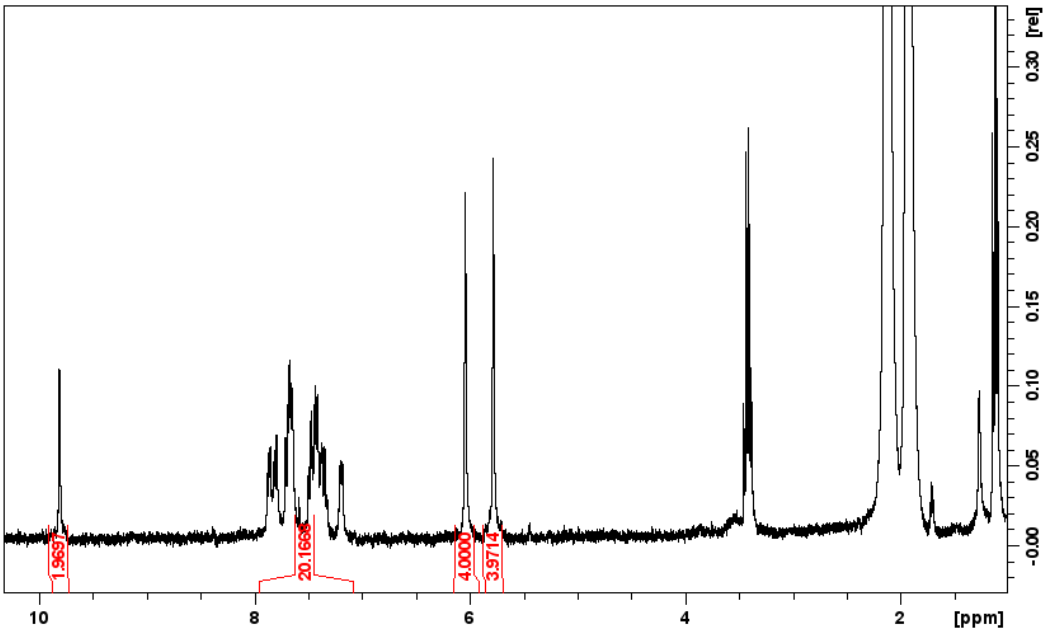


Figura 3.22 ^{1}H-NMR di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] dibromuro in CD_3CN.

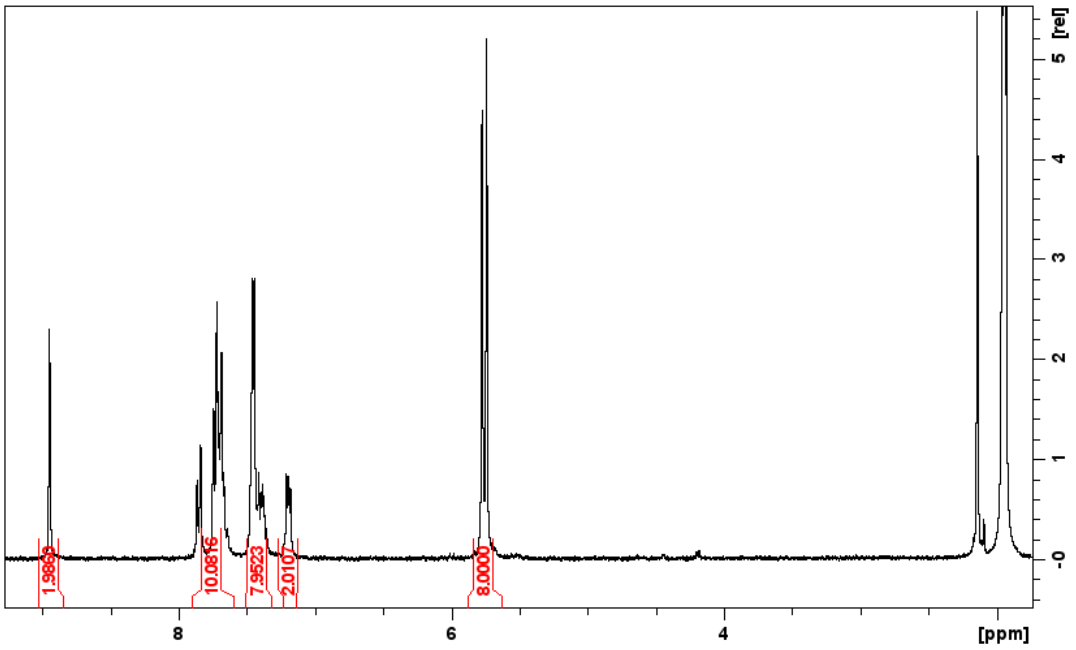


Figura 3.23 ^{1}H-NMR di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] bis(tetrafluoroborato) in CD_3CN.

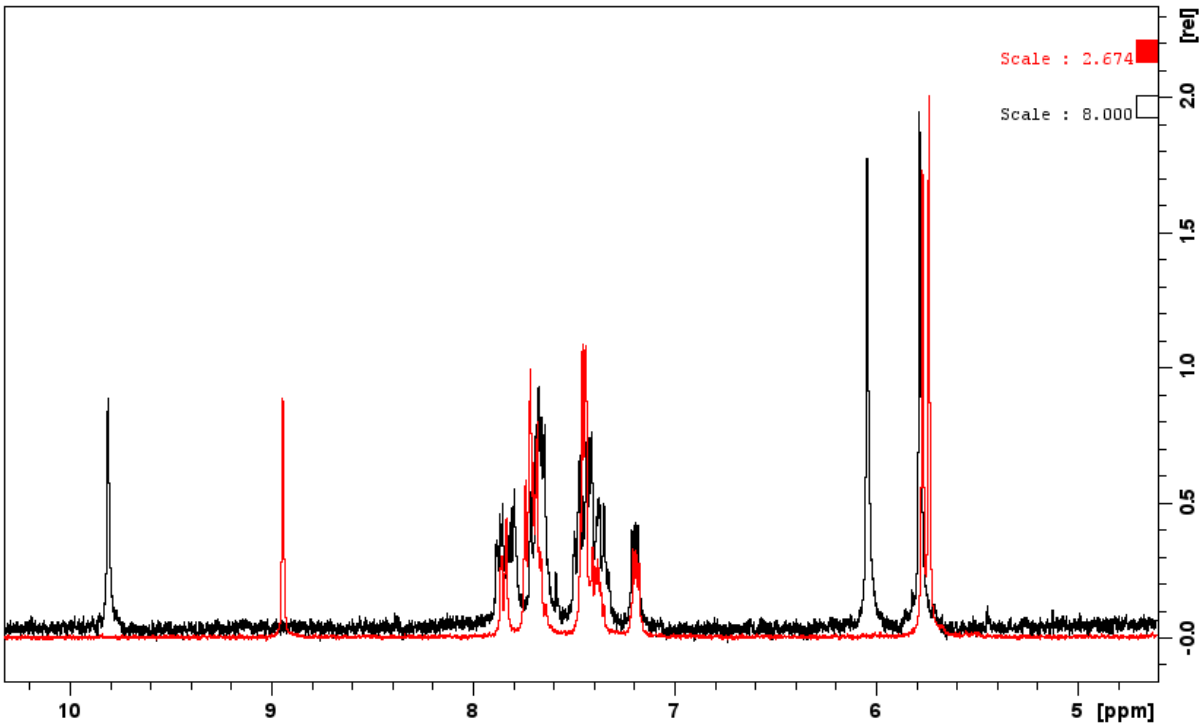


Figura 3.24 Confronto fra gli spettri ^{1}H-NMR di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] dibromuro (in nero) e bis(tetrafluoroborato) (in rosso) in CD_3CN.

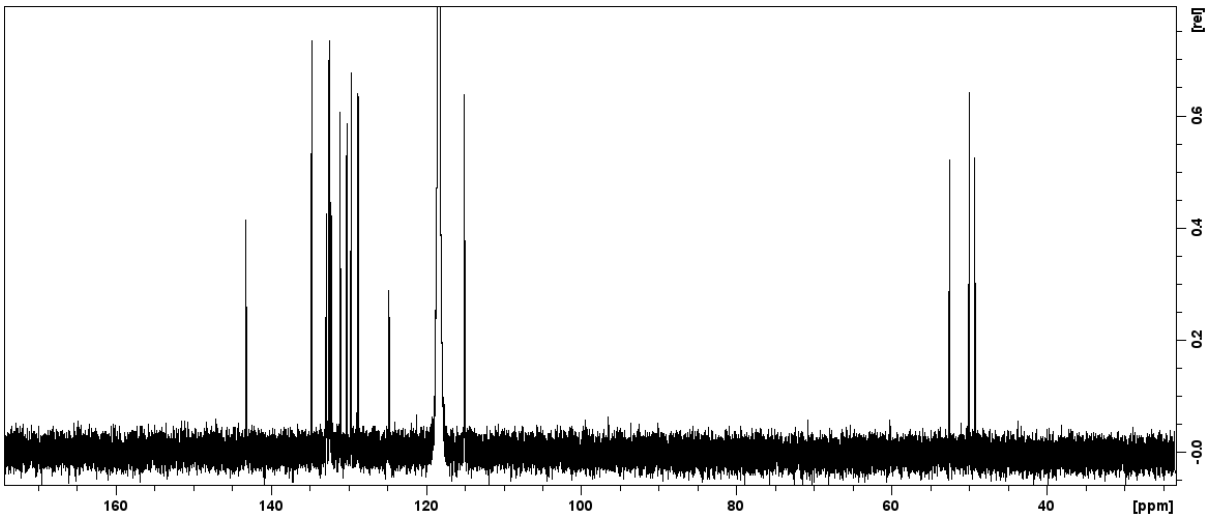


Figura 3.25 ^{13}C-NMR di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] bis(tetrafluoroborato) in CD_3CN.

Limitatamente alla caratterizzazione FT-IR, gli spettri dei due sali sono molto simili ma la diversa natura del controanione comporta uno shift delle bande: questo fenomeno si osserva molto bene per le bande del gruppo CH_2 per il quale si osservano i moti di stretching C-H, scissoring, wagging/twisting, che cadono rispettivamente a 2933 (stretching asimmetrico), 1484 e 1207 cm^{-1} per il sale con controanione bromuro, mentre nel caso del sale con controanione tetrafluoroborato (in cui si osserva anche la banda di stretching B-F) i segnali suddetti si riscontrano rispettivamente a 2988, 1485 e 1201 cm^{-1}. Entrambi gli spettri evidenziano a 654 e 655 cm^{-1} il segnale di stretching C-Br.

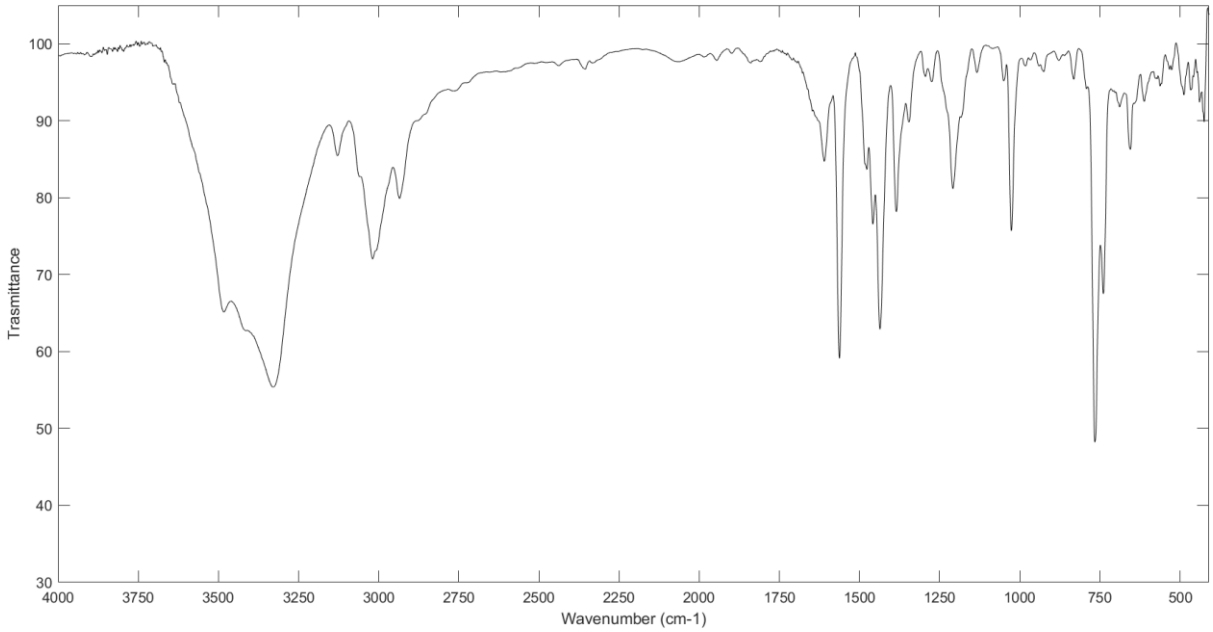


Figura 3.26 Spettro FT-IR di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] dibromuro.

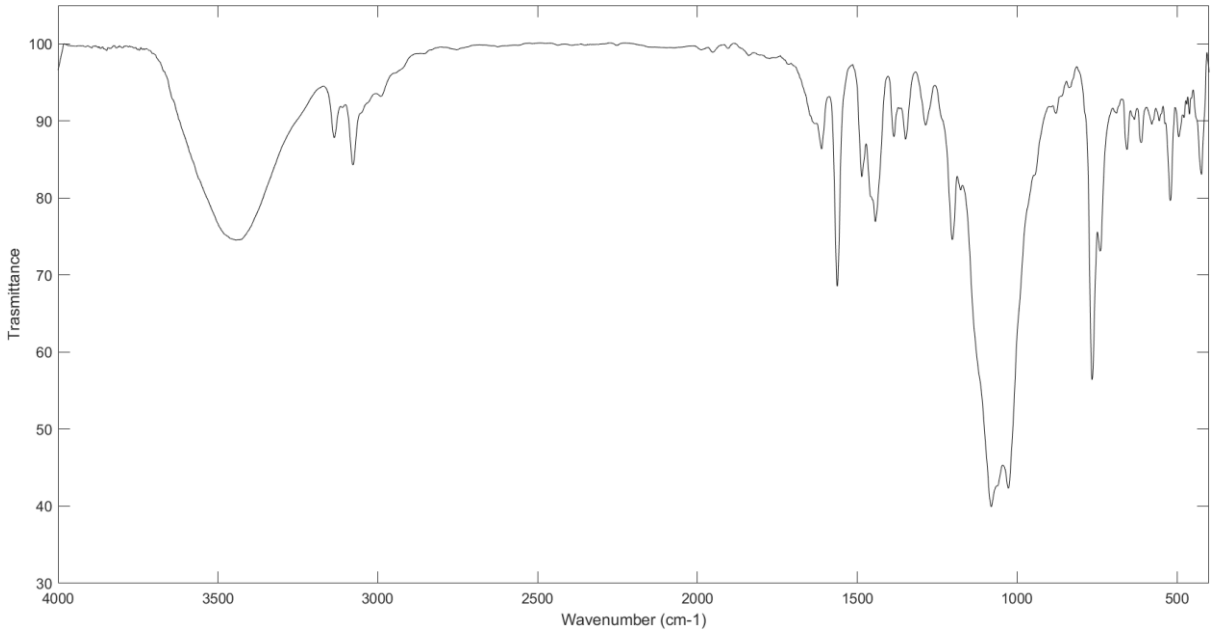


Figura 3.27 Spettro FT-IR di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] bis(tetrafluoroborato).

Entrambi i sali in oggetto sono stati caratterizzati con spettrometria ESI-massa dalla quale si sono evidenziati i picchi del dicatione e del monocatione con il relativo controanione. Gli spettri in questione sono riportati nell'Appendice.[44]

Anche in questo caso è stato possibile ottenere la struttura ai raggi X del sale di azolio (Figura 3.28)

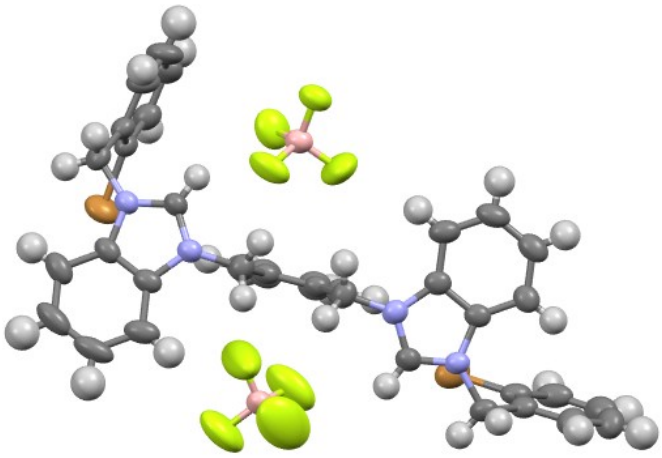


Figura 3.28 Immagine del sale di bis-benzimidazolio **2e** lungo l'asse cristallografico b.

L'analisi termogravimetrica è stata condotta in questo caso su entrambi i sali, dibromuro e bis(tetrafluoroborato), sempre in atmosfera di azoto N_2, per studiare quale fosse il ruolo del controanione nella stabilizzazione termica del sale in esame. In entrambi i casi si è impostato il seguente programma di temperature:

- Da temperatura ambiente fino a 100 °C con una crescita di 10 °C/min;
- Dwell di 30 minuti a 100 °C;
- Crescita di 10 °C/min da 100 °C a 350 °C;
- Dwell di 30 minuti a 350 °C;
- Crescita di 10 °C/min da 350 a 700 °C;
- Dwell di 60 minuti a 700 °C.

La TGA del dibromuro permette di osservare una perdita in peso di circa 3.4% a 100 °C, consistente con l'evaporazione di solventi di reazione e acqua; il peso resta poi costante fino a quando, circa intorno a 165 °C, la massa inizia a diminuire raggiungendo una perdita in peso percentuale di 10.9%. Segue poi una successiva perdita in peso fino a 91.5% del totale. Dall'interpolazione delle rette tangenti alla parte rettilinea e parte di massima pendenza si ottiene una temperatura di decomposizione del sale di diazolio pari a 220 °C. Nel caso del sale bis(tetrafuoroborato) si osserva che la massa rimane costante per un intervallo di temperature più ampio rispetto al caso precedente, con una temperatura di *onset* pari a circa 210 °C. Si ha poi una veloce perdita di peso che porta a misurare a 700 °C una perdita complessiva del 74.0% della massa iniziale. Interpolando la retta tangente al tratto lineare e quella tangente al tratto di massima pendenza della curva, si ricava una temperatura di degradazione del sale pari a 310 °C. In questo grafico si nota bene che la perdita in massa è drastica e istantanea in seguito al dwell a 700 °C quando si consente l'ingresso di aria nella camera di analisi: si può ipotizzare che a quella temperatura l'ossigeno contenuto nell'aria sia in grado

di formare con i residui carboniosi, rimasti sul crogiolo, monossido di carbonio o anidride carbonica, che essendo gas desorbono dal crogiolo stesso.

Dal confronto delle analisi termogravimetriche dei due sali si può affermare che quello con controanione dibromuro risulta meno stabile alle alte temperature rispetto a quello con controanione tetrafluoroborato. Quest'ultimo permette un innalzamento della temperatura di inizio decomposizione del sale di circa 45 °C, mentre per quanto riguarda la temperatura di decomposizione si ha un aumento di circa 90 °C.

Quindi si è dimostrato che l'anione tetrafluoroborato non solo contribuisce ad una migliore solvatazione dei sali in solventi organici, ma in questo caso conferisce un netto e ben visibile contributo nella stabilizzazione termica del sale di bis-benzimidazolio in esame.

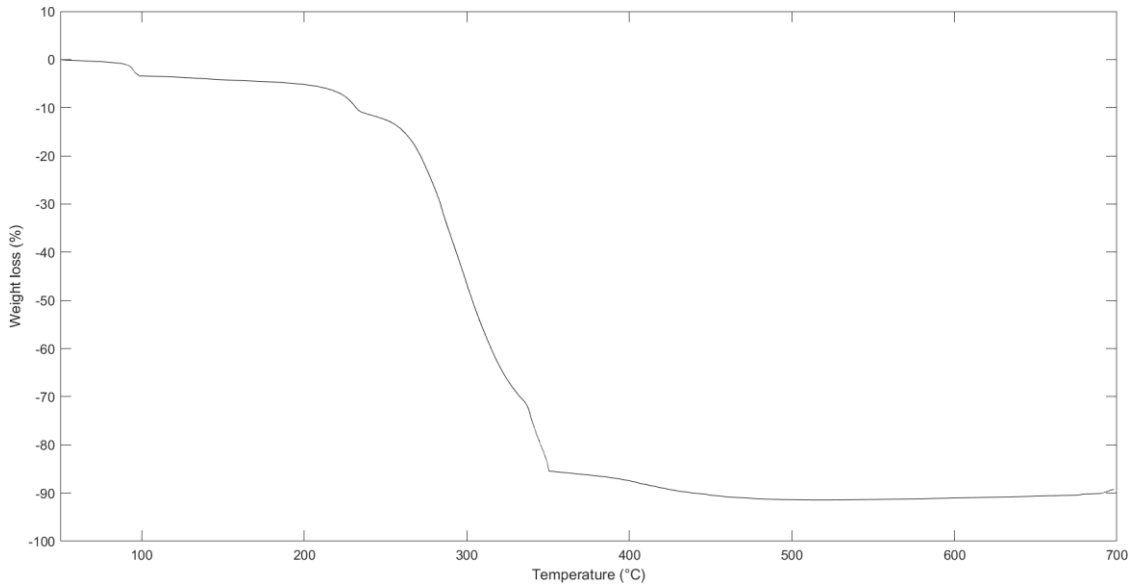


Figura 3.29 Profilo della perdita in peso percentuale contro temperatura di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] dibromuro

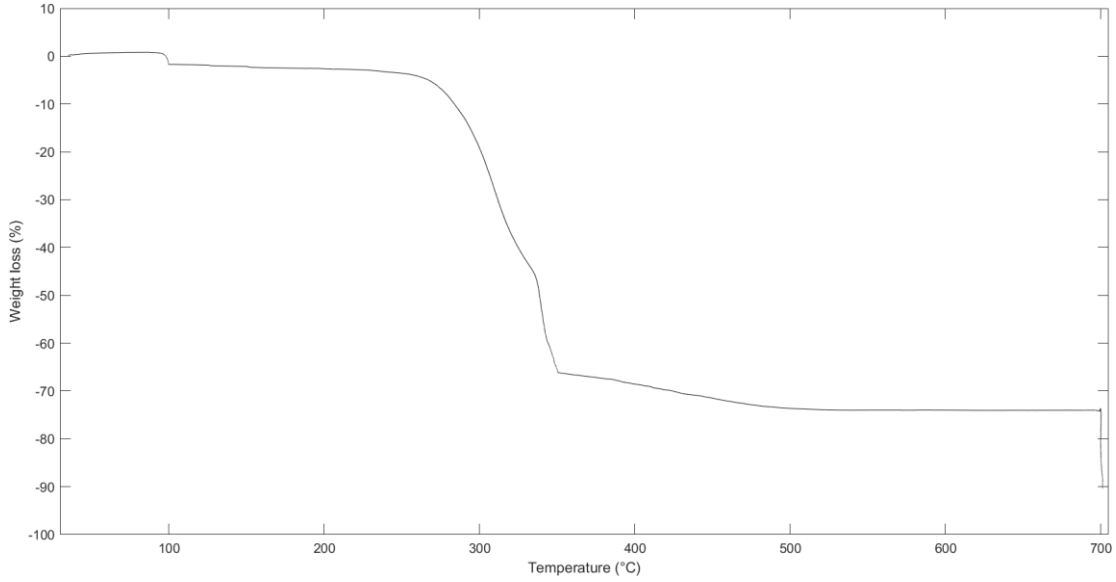


Figura 3.30 Profilo della perdita in peso percentuale contro temperatura di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] bis(tetrafluoroborato).

