



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

TITOLO DELLA TESI

Complessi di oro(I) con leganti carbenici N-eterociclici funzionalizzati con gruppi  
alchilici C6 e C12: sintesi e caratterizzazione

Relatore: Prof. Cristina Tubaro

Laureando: Leonardo Longo  
2008445

Anno Accademico 2022/2023

## INDICE

<b>Capitolo I. Introduzione</b> .....	<b>2</b>
1.1 Proprietà generali dell'oro .....	2
1.2 Scopo dell'elaborato e utilità dei complessi sintetizzati .....	3
1.3 Generalità dei proleganti utilizzati .....	4
<b>Capitolo II. Descrizione delle procedure sperimentali</b> .....	<b>5</b>
2.1 Sintesi dei proleganti .....	5
2.2 Sintesi dei complessi di oro(I) .....	6
2.3 Sintesi del complesso cationico con NHC funzionalizzato con catena C6 .....	8
<b>Capitolo III. Risultati e discussione dei dati sperimentali</b> .....	<b>9</b>
3.1 Sintesi e caratterizzazione dei proleganti .....	9
<i>NMR del prolegante funzionalizzato con catena C6</i> .....	9
<i>NMR del prolegante funzionalizzato con catena C12</i> .....	11
<i>Discussione degli spettri di massa dei proleganti</i> .....	13
3.2 Sintesi e caratterizzazione dei complessi di oro(I) .....	14
<i>NMR del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C6</i> .....	15
<i>NMR del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C12</i> .....	16
<i>Discussione degli spettri di massa dei complessi</i> .....	18
<i>NMR del complesso cationico con legante NHC funzionalizzato con catena C6</i> .....	20
<i>Discussione dello spettro di massa del complesso cationico</i> .....	23
<b>Capitolo IV. Conclusioni</b> .....	<b>24</b>
<b>Bibliografia e sitografia</b> .....	<b>25</b>

# CAPITOLO 1

## INTRODUZIONE

### 1.1 Proprietà generali dell'oro

L'oro è un metallo della terza serie di transizione di configurazione elettronica  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$  che risulta particolarmente interessante per alcune sue proprietà: è un elemento caratterizzato da un'elevata inerzia in quanto non viene ossidato dall'ossigeno molecolare né reagisce direttamente con lo zolfo, resiste ad acidi e basi e può essere attaccato e portato in soluzione solo da acqua regia, una soluzione costituita da acido nitrico e acido cloridrico in rapporto uno a tre.<sup>[1]</sup> L'oro è quindi da sempre stato considerato il metallo più resistente per antonomasia e le sue svariate applicazioni sono state incentrate proprio sulla sua resistenza; tuttavia, si è anche sviluppato negli ultimi decenni un crescente interesse verso la sua estesa chimica di coordinazione, basata su numerosi complessi, soprattutto negli stati di ossidazione +I e +III, molto utili in catalisi omogenea. Una delle proprietà fondamentali che occorre citare dell'oro è che, per il Principio Acido-Base Hard e Soft (HSAB), si tratta di un elemento "soft" in quanto è un metallo molto pesante con raggio atomico elevato e caratterizzato da ioni di carica bassa: questo gli permette di combinarsi preferenzialmente con leganti altrettanto "soft", come può essere per esempio il carbonio<sup>[2]</sup>, dando luogo a un'estesa chimica organometallica per tale elemento. Inoltre, si è osservato che complessi di oro(I,III) reagiscono più velocemente di analoghi complessi con altri elementi di transizione che possono catalizzare la medesima reazione chimica (come ad esempio l'idratazione degli alchini, come meglio spiegato di seguito) e gli intermedi organo-oro sono soggetti a veloce protodemetallazione, che consente di ottenere un legame C-H a partire da un legame C-Au.<sup>[2]</sup>

Altri aspetti peculiari di tale elemento devono essere approfonditi per capirne l'unicità: innanzitutto, tale elemento risente, come tutti gli altri elementi della terza serie di transizione, della contrazione lantanoidica e del cosiddetto effetto relativistico; la prima consiste in una diminuzione del raggio atomico a causa del riempimento degli orbitali f, che schermano meno efficacemente la carica positiva del nucleo mentre l'effetto relativistico è dovuto al fatto che gli elettroni dei gusci elettronici più interni degli elementi pesanti (con numero atomico  $Z$  maggiore di 50) risentono di una carica nucleare elevata e questo fa sì che, al fine di resistere al maggiore campo elettrico che viene generato dal nucleo, tali elettroni debbano incrementare la loro velocità, che assume valori vicini a quelli della luce; una conseguenza di ciò è che la massa di tali elettroni tende ad aumentare in accordo con la *Teoria della Relatività Ristretta di Einstein* e secondo l'equazione seguente<sup>[3]</sup>:

$$M = \frac{M_0}{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{1/2}}$$

dove  $M_0$  è la loro massa da fermi,  $v$  la loro velocità e  $c$  la velocità della luce. Per l'oro ( $Z=79$ ), la massa degli elettroni nell'orbitale 1s risulta incrementata di circa il 20% rispetto alla massa da fermi. Di conseguenza l'orbitale 1s tende a restringersi, comportando il restringimento degli altri orbitali s per il mantenimento dell'ortogonalità e questo agisce anche sulla contrazione degli orbitali p, ma non degli orbitali d ed f, i cui elettroni hanno probabilità praticamente nulle di trovarsi vicino al nucleo e che vengono efficacemente schermati dagli elettroni degli orbitali s e p contratti. Gli elettroni d ed f sono pertanto soggetti a una destabilizzazione chiamata *espansione orbitale relativistica indiretta*. Alla stabilizzazione degli orbitali s e degli orbitali p e alla destabilizzazione degli orbitali d ed f, si somma un ulteriore effetto che aumenta all'aumentare del numero atomico e che si basa sulla separazione in energia di quegli orbitali per i quali il numero quantico secondario  $l$  risulta maggiore di zero. Nel caso del Gruppo 11, si nota un incremento progressivo in energia degli orbitali  $(n+1)s$  e una separazione sempre maggiore tra gli orbitali  $nd_{3/2}$  e  $nd_{5/2}$ , che comporta, all'aumentare del numero atomico, una maggiore facilità per gli elettroni d di essere coinvolti nelle reazioni chimiche (Figura 1.1).<sup>[3]</sup>

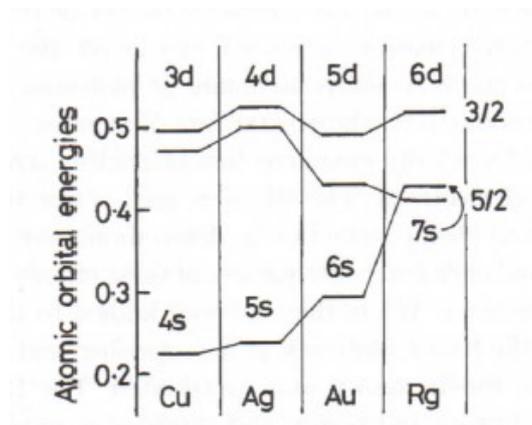


Figura 1.1 Energia degli orbitali atomici per gli elementi del Gruppo 11.

La contrazione dell'orbitale 6s risulta massima per platino ed oro ed è circa del 17%. Come il platino, infatti, l'oro assume una configurazione elettronica peculiare in quanto un elettrone dell'orbitale 6s si trasferisce nell'orbitale 5d, che risente di una maggiore mobilitazione degli elettroni per le reazioni chimiche, per cui si ottiene per il platino una configurazione  $5d^9 6s^1$  e per l'oro una configurazione  $5d^{10} 6s^1$ : la singolarità dell'oro è ravvisabile da tale configurazione elettronica in quanto, possedendo già l'orbitale 5d completamente pieno, esso tende ad acquisire un ulteriore elettrone per completare l'orbitale  $6s^2$ . Di conseguenza, si distingue da tutti gli altri metalli per la sua grande affinità elettronica, il suo più alto potenziale di prima ionizzazione, la capacità di formare specie aururo  $Au^-$  data la sua elevata elettronegatività simile a quella dello iodio. L'insieme delle precedenti considerazioni permette di spiegare anche perché lo stato di ossidazione più comune per l'oro sia il +III, con lo ione avente configurazione elettronica  $5d^8$ . Lo ione  $Au^I$  di configurazione  $5d^{10}$  è sufficientemente stabile anche se di minor importanza, e mentre altre specie come  $Au^V$ , di configurazione  $5d^6$ , o  $Au^{II}$  siano molto rare e presenti solo nel caso di complessi molto particolari.<sup>[3]</sup> Dacché si è interessati allo studio di complessi, risulta pertanto opportuno asserire che l'oro negli stati di ossidazione più stabili +I e +III forma una grande varietà di complessi: in particolare, nel caso di  $Au^{III}$ , forma complessi di geometria quadrato planare mentre nel caso di  $Au^I$ , forma complessi di coordinazione lineari. L'oro(I) forma principalmente complessi del genere  $[AuXL]$  dove L è spesso un legante specifico come un tiolato o una fosfina, leganti che presentano un marcato carattere "soft".<sup>[1]</sup>

## 1.2 Scopo dell'elaborato e utilità dei complessi sintetizzati

L'elaborato verte alla sintesi di complessi di oro(I) con leganti carbenici N-eterociclici funzionalizzati con catene alchiliche C6 e C12 e si inserisce all'interno di un più ampio progetto di ricerca che ha già portato alla sintesi dei medesimi complessi in cui i proleganti erano stati funzionalizzati con catene alchiliche C8 e C16. In tal senso, si è voluto quindi studiare il comportamento di tali complessi al variare della catena alchilica al fine di migliorarne specifiche proprietà come quelle catalitiche; i complessi di  $Au^I$  sono propensi all'attivazione di substrati organici insaturi, in particolare risulta particolarmente interessante l'attivazione degli alchini, i quali, in seguito alla formazione di un complesso con il catalizzatore  $LAu^+$ , risentono di una diminuita densità elettronica con la conseguente realizzazione di una parziale carica positiva sugli atomi di carbonio coinvolti nel triplo legame. Gli alchini coordinati possono essere pertanto soggetti ad attacco da parte di nucleofili, con l'ottenimento di alcheni funzionalizzati (reazione di idrofunzionalizzazione); se tuttavia il prodotto non risulta stabile nelle condizioni di reazione, esso può andare incontro a tautomerizzazione oppure può reagire ulteriormente con il nucleofilo con il conseguimento di una molecola satura difunzionalizzata (Figura 1.2).<sup>[4]</sup>

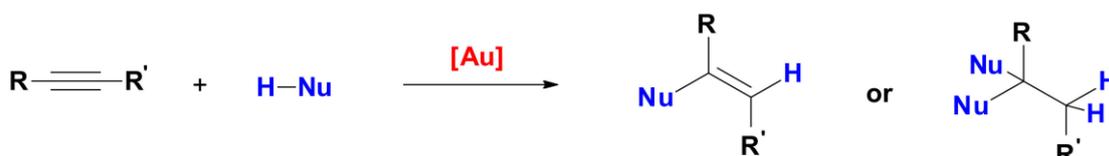


Figura 1.2 Reazione generale di idrofunzionalizzazione di un alchino oro-catalizzata.<sup>[4]</sup>

Si riporta inoltre di seguito (Figura 1.3) la struttura generica di un complesso di oro(I) oggetto di questo lavoro di tesi; nella figura, realizzata con ChemDraw®, si può notare che il complesso risulta legato ad un alchino generico:

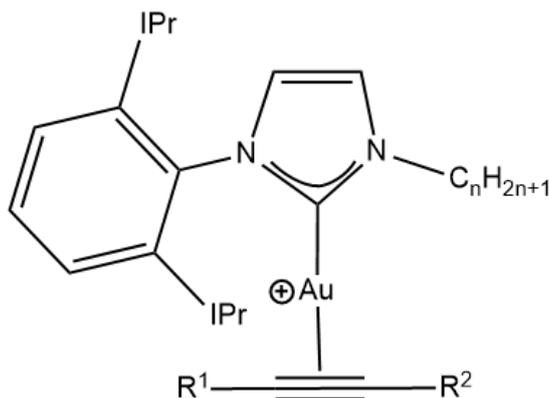


Figura 1.3 Complesso di oro(I) del diisopropilfenilimidazolo funzionalizzato con una generica catena alchilica  $C_nH_{2n+1}$  che permette di rendere l'alchino ad esso legato un elettrofilo soggetto ad attacco da parte di nucleofili al carbonio più sostituito, permettendo la funzionalizzazione del substrato organico insaturo.<sup>[4]</sup>

### 1.3 Generalità dei proleganti utilizzati

Nell'ambito di questo lavoro di tesi, si sono utilizzati in qualità di proleganti, composti organici di natura carbenica, nello specifico diisopropilfenilimidazolo, poi funzionalizzato con catene alchiliche a sei e a dodici atomi di carbonio, come meglio descritto nel *Capitolo 2*. Un legante carbenico è definito come una specie ciclica che contiene un carbonio carbenico e almeno un atomo di azoto all'interno dell'anello.<sup>[5]</sup> Nel caso analizzato, vi sono due atomi di azoto legati al carbonio carbenico, il quale risulta formalmente ibridizzato  $sp^2$  e stabilizzato sia dall'effetto elettron-attrattore limitatamente ai legami di tipo  $\sigma$ , sia dall'effetto elettron-donatore limitatamente agli elettroni negli orbitali p non ibridati degli atomi di azoto vicini.<sup>[5]</sup> Per tali motivi, il carbonio carbenico risulta particolarmente stabilizzato dal punto di vista induttivo e dal punto di vista mesomerico per cui si ottiene una delocalizzazione elettronica  $\pi N^1-C^2-N^3$ .<sup>[6]</sup>

Il precursore del legante carbenico, sale di imidazolio, viene ottenuto per reazione di un imidazolo sostituito all'azoto N1 (nel nostro caso diisopropilfenilimidazolo) con un alogenuro alchilico ottenendo la funzionalizzazione dell'azoto in posizione 3 con la catena alchilica desiderata. Nel sale di imidazolio uno dei due azoti possiede una carica positiva perché forma quattro legami e questo contribuisce a rendere il carbonio C2 più acido, rendendone pertanto possibile la deprotonazione in situ in presenza di una base. È stato osservato che l'utilizzo di una base debole, come  $K_2CO_3$  consente di ottenere, in presenza del precursore metallico con cui si vuole realizzare il prodotto, il complesso desiderato.<sup>[7]</sup>

## CAPITOLO 2

### DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE SPERIMENTALI

#### 2.1 Sintesi dei proleganti

La sintesi dei proleganti prevede come reagente di partenza 2,6-diisopropilfenilimidazolo (Figura 2.1), già disponibile in laboratorio, che viene fatto reagire con 1-bromoesano o 1-bromododecano per ottenere i prodotti di interesse.

