



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

Nuovi Polimeri di Coordinazione

Mediante Autoassemblaggio dell'Unità Trinucleare

$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3]^{2+}$ ed Anioni Bicarbossilato.

RELATORE: Prof. Luciano Pandolfo

CONTRORELATORE: Prof. Leonard Prins

LAUREANDO: Enrico Forlin

Anno Accademico 2010-2011

A Dorino

INDICE

1.Introduzione	1
1.1 Componenti Strutturali e Caratteristiche Costitutive	2
1.2 Porosità	6
1.3 Applicazioni	11
1.3.1 <i>Gas Storage</i>	12
1.3.1.1 Un Esempio: lo Stoccaggio di Idrogeno	14
1.3.1.2 Adsorbimento di Altri Gas	17
1.3.2 Purificazione e Separazione di Gas	18
1.3.3 Attività Catalitica	19
1.3.4 Prospettive ed Interesse Commerciale	22
1.4 Metodologie Sintetiche	23
1.5 Esempi di <i>Coordination Polymer</i> : Carbossilati di Cu ^{II} ed HPz	28
1.5.1 SBU Trinucleari Triangolari e loro Auto Assemblaggio	28
1.5.1.1 Sintesi	30
1.5.1.2 Proprietà	31
1.5.2 CP Monodimensionale	32
2. Scopo	35
3. Parte Sperimentale	39
3.1 Materiali e Metodi	39
3.2 Sintesi dei Bicarbossilati di Cu ^{II} di Partenza	40
3.3 Sintesi di CP a Base di Cu ^{II} , Anioni Bicarbossilato e Pirazolo/Pirazolato	40
4. Discussione	53
4.1 Metodologie Sintetiche Esplorative	53
4.2 Proprietà Magnetiche	57
4.3 Caratterizzazione Strutturale	58

4.3.1 Polimeri di Coordinazione Basati sul <i>Cluster</i> Triangolare	
Trinucleare $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3]^{2+}$	58
4.3.1.1 Caratteristiche Generali	58
4.3.1.2 Descrizione Strutturale	60
4.3.2 Composti Mononucleari	71
4.3.3 Analogie Strutturali	75
4.4 Nuovi Polimeri di Coordinazione a Confronto	77
5. Conclusioni	85
Bibliografia	87
Appendice A. Dati Cristallografici e Raffinamento Strutturale.	93
Appendice B. Distanze ed Angoli di Legame	99
Appendice C. Diffrattogrammi XRPD	109

1. INTRODUZIONE

I polimeri di coordinazione (CP, *Coordination Polymer*) o *Metal Organic Framework* (MOF) sono sistemi ibridi inorganici-organici in cui centri contenenti ioni metallici risultano collegati da leganti organici politopici, attraverso interazioni coordinative, con formazione di strutture estese in una, due o tre dimensioni, in alcuni casi dotate di porosità.

È possibile distinguere tra CP e MOF considerando l'entità delle interazioni che ne determinano la struttura [1]: i CP presentano in genere delle semplici interazioni di coordinazione, di energia caratteristica pari a circa 100 KJ mol^{-1} , mentre vengono denominate MOF le strutture caratterizzate da legami coordinativi relativamente più forti, con energie caratteristiche pari a circa 360 KJ mol^{-1} , paragonabili a quelle dei legami singoli C-C [2]. Spesso inoltre si utilizza il termine *coordination polymer* con un'accezione più generica, comprendendo all'interno della categoria di materiali anche i MOF, mentre in altri casi, non essendo tale differenziazione netta, si utilizzano indistintamente le due denominazioni.

I centri metallici, normalmente denominati *node*, possono essere costituiti dal solo ione metallico, oppure da *cluster* polinucleari, detti *Secondary Building Units* (SBU). Le SBU sono dotate in genere di particolare stabilità e sono definite da uno specifico numero di centri metallici, uniti tra loro, con una geometria caratteristica, da leganti politopici.