Caratterizzazione del sale di benzimidazolio 2d

Come accennato all'inizio del Capitolo, il sale di benzimidazolio **2d**, 1,3-dimetil-5,6-dibromo-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato, si discosta dagli altri precursori carbenici sintetizzati perché non presenta *wingtip* di natura aromatica, bensì dei metili, gruppi caratterizzati da limitato ingombro sterico che favoriscono una configurazione *flat*, come osservato in letteratura nel caso dell'1,3-dimetilbenzimidazol-2-ilidene.[10] Il sale **2d** si differenzia dalla molecola riportata in letteratura per la presenza di due atomi di bromo legati all'anello benzimidazolico. Anche in questo caso, la presenza di questi atomi dovrebbe favorire un coupling di tipo Ullmann tra le molecole sulla superficie metallica.

In questo caso si è sintetizzato dapprima il sale con controanione ioduro, per reazione del precursore 5,6-dibromo-1H-benzimidazolo con un eccesso di ioduro di metile in presenza di carbonato di potassio, che funge da base. Il sale così ottenuto si è rivelato praticamente insolubile nei principali solventi polari e questo ne ha reso difficile la separazione dai sali inorganici presenti. Il successivo scambio di anione con tetrafluoroborato, confermato dallo spettro ^{19}F-NMR in Appendice, in questo caso non si è reso utile solamente per la deposizione su superfici ma anche per risolvere i problemi legati alla solubilità.

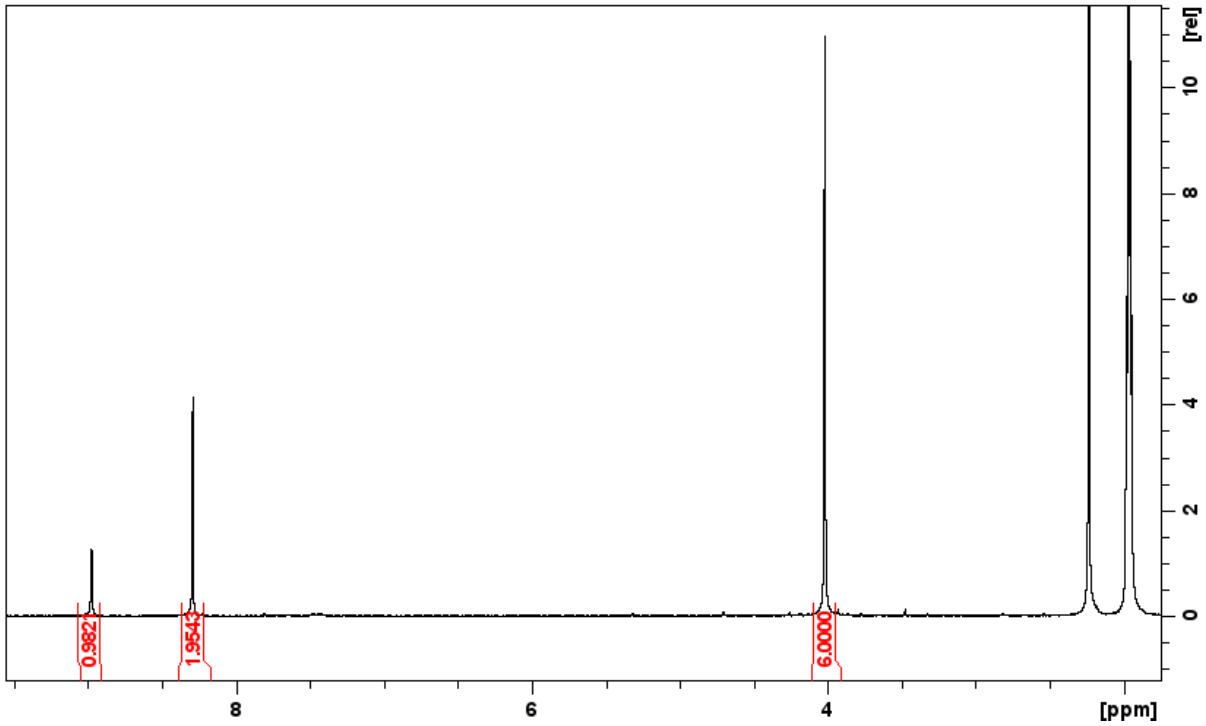


Figura 3.31 Spettro ^{1}H-NMR di 1,3-dimetil-5,6-dibromo-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato in CD_3CN.

Anche se lo spettro protonico fornisce segnali intensi a conferma di una elevata concentrazione di sale nel tubo NMR, lo spettro ^{13}C-NMR, condotto sul medesimo campione, risulta di difficile analisi a causa della bassa intensità dei segnali. Si distingue a 34.7 ppm il segnale dei carboni metilici, a

119.4 ppm, invece, si vede bene il segnale attribuibile ai due carboni terziari dell'anello benzimidazolico in posizione 4,7. Si scorge un segnale più debole a 123.5 ppm che è riferito ai carboni legati agli atomi di bromo in posizione 5,6. Infatti, tali atomi presentano un rilevante effetto schermante sugli atomi ad essi legati e questi ultimi cadono quindi a ppm inferiori rispetto ai carboni quaternari legati all'azoto e al carbonio tra i due azoti. Tali due segnali non possono essere facilmente attribuiti, ma potrebbero corrispondere rispettivamente ai segnali molto deboli osservati a 145.0 e 146.4 ppm, in linea con i valori di chemical shift attesi. Una spiegazione plausibile per giustificare la bassa intensità dei segnali nello spettro ^{13}C-NMR può essere fondata sul rilassamento quadrupolare indotto dagli atomi di bromo legati direttamente all'anello benzimidazolico precisamente nelle posizioni 5 e 6: i nuclei con numero quantico di spin nucleare $I \geq 1$, come nel caso di ^{79}Br e ^{81}Br, che hanno $I = 3/2$, presentano momenti di quadrupolo elettrico e la loro distribuzione di carica è sferoidale. Usualmente, in soluzione il rapido movimento delle molecole riesce a mediare l'energia quadrupolare ma talvolta tale effetto di mediazione è inefficiente ed è quindi difficile ottenere un segnale NMR stretto e intenso, soprattutto nel caso di nuclei come ^{79}Br e ^{127}I in cui la larghezza dei segnali NMR risulta di decine di kilohertz o più.[56] Se i picchi si allargano perdono quindi di intensità e per esperimenti come il ^{13}C-NMR, già poco sensibile, i segnali risultano caratterizzati da un basso rapporto segnale/rumore.

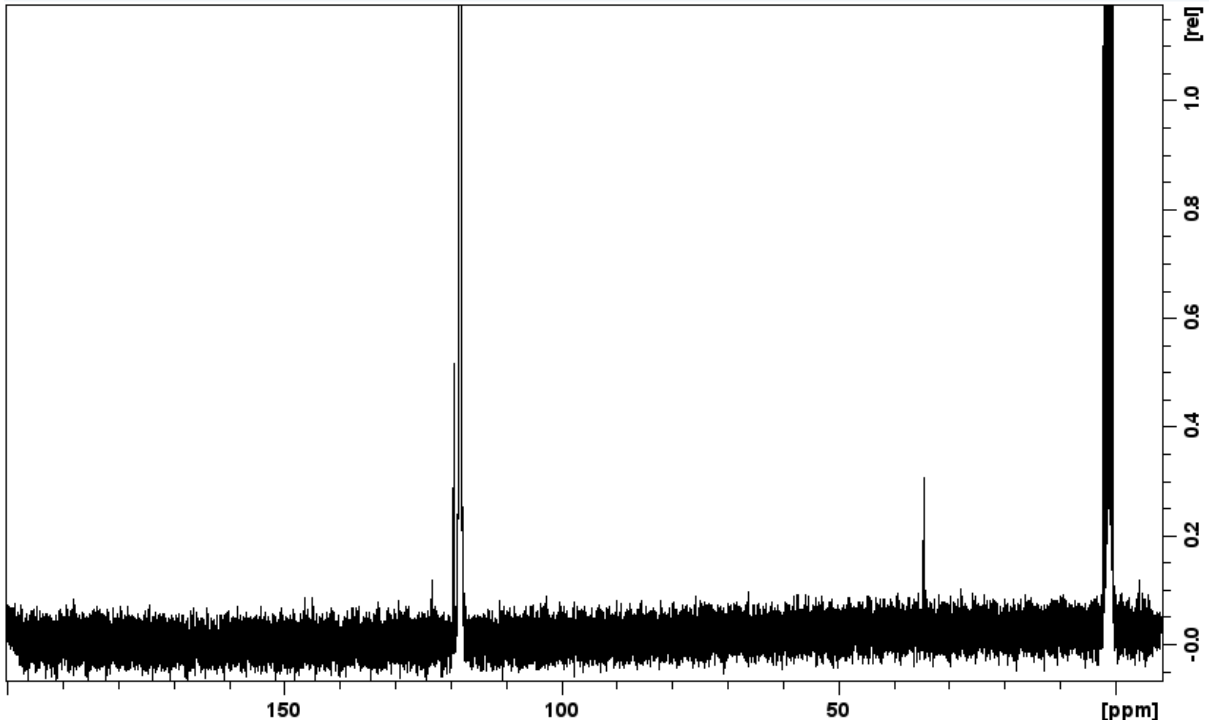


Figura 3.32 Spettro ^{13}C-NMR di 1,3-dimetil-5,6-dibromo-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato in CD_3CN.

Altre conferme sulla natura del sale derivano da analisi FT-IR e spettrometria di massa, riportate in Appendice. Lo spettro FT-IR conferma la presenza dei gruppi metilici per la presenza degli stretching di legame C-H, due asimmetrici a 2965, 2923 cm^{-1} e uno simmetrico a 2852 cm^{-1} e l'avvenuto scambio di anione per la presenza delle bande di stretching B-F a 1083 e 1035 cm^{-1}.[44] La spettrometria ESI-massa evidenzia invece un segnale centrato a *m/z* 304.946, coerente con la massa del catione e caratterizzato dal pattern isotopico atteso.

Anche in questo caso è stato possibile ottenere la struttura ai raggi X del sale di azolio (Figura 3.33) È importante specificare che, benché la struttura del sale sia stata risolta, all'interno del cristallo si è riscontrata la presenza sia del controanione tetrafluoroborato sia quella del controanione ioduro, con fattore di occupazione pressoché uguale. Questo potrebbe essere indicativo del fatto che lo scambio di anione non è avvenuto quantitativamente.

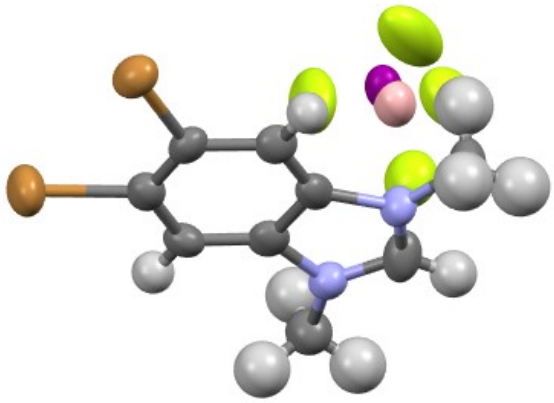


Figura 3.33 Immagine del sale di diazolio **2d** osservato lungo l'asse cristallografico b della cella unitaria.

L'analisi termogravimetrica, condotta in atmosfera di azoto N_2 e applicando il seguente programma di temperature:

- Da temperatura ambiente fino a 100 °C con una crescita di 10 °C/min;
- Dwell di 30 minuti a 100 °C;
- Crescita di 10 °C/min da 100°C a 350 °C;
- Dwell di 30 minuti a 350 °C;
- Crescita di 10 °C/min da 350 a 700 °C;
- Dwell di 60 minuti a 700 °C.

consente di appurare che il sale è stabile fino a circa 200 °C, temperatura alla quale è stato perso circa l'1% del peso iniziale e che può essere ritenuta la temperatura di onset; si ha poi una perdita in peso totale del 17.7%, nuovamente un tratto lineare e un'altra perdita in peso fino alla perdita del 27% di massa iniziale. La curva poi decade nuovamente fino alla perdita complessiva del 51.8% della massa pesata inizialmente. Si è calcolata una temperatura di degradazione pari a 270 °C.

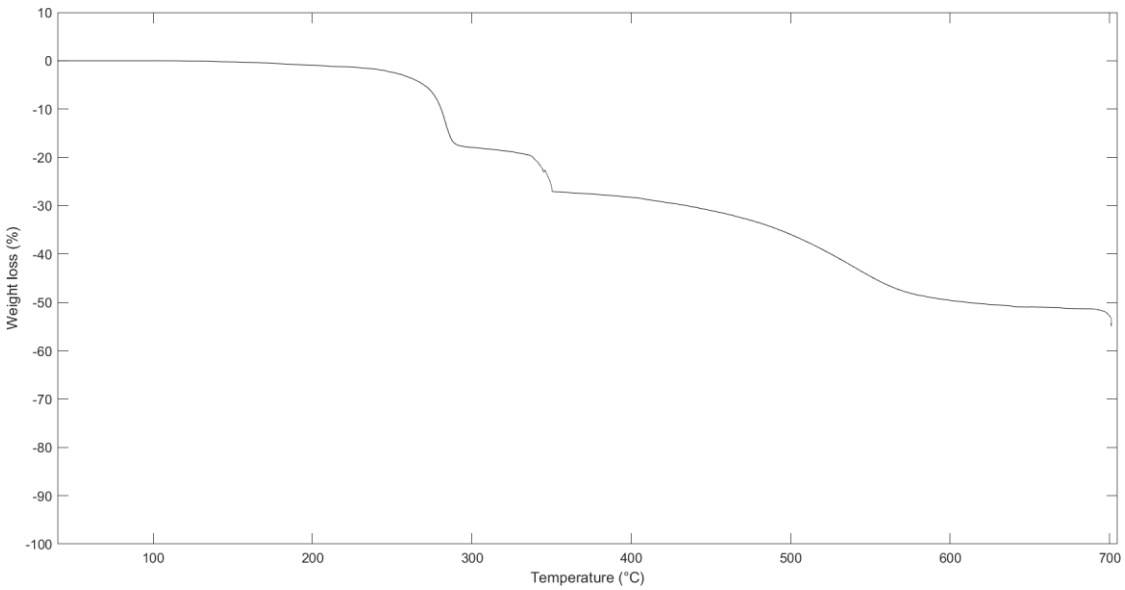
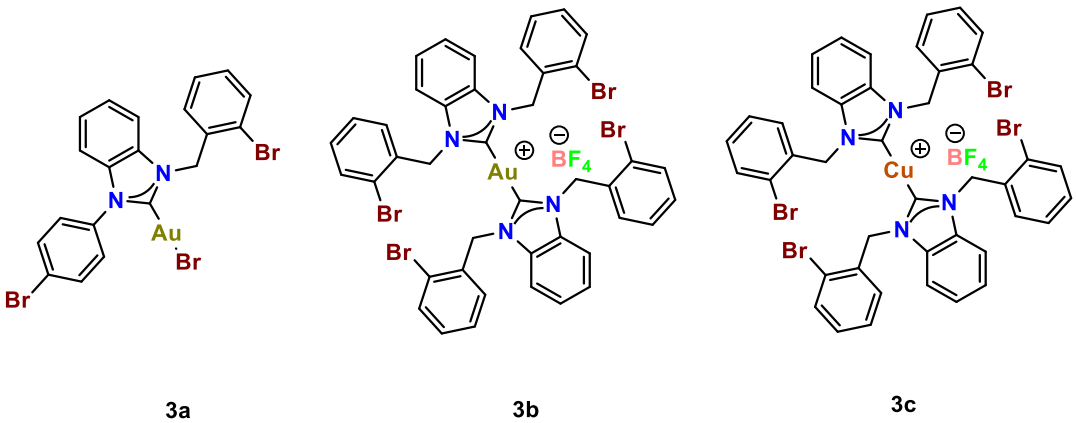


Figura 3.34 Profilo della perdita in peso percentuale contro temperatura di 1,3-dimetil-5,6-dibromo-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato.

3.2 Complessi carbenici di Cu(I) e Au(I) ottenuti a partire da sali di benzimidazolio

A partire da alcuni dei sali di benzimidazolio descritti nella sezione precedente, si sono voluti sintetizzare complessi carbenici N-eterociclici di Cu(I) e Au(I), che risulterebbero anch'essi interessanti per la deposizione su superfici metalliche di Cu(111) e Au(111), soprattutto nel caso della deposizione da fase liquida. Il confronto tra le deposizioni ottenute direttamente dai complessi e dai corrispettivi sali consentirebbe di trarre informazioni interessanti sul ruolo del centro metallico introdotto in fase omogenea, razionalizzandone il comportamento quando a contatto con la superficie metallica.

Inoltre la caratterizzazione di questi complessi, ad esempio distanze di legame, spazio occupato dal carbene e dal complesso permetterebbero di interpretare anche alcuni dati dei depositi di carbeni su superficie.



3a **3b** **3c**

Figura 3.35 Complessi N-eterociclici di Cu(I) e Au(I) sintetizzati.

3.2.1 Complessi di Au(I) 3a e 3b

I complessi **3a**, bromo[1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazol-2-iliden]oro(I), e **3b**, bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] oro(I) tetrafluoroborato, sono stati sintetizzati in maniera agevole in atmosfera inerte e si sono dimostrati stabili quando esposti all'aria. La loro formazione è stata confermata dalla scomparsa del segnale relativo all'idrogeno legato al carbonio pre-carbenico e dalla schermatura dei picchi protonici rispetto ai segnali dei sali di benzimidazolio da cui sono stati ottenuti: infatti, la vicinanza dei protoni con il centro metallico, grande e ricco di densità elettronica, porta ad un intorno chimico più elettron-ricco per tali protoni.

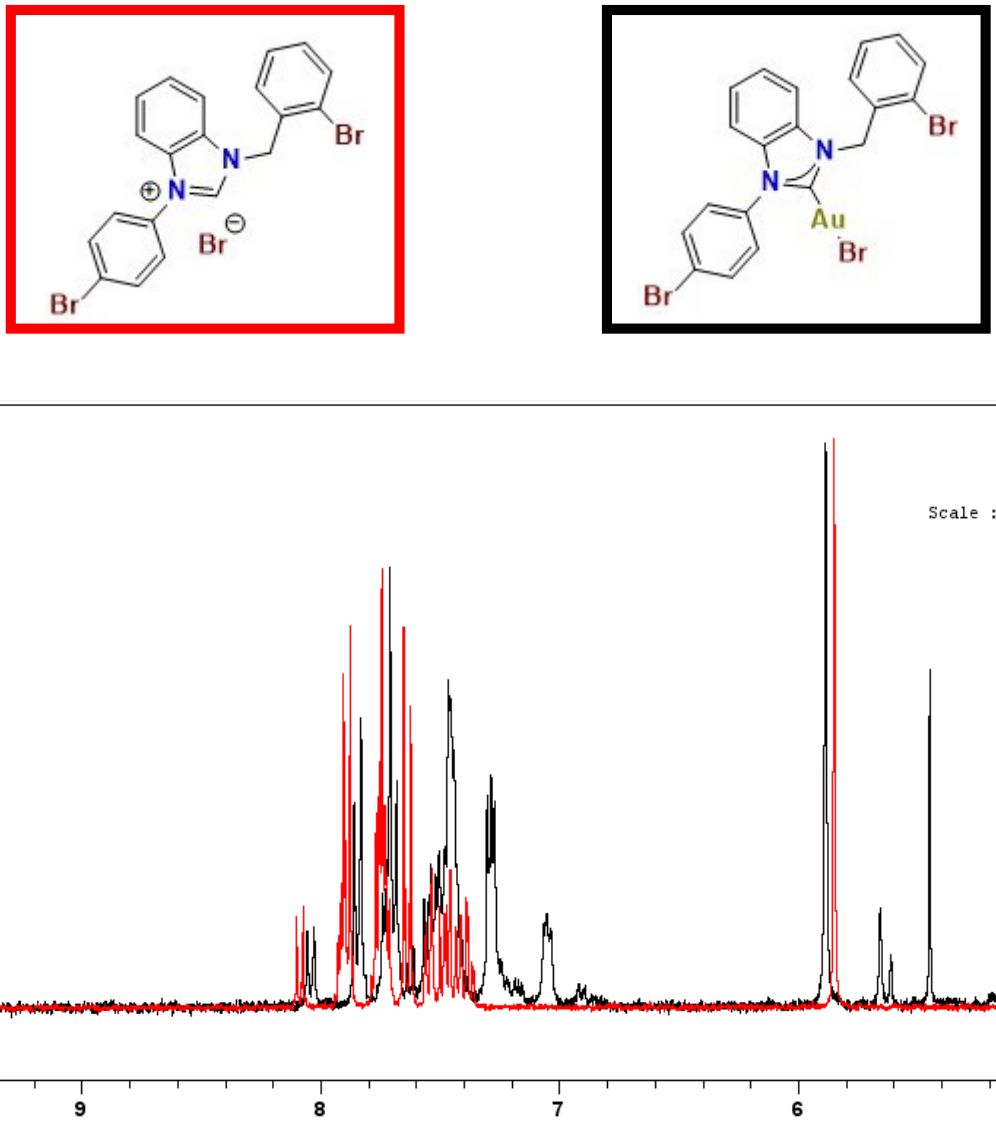


Figura 3.36 Confronto degli spettri ^{1}H-NMR di 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio bromuro e bromo[1-(2-bromobenzil)- 3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazol-2-iliden]oro(I) in CD_3CN.