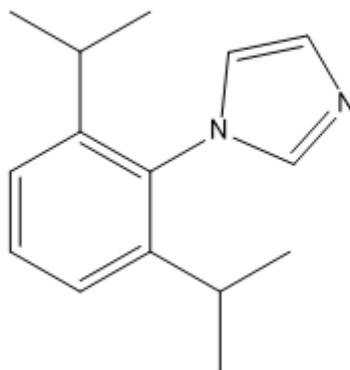


Figura 2.1 2,6-diisopropilfenilimidazolo

#### *Sintesi del prolegante con catena C6*

Si sono posti 0.3004 g (1.317 mmol) di diisopropilfenilimidazolo in un Ace pressure tube con 0.6 mL di 1-bromoesano ( $C_6H_{13}Br$ , 4.3 mmol). La soluzione è stata mantenuta sotto agitazione a  $90^\circ C$  per circa 22 ore in un bagno ad olio. La miscela è stata quindi lasciata raffreddare a temperatura ambiente, e si è notata la formazione di un solido coloso sul fondo del tubo. La fase liquida è stata decantata e il residuo è stato trattato con qualche millilitro di esano, per rimuovere l'1-bromoesano in eccesso. Si è quindi sciolto il composto ottenuto in diclorometano con l'ottenimento, dopo aver tirato a secchezza al rotavapor, di un olio denso color marrone. Si sono ottenuti 0.2102 g di prolegante (resa 41%).

Si è infine proceduto al prelievo di qualche milligrammo di prolegante al fine di registrare gli spettri  $^1H$ -NMR e  $^{13}C$ -NMR, sciogliendo il composto in cloroformio deuterato  $CDCl_3$  e registrando gli spettri con uno strumento Bruker Avance 300-MHz.

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.86 (t,  $CH_3$ , 3H), 1.14 (d,  $CH_3$ , 6H), 1.23 (d,  $CH_3$ , 6H), 1.27-1.44 (m,  $CH_2$ , 6H), 1.99 (bs,  $CH_2$ , 2H), 2.27 (sette, CH, 2H), 4.80 (t,  $CH_2$ , 2H), 7.19 (s, Harom, 1H), 7.26-7.36 (m, Harom, 1H), 7.52 (t, Harom, 1H), 7.86 (s, Harom, 1H), 10.46 (s, Harom, 1H).

$^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.39 ( $CH_3$ ), 21.91 ( $CH_2$ ), 23.67 ( $CH_3$ ), 23.85 ( $CH_3$ ), 25.13 ( $CH_2$ ), 28.24 (CH), 29.96 ( $CH_2$ ), 30.60 ( $CH_2$ ), 50.04 ( $CH_2$ ), 121.66 (CHarom), 123.43 (CHarom), 124.18 (CHarom), 131.42 (CHarom), 138.32 (NCHN), 144.84 (Carom). Non si osserva uno dei carboni aromatici, forse sovrapposto ad uno degli altri.

#### *Sintesi del prolegante con catena C12*

All'interno di un Ace pressure tube, posto successivamente in un bagno ad olio alla temperatura di  $90^\circ C$ , si sono introdotti 0.2822 g (1.24 mmol) di diisopropilfenilimidazolo in 1.0 mL di 1-bromododecano ( $C_{12}H_{25}Br$ , 4.2 mmol). La miscela ottenuta è stata mantenuta in agitazione per circa 21 ore, si è lasciata poi raffreddare fino al raggiungimento della temperatura ambiente e si è rilevata la presenza di un composto coloso, il quale è stato lavato per tre volte con qualche millilitro di esano

per rimuovere l'1-bromododecano in eccesso. Il composto è stato sciolto in qualche millilitro di diclorometano  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed è stato aggiunto goccia a goccia, sotto agitazione, a 50 mL di dietiletere  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  per favorirne la precipitazione sotto forma di solido. Poiché non si osserva la precipitazione di un solido, si è rimosso il solvente a pressione ridotta, con l'ottenimento di 0.4615 g di prodotto (resa 79 %).

Si sono infine prelevati pochi milligrammi di prolegante al fine di registrare gli spettri  $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR con uno strumento Bruker Avance 300-MHz, sciogliendo il composto in cloroformio deuterato  $\text{CDCl}_3$ .

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.87 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H), 1.15 (d,  $\text{CH}_3$ , 6H), 1.19-1.41 (m,  $\text{CH}_3+\text{CH}_2$ , 24H), 1.99 (bs,  $\text{CH}_2$ , 2H), 2.29 (setteetto, CH, 2H), 4.82 (t,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.17 (t, Harom, 1H), 7.27-7.35 (m, Harom, 2H), 7.54 (t, Harom, 1H), 7.71 (s, Harom, 1H), 10.51 (s, Harom, 1H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 13.55 ( $\text{CH}_3$ ), 22.10 ( $\text{CH}_2$ ), 23.65 ( $\text{CH}_3$ ), 23.86 ( $\text{CH}_3$ ), 25.51 ( $\text{CH}_2$ ), 28.22 (CH), 28.52 ( $\text{CH}_2$ ), 28.75 ( $\text{CH}_2$ ), 28.91 ( $\text{CH}_2$ ), 29.01 ( $\text{CH}_2$ ), 29.04 ( $\text{CH}_2$ ), 30.02 ( $\text{CH}_2$ ), 31.32 ( $\text{CH}_2$ ), 50.04 ( $\text{CH}_2$ ), 121.85 (CHarom), 123.46 (CHarom), 124.15 (Carom), 131.40 (CHarom), 138.17 (NCHN), 144.78 (CHarom). Non si osserva uno dei carboni aromatici probabilmente sovrapposto a uno di quelli presenti nello spettro.

## 2.2 Sintesi dei complessi di oro(I)

La sintesi dei complessi di oro(I) prevede l'utilizzo dei proleganti precedentemente ottenuti, che vengono fatti reagire con un precursore di oro(I), il cloro(dimetilsolfuro)oro(I),  $\text{AuCl}\{\text{S}(\text{CH}_3)_2\}$ .

### *Sintesi del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C6*

Si è sciolto tutto il prolegante (0.2102 g, 0.5350 mmol) nella minima quantità di acetonitrile e nel frattempo in un pallone a tre colli si sono introdotti 0.1891 g di cloro(dimetilsolfuro)oro(I) ( $\text{AuCl}\{\text{S}(\text{CH}_3)_2\}$ , 0.6420 mmol, che corrispondono a 1.2 equivalenti di prolegante utilizzato), 0.8132 g di carbonato di potassio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 5.8849 mmol corrispondenti a 11 equivalenti di prolegante) e 0.1161 g di bromuro di litio ( $\text{LiBr}$ , 1.3375 mmol che coincidono a 2.5 equivalenti di prolegante). Dopo aver chiuso il pallone, si è proceduto ad effettuare dei cicli Argon-vuoto con pompa di Schlenk di modo da realizzare nel pallone un'atmosfera inerte e si è quindi iniettata per mezzo di una siringa la soluzione di prolegante e circa 35 mL di acetonitrile anidro, che funge da solvente per la reazione. Dopo aver protetto il pallone dalla luce con un foglio di alluminio e averlo inserito in un bagno ad olio, si è mantenuta la soluzione, inizialmente di colore giallo-arancio, in agitazione per circa 22 ore e si è infine ottenuta una soluzione di colore violaceo. La miscela finale è stata dapprima filtrata su gooch, per poi tirare a secco il solvente al rotavapor, ricavando alla fine un solido oleoso (0.2825 g di prodotto, resa 90%).

Si sono prelevati pochi milligrammi di complesso al fine di registrare gli spettri  $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR e lo spettro bidimensionale  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -HMBC con uno strumento Bruker Avance 300-MHz, sciogliendo il composto in acetonitrile deuterato  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.89 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H), 1.12 (d,  $\text{CH}_3$ , 6H), 1.25 (d,  $\text{CH}_3$ , 6H), 1.28-1.44 (bs,  $\text{CH}_2$ , 6H), 2.40 (setteetto, CH, 2H), 4.29 (t,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.20 (d, CHarom, 1H), 7.31-7.38 (m, CHarom, 2H), 7.40 (d, CHarom, 1H), 7.53 (t, CHarom, 1H). Il segnale di un  $\text{CH}_2$  a circa 2 ppm risulta coperto dal segnale del solvente.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 12.66 ( $\text{CH}_3$ ), 21.71 ( $\text{CH}_2$ ), 22.70 ( $\text{CH}_3$ ), 22.88 ( $\text{CH}_3$ ), 24.82 ( $\text{CH}_2$ ), 27.64 (CH), 29.76 ( $\text{CH}_2$ ), 30.27 ( $\text{CH}_2$ ), 50.05 ( $\text{CH}_2$ ), 120.57 (CHarom), 123.14 (CHarom), 123.51 (CHarom), 129.85 (CHarom), 145.49 (Carom). Non si osserva uno dei carboni aromatici e

nemmeno quello carbenico; grazie ad un esperimento  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC, si riesce a osservare l'accoppiamento del tripletto a 4.29 ppm con il carbonio carbenico a 175 ppm e si riesce a osservare il Carom quaternario mancante a 134 ppm.

### ***Sintesi del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C12***

Si è sciolto il prolegante in questione in 5.0 mL di acetonitrile e di tale volume, in seguito a omogeneizzazione della soluzione, se ne sono prelevati 2.2 mL (in cui sono disciolti 0.2031 g di prolegante, 0.4256 mmol). Nel frattempo si sono introdotti in un pallone a tre colli circa 1.2 equivalenti di cloro(dimetilsolfuro)oro(I) ( $\text{AuCl}\{\text{S}(\text{CH}_3)_2\}$ ), 0.1450 g, 0.4924 mmol), 11 equivalenti circa di carbonato di potassio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0.6378 g, 4.6157 mmol) e 2.5 equivalenti circa di bromuro di litio (LiBr, 0.0986 g, 1.1354 mmol). Si è proceduto a generare un'atmosfera inerte nel pallone chiudendolo e sottoponendolo a cicli Argon-vuoto attraverso pompa di Schlenk e si è poi iniettata la soluzione del prolegante funzionalizzata con catena C12 e ulteriori 25 mL di acetonitrile anidro nel pallone. La miscela di reazione è stata protetta dalla luce con un foglio di alluminio e mantenuta in agitazione per circa 22 ore in un bagno ad olio. Si è ottenuta una soluzione di colore violaceo e in seguito a filtrazione su gooch si è ottenuta una soluzione di colore dorato, che è stata pertanto tirata a secchezza, ottenendo 0.2207 g di prodotto (0.3278 mmol, resa 77%).

Si sono infine prelevati pochi milligrammi di complesso per registrare gli spettri  $^1\text{H}$ -NMR e  $^{13}\text{C}$ -NMR e lo spettro bidimensionale  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC con uno strumento Bruker Avance 300-MHz, sciogliendo il composto in acetonitrile deuterato  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.88 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H), 1.12 (d,  $\text{CH}_3$ , 6H), 1.17-1.45 (m,  $\text{CH}_3+\text{CH}_2$ , 24H), 1.99 (bs,  $\text{CH}_2$ , 2H), 2.40 (sette, CH, 2H), 4.28 (t,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.20 (d, CHarom, 1H), 7.27-7.37 (m, CHarom, 2H), 7.40 (d, CHarom, 1H), 7.53 (t, CHarom, 1H). Il segnale di un  $\text{CH}_2$  a circa 2 ppm risulta coperto dal segnale del solvente.

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 12.89 ( $\text{CH}_3$ ), 21.85 ( $\text{CH}_2$ ), 22.79 ( $\text{CH}_3$ ), 22.96 ( $\text{CH}_3$ ), 25.18 ( $\text{CH}_2$ ), 27.66 (CH), 28.16 ( $\text{CH}_2$ ), 28.53 ( $\text{CH}_2$ ), 28.66 ( $\text{CH}_2$ ), 28.74 ( $\text{CH}_2$ ), 28.80 ( $\text{CH}_2$ ), 28.84 ( $\text{CH}_2$ ), 29.83 ( $\text{CH}_2$ ), 31.10 ( $\text{CH}_2$ ), 50.07 ( $\text{CH}_2$ ), 120.55 (CHarom), 123.15 (CHarom), 123.52 (CHarom), 129.86 (CHarom), 134.00 (Carom), 145.47 (Carom), 174.53 (C-Au carbenico). Si è riusciti in tal caso a osservare il carbonio carbenico, che al bidimensionale  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC, accoppia con il tripletto a 4.28 ppm.