Il concetto di SBU risulta fondamentale per la descrizione e la classificazione delle strutture considerate [3], dato che presentano una geometria identificativa dell'assemblaggio tra il legante ed il catione impiegati. Medesime SBU possono inoltre essere unite tra loro da leganti differenti, dando luogo ad una certa varietà di *framework* e permettendo la modulazione delle proprietà dei composti, in particolare della porosità [4].

Un esempio tipico di SBU è la struttura a lanterna cinese, o *paddlewheel* (Fig. 1), in cui due centri metallici sono uniti da quattro anioni carbossilato a ponte. Per questo tipo di unità dinucleari sono possibili due ponti ulteriori con le unità adiacenti,

consentendo quindi l'estensione monodimensionale. In altri casi due molecole coordinanti completano la sfera di coordinazione del *paddlewheel*, formando solamente delle specie molecolari. Un esempio di struttura *paddlewheel* molecolare è quella dell'acetato di rame $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ [5].

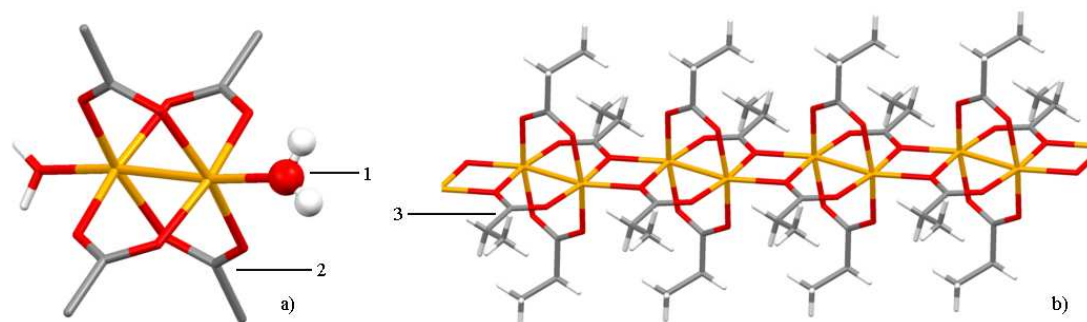


Figura 1. a) Struttura di $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ molecolare di tipo *paddlewheel* [6.a], si notano le molecole di acqua apicali (1) ed il *linker* a ponte *syn-syn* (2); b) struttura di $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2]$ con SBU *paddlewheel* ed estensione polimerica monodimensionale [6.b], si nota il *linker* a ponte *syn-syn* e *monoatomico* (3).

1.1 Componenti Strutturali e Caratteristiche Costitutive

Per la realizzazione dei CP vengono normalmente impiegati vari metalli di transizione, nei loro stati di ossidazione più comuni, principalmente quelli del primo periodo di transizione, Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} e Co^{III} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} , e, in alcuni casi, lantanidi.

La scelta del catione metallico, che presenta una specifica configurazione elettronica degli orbitali d, comporta una determinata geometria di coordinazione (trigonale planare, tetraedrica, ottaedrica, planare quadrata, ecc.). Tale geometria è influenzata anche dalla forza del legante, secondo la relativa serie (alogeni < O donatori < N donatori < C donatori), e dall'ingombro sterico dello stesso.

Nella struttura del legante organico politopico si possono individuare due componenti fondamentali: i gruppi funzionali coordinanti (*linker*), che effettivamente connettono ciascun *node*, con una determinata geometria che definisce la costituzione del sistema, ed il frammento che collega tra loro differenti centri coordinanti (*spacer*), che può contribuire alla geometria della struttura, influenzando sulla distanza tra i *node*.