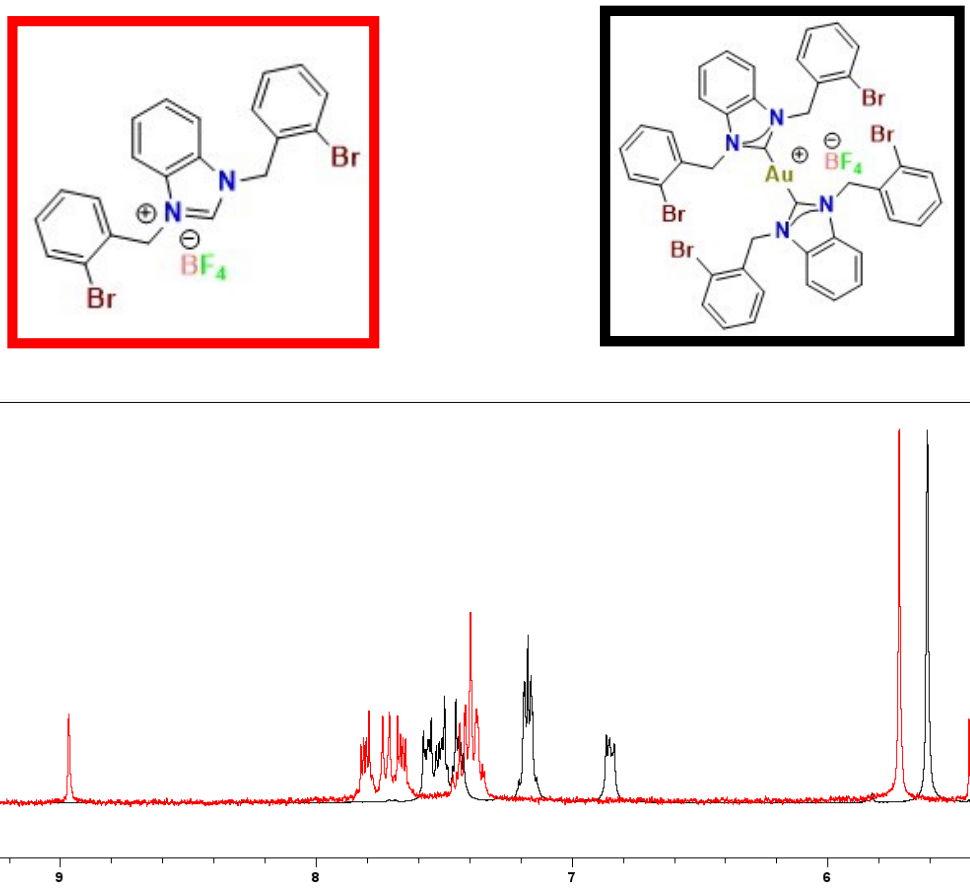


Figura 3.37 Confronto degli spettri ^{1}H-NMR di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato e bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] oro(I) tetrafluoroborato in CD_3CN.

Relativamente allo spettro al ^{13}C-NMR di **3b** (Figura 3.38), si riesce a osservare nitidamente il segnale C-Au(I) a 193.4 ppm; tale picco risulta allargato e quindi poco intenso a causa del rapido rilassamento a cui va incontro il carbonio carbenico per la vicinanza al centro metallico e agli atomi di azoto adiacenti. Lo spettro è indicativo della formazione di una specie biscarbenica in quanto dalla letteratura è noto che il carbonio carbenico di una specie biscarbenica cade a chemical shift simili a quello osservato e comunque maggiori di una specie monocarbenica (circa 170 ppm).[57]

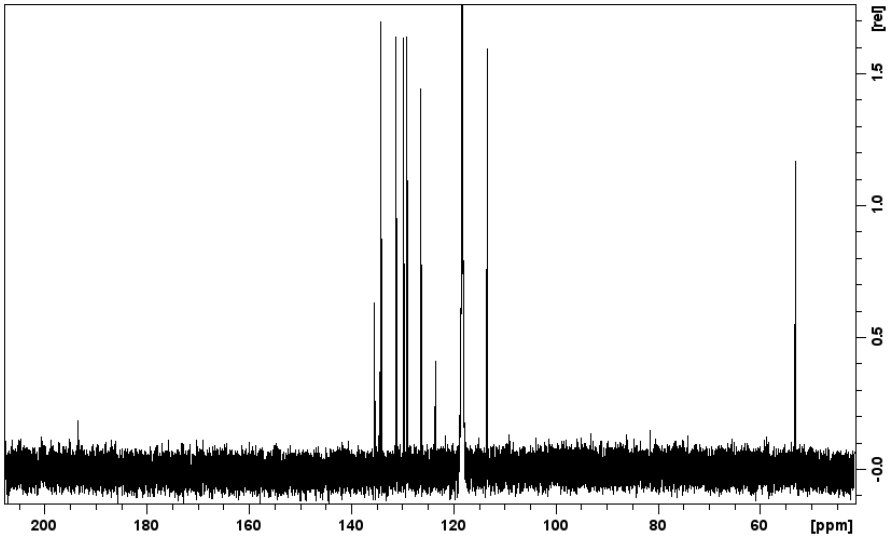


Figura 3.38 Spettro ^{13}C-NMR di bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] oro(I) tetrafluoroborato.

Per il complesso **3b**, la natura del controanione tetrafluoroborato è confermata dallo spettro ^{19}F-NMR (in Appendice).

Per questo tipo di complessi le caratterizzazioni FT-IR non sono particolarmente informative e sono quindi riportate in Appendice. Risulta importante evidenziare, invece, che nello spettro ESI-massa di **3a** non è possibile rintracciare un segnale riferibile al complesso di Au(I) monocarbenico (che dovrebbe cadere a 719.002 *m/z*), tuttavia è noto dalla letteratura che nelle condizioni di misura è favorita la formazione della specie biscarbenica.[57][58] Infatti, il segnale più intenso a 1080.939 *m/z* è attribuibile proprio alla specie $[(NHC)_2Au^I]^+$ e questo è testimoniato dal pattern isotopico di 5 picchi di intensità relativa 1:4:6:4:1, distanziati di 2 unità di massa ciascuno, relativi alla presenza di quattro atomi di bromo.

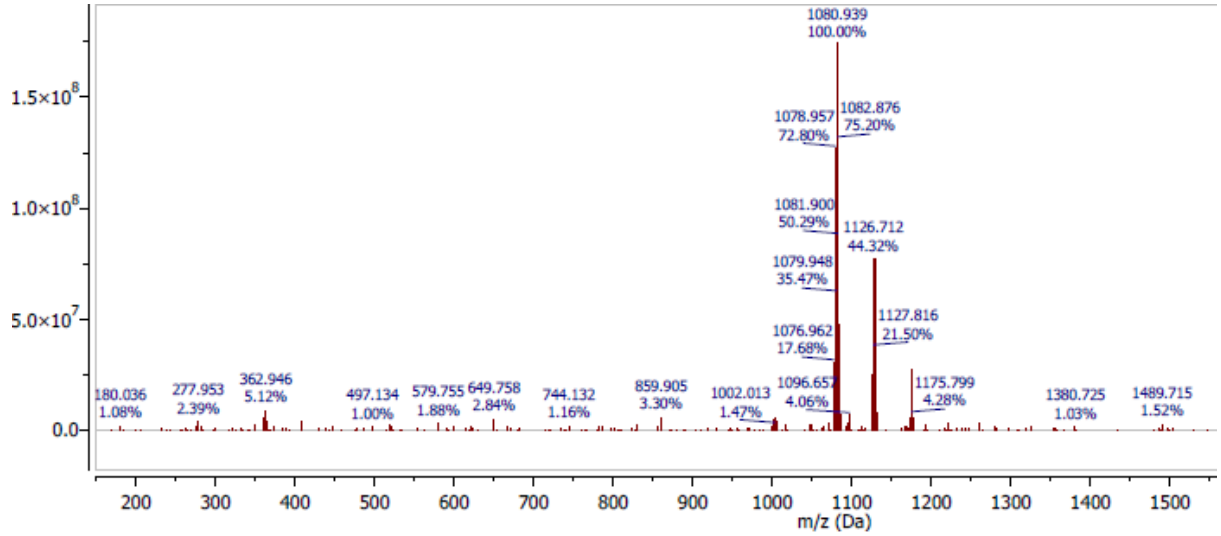


Figura 3.39 Spettro ESI-massa di bromo[1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazol-2-iliden]oro(I).

Per il complesso **3a**, si è infine reso possibile ottenere la struttura a raggi X (Figura 3.40).

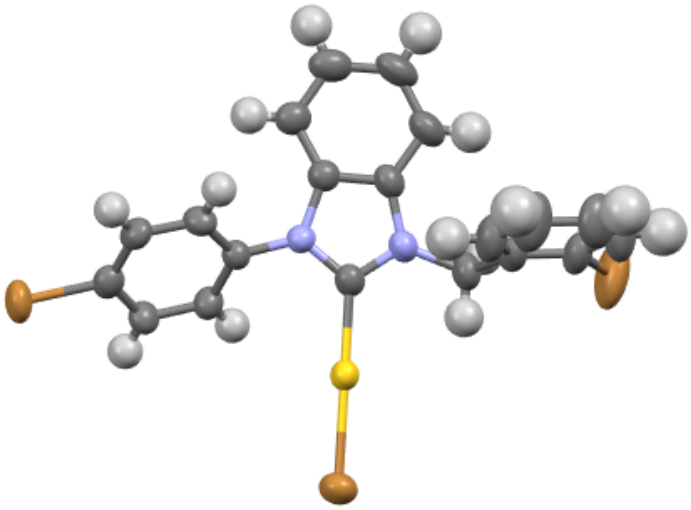


Figura 3.40 Immagine del complesso di oro(I) **3a** osservato lungo l'asse cristallografico b della cella unitaria.

3.2.2 Complesso biscarbenico di Cu(I)

Il complesso **3c**, bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] rame(I) tetrafluoroborato, è stato l'unico complesso di Cu(I) sintetizzato durante l'internato di tesi: la stabilizzazione del centro metallico di Cu(I) verso la dismutazione a Cu(0) e Cu(II) è molto difficile in quanto molto favorita, come spiegato nel Capitolo 1. La natura biscarbenica del complesso ha fatto ipotizzare una sua maggiore stabilità rispetto, ad esempio, ad un complesso monocarbenico. Tuttavia, il complesso ottenuto, sotto forma di una polvere bianca, tende a ingiallire quando esposto all'aria, fenomeno che è sintomo di una possibile via di decomposizione. Lo spettro ^{1}H-NMR registrato appena isolato il complesso, conferma che la reazione di complessazione è avvenuta con successo. Il confronto con il sale di benzimidazolio precursore, testimonia la schermatura dei segnali NMR e la scomparsa del protone pre-carbenico, a conferma della formazione del complesso.

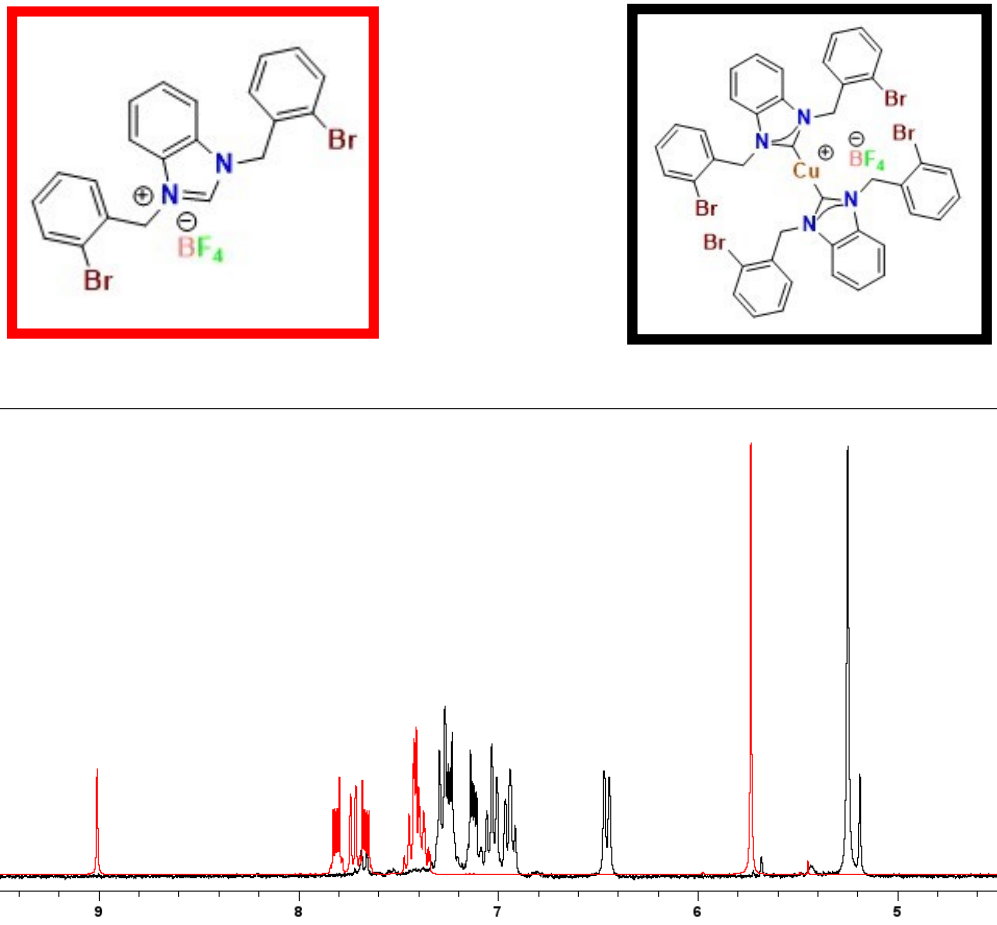


Figura 3.41 Confronto degli spettri ^{1}H-NMR di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato e bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] rame(I) tetrafluoroborato in CD_3CN.

Anche lo spettro al ^{13}C-NMR presenta molti più picchi di quelli attesi, ciononostante risulta informativo perché si riesce ad osservare il picco C-Cu(I) a 196.7 ppm, indicativo di un complesso

biscarbenico $[(NHC)_2Cu]^+$.[59] Probabilmente il composto decompone in soluzione durante il tempo della misura NMR e per questo si osservano più segnali di quelli attesi.

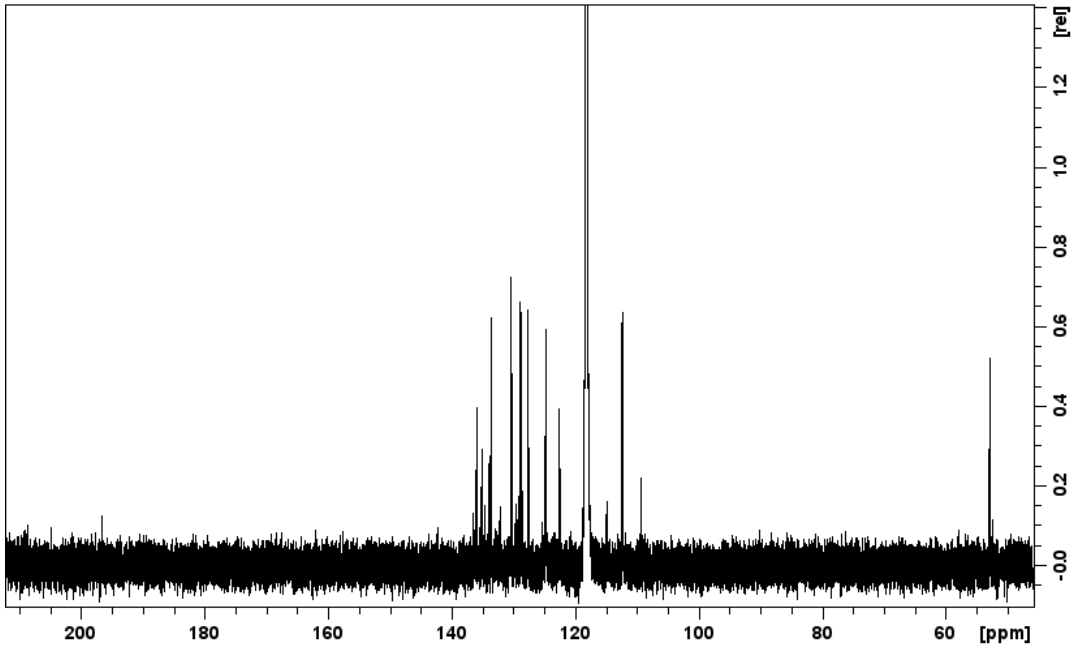


Figura 3.42 Spettro ^{13}C-NMR di bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] rame(I) tetrafluoroborato.

Come nei casi precedenti, la formazione del complesso è confermata dallo spettro ^{19}F-NMR e da quello di massa (si veda Appendice).

3.3 Deposizione su superfici metalliche dei sali di azolio

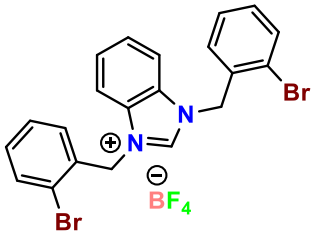
La deposizione dei sali di imidazolio e benzimidazolio su superfici di cristalli singoli di Cu(111) e Au(111) può essere condotta, dopo la pulizia della superficie metallica (tramite cicli di bombardamento con ioni argon e ricottura a 900 K), in ultra-alto vuoto (UHV) tramite deposizione fisica da fase vapore (PVD): questa risulta essere una condizione ideale per evitare inquinamenti della superficie al fine di ottenere buone deposizioni e risultati riproducibili. In questo caso le molecole sono evaporate e trasportate nella camera in cui è disposto il supporto metallico al fine di far avvenire la deposizione su di esso. Successivamente al deposito la superficie viene scaldata a temperature moderate (125-200 °C) per conseguire alle molecole di organizzarsi.

A questa tecnica si affianca la deposizione da fase liquida (LPD), che permette di lavorare con una soluzione in concentrazione micromolare del sale. Come accennato nel Capitolo 1, è possibile fare uso di una base forte per deprotonare il sale di azolio oppure usare un controanione dalle caratteristiche "basiche" per promuovere la deprotonazione del carbonio pre-carbenico. Tale tecnica consente di lavorare a temperature più contenute rispetto alla deposizione in ultra-alto vuoto, spesso poco al di sotto della temperatura di ebollizione del solvente organico utilizzato; la deposizione da

fase liquida richiede comunque di lavorare in ambiente inerte, in linea di Schlenk o in glove box, e di usare solventi anidri. Ponendo il substrato metallico all'interno della soluzione e scaldando per qualche ora (usualmente 12-18 h), si può riuscire ad ottenere il chemisorbimento degli NHC sulla superficie metallica.

Ad oggi, le deposizioni da fase liquida che sono state realizzate in solventi polari quali etanolo e metanolo a 60-70 °C, partendo da soluzioni tra 50-150 μM dei sali di azolio sintetizzati, non hanno portato ai risultati sperati. Questi tentativi non verranno perciò descritti o commentati in questa tesi, soprattutto perché la LPD deve essere ancora ottimizzata e perciò si discuteranno solo i risultati preliminari ottenuti in UHV.

3.3.1 Deposizione dei sali di azolio in ultra-alto vuoto (UHV)



2c

La deposizione in condizioni di ultra-alto vuoto (UHV) è stata condotta inizialmente utilizzando il sale **2c**, scaldandolo per 30 minuti a 125 °C. Dopo questo trattamento si è potuto constatare tramite tecnica STM, che la decorazione della superficie di Au(111) era avvenuta solamente a livello degli *step edges* (o gradini). Dopo un ulteriore ciclo di deposizione uguale al precedente, si è invece osservato un ricoprimento omogeneo della superficie metallica. A questa fase di deposizione è seguito poi uno stadio di *annealing* della superficie a 125 °C per 30 minuti.

L'immagine STM della superficie ottenuta al termine di questi trattamenti, riportata in Figura 3.43, permette di osservare un pattern ordinato e omogeneo a lunga distanza.

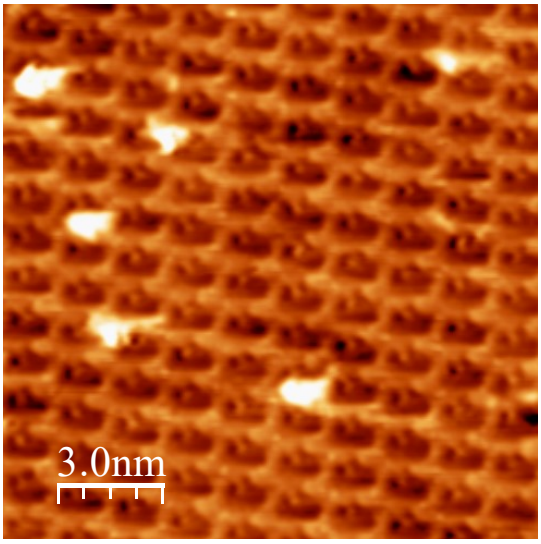
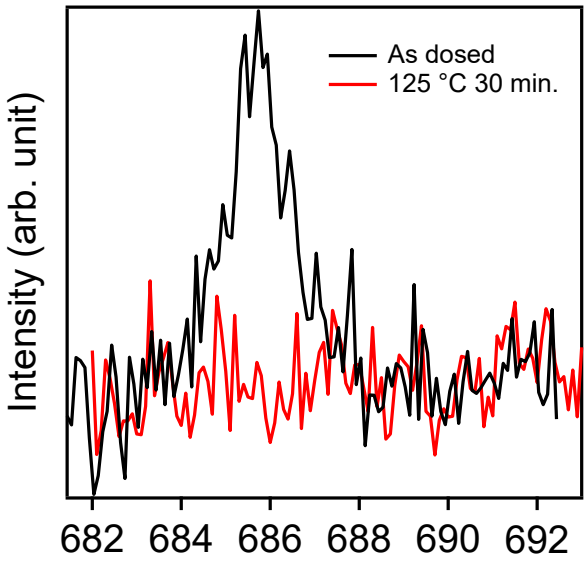


Figura 3.43 Immagine STM del ricoprimento ottenuto tramite deposito di **2c** sulla superficie di Au(111).