### **2.3 Sintesi del complesso cationico con NHC funzionalizzato con catena C6**

Al fine di ottenere un complesso di oro(I) in cui al centro metallico non è coordinato un bromuro ma un tosilato, anione poco coordinante e perciò utile a fini catalitici, si prelevano 0.0791 g (0.1343 mmol) di complesso di oro(I) con NHC funzionalizzato con catena C6, precedentemente sintetizzato. Il complesso viene fatto reagire in proporzione 1:1 con argento tosilato (AgTos, 0.0376 g, 0.1348 mmol). In un pallone a tre colli, dopo aver generato un'atmosfera inerte grazie a cicli Argon-vuoto tramite pompa di Schlenk, si sono posti argento tosilato pesato e 10 mL di acetonitrile anidro. Si è sciolto il complesso di oro in altri 10 mL di acetonitrile anidro, che sono stati prelevati con una siringa Hamilton da 10 mL, fissata su una siringa pump, e la cui punta è stata introdotta all'interno del pallone di modo che fosse inserita nella soluzione. Si è impostata la siringa pump a una velocità di erogazione di 5.8 mL/h e si è avviato l'esperimento, che si è concluso in poco meno di due ore. Si è ottenuta una soluzione limpida con un solido nero depositato sul fondo, che è stato rimosso per filtrazione su filtro siringa. Il liquido è invece stato posto al rotavapor e tirato quasi a secchezza; il poco solvente residuo è poi stato completamente evaporato collegando il pallone alla pompa di Schlenk. Durante questa fase dell'esperimento il composto ha cambiato colore passando da bianco a grigio-nero. Si sono ottenuti 0.0855 g di composto (0.1257 mmol, resa 94%) e se ne sono prelevati pochi milligrammi per

eseguire gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  e  $^{13}\text{C-NMR}$  e lo spettro bidimensionale  $^{13}\text{C},^1\text{H-HMBC}$  con uno strumento Bruker Avance 300-MHz, sciogliendo il composto in acetonitrile deuterato  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.89 (t,  $\text{CH}_3$ , 3H), 1.13 (d,  $\text{CH}_3$ , 6H), 1.23 (d,  $\text{CH}_3$ , 6H), 1.25-1.40 (m,  $\text{CH}_3+\text{CH}_2$ , 24H), 2.30 (sette, CH, 2H), 2.34 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 4.27 (t,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.17 (d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ , 2H), 7.28-7.34 (m,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ , 2H), 7.35 (d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ , 1H), 7.38 (d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ , 1H), 7.51 (t,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ , 1H), 7.61 (d,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ , 2H). Il segnale di un  $\text{CH}_2$  a circa 2 ppm risulta coperto dal segnale del solvente.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 12.64 ( $\text{CH}_3$ ), 19.72 ( $\text{CH}_3$ ), 21.67 ( $\text{CH}_2$ ), 22.76 ( $\text{CH}_3$ ), 22.91 ( $\text{CH}_3$ ), 24.85 ( $\text{CH}_2$ ), 27.67 (CH), 29.87 ( $\text{CH}_2$ ), 30.28 ( $\text{CH}_2$ ), 50.10 ( $\text{CH}_2$ ), 121.33 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 121.92 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 123.45 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 123.70 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 125.24 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 127.87 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 129.94 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 145.34 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 145.47 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ). Non si riscontra uno dei carboni aromatici e quello carbenico. Le assegnazioni, soprattutto quelle dei carboni aromatici, sono state possibili grazie a uno spettro  $^{13}\text{C},^1\text{H-HMBC}$ , che ha permesso anche l'individuazione del carbonio aromatico mancante (intorno a 134 ppm) e l'individuazione del carbonio carbenico, che non si osserva nello spettro monodimensionale. Il carbonio carbenico si osserva intorno a 162 ppm per accoppiamento con il  $\text{CH}_2$  che cade a 4.27 ppm.

## CAPITOLO 3

### RISULTATI E DISCUSSIONE DEI DATI SPERIMENTALI

#### 3.1 Sintesi e caratterizzazione dei proleganti

La reazione tra il diisopropilfenilimidazolo e gli alogenuri alchilici 1-bromoesano e 1-bromododecano per la sintesi dei proleganti di interesse è una sostituzione nucleofila di tipo S<sub>N</sub>2, che prevede quindi un solo step: si ha l'attacco da parte dell'azoto imidazolico, che funge da nucleofilo, al carbonio, l'elettrofilo, dell'alogenuro alchilico a cui è legato il bromo, con contemporanea uscita di quest'ultimo come bromuro. L'azoto coinvolto nella reazione di sostituzione nucleofila forma quindi quattro legami, dando luogo a un sale di imidazolio: l'anello eterociclico risulta carico positivamente e il bromuro derivante dall'alogenuro alchilico funge da controione per la specie cationica formata. Le reazioni di sostituzione nucleofila di tipo S<sub>N</sub>2 esibiscono una cinetica del secondo ordine bimolecolare, ovvero entrambi i reagenti, nucleofilo e alogenuro alchilico, compaiono nella legge cinetica, che genericamente può essere scritta come segue:

$$r = k[R_1][R_2]$$

dove  $r$  è la velocità della reazione,  $k$  la costante cinetica,  $[R_1]$  e  $[R_2]$  le concentrazioni dei due reagenti. Queste considerazioni comportano che all'aumentare della concentrazione di uno o di entrambi i reagenti, la reazione ne risulta accelerata e questo spiega il motivo per cui, come anticipato nel *Capitolo 2.1*, l'alogenuro alchilico è stato posto nell'ambiente di reazione in largo eccesso (circa 3 equivalenti) rispetto al diisopropilfenilimidazolo.<sup>[8]</sup>

La purificazione ed ottenimento del prodotto desiderato sono abbastanza semplici perché è sufficiente rimuovere l'eccesso di alogenuro alchilico posto nell'ambiente di reazione lavando il residuo oleoso della reazione con esano; quest'ultimo, essendo apolare, possiede buona affinità per le catene carboniose dell'alogenuro alchilico mentre ha bassa affinità per il prodotto ottenuto, che è carico.

#### *NMR del prolegante funzionalizzato con catena C6*

Si riportano di seguito gli spettri <sup>1</sup>H-NMR (Figura 3.1) e <sup>13</sup>C-NMR (Figura 3.3) del prolegante funzionalizzato con catena C6.

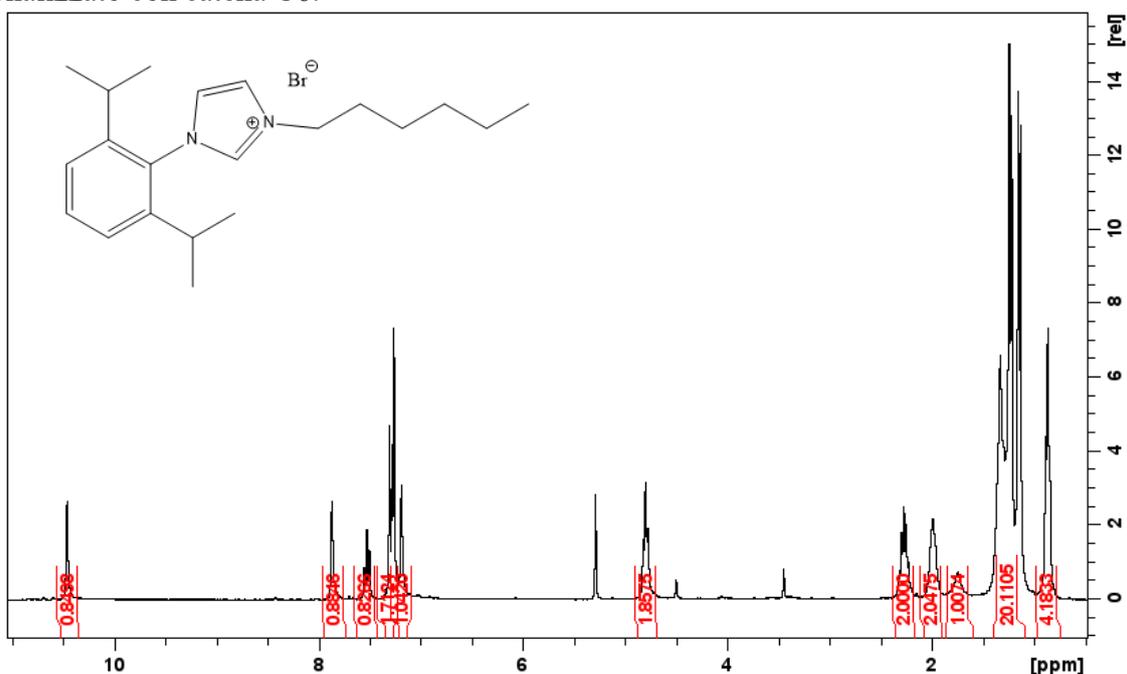


Figura 3.1 Spettro <sup>1</sup>H-NMR del prolegante funzionalizzato con catena C6.

In tale spettro si nota che gli integrali per il tripetto a 0.86 ppm, che integra per il CH<sub>3</sub> della catena alchilica, e per il doppietto che cade a 1.23 ppm, attribuibile ad una coppia di CH<sub>3</sub> di un sostituente

isopropilico del benzene, risultano più elevati in quanto si suppone che vi siano nel campione dei residui di n-esano, utilizzato per purificare il prodotto. Infatti l'n-esano in  $\text{CDCl}_3$  dà segnali a 0.88 ppm e 1.26 ppm, risultando sovrapposto quindi ai picchi sopracitati. Si osserva un tripletto a 4.80 ppm, che corrisponde al segnale del gruppo  $\text{CH}_2$  della catena alchilica legato all'azoto imidazolico: il confronto di tale chemical shift con quello che tale gruppo presenta quando è legato al bromo nell'1-bromoesano (Figura 3.2) pari a circa 3.40 ppm, suggerisce che la reazione è avvenuta con successo in quanto esso risulta particolarmente deschermato nel prodotto rispetto al reagente di partenza. Inoltre, si osserva il picco del CH in posizione 2 dell'anello imidazolico a 10.46 ppm, che si distingue dagli altri segnali aromatici (che cadono tra 7 e 8 ppm) e che permette di confermare la riuscita della reazione: tale protone risulta particolarmente deschermato perché il carbonio a cui è legato è a sua volta legato a un azoto carico positivamente.

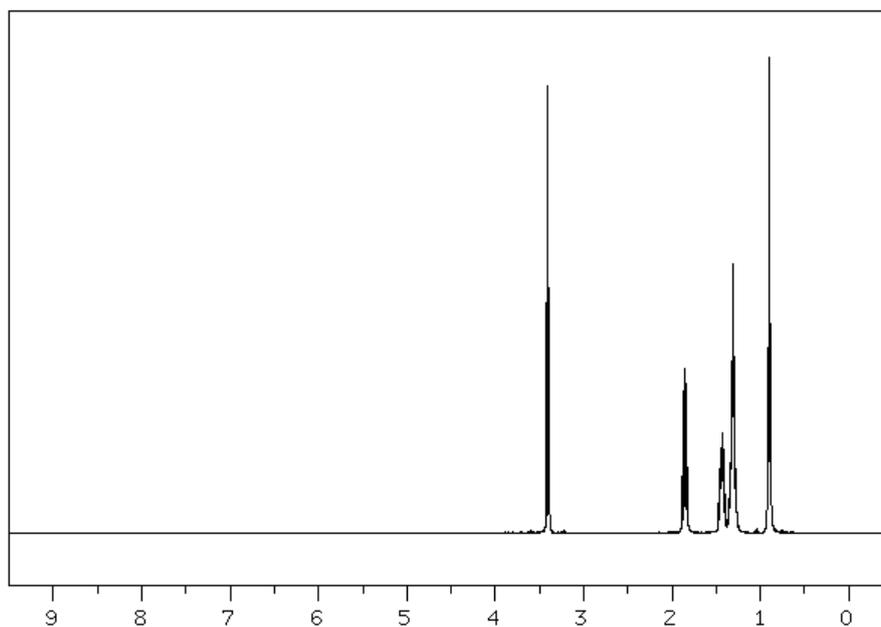


Figura 3.2 Spettro  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ) dell'1-bromoesano  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ .<sup>[9]</sup>

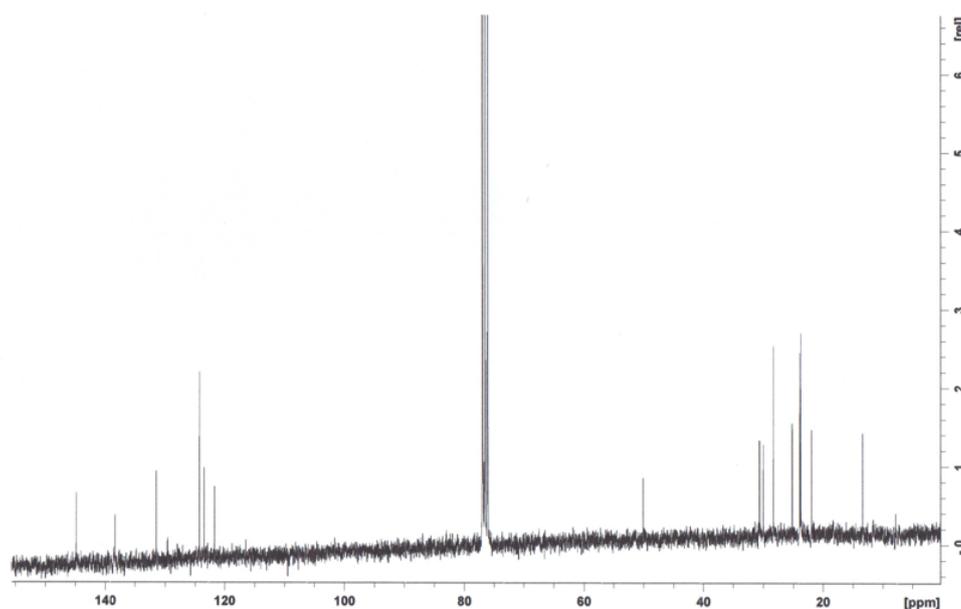


Figura 3.3 Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del prolegante funzionalizzato con catena C6.

Limitatamente allo spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR, risulta rilevante evidenziare che il carbonio della catena alchilica legato all'azoto imidazolico risulta particolarmente deschermato e cade a 50.05 ppm; nello spettro dell'1-bromoesano (Figura 3.4), il picco del carbonio in questione ha un chemical shift di

33.76 ppm, pertanto questa differenza sperimentale di posizione conferma ulteriormente l'ottenimento del prodotto.

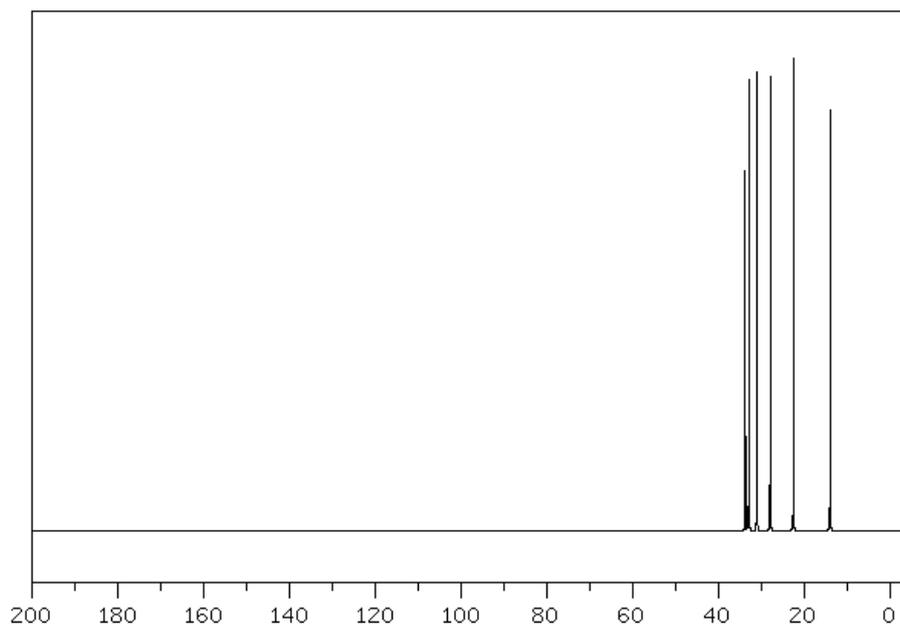


Figura 3.4 Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR (25 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ) dell'1-bromoossano.<sup>[9]</sup>

### ***NMR del prolegante funzionalizzato con catena C12***

Si riportano di seguito gli spettri  $^1\text{H}$ -NMR (Figura 3.5) e  $^{13}\text{C}$ -NMR (Figura 3.7) del prolegante funzionalizzato con catena C12.