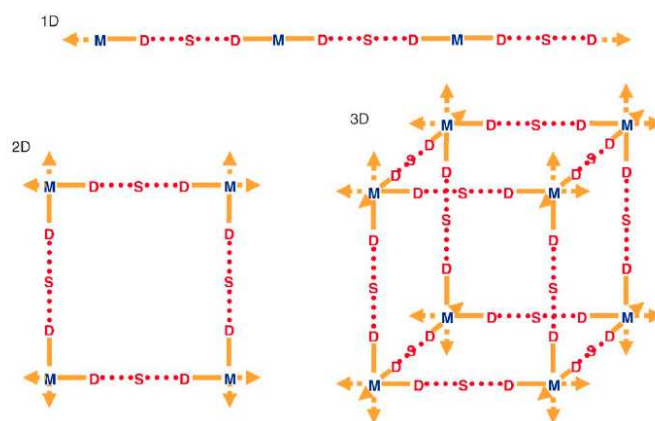


Figura 2. Rappresentazione schematica di strutture polimeriche ad estensione 1D, 2D e 3D, costituite da *node* (M), *linker* donatore (D) e *spacer* (S) [8].

È possibile ad esempio utilizzare leganti con i medesimi *linker* e *spacer* differenti, ottenendo delle strutture in cui varia solamente la distanza dei *node* del *framework*, mantenendo la topologia del sistema. In questi casi si parla di serie isoreticolari [9], ben esemplificate dalla serie denominata IRMOF (*IsoReticular Metal Organic Framework*), realizzata dal gruppo di ricerca di O. Yaghi (Fig. 3) [10, 11]. Tali *framework* sono costituiti da unità in cui il *node* Zn_4O è coordinato a sei *linker* carbossilati, appartenenti ad altrettanti anioni bicarbossilato in cui lo *spacer* ha una struttura aromatica policiclica di dimensione crescente (benzene, naftalene, bifenile, ecc.). Tale incremento è evidenziato dal corrispondente aumento di volume delle cavità di cui tali *framework* sono dotati.

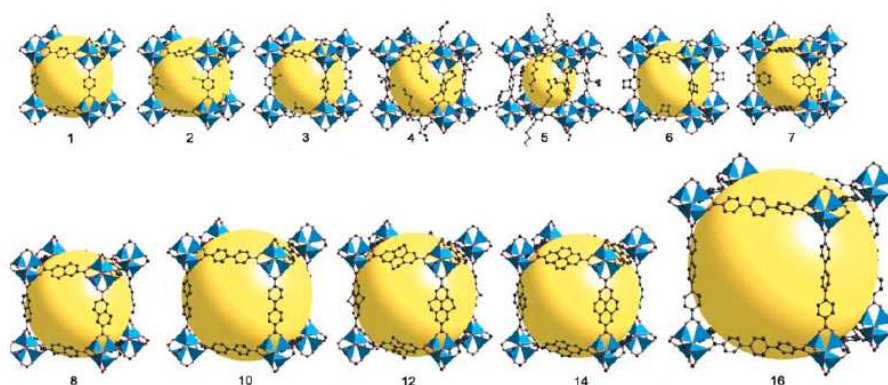


Figura 3. Strutture SC-XRD (*Single Crystal X-Ray Diffraction*) di alcuni componenti della serie IRMOF-n [11]. I *node* (Zn_4O) sono rappresentati come poliedri di colore blu, mentre la sfera gialla al centro rappresenta la sfera di van der Waals di dimensioni maggiori che può occupare la cavità senza toccare il *framework*. Per i composti con $n = 1-7$ si ha variazione del gruppo funzionale presente nello *spacer*, mentre per gli altri *framework* si hanno *spacer* di differente lunghezza.

Oltre alla dimensione anche la rigidità dello *spacer* può influenzare la geometria della struttura: una catena alifatica, a parità dimensionale rispetto uno *spacer* aromatico, presenta la possibilità di rotazione attorno i legami singoli, assumendo la conformazione più stabile e variando quindi la direzionalità del legante all'interno del *framework*. In questo senso è più probabile, almeno in linea di principio, che si possano ottenere serie isoreticolari con leganti dotati di *spacer* rigidi piuttosto che con leganti che presentano *spacer* più flessibili.

I leganti organici politopici utilizzati nella formazione dei CP, carichi o neutri, coordinano il centro metallico normalmente per mezzo di eteroatomi elettrondonatori, O ed N principalmente [12].