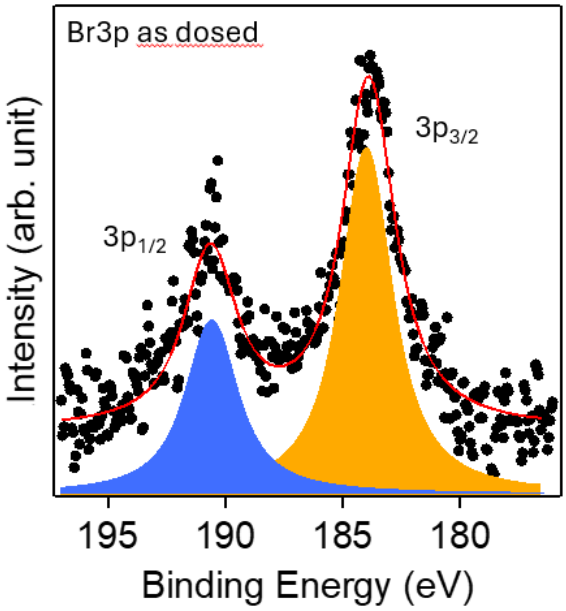
In particolare, sembra che si formi un deposito con un motivo simil-esagonale, in cui è evidente la presenza di un punto luminoso all'interno dell'esagono stesso. Per una interpretazione di cosa si sia formato in superficie e della determinazione della struttura del ricoprimento saranno necessari ulteriori studi.

Il deposito è stato analizzato anche attraverso tecnica XPS registrando lo spettro *survey* (sorgente utilizzata Mg *K*α hν = 1253.6 eV) e poi focalizzandosi sull'analisi dei segnali relativi a fluoro, bromo e azoto. L'analisi XPS è stata condotta sia dopo il semplice deposito, sia dopo la fase di *annealing* della superficie a 125 °C per 30 minuti. Il confronto fra i segnali ottenuti nei due casi, fornisce delle importanti indicazioni per l'interpretazione di ciò che è avvenuto sulla superficie.

I. F1s: il segnale dell'orbitale 1s dell'atomo di fluoro, che cade a binding energy pari a 686 eV, presente quando il sale è stato depositato, scompare dopo il riscaldamento a 125 °C per 30 minuti.

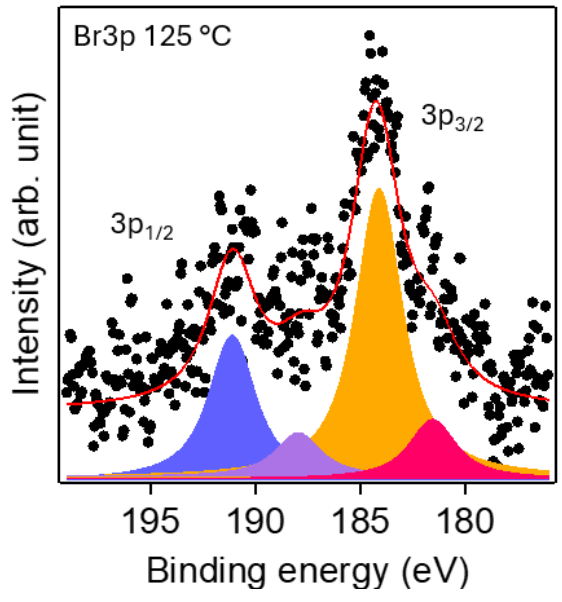


II. Br3p: l'orbitale 3p del bromo risulta separato per interazione di spin-orbita in due segnali, Br $3p_{1/2}$ e Br $3p_{3/2}$, separati da circa 6 eV e le cui aree stanno tra loro in rapporto 1:2. I due segnali registrati sul deposito prima della fase di *annealing*, si trovano a *binding energies* pari a 191.2 e 183.6 eV e sono attribuibili agli atomi di bromo legati all'anello fenilico. Queste *binding energies* sono infatti simili a quelle che si trovano nelle banche dati per un atomo di bromo legato ad un atomo di carbonio, ovvero quello della funzionalità 2-bromobenzilica della molecola.[60]



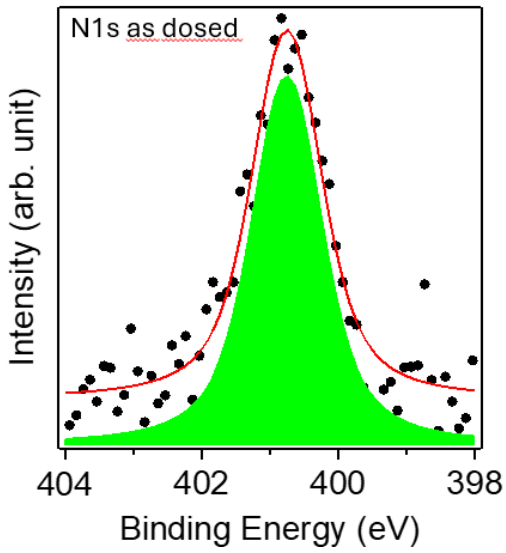
$3p_{3/2}$	**AREA**	**1743**
	BE	**183,6**
	FWHM	**2,45**
$3p_{1/2}$	**AREA**	**875,5**
	BE	**191,2**
	FWHM	**2,45**

Successivamente al processo di *annealing,* il segnale del bromo diventa meno intenso e può essere interpolato utilizzando due set di segnali: i due precedenti e altri due che si spostano a *binding energies* minori, 187.8 e 181.5 eV. L'energia di questi due picchi è compatibile con quella di un bromo che non è più legato al carbonio, ma che resta comunque sulla superficie di Au(111), probabilmente sotto forma di bromuro.

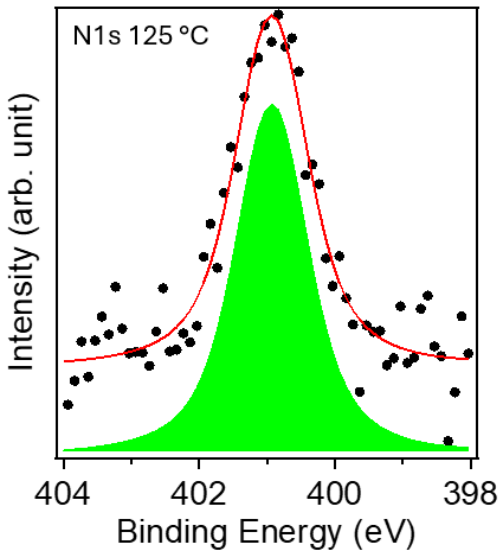


Br-C	**$3p_{3/2}$ orange**	**AREA**	**115,0**
		BE	**184,2**
		FWHM	**2,45**
	$3p_{1/2}$ blue	**AREA**	**57,84**
		BE	**191,1**
		FWHM	**2,45**
Bromide	**$3p_{3/2}$ red**	**AREA**	**236,2**
		BE	**181,5**
		FWHM	**2,45**
	$3p_{1/2}$ purple	**AREA**	**172,1**
		BE	**187,8**
		FWHM	**2,4**

III. N1s: il picco dell'orbitale 1s dell'azoto varia leggermente in *binding energy* dal valore dopo la deposizione a quello dopo *l'annealing*, ma la sua posizione potrebbe essere in linea con la formazione di un legame C-Au, come si può appurare in letteratura per carbeni depositati su Au(111) di struttura simile a quello in esame.[61][62][63]



AREA	**747,6**
BE	**400,7**
FWHM	**0,66095**



AREA	**818,5**
BE	**400,9**
FWHM	**0,77663**

Alla luce di queste considerazioni, si può affermare che:

- L'assenza del segnale relativo al fluoro dopo *l'annealing* permette di concludere che l'anione tetrafluoroborato non è più presente sulla superficie. Questo sembra supportare l'ipotesi che l'anione tetrafluoroborato agisca da anione "basico", deprotonando la posizione pre-carbenica

e permettendo la deposizione di carbeni su superfici. L'acido tetrafluoroborico che si formerebbe viene rimosso efficacemente dal campione in UHV.

- I segnali relativi al Br 3p si modificano in seguito all'*annealing*, con la comparsa di segnali attribuibili ad una specie di bromuro superficiale. Questo suggerisce che gli atomi di bromo possano reagire, ma al momento non abbiamo conferma del fatto che sia avvenuto un coupling di Ullmann fra gli anelli aromatici dei sostituenti. Inoltre, non è possibile stabilire se parte del bromo venga desorbito dalla superficie o se il bromuro derivante dalla rottura del legame C-Br si leghi quantitativamente alla superficie metallica: dopo l'*annealing* sembra infatti che anche il segnale del bromo 3p diventi meno intenso.
- Il segnale dell'N1s assume valori concordi con la formazione del carbene sulla superficie.

Questi risultati sono preliminari e saranno necessari ulteriori approfondimenti. Non si hanno infatti informazioni circa la configurazione assunta dal carbene sulla superficie (*flat-lying*, *ballbot-type* o *tilted*). Per comprendere la disposizione e l'orientazione delle specie carbeniche su Au(111), si renderà necessario investigare ulteriormente il campione con altre tecniche, quali NEXAFS (***N**ear-**E**dge **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure*). Inoltre, considerando la presenza dei segnali relativi al bromo anche dopo il trattamento termico, sembra che il coupling Ullmann-type degli NHC sulla superficie metallica sia avvenuto solo in piccola parte.

CAPITOLO 4

CONCLUSIONI

Durante questo internato di tesi si è riusciti a sintetizzare sali di imidazolio e benzimidazolio, progettati *ad hoc* per dare pattern ordinati di NHC in configurazione di tipo *flat-lying* quando depositati su di una superficie metallica. Le strategie adottate per ottenere ciò si sono basate su due aspetti principali:

I) Esteso utilizzo di sistemi aromatici, che dovrebbe favorire l'interazione della molecola organica con la superficie metallica, principalmente per l'instaurarsi di forze di van der Waals.

II) Minimizzazione dell'ingombro sterico: la scelta di *wingtip* poco ingombranti e non ramificati consente in linea teorica un maggiore avvicinamento del carbene al metallo e una maggiore propensione a formare NHC in configurazione *flat*. Tra i sostituenti utilizzati nella tesi si annoverano il gruppo metile, poco ingombrante, e sostituenti fenilici e benzilici che associano la possibilità di dare interazioni di van der Waals con la superficie e un limitato ingombro sterico data la planarità dell'anello aromatico.

Con l'obiettivo di ottenere pattern ordinati di NHC sulle superfici metalliche, durante l'internato di tesi si sono investigate due tipologie di precursori carbenici:

- Sali di tetra-imidazolio con un *core* pirenico che unissero una estesa struttura aromatica alla possibilità di ottenere network estesi di legami NHC-metallo-NHC;
- Sali di benzimidazolio opportunamente funzionalizzati con buoni gruppi uscenti (in questo caso Br) di modo da ottenere polimerizzazioni di NHC *in situ* sulla superficie metallica.

Limitatamente alla prima classe di substrati, non è stato possibile condurre caratterizzazioni di superficie a causa della difficoltà nel volatilizzare, scaldando in ultra-alto vuoto, i sali di tetra-imidazolio sintetizzati.

Per quanto riguarda invece i sali di benzimidazolio, questi sono stati sintetizzati con buone rese e sono stati caratterizzati in soluzione mediante spettroscopia NMR. La stabilità dei sali è stata valutata attraverso analisi TGA e tutti i sali non degradano termicamente al di sotto dei 270 °C, confermando la possibilità di un loro utilizzo come precursori per le deposizioni in UHV.

Per quanto riguarda lo studio della deposizione di questi sali, si è riposta attenzione su l'1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato: utilizzando le condizioni di deposizione ottimizzate (T=125 °C per 1h) e un ulteriore trattamento termico a 125 °C per 30 minuti, si ottiene una fase autoassemblata sulla superficie di Au(111). Dall'analisi XPS si può ragionevolmente

affermare che si è formato il legame C-Au per la scomparsa del segnale del fluoro, presente nel controanione tetrafluoroborato. Questo ha permesso di appurare che il tetrafluoroborato è un controanione adatto alla deprotonazione dei sali di azolio direttamente sulla superficie metallica, formando carbeni N-eterociclici senza la necessità di usare basi forti. Gli studi attualmente condotti non consentono tuttavia di chiarire la configurazione assunta dall'NHC sulla superficie, né di affermare se sia avvenuta la polimerizzazione via Ullmann coupling degli NHC sulla superficie, data la presenza all'XPS del picco relativo al Br 3p.

I composti sintetizzati sono interessanti anche per loro future deposizioni su superfici metalliche da fase liquida, una tecnica non ancora ben rodata ma che consentirebbe di lavorare in soluzione a temperature più blande, con il minore di rischio di decomporre i sali organici in esame.

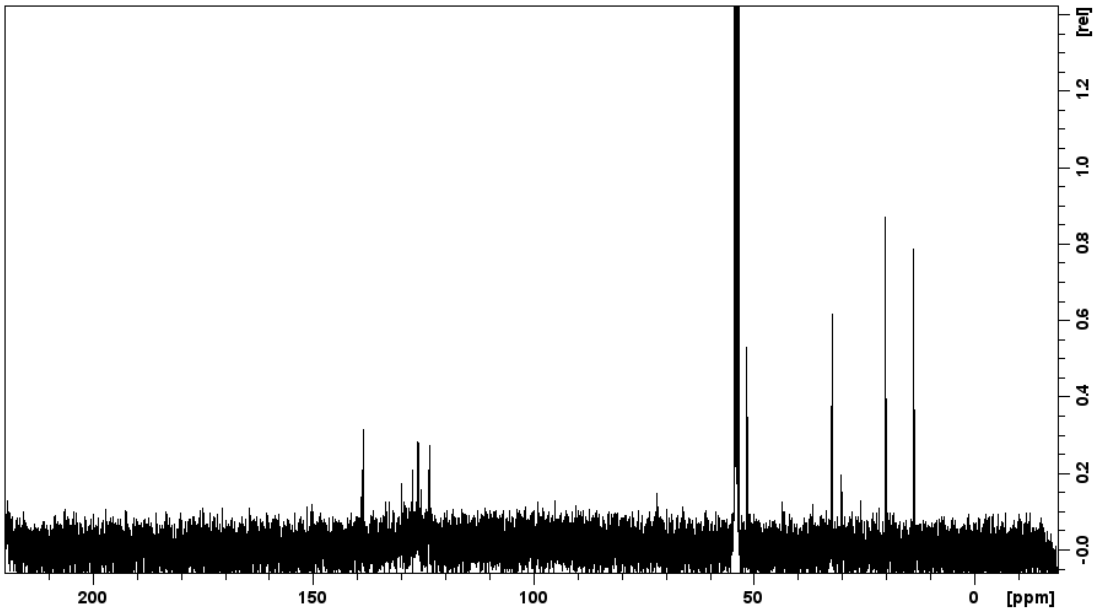
Parallelamente allo studio delle superfici, sono stati sintetizzati anche alcuni complessi mono- e bis-carbenici di Cu(I) e Au(I). Tali composti possono rivelarsi fondamentali nel confrontare il comportamento del complesso con quello del proprio sale precursore, evidenziando maggiori dettagli sui fenomeni di chemisorbimento e sulla configurazione dei carbeni, verificando se le deposizioni del sale e del relativo complesso portano a risultati paragonabili. Questo riguarda in futuro soprattutto le deposizioni da fase liquida.

I risultati ottenuti con il sale 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato sono incoraggianti e necessitano di ulteriori approfondimenti, come già descritto nel Capitolo 3. In futuro sarà poi importante verificare la possibilità di ottenere ricoprimenti omogenei e regolari anche con gli altri precursori carbenici sintetizzati durante questo internato di tesi.

APPENDICE

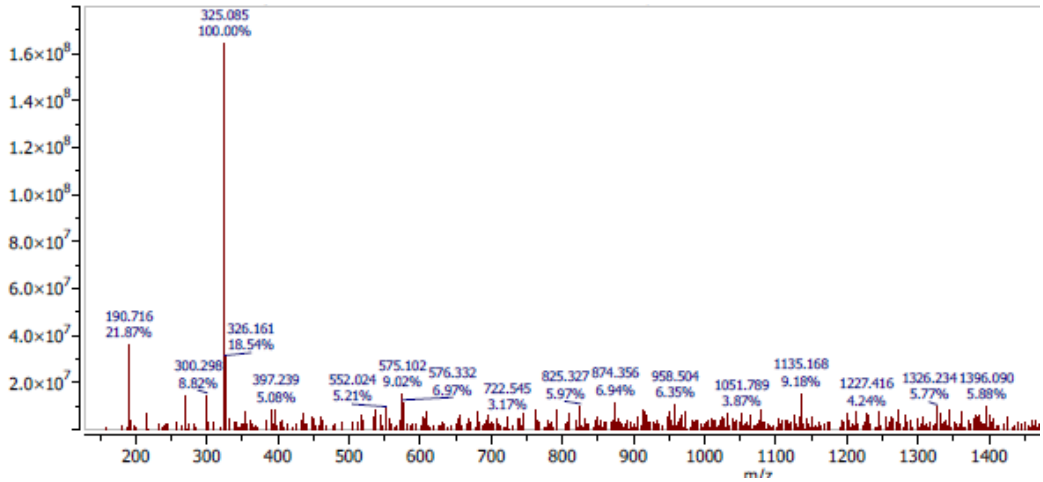
Si riportano di seguito spettri e dati che non sono stati commentati nel Capitolo 3 Risultati e Discussione.

*Materiale relativo al sale **1a***



Spettro ^{13}C-NMR di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-butilimidazolio)pirene tetrakis(tetrafluoroborato) in CD_2Cl_2.

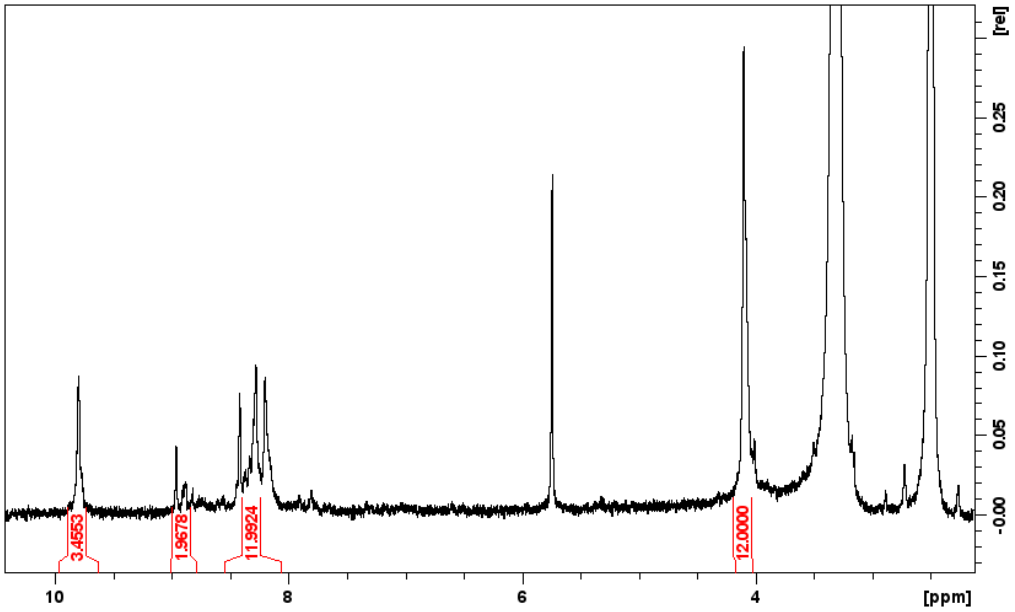
Lo spettro ^{13}C-NMR permette di osservare quattro picchi nella zona alifatica, relativi ai tre gruppi CH_2 e al CH_3 del sostituente butile e altri 7 picchi nella zona aromatica degli 8 attesi. Il picco più deschermato cade a 138.5 ppm e potrebbe essere relativo al carbonio in posizione 2 dell'anello imidazolico.



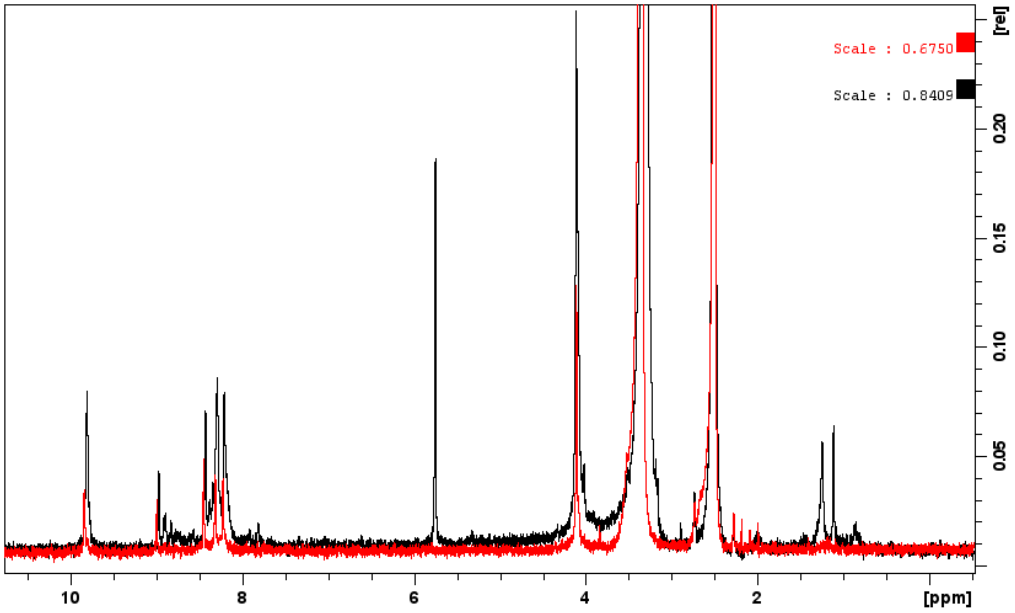
Spettro ESI-massa di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-butilimidazolio)pirene tetrakis(tetrafluoroborato).

Lo spettro non fornisce dati facilmente interpretabili dato l'elevato grado di frammentazione e la diversa carica (fino a 4+) che può reggere ciascun frammento.