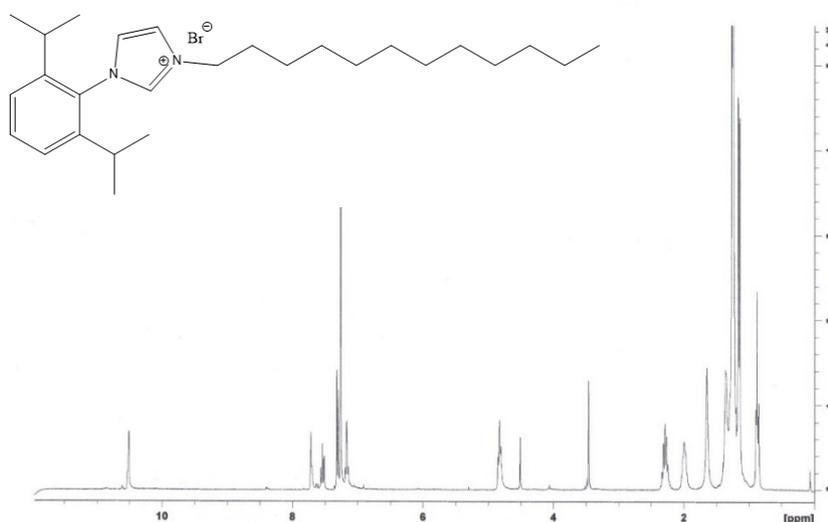


Figura 3.5 Spettro  $^1\text{H}$ -NMR del prolegante funzionalizzato con catena C12.

Nello spettro si ha una sovrapposizione, nell'intervallo tra 1.19 e 1.41 ppm, tra una coppia di  $\text{CH}_3$  di uno dei sostituenti isopropilici del benzene e i carboni della catena del sostituito alifatico, in cui non si riescono a distinguere le molteplicità dei protoni; fanno eccezione il gruppo metile terminale che cade a 0.87 ppm e i due gruppi  $\text{CH}_2$  più vicini all'azoto imidazolico, uno che cade a 1.99 ppm e che dovrebbe essere un quintetto ma risulta deformato, e quello adiacente che è un tripletto e che cade a

4.82 ppm; tale picco, a confronto con il reagente di partenza, l'1-bromododecano (Figura 3.6), risulta particolarmente deschermato e questo indica che la reazione di sostituzione nucleofila è avvenuta con successo (nell'1-bromododecano il tripletto cade a circa 3.40 ppm). Indicatore aggiuntivo della riuscita della reazione desiderata è anche in questo caso il picco a 10.51 ppm, che fa riferimento all'idrogeno del carbonio "carbenico" che risente dell'effetto particolarmente deschermante della carica positiva presente sull'azoto quaternario.

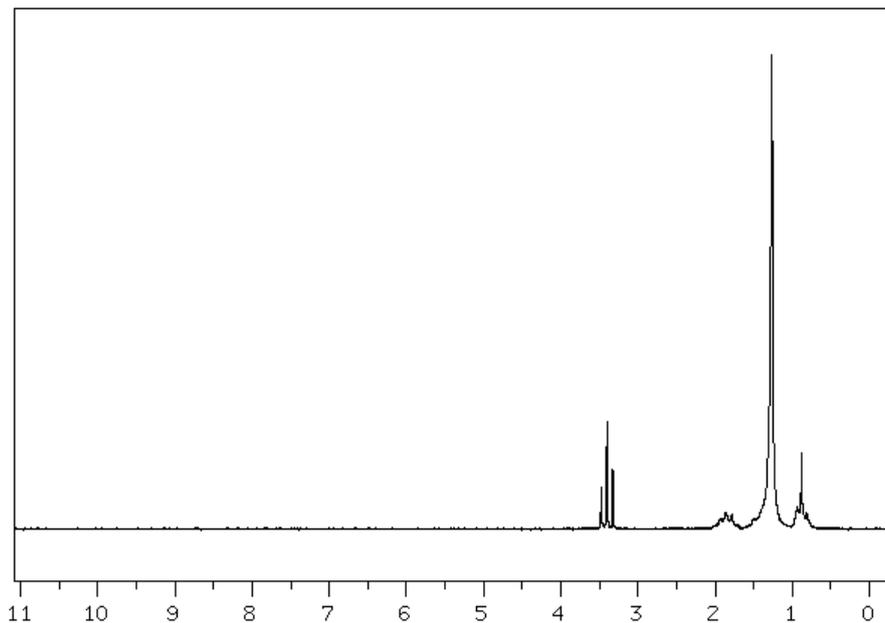


Figura 3.6 Spettro <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz in CDCl<sub>3</sub>) dell'1-bromododecano.<sup>[10]</sup>

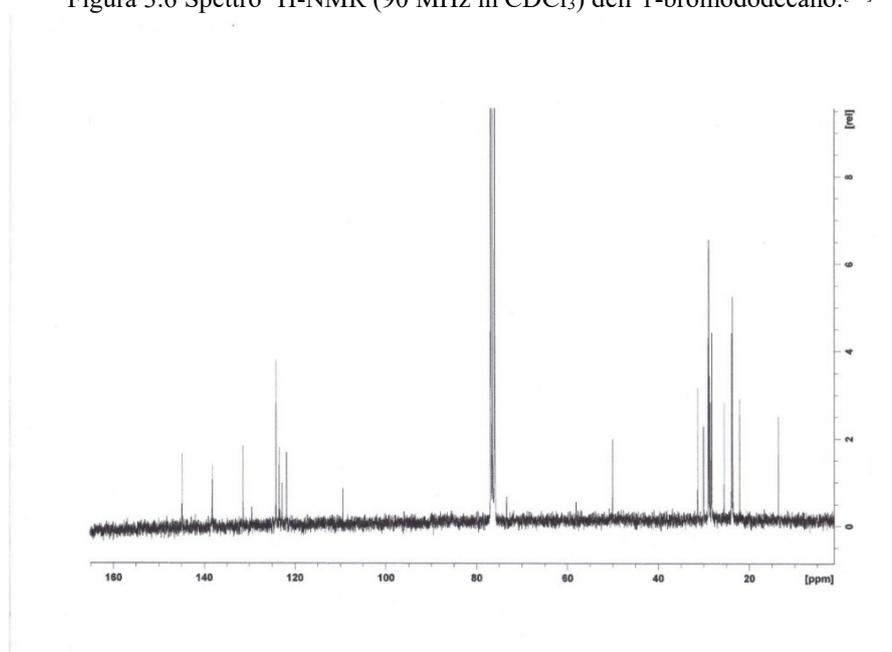


Figura 3.7 Spettro <sup>13</sup>C-NMR del prolegante funzionalizzato con catena C12.

Limitatamente allo spettro <sup>13</sup>C-NMR, si osserva che i segnali dei carboni alifatici sono compresi tra 13.55 ppm (CH<sub>3</sub> terminale della catena alifatica) e 30 ppm, ad eccezione del segnale a 50.04 ppm, relativo al carbonio del CH<sub>2</sub> legato all'azoto imidazolico. Questo carbonio risulta particolarmente deschermato rispetto al reagente di partenza nel quale è legato a un atomo di bromo e in cui cade a 33.78 ppm (Figura 3.8).

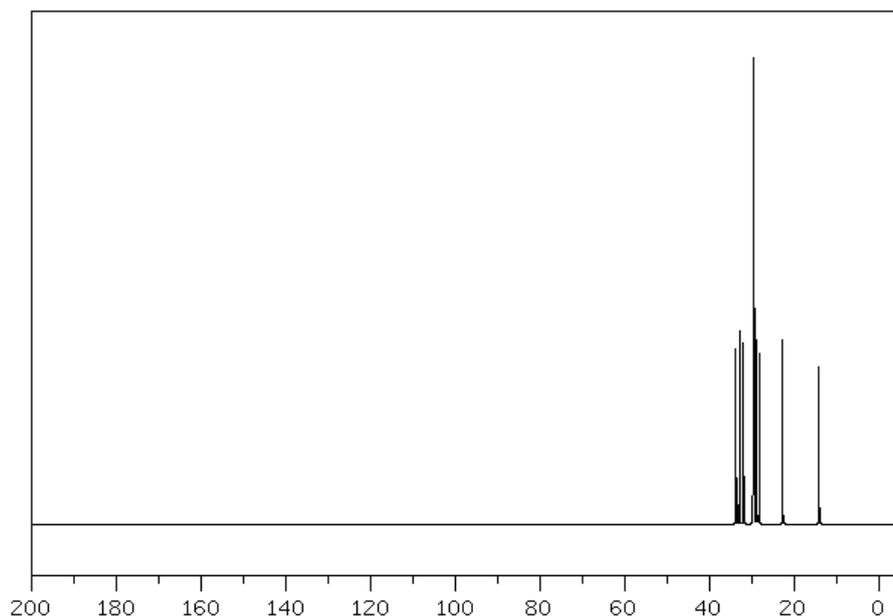


Figura 3.8 Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR (25 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ) dell'1-bromododecano.<sup>[10]</sup>

### Discussione degli spettri di massa dei proleganti

I proleganti sintetizzati sono stati caratterizzati anche con spettrometria di massa con sorgente di ionizzazione per elettro-nebulizzazione (ESI-massa), una tecnica che permette di ottenere informazioni strutturali sul campione analizzato. Si tratta infatti di un metodo di ionizzazione “soft”, che permette di ottenere pochi frammenti utili alla ricostruzione della struttura del composto. Si può anche osservare la formazione di ioni addotto dati dal legame tra una molecola di analita e una molecola di solvente oppure con un'altra molecola di analita.<sup>[11]</sup>

Si riporta di seguito lo spettro ESI-massa per il prolegante funzionalizzato con catena C6, ottenuto iniettando una soluzione del composto in acetonitrile (acetonitrile deuterato  $\text{CD}_3\text{CN}$  diluito con acetonitrile non deuterato) (Figura 3.9).

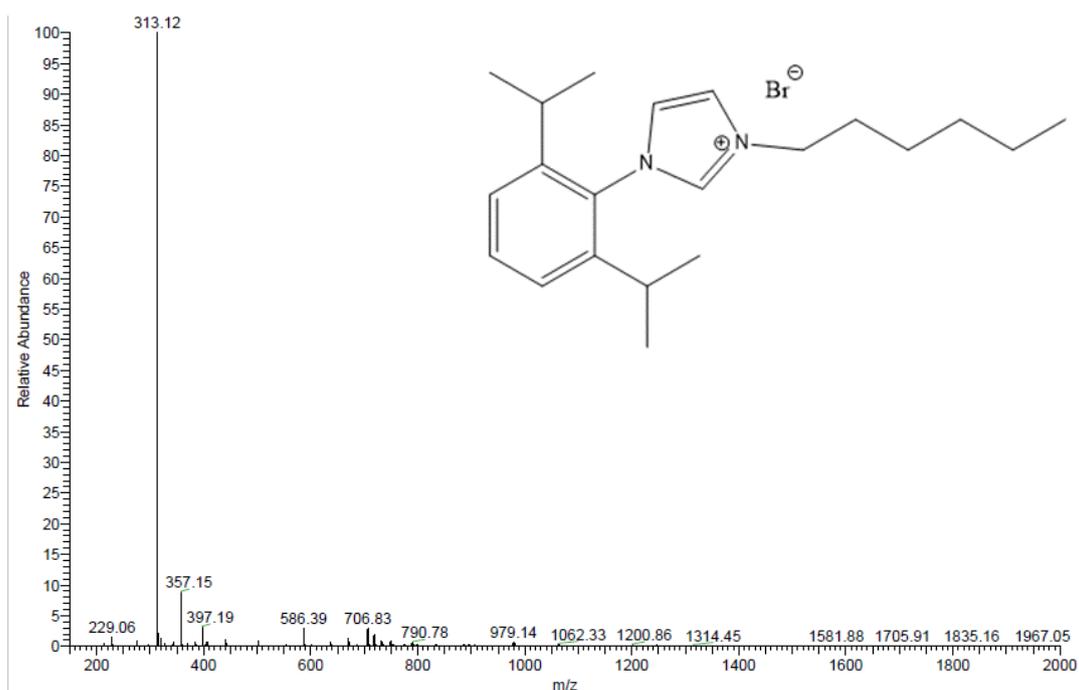


Figura 3.9 Spettro ESI-massa del prolegante funzionalizzato con catena C6 in acetonitrile.

In figura si nota che il picco base cade a  $313.12\text{ m/z}$ , che è un picco diagnostico per la formazione del

composto desiderato in quanto corrisponde alla massa del prolegante soprariportato in cui è stato perso il controanione bromuro. Si nota anche un picco a 357.15  $m/z$  che è dato da un addotto tra lo ione del prolegante e una molecola di acetonitrile deuterato  $CD_3CN$  (massa molecolare di 44.07 g/mol). Inoltre, si osserva un segnale di intensità molto debole a 706.83  $m/z$  dato da un addotto tra due parti cationiche del prolegante e un controanione bromuro.

Si riporta di seguito lo spettro ESI-massa per il prolegante funzionalizzato con catena C12 in acetonitrile (Figura 3.10).