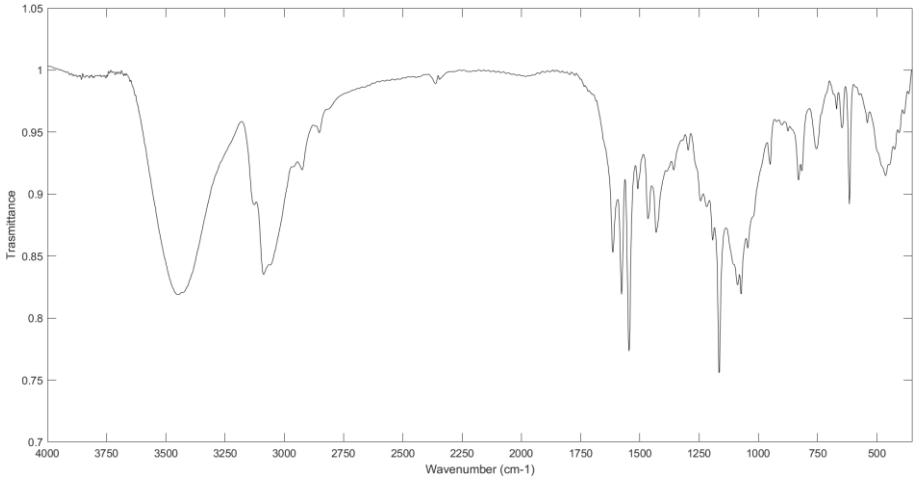
*Materiale relativo a **1b***



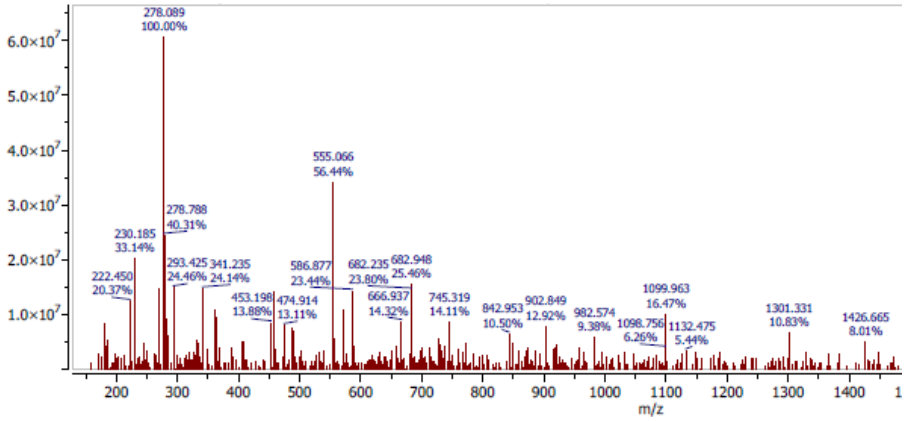
Spettro ^{1}H-NMR di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetrakis(esafluorofosfato) in DMSO-d_6.



Comparazione degli spettri ^{1}H-NMR di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetraioduro e tetrakis(esafluorofosfato) in DMSO-d_6.

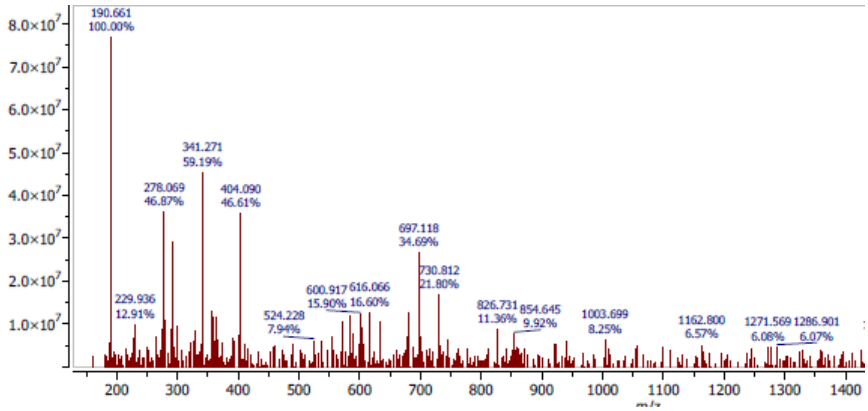


Spettro FT-IR di 1,3,6,8-tetrakis-(1'- metilimidazolio)pirene tetraioduro.



Spettro ESI-massa di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetraioduro.

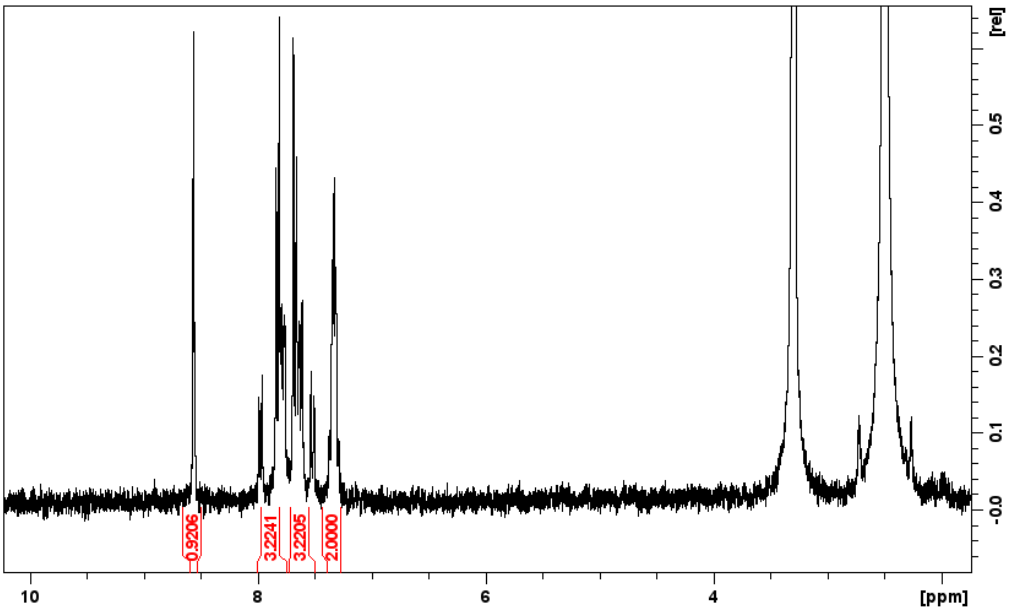
Lo spettro non fornisce dati facilmente interpretabili dato l'elevato grado di frammentazione e la diversa carica (fino a 4+) che può reggere ciascun frammento. Si può ipotizzare che il picco a 555.066 m/z sia riferito al sale con tre funzionalità imidazoliche di cui due metilate e uno ioduro (carica complessiva 1+).



Spettro ESI-massa di 1,3,6,8-tetrakis-(1'-metilimidazolio)pirene tetrakis(esafluorofosfato).

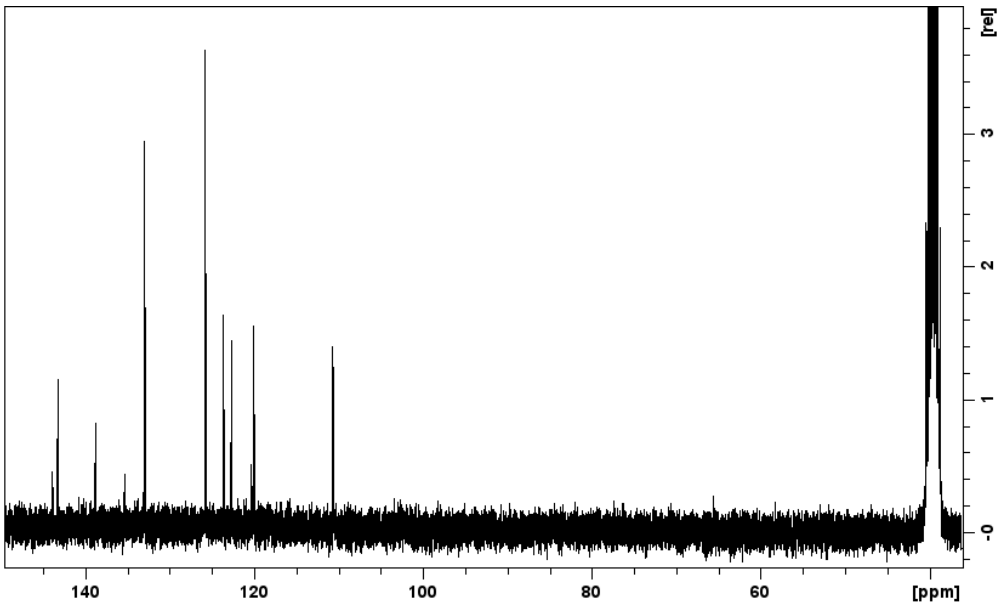
Lo spettro non fornisce dati facilmente interpretabili dato l'elevato grado di frammentazione e la diversa carica (fino a 4+) che può reggere ciascun frammento.

*Materiale relativo a **1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo** (precursore dei sali **2a** e **2b**)*



Spettro ^{1}H-NMR di 1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo in DMSO-d_6.

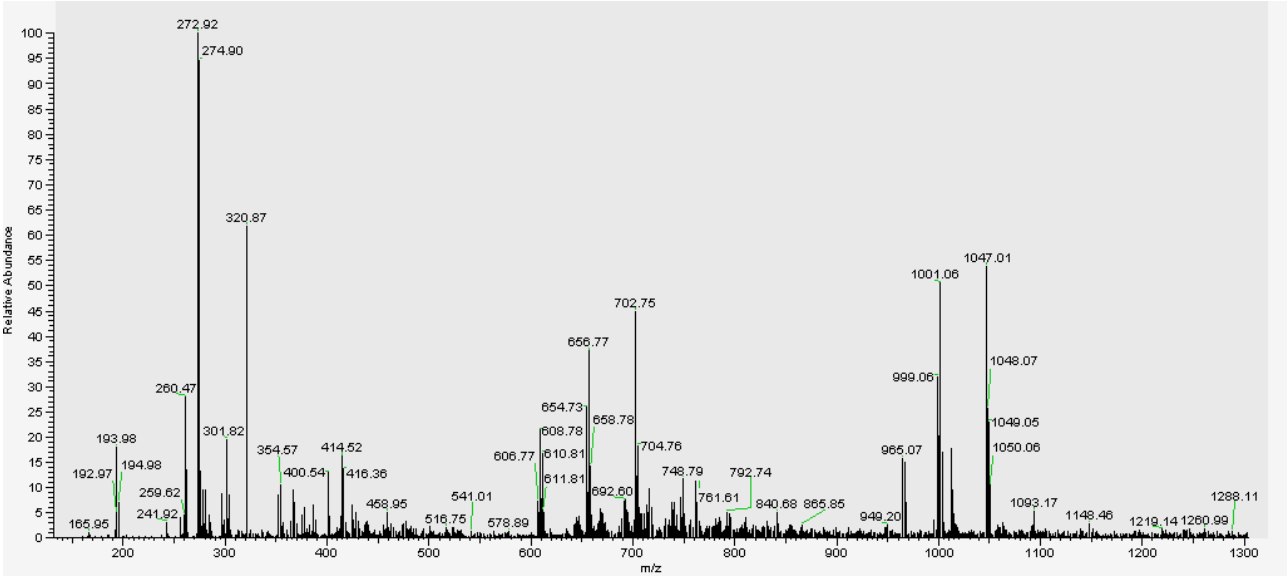
Nello spettro si osserva la presenza di un segnale che ricorda la forma di un tripletto tra 7.27 e 7.40 ppm e che risulta attribuibile ai segnali dei protoni nelle posizioni 5,6 dell'anello benzimidazolico. Si osserva poi una zona nella quale si hanno numerosi segnali sovrapposti e che integra complessivamente sei, il numero atteso di protoni aromatici restanti, fatta eccezione del protone in posizione 2, che è più deschermato e cade intorno a 8.57 ppm.



Spettro ^{13}C-NMR di 1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo in DMSO-d_6.

Limitatamente allo spettro ^{13}C-NMR, si osservano 11 picchi, tutti nella zona aromatica, in linea con il numero atteso. Il segnale più deschermato, che cade intorno a 144.3 ppm è attribuibile al carbonio in posizione 2 dell'anello benzimidazolico in quanto deschermato dagli atomi di azoto vicini, atomi che esercitano un forte carattere elettron-attrattore.

Spettro ESI-massa di 1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo



Spettro ESI-massa di 1-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolo.

Lo spettro ESI-massa è poco concentrato ma si evince che il picco più intenso dello spettro è riferito alla molecola di interesse. I picchi a 272.92 e 274.90 m/z, di intensità relativa 1:1, danno luogo infatti ad un pattern isotopico diagnostico della presenza di un atomo di bromo, in tal caso quello del sostituente para-bromofenile. Si osserva anche un picco di frammentazione a 193.98 m/z, indicativo della perdita dell'atomo di bromo.

Si è infine riusciti ad ottenere la struttura a raggi X della molecola, in figura sottostante.

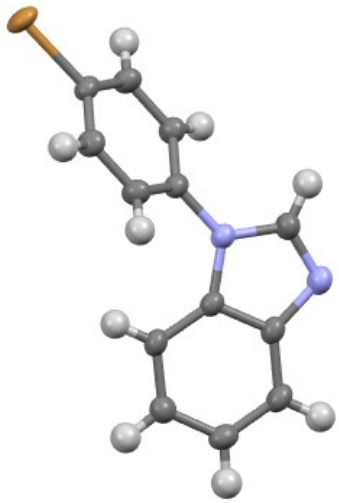
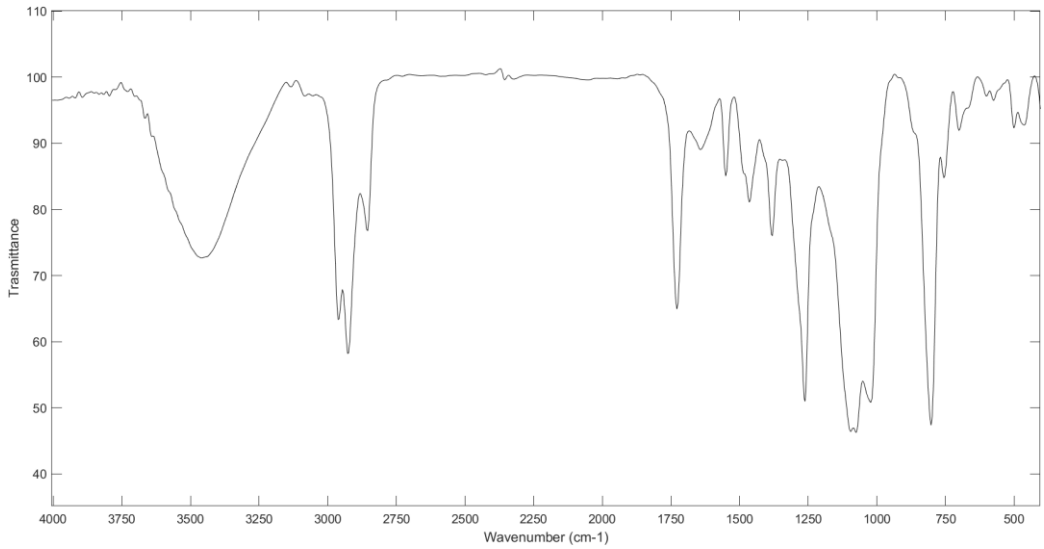


Immagine della molecola lungo l'asse cristallografico c.

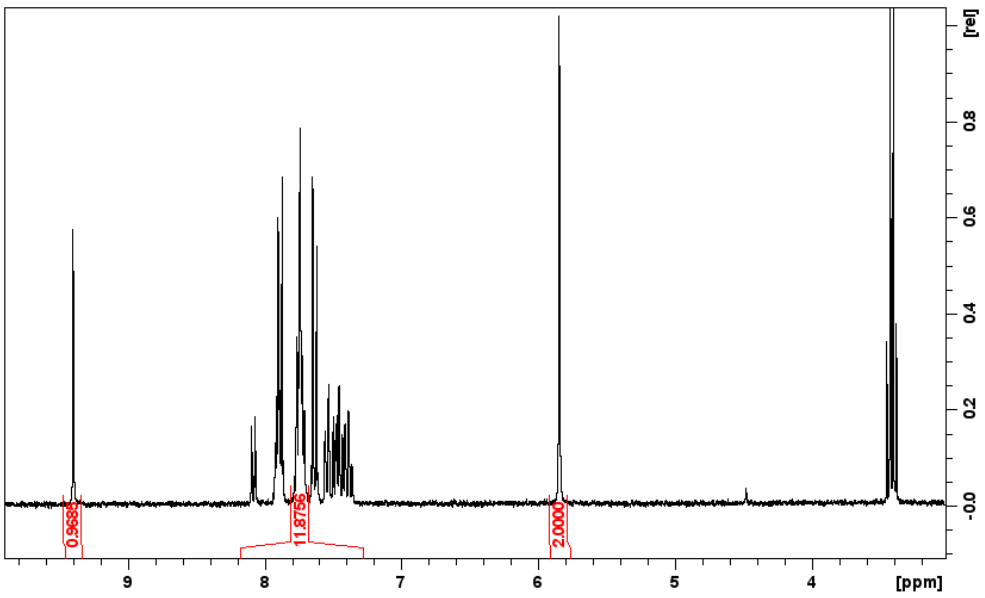
*Materiale relativo al sale **2a***



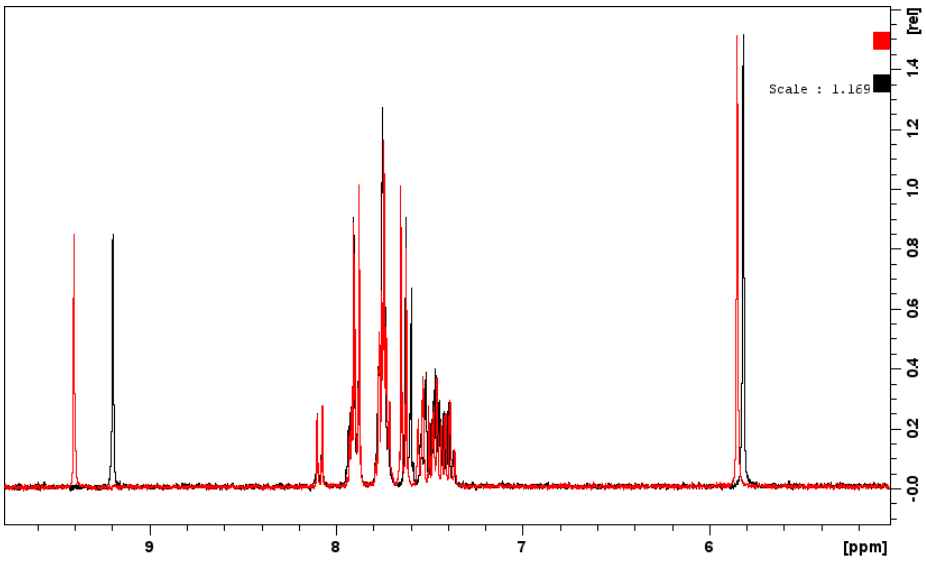
Spettro FT-IR di 1,3-bis(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato.

Lo spettro FT-IR in oggetto suggerisce che il sale di azolio si sia formato; si evince tuttavia un forte inquinamento da etilacetato, che dà luogo ai picchi di stretching C-H alifatici sotto 3000 cm^{-1}, al segnale di stretching C=O a 1728 cm^{-1} e ai picchi di stretching C-O a 1261 e 1022 cm^{-1}. Si notano comunque i picchi rinconducibili alla molecola in oggetto come i segnali di stretching C-H aromatici e gli stretching C=C, C-N e B-F. Inoltre, si osserva un picco allargato riconducibile allo stretching C-Br a 575 cm^{-1}.[44]

*Materiale relativo al sale **2b***

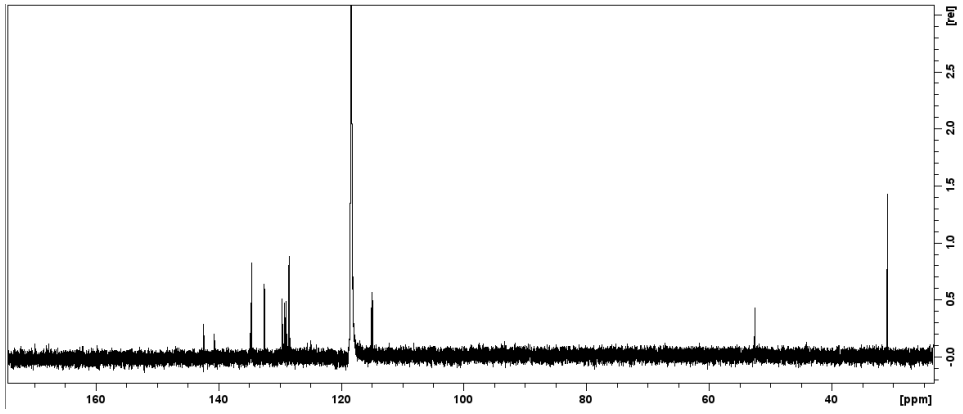


Spettro ^{1}H-NMR di 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio bromuro in CD_3CN.

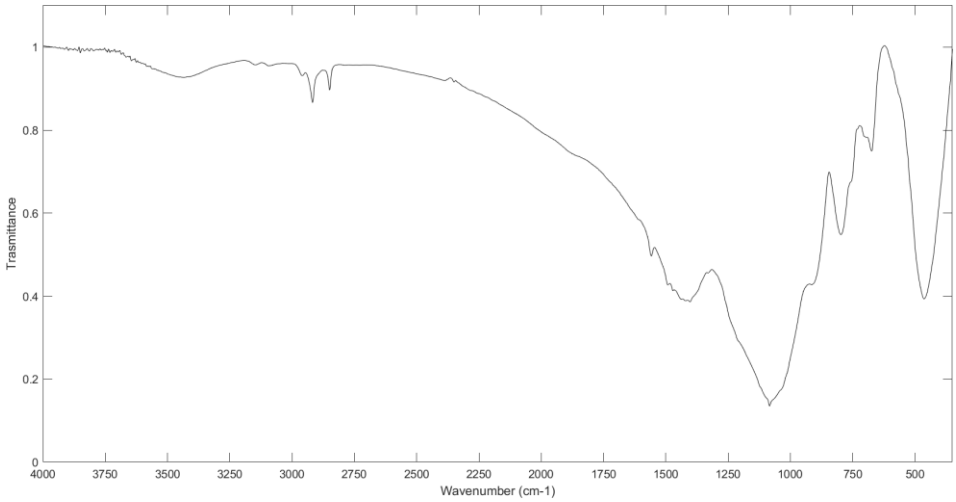


Confronto degli spettri ^{1}H-NMR di 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio bromuro e tetrafluoroborato in CD_3CN.

Limitatamente allo spettro ^{13}C-NMR si osservano 17 picchi dei 18 attesi, un numero elevato data l'asimmetria dei gruppi legati agli azoti benzimidazolici. È probabile che non si osservi il picco di un carbonio quaternario per la bassa intensità a cui sono soggetti tali segnali. Il picco a 142.3 ppm è verosimilmente dovuto al carbonio in posizione 2 dell'anello benzimidazolico.

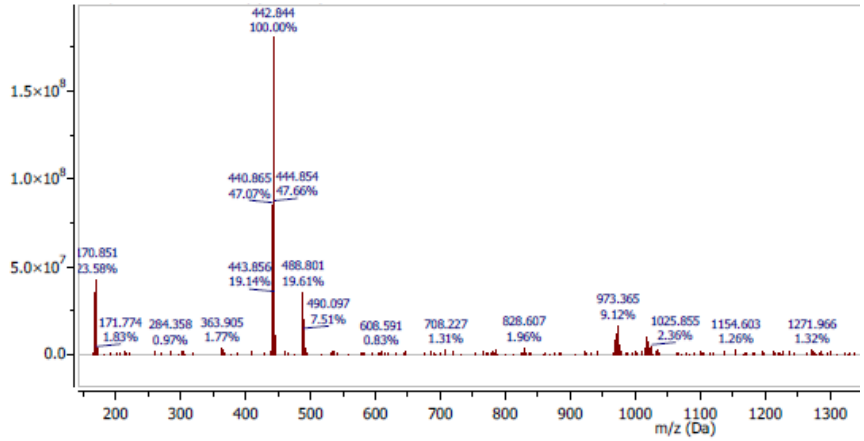


Spettro ^{13}C-NMR di 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato in CD_3CN.



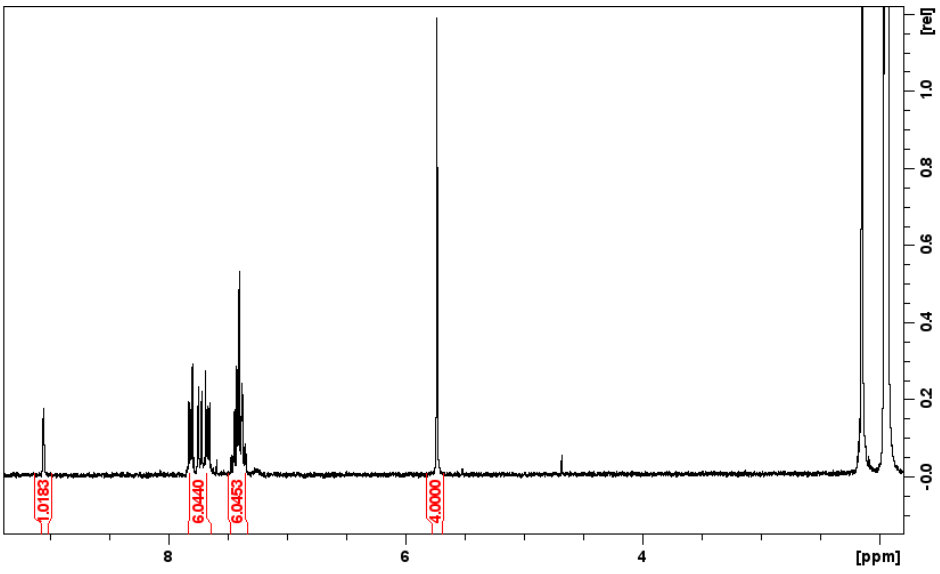
Spettro FT-IR di 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato.

Lo spettro FT-IR, anche se non molto definito, evidenzia chiaramente la presenza del segnale di stretching B-F del controanione tetrafluoroborato, ad indicazione che la sostituzione è avvenuta, anche se non è possibile stabilire se essa sia stata quantitativa. La banda di stretching B-F suddetta è intensa e molto allargata e cade nella zona di fingerprint, coprendo la maggior parte degli altri segnali; si intravedono comunque una serie di segnali tra 1400 e 1600 cm^{-1}, che potrebbero corrispondere agli stretching C=C e C-N all'interno dell'anello aromatico. Infine, il picco a 678 cm^{-1}, di medio/debole intensità potrebbe corrispondere al picco di stretching C-Br.[44]



Spettro ESI-massa di 1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato.

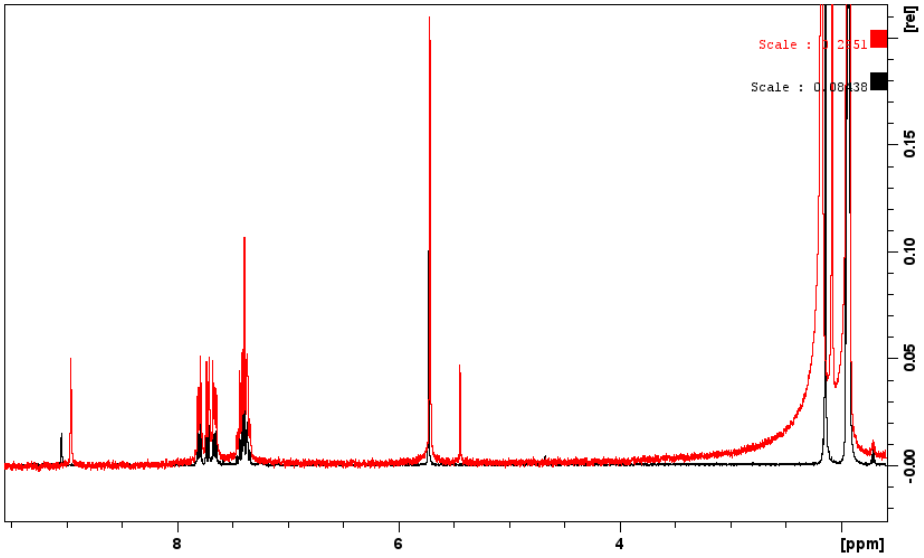
*Materiale riferito al sale **2c***



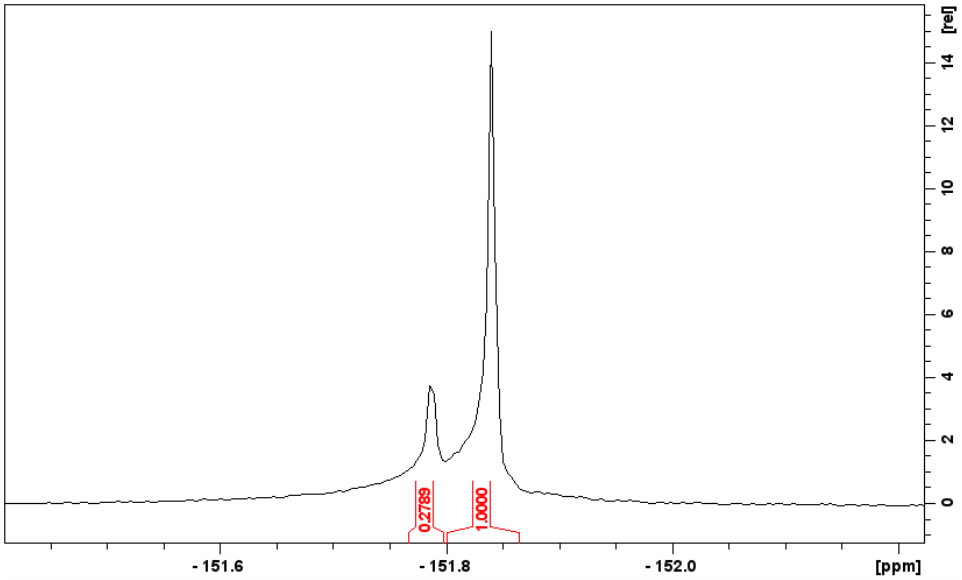
Spettro ^{1}H-NMR di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio bromuro in CD_3CN.

Si osserva il picco del metilene a 5.73 ppm, piuttosto deschermato in quanto prossimo ad una carica positiva localizzata tra i due azoti dell'anello benzimidazolico; si ha una zona aromatica complessa nella quale si osservano 12 protoni tra 7 e 8 ppm e infine il protone legato al carbonio tra i due azoti

del benzimidazolo, protone che è deschermato e cade a 9.05 ppm. Comparando i due sali, bromuro e tetrafluoroborato, si osservano variazioni minime nel chemical shift dei picchi, ravvisabili solamente per quanto riguarda il singoletto del metilene e il singoletto del protone legato al carbonio tra i due azoti (variazione di chemical shift, rispettivamente, di 0.01 e 0.08 ppm). Il sale che ha come controanione il tetrafluoroborato (rosso in figura), presenta i segnali più schermati rispetto al sale con controanione bromuro.



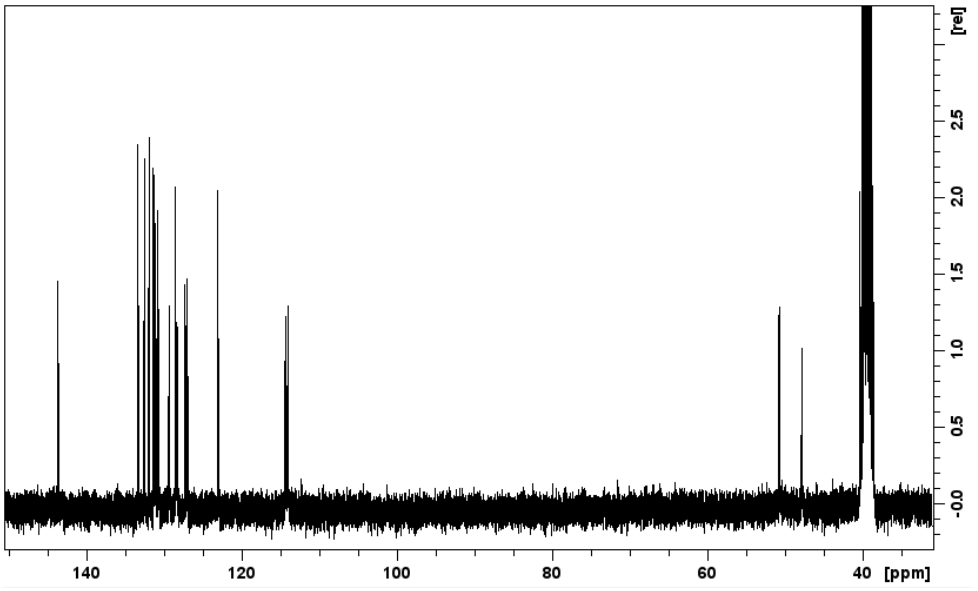
Comparazione spettri ^{1}H-NMR di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio bromuro e tetrafluoroborato in CD_3CN.



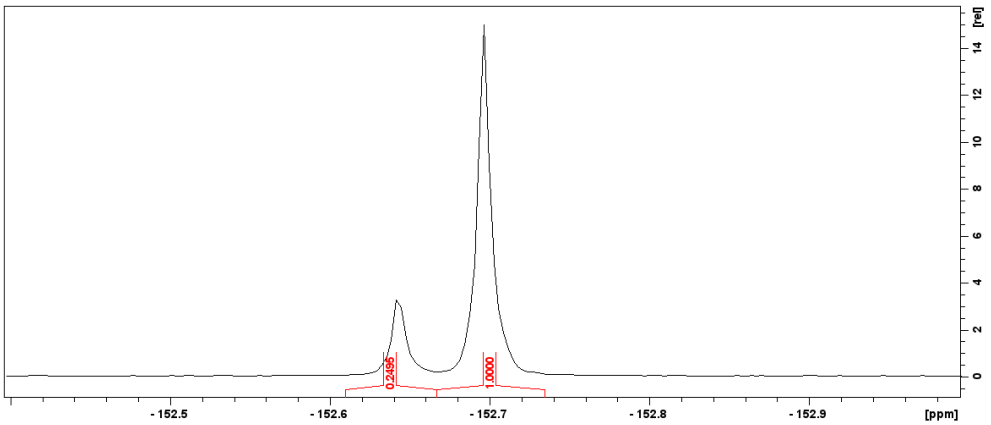
Spettro ^{19}F-NMR di 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato in CD_3CN.

Materiale riferito al sale ***2e***

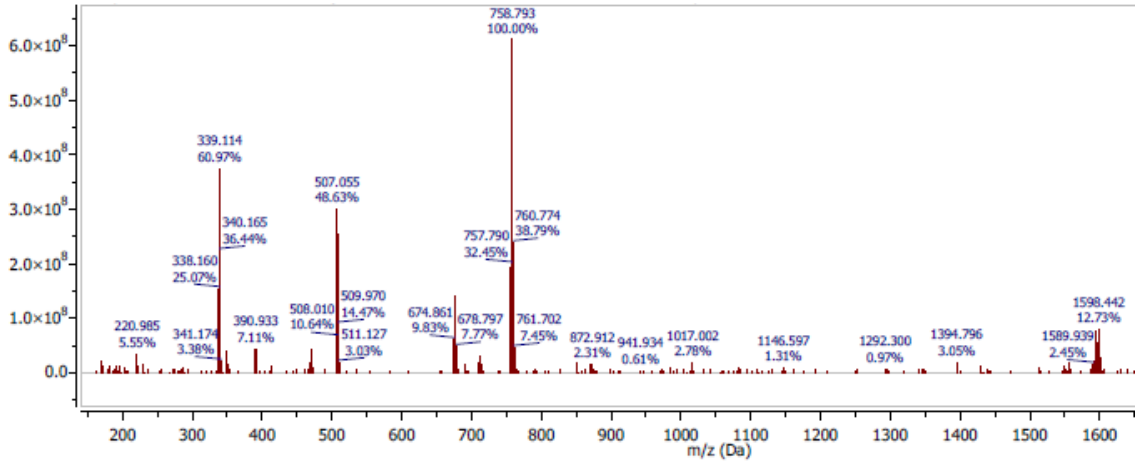
Nel ^{13}C-NMR del sale con controanione bromuro si osservano i 18 segnali attesi, due dei quali si riferiscono ai gruppi metilenici e cadono a 47.8 e 50.8 ppm, mentre il segnale del carbonio in posizione 2 nell'anello benzimidazolico, il più deschermato di tutti, cade a 143.7 ppm.



^{13}C-NMR di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] dibromuro in DMSO-d_6.



Spettro ^{19}F-NMR di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] bis(tetrafluoroborato) in CD_3CN.



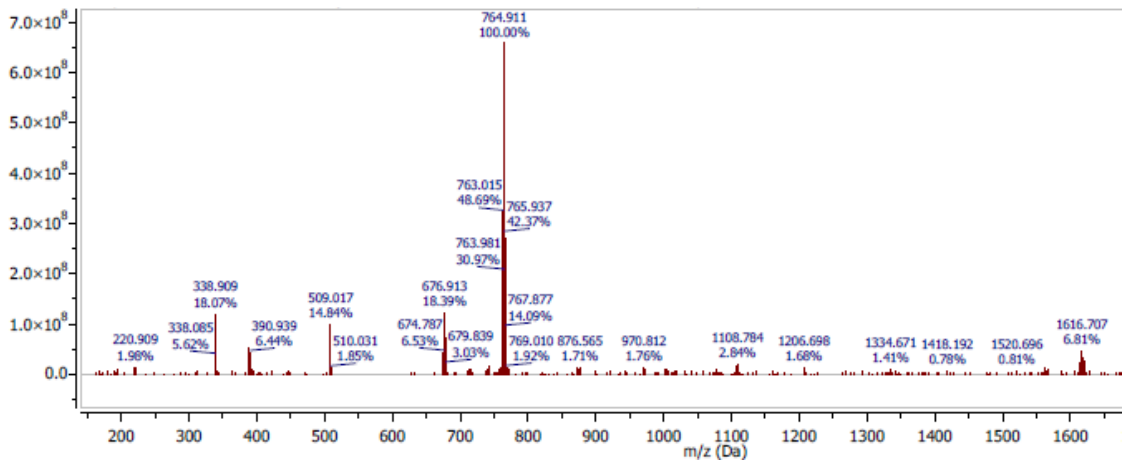
Spettro ESI-massa di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] dibromuro.

Lo spettro ESI-massa è in questo caso molto indicativo per confermare la struttura del sale di diazolio ottenuto: infatti, come si vede nella figura soprastante, si ha il picco dello ione molecolare [M] che cade a 758.793 m/z e questo è attribuibile al sale di diazolio con un controanione bromuro, per cui complessivamente di carica +1; distanziati di due unità m/z dal picco base compaiono altri tre picchi, a formare un pattern di segnali di intensità relativa 1:3:3:1, diagnostico della presenza di tre atomi di bromo, come ci si aspetta in questo caso dato il fatto che due di questi sono all'interno della struttura del catione e uno funge da controanione. Oltre a questo è possibile osservare il picco del catione senza controanioni, il cui segnale cade a 339.114 m/z in quanto carico +2, con un pattern isotopico 1:2:1, che conferma la presenza di soli due atomi di bromo.

Si osservano anche delle frammentazioni del catione: questo, infatti, perde un gruppo 1-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolo e i controanioni bromuro, il che comporta la presenza nella struttura di un solo atomo di bromo, ipotesi confermata dalla presenza di due picchi di intensità pressochè uguale a circa 390.9 m/z; lo stesso avviene con i picchi a 507.055 e 509.017 m/z, nel quale il catione perde invece una funzionalità 2-bromobenzilica. Un altro set di segnali rilevante è quello che cade tra 674.861 e 678.797 m/z, in cui l'intensità relativa dei tre segnali è 1:2:1 e ciò indica la presenza di due atomi bromo; si suppone in tal caso che il catione perda un atomo di bromo da una delle funzionalità 2-bromobenziliche ma conserva un controanione bromuro (in quanto il catione ha complessivamente carica +1).

Si osservano anche numerosi addotti, elencati nella tabella seguente:

m/z	Assegnazione
508.010 e 509.970	[M+H-(2-bromobenzile)]
757.790	[M-4+H]
761.702	[M+2+H]
1598.442	[2M+Br], pattern 1:5:10:10:5:1, indicativo di 5 atomi di bromo



Spettro ESI-massa di 1,1'-[1,3-fenilenbis(metilen)]bis[3-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio] bis(tetrafluoroborato).

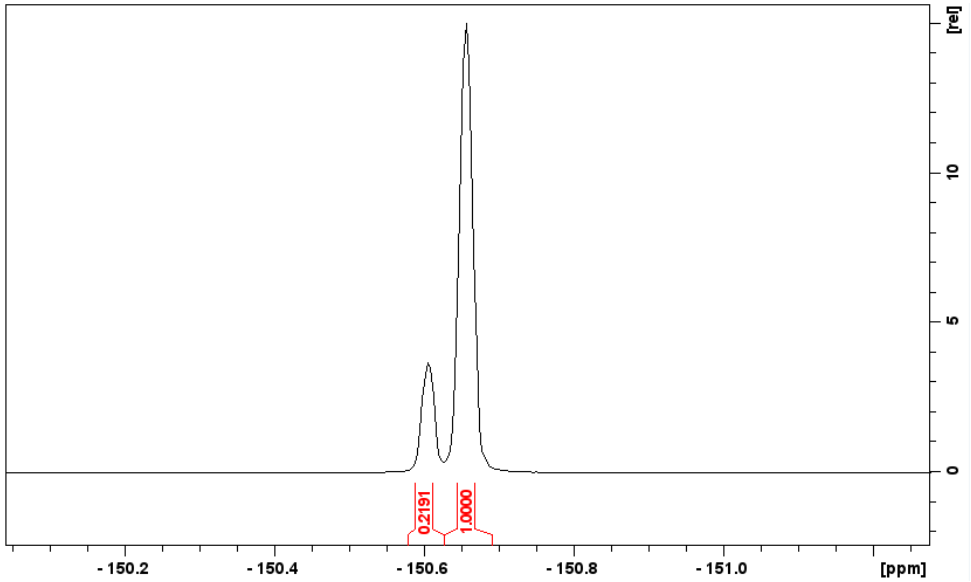
Si nota innanzitutto che lo spettro è cambiato in seguito allo scambio di anione da bromuro a tetrafluoroborato; si evince in primis che il picco più intenso cade a 764.911 m/z, che corrisponde al catione con un controanione tetrafluoroborato, complessivamente di carica +1. La presenza di due atomi di bromo all'interno della struttura viene confermato dal pattern di tre picchi distanziati di due unità e di intensità relativa 1:2:1. Diagnostico è anche il tripletto di segnali, sempre di intensità relativa 1:2:1 di cui il più intenso cade a 338.909 m/z, relativo alla sola parte cationica del sale senza controanioni (carica +2).

Si osservano come nel caso precedente delle frammentazioni: vi sono ancora due picchi nei pressi di 390.9 m/z riferiti al catione che ha perso una funzionalità 1-(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolo; inoltre, si hanno a 507.055 e 509.017 m/z i segnali che sono riferiti alla parte cationica a meno di una funzionalità 2-bromobenzile.

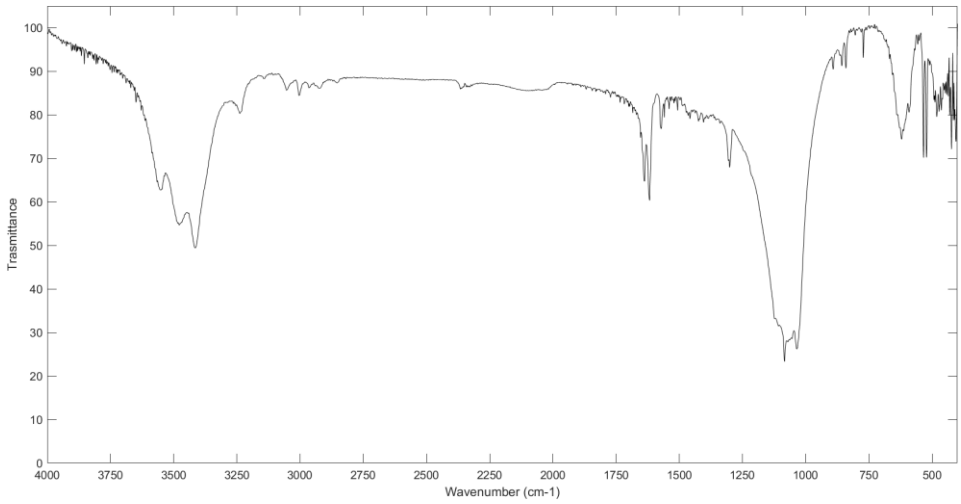
Si notano infine numerosi addotti, che si elencano nella tabella seguente:

m/z	Assegnazione
510.031	[M+H-(2-bromobenzile)]
763.981	[M-2+H]
767.877	[M+2+H]
1616.707	[2M+BF_4^-]

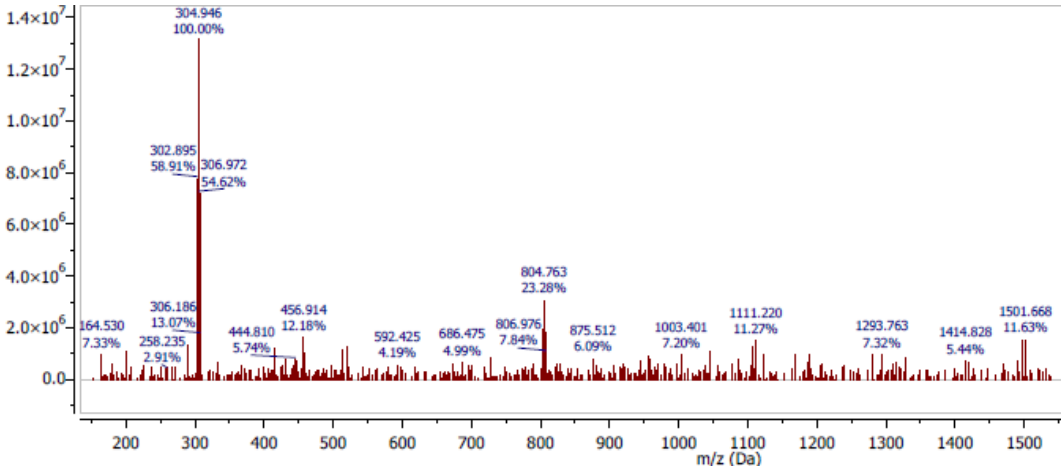
*Materiale relativo al sale **2d***



Spettro ^{19}F-NMR di 1,3-dimetil-5,6-dibromo-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato in D_2O.