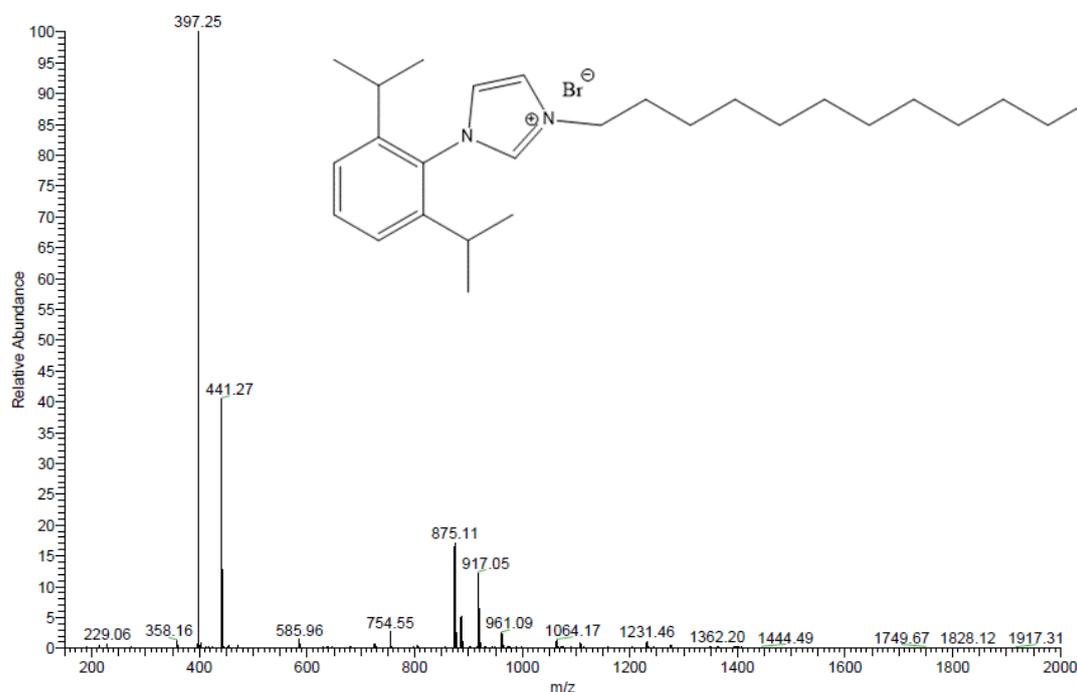


Figura 3.10 Spettro ESI-massa del prolegante funzionalizzato con catena C12 in acetonitrile.

Lo spettro soprariportato è molto simile a quello del prolegante funzionalizzato con catena C6: si osserva che il picco base a 397.25  $m/z$  fa riferimento al composto sintetizzato in cui è stato perso il controanione bromuro. A 441.27  $m/z$  si osserva un addotto tra il catione del sale di imidazolio e l'acetonitrile deuterato  $CD_3CN$ . A 875.11  $m/z$  si nota la formazione dell'addotto tra due proleganti e un controanione bromuro. Il frammento a 917.05  $m/z$  dovrebbe corrispondere ad un addotto  $[(\text{imidazolio})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ .

### 3.2 Sintesi e caratterizzazione dei complessi di oro(I)

I complessi di oro(I) sono stati ottenuti per metallazione concertata in cui si verifica la deprotonazione in situ del carbonio "carbenico" e il contemporaneo attacco dell'oro con ottenimento di un nuovo legame C-Au; questo si rende possibile a livello sperimentale, come descritto nel *Capitolo 2.2*, ponendo nell'ambiente di reazione un largo eccesso di carbonato di potassio  $K_2CO_3$ . Il carbonato, essendo una base debole, non sarebbe in grado di deprotonare efficacemente l'imidazolio ma la formazione di una specie stabile come il complesso sposta la reazione verso il prodotto.<sup>[7]</sup> Inoltre, l'aggiunta di bromuro di litio LiBr alla miscela di reazione ha lo scopo di generare un eccesso di anioni bromuro in soluzione in quanto si vuole essere certi che il centro metallico venga complessato da una parte con la specie carbenica e dall'altra con un bromuro. Potrebbero infatti formarsi specie cationiche bis-carbeniche in cui l'oro(I) è coordinato a due leganti carbenici; un complesso di questo tipo non è adatto a fini catalitici perché esso non presenta un sito di coordinazione libero (o un buon gruppo uscente che liberi un sito di coordinazione) che possa subire ulteriori reazioni.

### *NMR del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C6*

Si riportano di seguito gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 3.11) e  $^{13}\text{C-NMR}$  (Figura 3.13) del complesso di oro(I) con legante NHC funzionalizzato con catena C6.

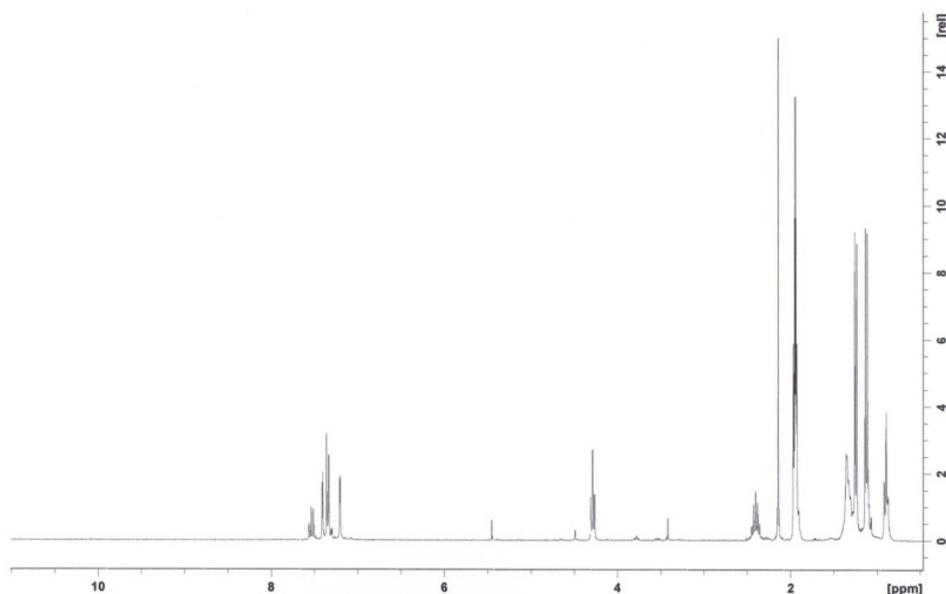


Figura 3.11 Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C6.

Confrontando tale spettro con quello del prolegante funzionalizzato con catena C6 (Figura 3.1) si può ravvisare la mancanza del segnale a 10.46 ppm, che fa riferimento al protone legato al carbonio in posizione 2, carbonio che nel complesso è legato al centro di oro. Si nota inoltre uno shift del tripletto che fa riferimento al  $\text{CH}_2$  legato all'azoto imidazolico, che passa da 4.80 ppm a 4.29 ppm, ovvero risulta maggiormente schermato a indicare che l'effetto elettronnattrattore dell'azoto imidazolico risulta diminuito: ciò è abbastanza intuitivo se si considera che il legante carbenico, a differenza del sale precursore, è neutro. Queste considerazioni, congiuntamente allo spostamento dei segnali dei CH dell'anello imidazolico, confermano la piena riuscita della reazione.

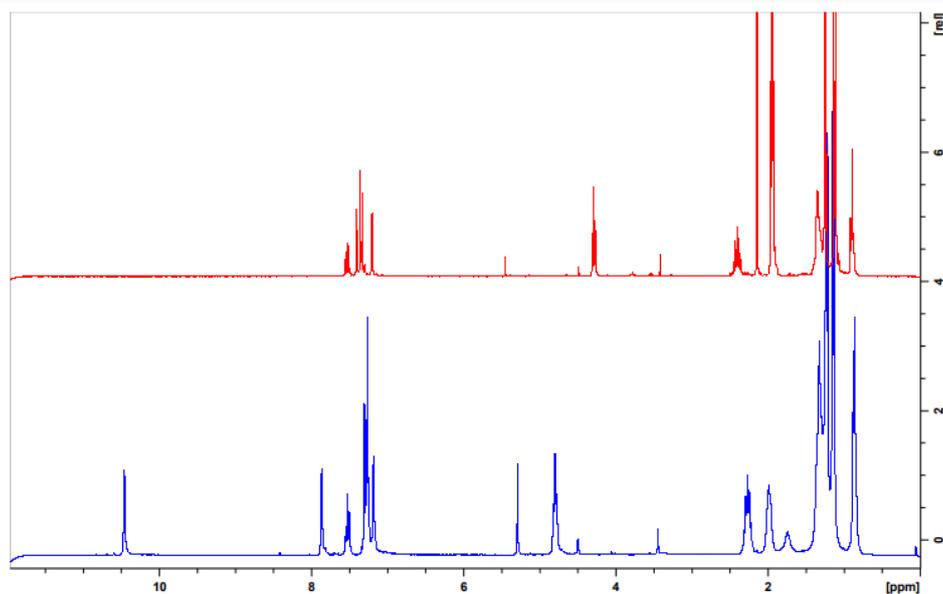


Figura 3.12 Spettri  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) del prolegante funzionalizzato con catena C6 (in blu) e corrispettivo complesso (in rosso) a confronto.

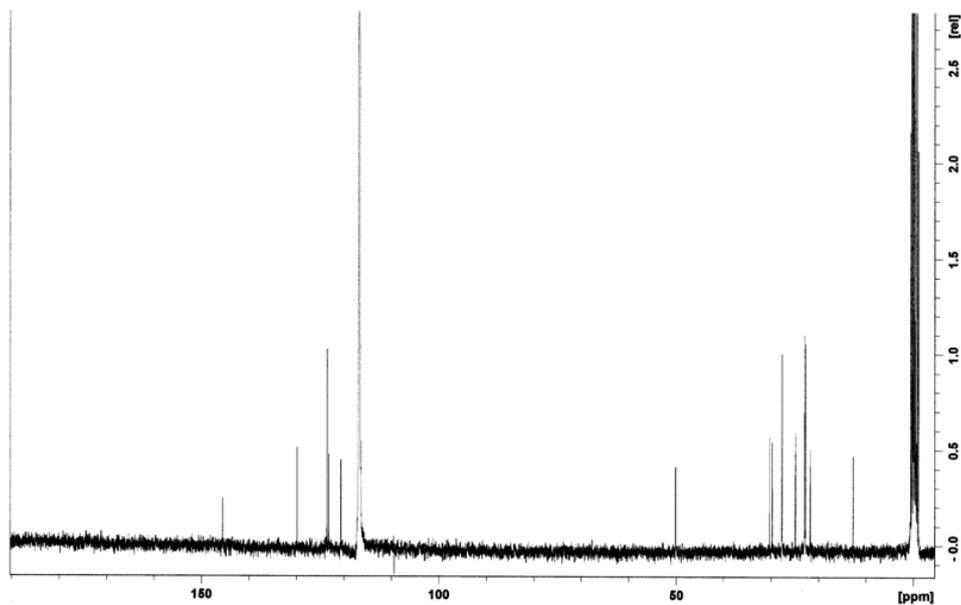


Figura 3.13 Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C6.

Nello spettro al  $^{13}\text{C}$ -NMR scompare il picco del carbonio C2 a 138.32 ppm, senza però osservare un segnale del carbene coordinato; la formazione del complesso deve quindi essere confermata da uno spettro bidimensionale  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC (Figura 3.14): in questo caso risulta particolarmente utile in quanto si riscontra un accoppiamento tra il carbonio carbenico e gli idrogeni del  $\text{CH}_2$  della catena alchilica legato all'azoto imidazolico. Il cross-picco si osserva con un segnale intorno a 175 ppm nello spettro al carbonio, per cui è confermata la formazione del complesso neutro  $[(\text{NHC})\text{AuBr}]$ . Il carbonio fra i due azoti risulta più deschermato rispetto al sale di azolio precursore perché legato all'oro.

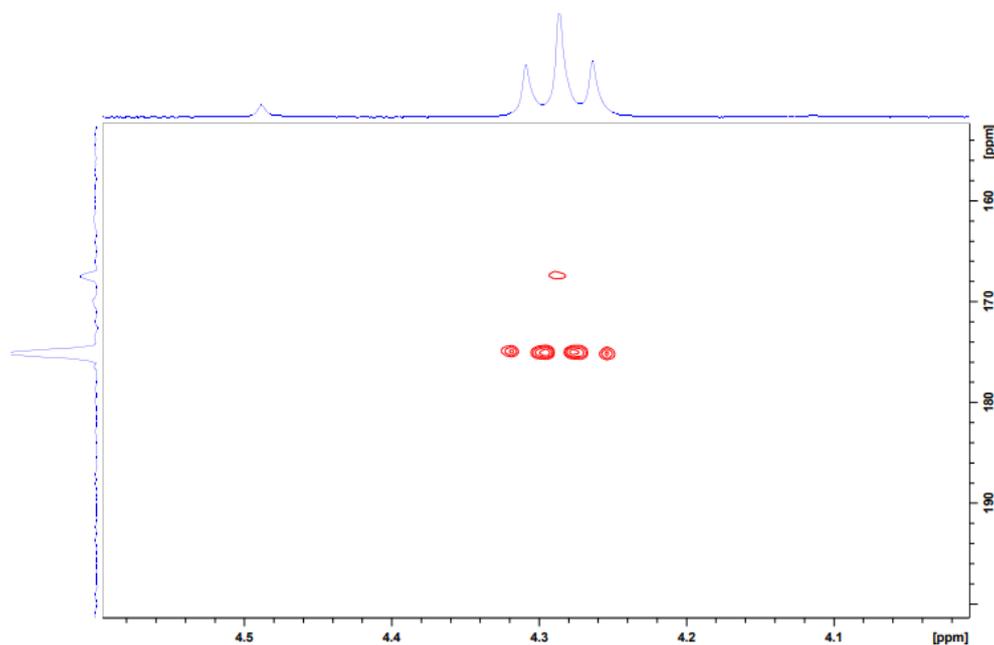


Figura 3.14 Spettro bidimensionale  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C6. Ingrandimento dell'accoppiamento del  $\text{CH}_2$  legato all'azoto imidazolico con il carbonio carbenico.

### ***NMR del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C12***

Si riportano di seguito gli spettri  $^1\text{H}$ -NMR (Figura 3.15) e  $^{13}\text{C}$ -NMR (Figura 3.17) del complesso di

oro(I) con legante NHC funzionalizzato con catena C12.

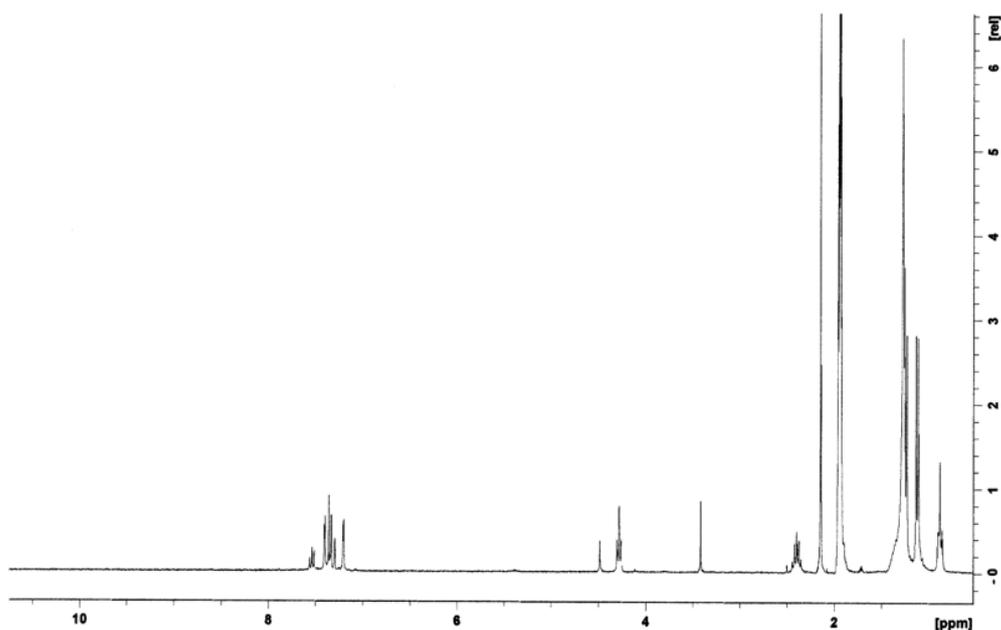


Figura 3.15 Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C12.

Per il complesso con il legante NHC funzionalizzato con la catena C12 si possono fare le stesse considerazioni già fatte per il complesso sopra descritto. Il confronto con lo spettro del corrispettivo prolegante (Figura 3.5) permette di osservare innanzitutto l'assenza del segnale a 10.51 ppm da cui se ne deduce l'avvenuta sostituzione del legame C-H con il legame C-Au; si osserva inoltre uno shift del settetto riferito ai CH isopropilici, che si sposta da 2.29 ppm a 2.40 ppm e uno shift ancora maggiore del tripletto del  $\text{CH}_2$  della catena alifatica legata all'azoto imidazolico, che si sposta da 4.82 ppm a 4.28 ppm. Limitatamente alla zona aromatica, si nota anche lo spostamento a chemical shifts minori dei segnali dei C-H imidazolici, ulteriore conferma della riuscita della reazione.

Si riporta di seguito il confronto tra gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  del prolegante e del complesso in questione (Figura 3.16).

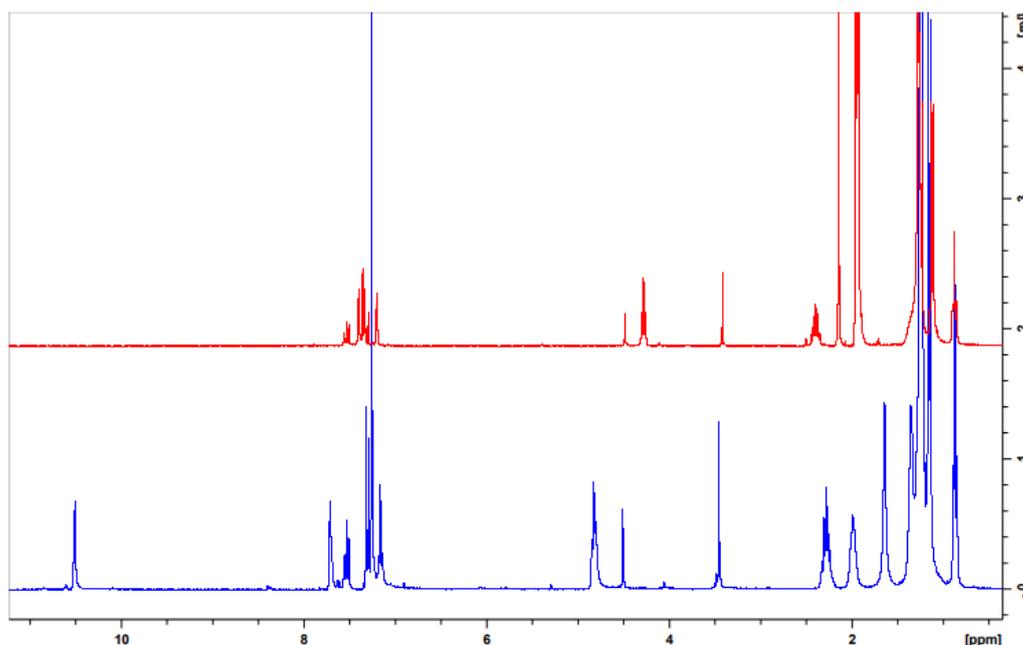


Figura 3.16 Spettri  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz) del prolegante funzionalizzato con catena C12 (in blu) e del corrispettivo complesso (in rosso) a confronto.

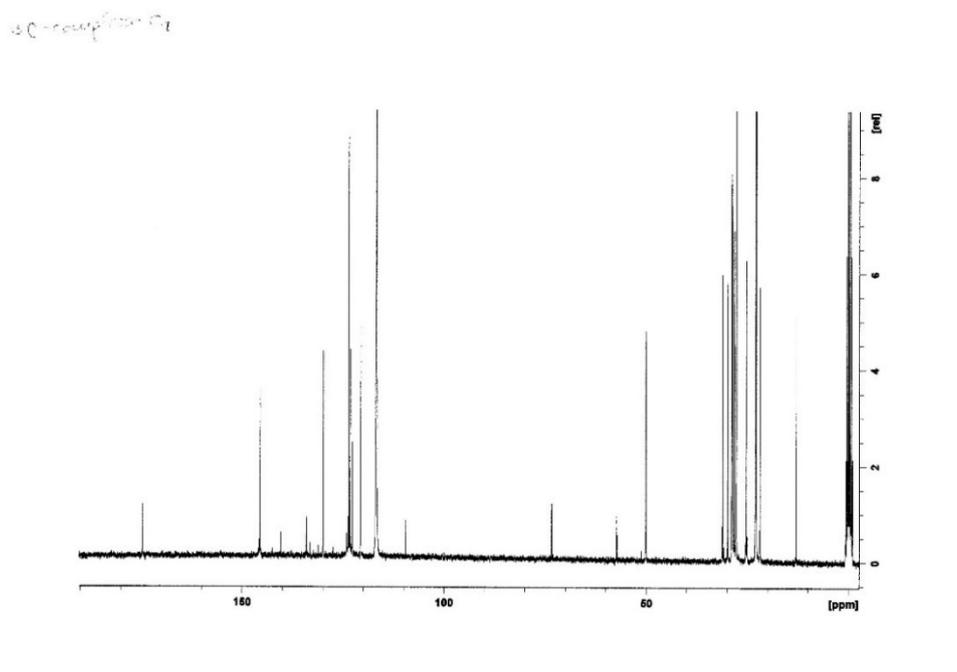


Figura 3.17 Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C12.

Nello spettro al carbonio è possibile osservare in particolare la comparsa di un segnale a 174.53 ppm, attribuibile al carbonio carbenico legato al centro metallico di oro(I) che, data la sua elettronegatività elevata, lo descherma fortemente. L'attribuzione di questo segnale può essere ulteriormente confermata tramite l'esperimento bidimensionale  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC (Figura 3.18), nel quale si osserva un cross-picco tra i protoni del  $\text{CH}_2$  della catena legato all'azoto imidazolico e il carbonio carbenico.

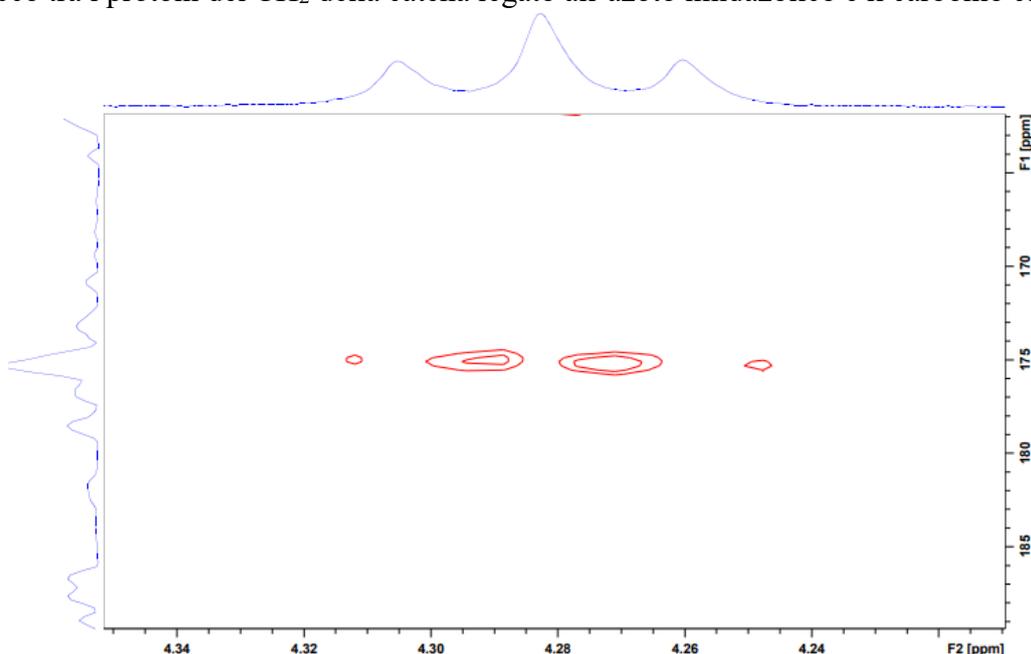


Figura 3.18 Spettro bidimensionale  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C12. Ingrandimento dell'accoppiamento del  $\text{CH}_2$  legato all'azoto imidazolico con il carbonio carbenico.

### ***Discussione degli spettri di massa dei complessi***

Si riportano gli spettri ESI-massa dei complessi di oro(I) ottenuti; i campioni sono stati preparati diluendo direttamente la soluzione del tubo NMR in acetonitrile.

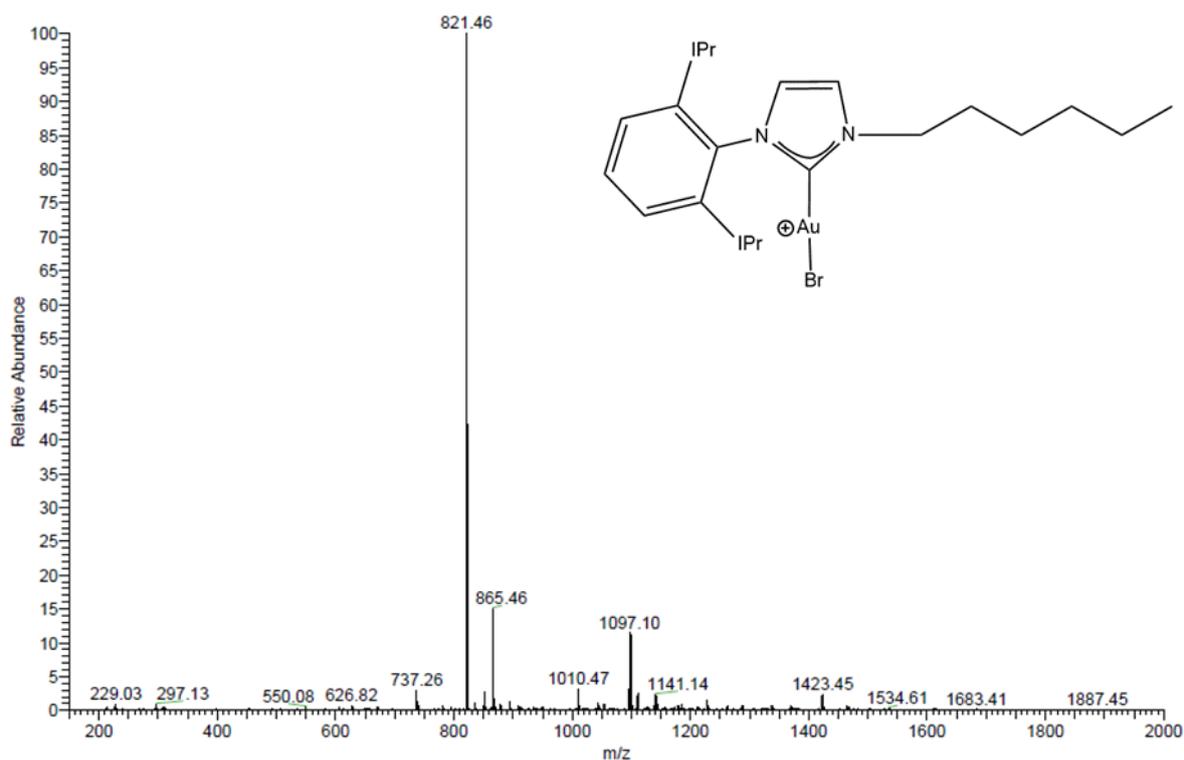


Figura 3.19 Spettro ESI-massa del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C6 in acetonitrile.

Si osserva che il picco base dello spettro è a  $821.46\ m/z$ , frammento che può essere assegnato ad una specie in cui il centro metallico risulta coordinato da due leganti carbenici, cioè si tratta di una cosiddetta specie biscarbenica  $[(\text{NHC})_2\text{Au}]^+$  (Figura 3.20). Essendo l'ESI-massa una tecnica che comporta una bassa frammentazione, è spesso possibile osservare addotti, come il picco a  $1097.10\ m/z$ , la cui massa risulta pari a quello della specie biscarbenica prima descritta a cui si aggiungono un atomo di Au e uno di Br. Si possono osservare inoltre gli addotti dei due picchi precedentemente descritti con acetonitrile deuterato, rispettivamente a  $865.46$  e  $1141.14\ m/z$ . Il motivo per cui non si osserva il complesso di interesse è ragionevolmente spiegato dal fatto che sussiste un equilibrio di interscambio reversibile tra la specie monocarbenica e la corrispondente specie biscarbenica: come si è potuto constatare in studi precedenti, le specie mono-carbeniche  $[(\text{NHC})\text{Au}^I\text{X}]$  (con  $\text{X}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) tendono a riarrangiare a specie biscarbeniche  $[(\text{NHC})_2\text{Au}^I]^+$  in soluzione. Il riarrangiamento è tanto maggiore, tanto più elevata è la concentrazione della soluzione. È chiaro quindi che le specie bis(carbeniche) di oro(I) possono formarsi anche quando si conduce l'esperimento ESI-massa in quanto l'evaporazione del solvente comporta una maggiore concentrazione del complesso, con spostamento dell'equilibrio verso le specie biscarbeniche: la driving force che dirige il processo è data dall'instaurarsi di interazioni aurofiliche  $\text{Au}^I-\text{Au}^I$ . Queste ultime sono forti legami non covalenti che sono dovuti agli effetti relativistici dell'oro(I), legami che risultano invece indeboliti in soluzione per l'allontanamento dei centri metallici.<sup>[12],[13],[14]</sup>

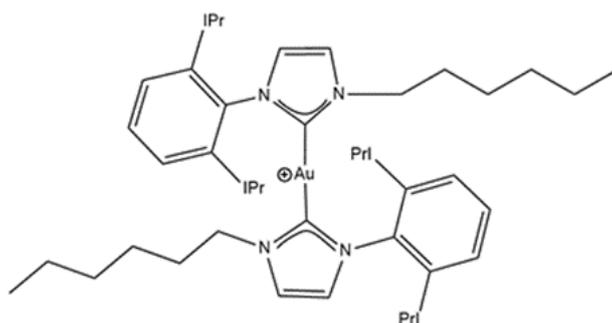


Figura 3.20 Struttura della specie biscarbenica.