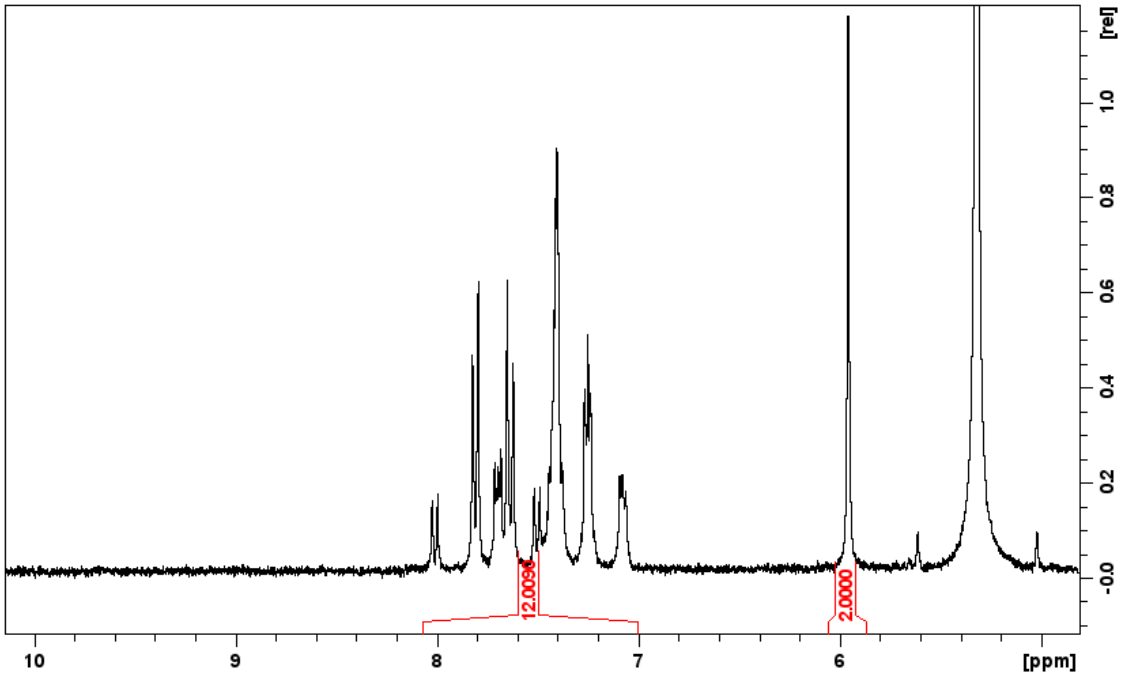


Spettro FT-IR di 1,3-dimetil-5,6-dibromo-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato.



Spettro ESI-massa di 1,3-dimetil-5,6-dibromo-1H-benzimidazolio tetrafluoroborato.

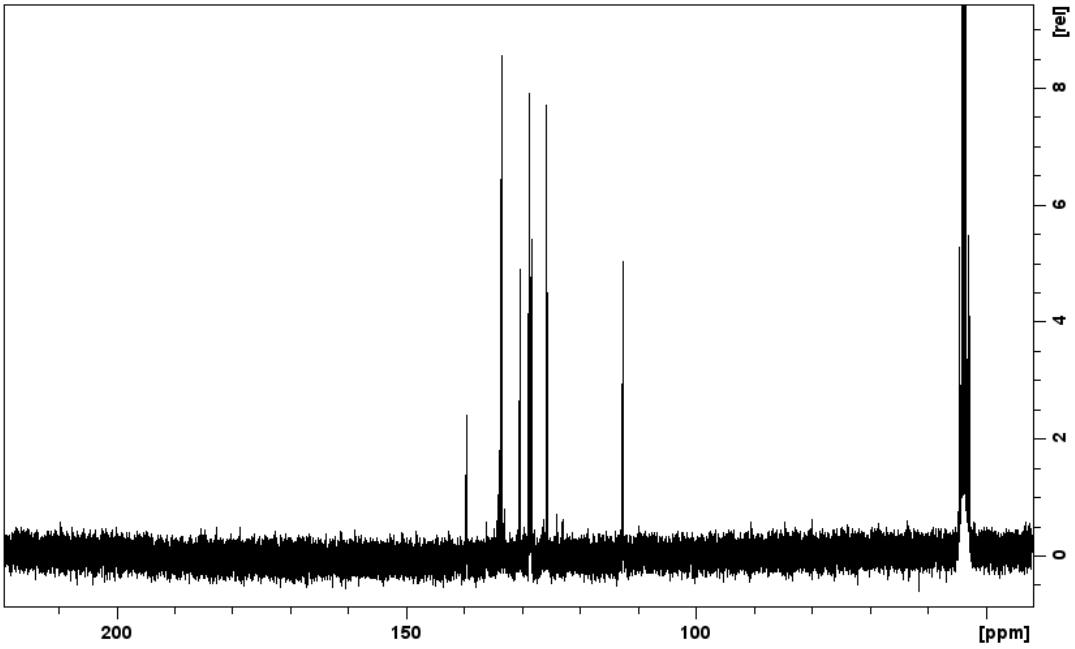
*Materiale relativo al complesso **3a***



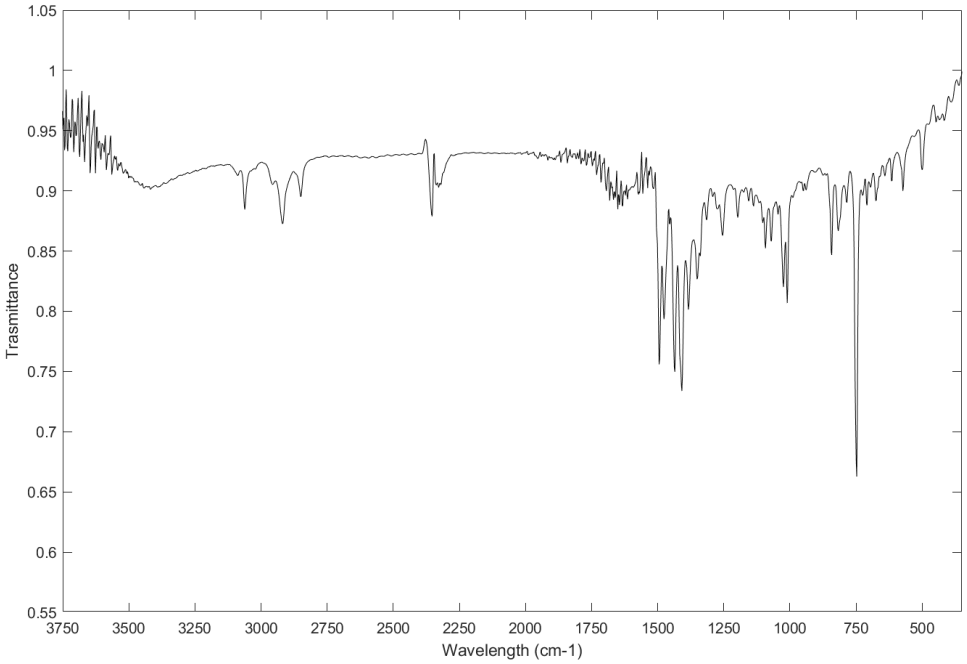
Spettro ^{1}H-NMR di bromo[1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazol-2-iliden]oro(I) in CD_2Cl_2.

Lo spettro protonico permette di osservare il gruppo metilenico a 5.96 ppm e la zona aromatica che integra come atteso 12 protoni, indicando che la reazione è avvenuta con successo. Inoltre, non si osserva più il segnale dell'idrogeno legato al carbonio in posizione 2 dell'anello benzimidazolico, per cui tale carbonio è stato deprotonato con successo dalla base e si è ivi legato l'atomo di oro a formare un complesso carbenico di oro(I); lo spettro NMR non è indicativo del fatto che il complesso formatosi leghi solamente una funzionalità carbenica, tuttavia l'analisi dei cristalli ottenuti tramite diffrazione ai raggi X su cristallo singolo (SC-XRD), come riportato in Figura 3.40, ha confermato che si tratta di una specie monocarbenica.

Per quanto riguarda lo spettro al ^{13}C-NMR, si ha il segnale del gruppo CH_2 a 52.9 ppm, vicino ai picchi del solvente deuterato; si osservano poi 16 segnali nella zona aromatica, tra 112 e 140 ppm ma non si scorge invece il segnale del carbonio carbenico, che essendo vicino ad un atomo che possiede una grande densità elettronica come Au(I) ed essendo interposto tra due atomi di azoto (^{14}N è un nucleo che dà rilassamento quadrupolare), tende ad essere soggetto ad un rapido rilassamento: questo ne comporta un allargamento del picco con conseguente perdita di intensità del segnale.



Spettro ^{13}C-NMR di bromo[1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazol-2-iliden]oro(I) in CD_2Cl_2.

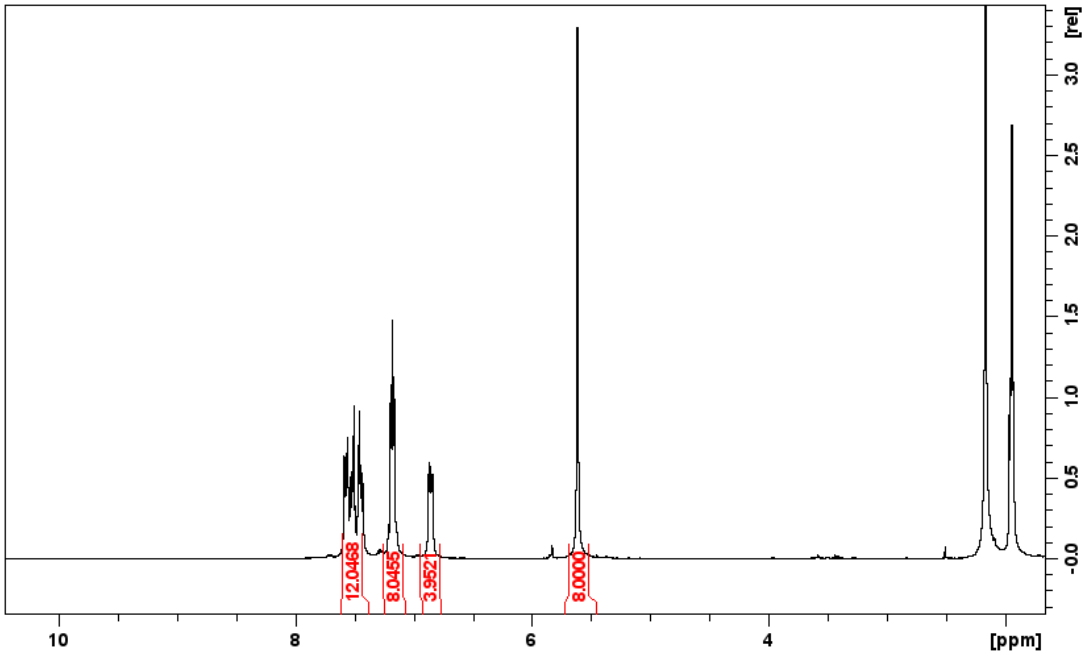


Spettro FT-IR di bromo[1-(2-bromobenzil)-3-(4-bromofenil)-1H-benzimidazol-2-iliden]oro(I).

Lo spettro evidenzia un gran numero di segnali, data l'asimmetria della molecola che porta ad avere numerosi moti IR-attivi. Si osservano picchi riconducibili alla presenza del gruppo CH_2, come lo stretching C-H asimmetrico a 2962 cm^{-1}, lo stretching C-H simmetrico a 2850 cm^{-1}, lo scissoring a 1476 cm^{-1}, lo stretching N-CH_2 a 1197 cm^{-1} e infine il twist del CH_2 a 784 cm^{-1}. Lo spettro IR è in tal caso molto informativo in quanto, come riportato nel Capitolo 2, si osservano moti vibrazionali riconducibili a composti aromatici 1,2-disostituiti e 1,4-disostituiti (vibrazioni di deformazione =C-H nel piano e fuori dal piano), il che conferma che la funzionalizzazione del benzimidazolo con i

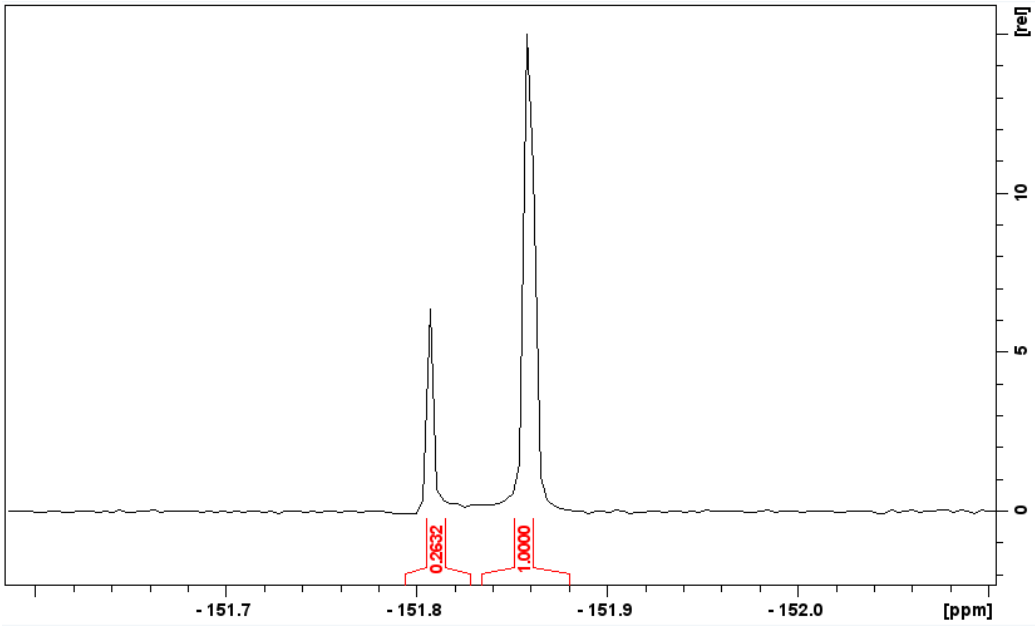
gruppi 2-bromobenzile e 4-bromofenile è avvenuta con successo. Il picco a 501 cm^{-1}, particolarmente allargato, potrebbe essere attribuito allo stretching C-Br.[44]

*Materiale relativo al complesso **3b***

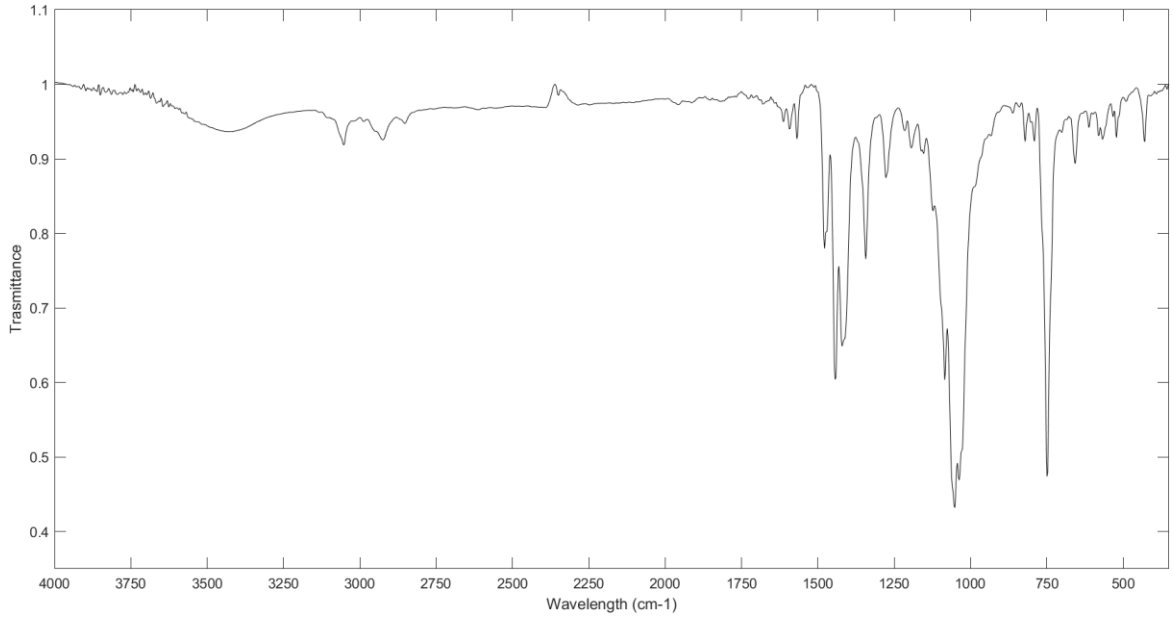


Spettro ^{1}H-NMR di bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] oro(I) tetrafluoroborato in CD_3CN.

Lo spettro al protone permette di osservare i quattro gruppi metilenici e una zona aromatica con 24 protoni, esattamente quelli attesi dal complesso di Au(I) desiderato.

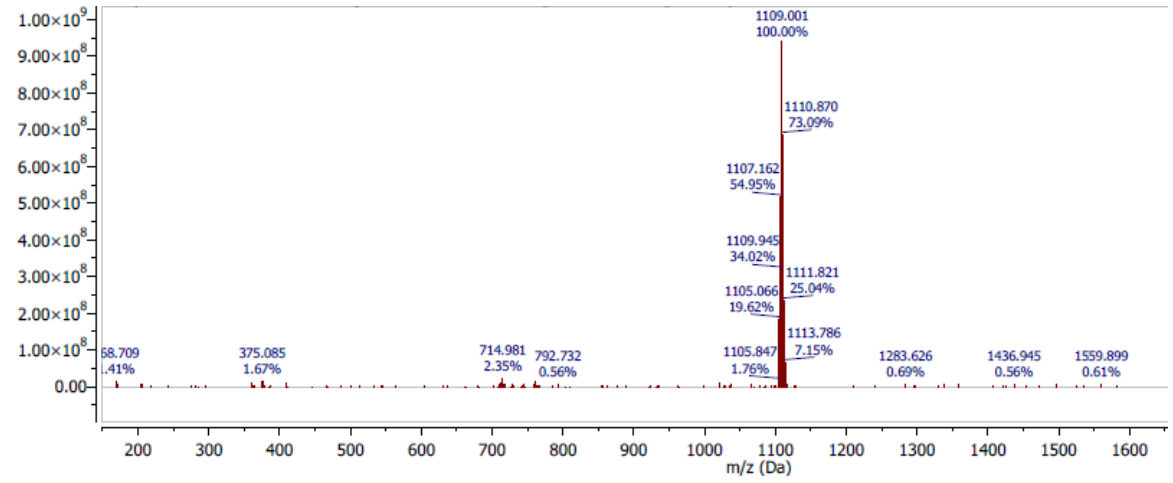


Spettro ^{19}F-NMR di bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] oro(I) tetrafluoroborato.



Spettro FT-IR di bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] oro(I) tetrafluoroborato.

Lo spettro FT-IR non consente di ricavare molte informazioni a riguardo del complesso di Au(I) in tal caso. Infatti, si osservano i medesimi picchi che si sono osservati e descritti per il prolegante, con uno shift di qualche numero d'onda per alcuni picchi (stretching C-H e scissoring del gruppo CH_2, stretching C-N); si osserva anche il picco di stretching C-Br a 657 cm^{-1}, picco che risulta particolarmente allargato rispetto agli altri in quella zona dello spettro.



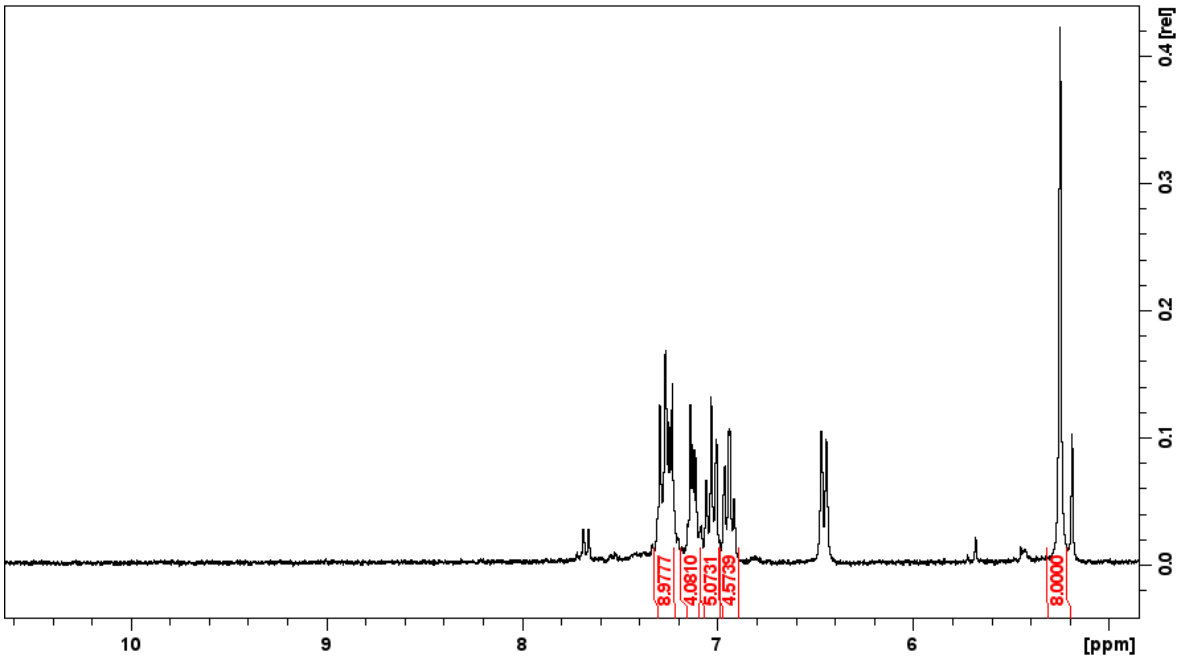
Spettro ESI-massa di bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] oro(I) tetrafluoroborato.