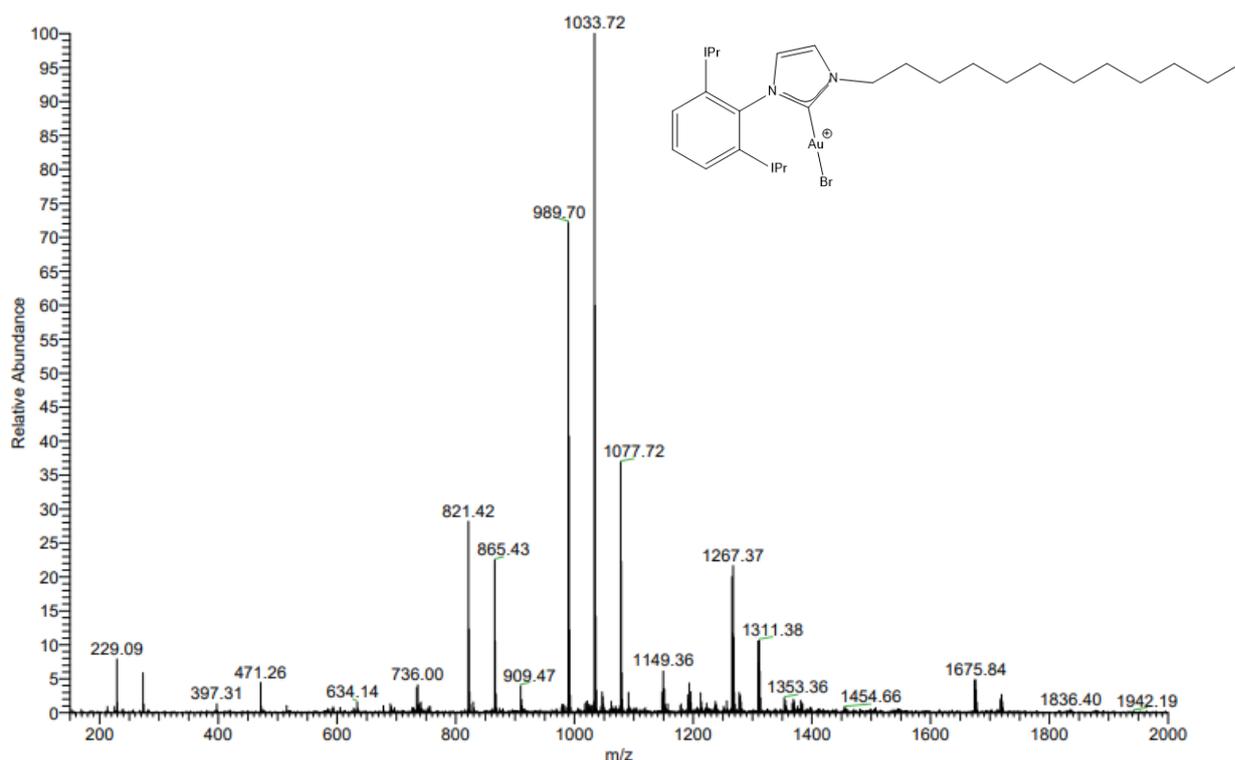


Figura 3.21 Spettro ESI-massa del complesso con legante NHC funzionalizzato con catena C12 in acetonitrile.

Nello spettro soprastante si osserva che il picco base a 1033.72  $m/z$  fa riferimento all'addotto con acetonitrile deuterato  $CD_3CN$  della specie biscarbenica  $[(NHC)_2Au]^+$ , la cui presenza è confermata dal picco a 989.70  $m/z$ . Il picco a 1077.72  $m/z$  si riferisce a un addotto di tale specie con due molecole di acetonitrile deuterato. Valgono anche in questo caso le considerazioni fatte per lo spettro di massa precedente, ovvero che la maggiore concentrazione del complesso durante l'esperienza ESI-massa favorisce la formazione di specie biscarbeniche (Figura 3.22).<sup>[12],[13],[14]</sup> Altri picchi significativi nello spettro sono a 821.42  $m/z$ , che potrebbe essere attribuito ad un complesso  $[(NHC)_2Au]^+$ , in cui uno dei leganti carbenici ha perso la catena C12 e i rispettivi addotti con una e due molecole di  $CD_3CN$  (rispettivamente a 865.43 e 909.47  $m/z$ ); il picco a 1267.37  $m/z$  si può invece riferire ad un addotto  $[(NHC)_2Au]^+[AuBr]$ , di cui si nota anche in questo caso l'addotto con  $CD_3CN$  a 1311.38  $m/z$ .

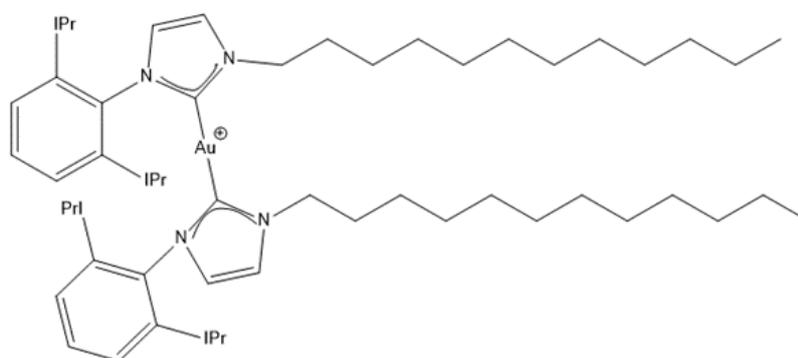


Figura 3.22 Struttura della specie biscarbenica.

### ***NMR del complesso cationico con legante NHC funzionalizzato con catena C6***

L'ottenimento di un complesso di oro(I) del tipo  $[Au(NHC)(OTs)]$  in cui il legante bromuro è stato sostituito da un tosilato è di particolare interesse in quanto il gruppo tosilato è debolmente coordinante e quindi può essere facilmente sostituito da un opportuno substrato, permettendo pertanto al complesso di oro di partecipare a reazioni catalitiche. Gli acidi solfonici, tra i quali vi è l'acido p-

toluensolfonico di cui il tosilato è la base coniugata, sono acidi molto forti di  $pK_a$  pari a  $-6.5$  e di conseguenza le basi coniugate di tali acidi risultano particolarmente stabili a causa della delocalizzazione della carica negativa fra i tre atomi di ossigeno (Figura 3.23).<sup>[15]</sup>

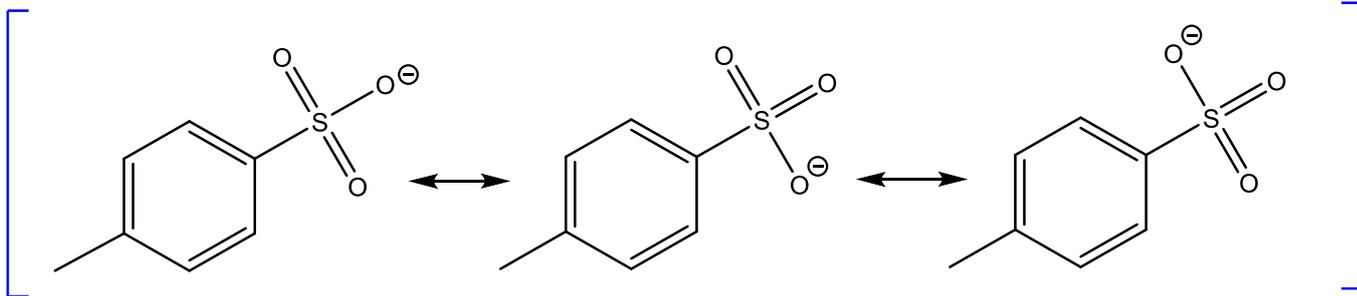


Figura 3.23 Strutture limite di risonanza del gruppo tosilato.

Al fine di far avvenire la reazione di sostituzione del bromuro legato al centro metallico con un gruppo così poco coordinante si è pertanto optato per l'uso di argento tosilato in quanto l'argento forma con il bromuro un sale poco solubile,  $AgBr$ , il cui prodotto di solubilità  $K_{ps}$  a  $25^\circ C$  è pari a  $5.0 \cdot 10^{-13}$ .<sup>[16]</sup> La precipitazione del sale di argento, favorisce quindi la reazione di interesse.

Si riporta in Figura 3.24 lo spettro  $^1H$ -NMR del complesso cationico e in Figura 3.25 si osserva il confronto di quest'ultimo con il complesso neutro con legante NHC funzionalizzato con catena C6.

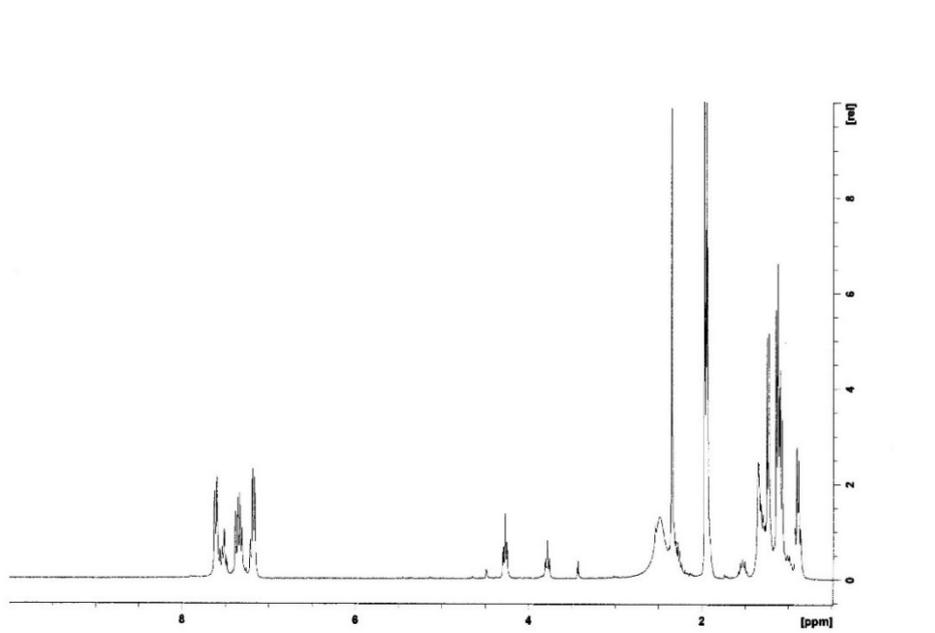


Figura 3.24 Spettro  $^1H$ -NMR del complesso cationico con NHC funzionalizzato con catena C6.

I segnali indicativi dell'ottenimento del tosilato sono il singoletto che integra per tre protoni a  $2.34$  ppm che si riferisce al  $CH_3$  legato all'anello aromatico del tosilato e i due doppietti nella zona aromatica, centrati a  $7.17$  ppm e  $7.61$  ppm che si riferiscono ai quattro protoni dell'anello benzenico, i quali sono a due a due equivalenti dal momento che l'anello risulta para sostituito.

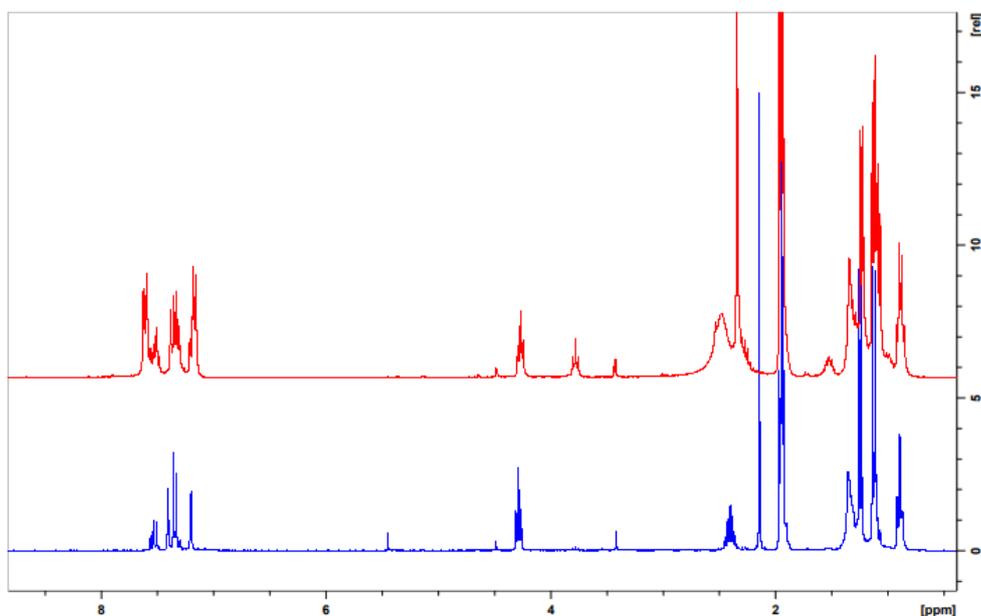


Figura 3.25 Confronto tra complesso neutro con prolegante NHC funzionalizzato con catena C6 (in blu) e complesso cationico (in rosso).

Rispetto al complesso funzionalizzato con il bromuro, la funzionalizzazione con il tosilato non comporta significativi shifts dei protoni ma si osserva nello spettro un altro tripletto a chemical shifts inferiori che fa verosimilmente riferimento alla presenza, in questo caso piuttosto ragguardevole, di una specie biscarbenica. Dal confronto tra i valori degli integrali dei due tripletti si ricava difatti che la percentuale di specie biscarbenica sul totale è circa il 23%.

Nello spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR in Figura 3.26 si nota la presenza dei segnali relativi all'anione tosilato, in particolare il  $\text{CH}_3$  a 19.72 ppm legato all'anello benzenico e poi si nota un maggior numero di picchi nella zona aromatica, che si riferiscono agli atomi di carbonio dell'anello aromatico del tosilato. Non è ravvisabile il segnale del carbonio carbenico quindi si rende necessario verificarne la posizione con uno spettro bidimensionale  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -HMBC. Quest'ultimo permette di constatare la presenza del carbonio carbenico a circa 162 ppm, un valore di chemical shift in linea con quelli di altri complessi di oro(I) legati ad anioni tosilato riportati in letteratura.<sup>[17]</sup> Si riporta in Figura 3.27 l'ingrandimento dello spettro bidimensionale in cui si osserva l'accoppiamento tra il carbonio carbenico e i protoni del  $\text{CH}_2$  della catena alchilica legato all'azoto imidazolico.

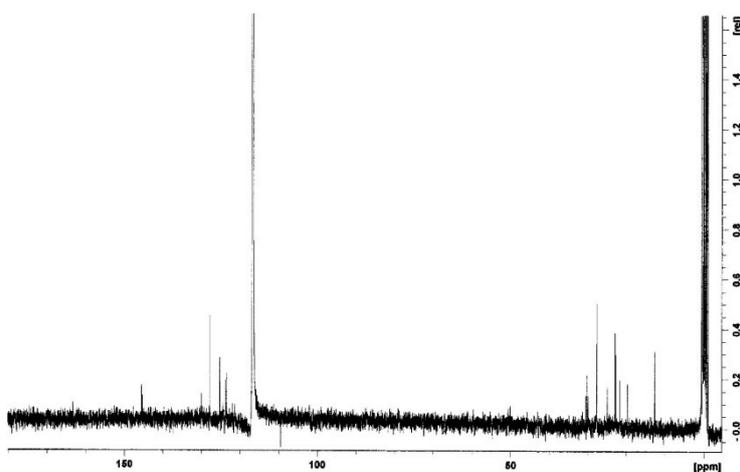


Figura 3.26 Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del complesso cationico con NHC funzionalizzato con catena C6.

Nella figura sottostante si può vedere che il tripletto a circa 4.3 ppm accoppia con il carbonio carbenico a 162 ppm (cerchiato in verde) ma si osserva un altro tripletto a circa 3.8 ppm che dà un accoppiamento con un carbonio a circa 184 ppm (cerchiato in azzurro). Da dati bibliografici, la posizione di questo carbonio risulta caratteristica di specie biscarbeniche che presentano come controanione il tosilato, senza che quest'ultimo sia pertanto legato direttamente al centro metallico di oro(I). Il fatto che il carbonio carbenico risulti più deschermato nel caso della specie biscarbenica è in accordo con la diminuzione dell'acidità di Lewis del centro metallico in seguito alla coordinazione di quest'ultimo a un ulteriore sostituente fortemente  $\sigma$ -donatore.<sup>[18]</sup>

Lo spettro bidimensionale avvalora il fatto che vi sia nel prodotto ottenuto un'apprezzabile quantità di complesso cationico biscarbenico. È noto che sussiste un equilibrio tra specie mono-carbenica e biscarbenica e che la formazione di quest'ultima risulta favorita da una maggiore concentrazione: si può ragionevolmente supporre che, come descritto nel *Capitolo 2.3*, la diminuzione del volume in seguito all'evaporazione del solvente di reazione tramite rotavapor prima e pompa di Schlenk poi, abbia comportato lo spostamento dell'equilibrio verso la formazione della specie biscarbenica.<sup>[12]</sup> La variazione del colore della soluzione può essere un indicatore di quanto ipotizzato.

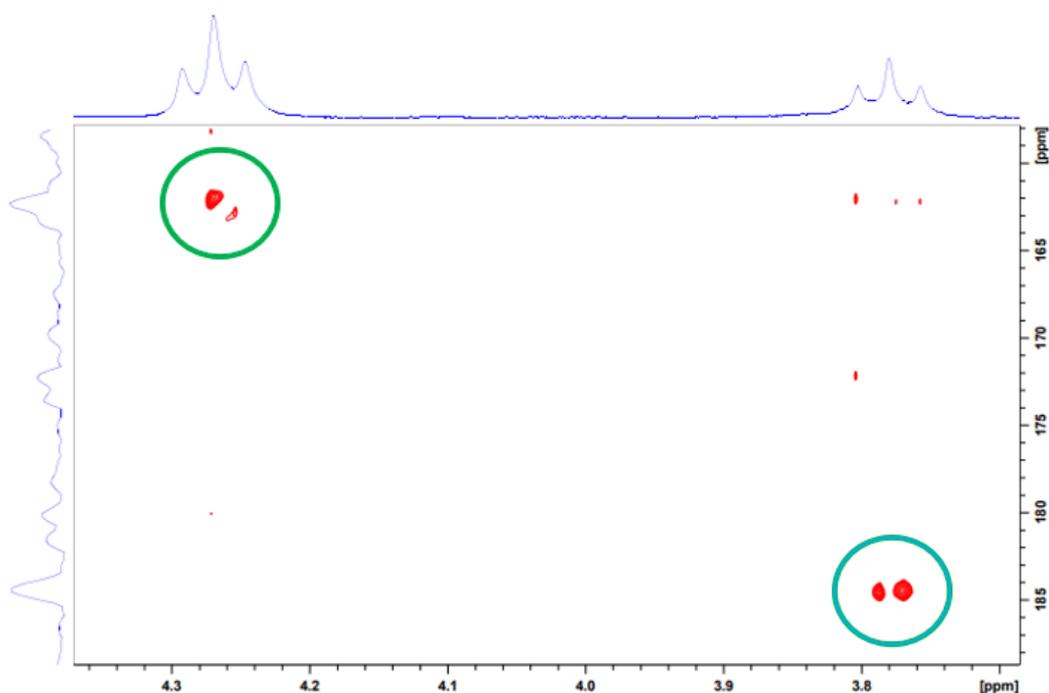


Figura 3.27 Spettro  $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -HMBC del complesso cationico con prolegante funzionalizzato con catena C6.

### ***Discussione dello spettro di massa del complesso cationico***

Si riporta di seguito lo spettro ESI-massa del complesso cationico (Figura 3.28).

Si osserva che il picco base a  $821.52\ m/z$  è dato dalla specie biscarbenica  $[(\text{NHC})_2\text{Au}]^+$ , di cui si nota a  $865.49\ m/z$  l'addotto con acetonitrile deuterato  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Un picco che ha intensità simile a quello dell'addotto appena descritto cade a  $550.08\ m/z$  ed è attribuibile ad un addotto  $[(\text{NHC})\text{AuCH}_3\text{CN}]^+$ . Si osserva poi a  $1097.21\ m/z$  un segnale piuttosto debole ma già ravvisabile nello spettro del complesso neutro in Figura 3.19, segnale che si può riferire all'addotto  $[(\text{NHC})_2\text{Au}]^+[\text{AuBr}]$ .

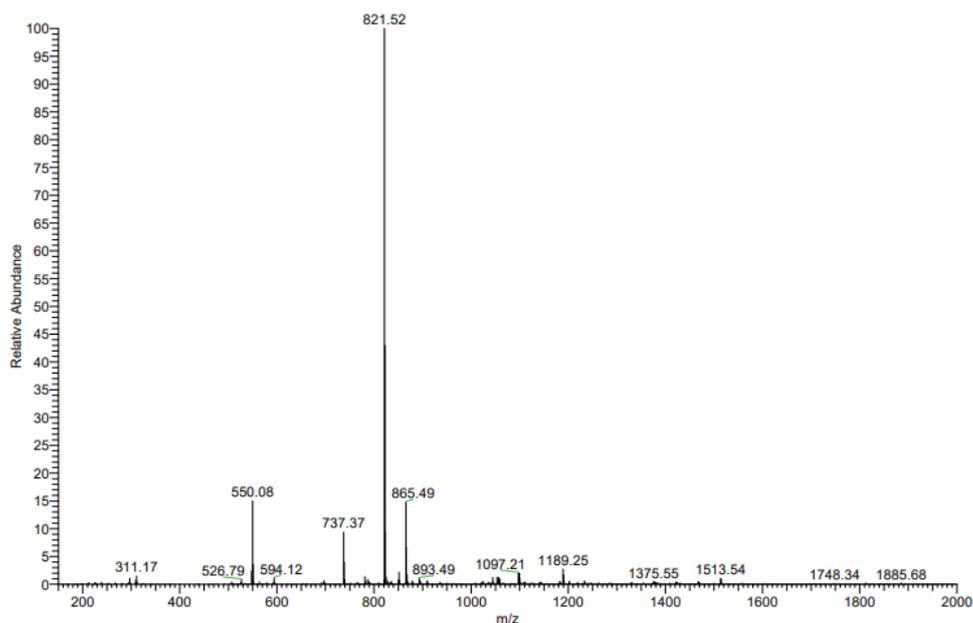


Figura 3.28 Spettro ESI-massa del complesso cationico con legante NHC funzionalizzato con catena C6 in acetonitrile.

## CAPITOLO IV CONCLUSIONI

- ❖ La sintesi dei proleganti e dei complessi neutri, come descritto nel *Capitolo 2*, è avvenuta con successo, è stata facile e si sono ottenute rese di reazione discrete. I complessi sono poi stati caratterizzati con  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{13}\text{C},^1\text{H-HMBC}$  e spettrometria ESI-massa. La procedura sintetica, già ottimizzata in un precedente lavoro di tesi, può quindi essere facilmente estesa a proleganti diversi.
- ❖ Si è sintetizzato il complesso cationico con legante NHC funzionalizzato con catena C6 per rimozione del bromuro coordinato per reazione con tosilato di argento e il solido isolato è stato caratterizzato come i complessi neutri. Tuttavia, si osserva per mezzo dell’NMR una formazione abbastanza consistente di complesso biscarbenico, che, come è noto da fonti di letteratura, tende a formarsi per equilibrio delle specie mono-carbeniche quando sono in elevate concentrazioni in soluzione oppure per degradazione del frammento  $[(\text{NHC})\text{Au}]^+$  quando quest’ultimo non è protetto da un elevato ingombro sterico. Se ne deduce che il sostituito alchilico C6 non è sufficientemente ingombrante rispetto a catene C8 o C16, già precedentemente utilizzate con buon successo. Risulta pertanto di concreto interesse verificare questa ipotesi grazie alla futura sintesi e caratterizzazione del complesso cationico con legante NHC funzionalizzato con catena C12.

## Bibliografia e sitografia

1. Weller, M.; Overton, T.; Rourke, J.; Armstrong, F., *La chimica inorganica di Atkins*, Zanichelli editore S.p.A.: Bologna, 2021; pp 510-512.
2. Hashmi, S. A. K. Homogeneous Catalysis by Gold. *Gold Bull.* **2004**, 37 (1), 51-65.
3. Bond, G.C.; Louis, C.; Thompson, D.T.; *Catalysis by gold*, Imperial College Press, London, 2006; pp 22-29.
4. Leung, C. H.; Baron, M.; Biffis, A. Gold-Catalyzed Intermolecular Alkyne Hydrofunctionalizations Mechanistic Insights. *Catalysts*, **2020**, 10 (10), 1-35.
5. Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. An Overview of N-Heterocyclic Carbenes. *Nature*, **2014**, 510 (7506), 485-496.
6. Weskamp, T.; Böhm, V. P. W.; Herrmann, W. A. N-Heterocyclic Carbenes: State of the Art in Transition-Metal-Complex Synthesis. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 600 (1), 12-22.
7. Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. Heterocyclic Carbenes: Synthesis and Coordination Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (17), 3122-3172.
8. Smith, J. G. *Organic Chemistry, Third Edition*; McGraw-Hill: New York, 2011; pp 244-245.
9. AIST, Spectral Database for Organic Compounds SDBS, <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=1562>, ultimo accesso in rete in data 24 luglio 2023.
10. AIST, Spectral Database for Organic Compounds SDBS, <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=1738>, ultimo accesso in rete in data 24 luglio 2023.
11. Holler, J. F.; Crouch, S. R., *Fondamenti di Chimica Analitica Di Skoog & West*, Edises Edizioni S.r.l.: Napoli, 2015; pp 802-817.
12. 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.
13. Schmidt, C.; Albrecht, L.; Balasupramaniam, S.; Misgeld, R.; Karge, B.; Brönstrup, M.; Prokop, A.; Baumann, K.; Reichl, S.; Ott, I. A gold(I) biscarbene complex with improved activity as a TrxR inhibitor and cytotoxic drug: comparative studies with different gold metallodrugs. *Metallomics*, **2019**, 11, 535-545.
14. Goetzfried, S. K.; Kapitza, P.; Gallati, C. M.; Nindl, A.; Cziferszky, M.; Hermann, M.; Wurst, K.; Kircher, B.; Gust, R. Investigations of the Reactivity, Stability and Biological Activity of Halido (NHC) Gold (I) Complexes. *Dalton Trans.* **2022**, 51 (4), 1395-1406.
15. Bruice, P. Y. *Chimica organica, III edizione*; Edises Università S.r.l.: Napoli, 2017; pp 465-466.
16. Orian, L.; Tubaro C.; *La Tavola Periodica degli Elementi*, Piccin Nuova Libreria S.p.A.: Padova, 2018.
17. Trinchillo, M.; Belanzoni, P.; Belpassi, L.; Biasiolo, L.; Busico, V.; D'Amora, A.; D'Amore, L.; Del Zotto, A.; Tarantelli, F.; Tuzi, A.; Zuccaccia, D. Extensive Experimental and Computational Study of Counterion Effect in the Reaction Mechanism of NHC-Gold(I)-Catalyzed Alkoxylation of Alkynes. *Organometallics*, **2016**, 35, 641-654.
18. Liu, W.; Bendsdorf, K.; Proetto, M.; Hagenbach, A.; Ulrich, A.; Gust, R. Synthesis, Characterization, and in Vitro Studies of Bis[1,3-diethyl-4,5-diarylimidazol-2-ylidene]gold(I/III) Complexes. *J. Med. Chem.*, **2012**, 55, 3713-3724.