Lo spettro ESI-massa è molto pulito ed evidenzia un set di 5 picchi, dei quali quello centrale e più intenso cade a 1109.001 m/z, con intensità relativa dei segnali pari a 1:4:6:4:1, indicativo della presenza di quattro atomi di bromo e quindi dell'ottenimento della specie biscarbenica. In tale zona

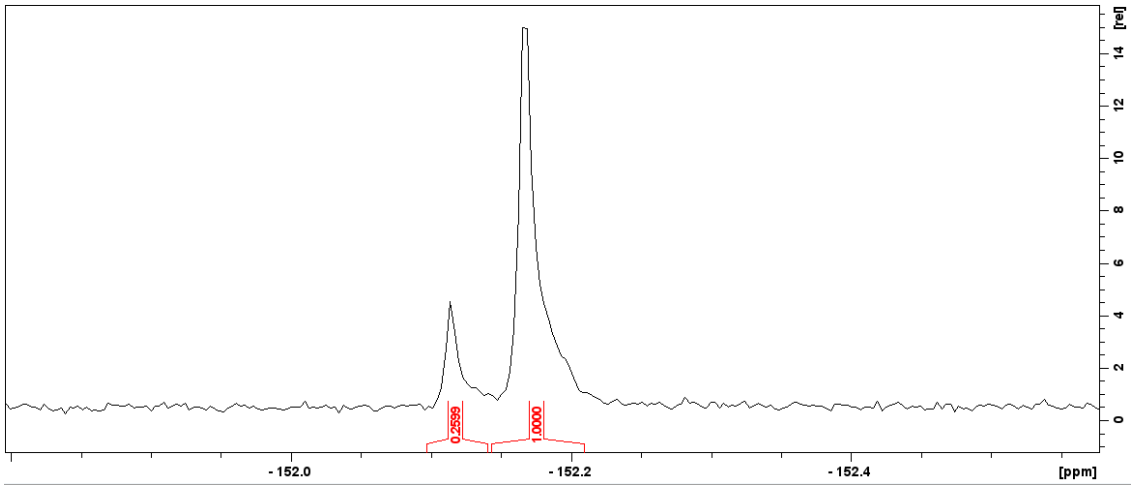
cadono anche gli addotti [M+H], [M+2+H] e [M+4+H], rispettivamente a 1109.945, 1111.821 e 1113.786 m/z.

Non si osservano altri picchi di intensità rilevante; si scorge tuttavia una frammentazione a 375.085 m/z, che si può attribuire al catione di partenza, 1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazolio, che ha perso un atomo di bromo.

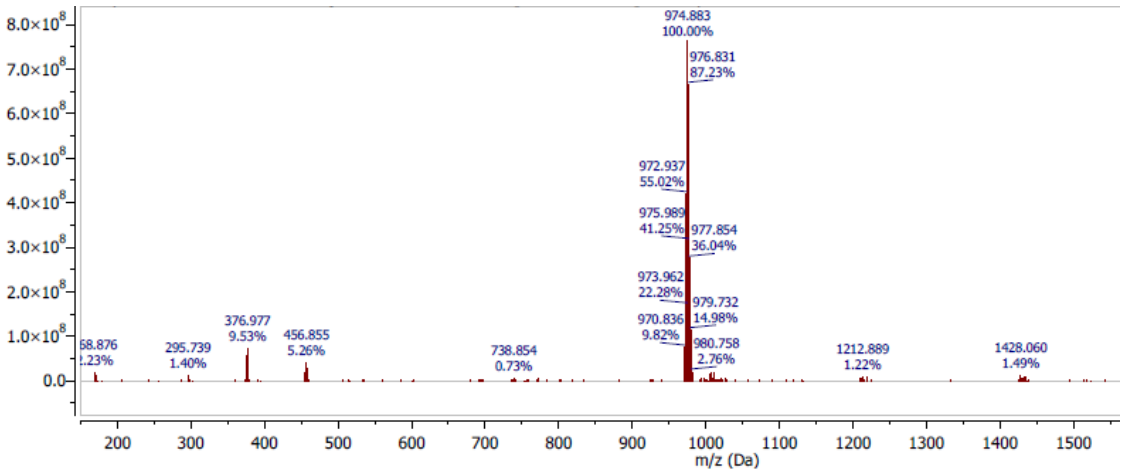
*Materiale relativo al complesso **3c***



Spettro ^{1}H-NMR di bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] rame(I) tetrafluoroborato.



Spettro ^{19}F-NMR di bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] rame(I) tetrafluoroborato.



Spettro ESI-massa di bis[1,3-bis(2-bromobenzil)-1H-benzimidazol-2-iliden] rame(I) tetrafluoroborato.

Lo spettro ESI-massa consente di appurare la formazione del complesso biscarbenico di interesse, grazie al set di cinque picchi, di cui il più intenso [M] cade a 974.883 m/z: questi picchi, a distanza di due unità *m/z* gli uni dagli altri e di rapporto isotopico relativo 1:4:6:4:1 evidenziano la presenza di 4 atomi di bromo, come ci si aspetta dal complesso biscarbenico. Numerosi sono in questa zona dello spettro anche gli addotti [M+H], elencati di seguito:

m/z	Assegnazione
973.962	[M-2+H]
975.989	[M+H]
977.854	[M+2+H]
979.732	[M+4+H]
980.758	[M+4+2H]

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

[1] Riduan, S. N.; Zhang, Y.; *Imidazolium salts and their polymeric materials for biological applications*, Chem. Soc. Rev., **2013**, 42, 9055-9070.

[2] Kadafour, A. N. W.; Ibrahim, H.; Bala, M. D.; *Synthesis, characterization and application of new imino-functionalized 1,3-diazolium salts as antimicrobial agents*, J. Mol. Struc., **2022**, 1262, 132997.

[3] Akkoç, S.; Kayser, V.; İlhan, Ö. İ.; *Synthesis and In Vitro Anticancer Evaluation of Some Benzimidazolium Salts*, J. Heterocyclic Chem., **2019**, 56, 2934-2944.

[4] Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F.; *An overview of N-heterocyclic carbenes*, Nature, 510, **2014**, 485-496.

[5] Hanke, F. E.; Jahnke, M. C.; *Heterocyclic carbenes: synthesis and coordination chemistry*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **2008**, 47(17):3122-72.

[6] Wang, S.; Yu, X.; Wang, Y.; Bingsong, Z.; Shen F.; Cao, H.; *N-heterocyclic carbene-functionalized metal nanoparticles and nanocluster for nanocatalysis*, Dalton Trans., **2024**, 53, 18440-18450.

[7] Wang, G.; Rühling, A.; Amirjalayer, S.; Knor, M.; Ernst, J. B.; Richter, C.; Gao, H.-J.; Timmer, A.; Gao, H.-Y.; Doltsinis, N.L.; Glorius, F.; Fuchs, H.; *Ballbot-type motion of N-heterocyclic carbenes on gold surfaces*, Nature Chemistry, **2017**, 9, 152-156.

[8] Pan, Y.; Das, A.; Glorius, F.; Ren, J.; *Insights into the surface chemistry of N*-heterocyclic carbenes, Chem. Soc. Rev., **2025**, 54, 4626-4650.

[9] Bakker, A.; Timmer, A.; Kolodzeiski, E.; Freitag, M.; Gao H. Y.; Mönig, H.; Amirjalayer, S.; Glorius, F; Fuchs, H.; *Elucidating the Binding Modes of N-Heterocyclic Carbenes on a Gold Surface*, **2018**, 140, 11889-11892.

[10] Gutheil, C; Roß, G.; Amirjalayer, S.; Mo, B.; Schäfer, A. H.; Doltsinis, N. L.; Braunschweig, B.; Glorius, F.; *Tailored Monolayers of N-Heterocyclic Carbenes by Kinetic Control*, ACS Nano, **2024**, 18, 4, 3043-3052.

[11] Qie, B.; Wang Z.; Jiang, J.; Zhang, Z.; Jacobse, P. H.; Lu, J.; Li, X.; Liu, F.; Alexandrova, A. N.; Louie, S. G.; Crommie, M. F.; Fischer, F. R.; *Synthesis and characterization of low-dimensional N-heterocyclic carbene lattices*, Science, **2024**, 384, 895-901.

[12] Ren, J.; Koy, M.; Osthues, H.; Schulze Lammers, B.; Gutheil, C.; Nyenhuis, M.; Zheng, Q.; Xiao, Y.; Li, H.; Nalop, A.; Dai, Q.; Gao, H.-J.; Mönig, H.; Doltsinis, N. L.; Fuchs, H.; Glorius, F.; *On-surface synthesis of ballbot-type N-heterocyclic carbene polymers*, Nat. Chem., **2023**, 15, 1737-1744.

[13] Dery, S.; Kim, S.; Tomaschun, G.; Haddad, D.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Floreano, L.; Klüner, T.; Toste, F. D.; Gross E.; *Flexible NO_2-functionalized N-Heterocyclic carbene Monolayers on Au(111) Surface*, Chem. Eur. J., **2019**, 25, 15067-15072.

[14] Chandran, A.; Dominique, N. L.; Kaur, G.; Clark, V.; Nalaoh, P.; Ekowo, L. C.; Jensen, I. M.; Aloisio, M. D.; Crudden, C. M.; Arroyo-Currás, N.; Jenkins, D. M.; Camden, J. P.; *Forming N-heterocyclic carbene monolayers: not all deposition methods are the same*, Nanoscale, **2025**, 17, 5413-5428.

[15] Angove, E.; Grillo, F.; Früchtl, H. A.; Veinot, A. J.; Singh, I.; Horton, J. H.; Crudden, C. M.; Baddeley, C. J.; *Highly Ordered N-Heterocyclic Carbene Monolayers on Cu(111)*, J. Phys. Chem. Lett., **2022**, 13 (8), 2051-2056.

[16] Zhang, T.; Khomane, S. B.; Singh, I.; Crudden C. M.; McBreen, P. H.; *N-heterocyclic carbene adsorption states on Pt(111) and Ru(0001)*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2024**, 26, 4083-4090.

[17] Tang, Q.; Jiang, D.; *Compresive View of the Ligand-Gold Interface from First Principles*, Chem. Mater., **2017**, 29 (16), 6908-6915.

[18] Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J.; Armstrong, F., *La chimica inorganica di Atkins*, Zanichelli editore S.p.A.: Bologna, 2021; pp 510-512.

[19] Orian, L.; Tubaro C.; *La Tavola Periodica degli Elementi*, Piccin Nuova Libraria S.p.A.: Padova, 2018.

[20] Beig, N.; Goyal, V.; Bansal, R. K.; *Application of N-heterocyclic carbene-Cu(I) complexes as catalysts in organic synthesis: a review*, Beilstein J. Org. Chem., **2023**, 19, 1408-1442.

[21] Liu, B.; Ma, X.; Wu, F.; Chen, W.; *Simple synthesis of neutral and cationic Cu-NHC complexes*, Dalton Trans., **2015**, 44, 1836-1844.

[22] Liu, G.; Ding, Q.; Zhang, H.; Chen, J.; Wang, K.; Zeng, Y.; *A new highly efficient NHC/Cu(I) catalyst system for the Ullmann-type N-arylation reactions*, J. Mol. Catal., **2024**, 564, 114284.

[23] Hashmi, S. A. K. Homogeneous Catalysis by Gold. *Gold Bull*. **2004**, 37 (1), 51-65.

[24] Pearson R. G.; *Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles*, J. Chem. Educ., **1968**, 45 (9), 581.

[25] Takeuchi, N.; Chan, C. T.; Ho, K. M.; *Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure*, Phys. Rev. B, **1991**, 43, 13899.

[26] Hanke, F.; Björk, J.; *Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction*, Phys. Rev. B, **2013**, 87, 235422.

[27] Qu, Z.; Wang, X.; Shen, X.; Zhou, H.; *Study of the Cu(111) Surface by Scanning Tunneling Microscopy: The Morphology Evolution, Reconstructions, Superstructures and Line Defects*, Nanomaterials, **2022**, 12 (23), 4278.

[28] Lefebvre, J.; Galli, F.; Bianchi, C. L.; Patience, G. S.; Boffito, D. C.; *Experimental Methods in Chemical Engineering: X-Ray Photoelectron Spectroscopy-XPS*, Can. J. Chem. Eng., **2019**, 97, 2588-2593.

[29] Lucas A. A.; *Theories for Tunnelling Microscopy*, Europhys. News, **1990**, 21 (4), 63-67.

[30] Lleopart Motis, G.; García Santiago, A.; *STM: Theory and research applications*, **2017**, Dipòsit Digital de la Universitat de Barcelona.

[31] Gao, Y.; Tao, L.; Zhang Y.-Y.; Du, S.; *Enhanced catalytical activity of N-heterocyclic carbene stabilized surface adatoms for CO reduction reaction*, Commun. Chem., **2023**, 6, 270.

[32] Gao, S.; Lin, Y.; Jiao, X.; Sun.; Luo, Q.; Zhang, W.; Li, D.; Yang, J.; Xie, Y.; *Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel*, Nature, **2016**, 529, 68-71.

[33] Kuhl, K. P.; Hatsukade, T.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Kibsgaard, J.; Jaramillo, T. F.; *Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane and Methanol on Transition Metal Surfaces*, J. Am. Chem. Soc., **2014**, 136, 14107-14113.

[34] Fan, L.; Xia, C.; Zhu, P.; Lu, Y.; Wang, H.; *Electrochemical CO_2 reduction to high-concentration pure formic acid solutions in an all-solid-state reactor*, Nat. Commun., **2020**, 11, 3633.

[35] Cai, Z.; Wu, Y.; Wu, Z.; Yin, L.; Weng, Z.; Zhong, Y.; Xu, W.; Sun, X.; Wang, H.; *Unlocking Bifunctional Electrocatalytic Activity for CO_2 Reduction Reaction by Win-Win Metal-Oxide Cooperation*, ACS Energy Lett., **2018**, 3, 2816-2822.

[36] Chen, Y.; Wei, K.; Duan, H.; Sun, H.; Yu, Z.; Zohaib, A.; Zhu, P.; He, J.; Sun, S.; *N-Heterocyclic Carbene Polymer-Stabilized Au Nanowires for Selective and Stable Reduction of CO_2,* J. Am. Chem. Soc., **2025**, 147, 14845-14855.

[37] Luo, K.; Adewuyi, J. A.; Smith, L.; Masese, F. K.; Chen, Y.; Kasi, R. M.; Aderibigbe, A. D.; Sun, S.; Ung, G.; He, J.; *Gold Nanoparticles Grafted with Molecular N-Heterocyclic Carbenes for CO_2 Electroreduction: Combining Electronic and Hydrophobic Effects*, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2025**, 17, 43899-43908.

[38] Yue, C.; Zhang, X.; Li, H.; Luo, C.; Li, F.; *Emerging applications of N-heterocyclic carbenes and related materials in environmental decontamination*, Green Chemical Engineering, article Available online from 27 September **2024**.

[39] Mayall, R. M.; Smith, C. A.; Hyla, A. S.; Lee, D. S.; Crudden, C. M.; Birss, V. I.; *Ultrasensitive and Label-Free Detection of the Measles Virus Using an N-Heterocyclic Carbene-Based Electrochemical Biosensor*, ACS Sens., **2020**, 5 (9), 2747-2752.

[40] Singh, I.; Lee, D. S.; Huang, S.; Bhattacharjee, H.; Xu, W.; McLeod, J. F.; Crudden, C. M.; She, Z.; *N-Heterocyclic carbenes meet toll-like receptors*, Chem. Commun., **2021**, 57, 8421-8424.

[41] Kaur, G.; Thimes, R. L.; Camden, J. P.; Jenkins, D. M.; *Fundamentals and applications of N-heterocyclic carbene functionalized gold surfaces and nanoparticles*, Chem. Commun., **2022**, 58, 13188-13197.

[42] Lomax, J. T.; Goodwin, E.; Aloisio, M. D.; Veinot, A. J.; Singh, I.; Shiu, W.-T.; Bakiro, M.; Bentley, J.; DeJesus, J. F.; Gordon, P. G.; Liu, L.; Barry, S. T.; Crudden, C. M.; Ragogna, P. J.; *Deposition of N-Heterocyclic Carbenes on Reactive Metal Substrates-Application in Area-Selective Atomic Layer Deposition*, Chem. Mater., **2024**, 36, 5500-5507.

[43] Gutiérrez-Blanco, A.; Peris, E.; Poyatos, M.; *Pyrene-Connected Tetraimidazolylidene Complexes of Iridium and Rhodium. Structural Features and Catalytic Applications*, Organometallics, **2018**, 37 (21), 4070-4076.

[44] Socrates, G.; *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley&Sons Inc., Chichester, 2001.

[45] Goreshnik, E. A.; Gelmboldt, V. O.; Koroeva, L. V.; Ganin, E. V.; *Synthesis, crystal structure, IR-spetral data and some properties of 3,5-diamino-1,2,4-triazolium tetrafluoroborate and hexafluorosilicate,* J. Fluorine Chem., **2011**, 132, 138-142.

[46] Dinarès, I.; Mesquida, N.; Ibáñez, A.; Alcalde, E.; *Azolium-based systems: application of an anion exchange resin (A^- form) method and ^1H NMR analysis of the charged-assisted $(C\text{-}H)^+\cdot$ anion hydrogen bonds*, ARKIVOC, **2014**, (ii), 85-102.

[47] Dominelli, B.; Jakob, C. H. G.; Oberkofler, J.; Fischer, P. J.; Esslinger, E.-M.; Reich, R. M.; Marques, F.; Pinheiro, T.; Correia, J. D. G.; Kühn, F. E., *Mechanisms underlying the cytotoxic activity of syn/anti-isomers of dinuclear Au(I) NHC complexes,* Eur. J. Med. Chem., **2020**, 203, 112576.

[48] Hijazi, A. K.; Radhakrishnan, N.; Jain, K. R.; Herdtweck, E.; Nuyken, O.; Walter, H.-M.; Hanefeld, P.; Voit, B.; Kühn, F. E.; *Molybdenum(III) Compound sas Catalysts for 2-Methylpropene Polymerization*, Angew. Chem. Int. Ed., **2007**, 46, 7290-7292.

[49] Endo, T.; Widgeon, S.; Yu, P.; Sen, S.; Nishikawa, K.; *Cation and anion dynamics in supercooled and glassy states of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: Results from ^{13}C, ^{31}P, and ^{19}F NMR spectroscopy,* Phys. Rev. B, **2012**, 85 (5), 054307.

[50] Zhang, Q.; Guan, R.; Tian, X.; Luo, L.; Zhou, H.; Li, S.; Wu, J.; Tian, J.; *Small water-soluble pyrimidine hexafluorophosphate derivatives with high two-photon absorption activities in the near-IR region and their biological applications*, RSC Adv., **2017**, 7, 20068-20075.

[51] Mondal, S.; *Recent advancement of Ullmann-type coupling reactions in the formation of C-C bond*. ChemTexts, **2016**, 2 (17).

[52] Monnier F.; Taillefer, M; *Catalytic C-C, C-N, and C-O Ullmann-Type Coupling Reactions*, Angew. Chem. Int. Ed., **2009**, 48 (38), 6954-6971.

[53] Luo, Z.; Liu, B.; *Exploration of the Chan-Lam Reaction for an Undergraduated Organic Chemistry Laboratory Course*, J. Chem. Educ., **2025**, 102 (6), 2408-2414.

[54] Li, S.; Yang, F. Lv, T.; Lan, J.; Gao, G.; You, J.; *Synthesis of unsymmetrical imidazolium salts by direct quaternization of N-substituted imidazoles using arylboronic acids*, Chem. Commun., **2014**, 50, 3941-3943.

[55] Huynh, H. V.; Lam, T. T.; Luong, H. T. T.; *Anion influences on reactivity and NMR spectroscopic features of NHC precursors*, RSC Adv., **2018**, 8, 34960-34966.

[56] Gerothanassis, I. P.; Tsanaktsidis, C. G.; *Nuclear electric quadrupole relaxation*, Concepts Magn. Reson., **1996**, 8 (1), 63-74.

[57] Goetzfried, S. K.; Gallati, C. M.; Cziferszky, M.; Talmazan, R. A.; Wurst, K.; Liedl, K. R.; Podewitz, M.; Gust, R.; *N-Heterocyclic Carbene Gold (I) Complexes: Mechanism of the Ligand Scrambling Reaction and Their Oxidation to Gold (III) in Aqueous Solutions.* Inorg. Chem, **2020**, 59 (20), 15312-15323.

[58] Schmidt, C.; Albrecht, L.; Balasupramaniam, S.; Misgeld, R.; Karge, B.; Brönstrup, M.; Prokop, A.; Baumann, K.; Reichl, S.; Ott, I.; *A gold(I) biscarbene comples with imporved activity as a TrxR inhibitor and cytotoxic drug: comparative studies with different gold metallodrugs.* Metallomics, **2019**, 11, 535-545.

[59] Díez-Gonzáles, S.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Petersen, J. L.; Nolan, S. P.; *Synthesis and Characterization of [Cu(NHC)$_2$]X Complexes: Catalytic and Mechanistic Studies of Hydrosilylation Reactions*, Chem.-Eur. J., **2008**, 14 (1), 158-168.

[60] Crist, V.; *The International XPS Database of Monochromatic Reference Spectra*, https://xpsdatabase.net/, ultimo accesso in rete il 26 settembre 2025.

[61] Zhukhovitskiy, A. V.; Mavros, M. G.; Van Voorhis, T.; Johnson, J. A.; *Addressable Carbene Anchors for Gold Surfaces*, J. Am. Chem. Soc., **2013**, 135 (20), 7418-7421.

[62] Lovat, G.; Doud, E. V.; Lu, D.; Kladnik, G; Inkpen, M. S.; Steigerwald, M. L.; Cvetko, D.; Hybertsen, M. S.; Morgante, A.; Roy, X.; Venkataraman, L.; *Determination of the structure and geometry of N-heterocyclic carbenes on Au(111) using highresolution spectroscopy*, Chem. Sci., **2019**, 10, 930-935.

[63] Wróbel, M.; Cegiełka, D. M.; Asyuda, A.; Kozieł, K.; Zharnikov, M.; Cyganik, P.; *N-heterocyclic carbenes – The design concept for densely packed and thermally ultra-stable aromatic self-assembled monolayers*, Nano Today, **2023**, 53, 102024.

Un ringraziamento speciale a tutti coloro che mi hanno supportato lungo il percorso della laurea magistrale: ai miei genitori che mi hanno sempre messo al primo posto, al resto della mia famiglia e ad Anna, ai miei amici e ai miei compagni di laboratorio, che hanno dato un contributo essenziale nella comprensione dei modi curiosi con i quali la chimica si mostra a noi ogni giorno.

Infine, un grazie alla professoressa Tubaro e al professor Agnoli, che mi hanno permesso di intraprendere questo progetto, e a tutti i dottorandi e post-doc.

Leonardo