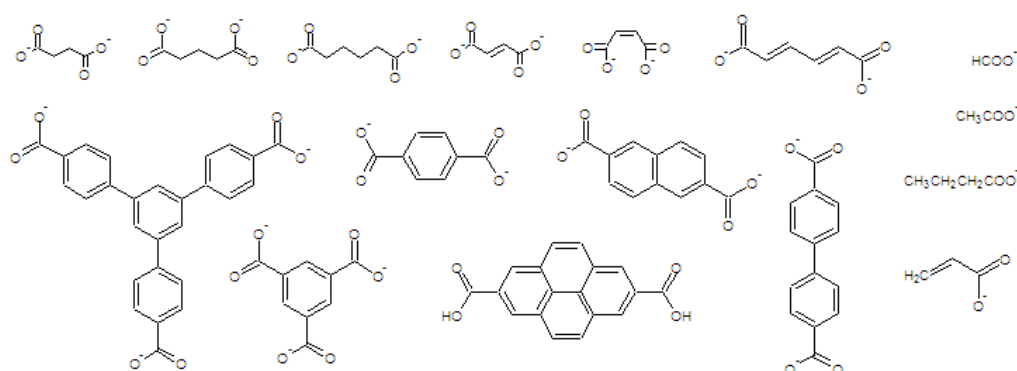


Figura 4. Formula di struttura di alcuni leganti organici anionici monocarbossilati, bicarbossilati e tricarbossilati.

I principali leganti impiegati sono anionici, i quali bilanciano la carica dello ione metallico senza necessità di ulteriori contro-anioni: tra questi vengono impiegati in particolare i bicarbossilati, con ampia variabilità dello *spacer* (Fig. 4). I due gruppi carbossilici possono essere separati da catene alifatiche di varia lunghezza (ad esempio: 1,4-butandioato = succinato; 1,5-pentandioato = glutarato; 1,6-esandioato = adipato, *etc.* [13, 14]) oppure contenenti doppi legami (ad esempio: *cis*-butendioato = maleato; *trans*-butendioato = fumarato; muconato, *etc.* [15]), o da sistemi aromatici o policiclici aromatici di varia dimensione (ad esempio: 1,4-benzendicarbossilato = tereftalato; naftalene-2,6-dicarbossilato = ndc; bifenil-4,4'-dicarbossilato = bpdc, pirene-2,7-dicarbossilato = pdc, *etc.* [11]). Talvolta vengono impiegati anche leganti tricarbossilati, in genere simmetrici (ad esempio: 1,3,5-benzentricarbossilato = trimesato, btc; 1,3,5-benzentribenzoato = btb, *etc.* [16]).

La politopicità del legante, necessaria per l'estensione della struttura, è garantita in genere dalla presenza di più *linker* nella molecola. Al tempo stesso anche ogni singolo gruppo carbossilato può risultare politopico, ponendosi a ponte tra due centri metallici con varie geometrie: *syn-syn*, *anti-anti*, *syn-anti*, *monoatomico*, *syn-syn e monoatomico* (Fig. 5) [17]. Uno stesso *linker* può quindi risultare monotopico, ditopico o tritopico.

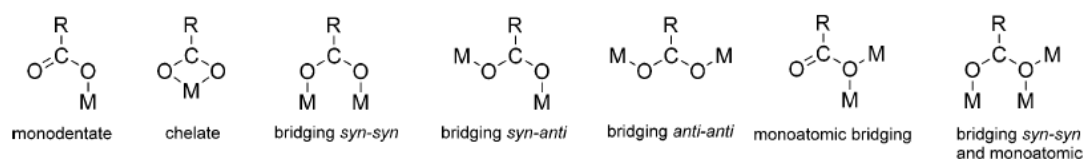


Figura 5. Possibili modalità di coordinazione di un *linker* carbossilato [17].

Ne consegue che anche gli anioni monocarbossilato possono essere utilizzati nella realizzazione di *framework* estesi (Fig. 6.a), anche in questo caso con svariate possibilità per la tipologia di residuo organico (ad esempio: formiato, acetato, butirrato, acrilato, *etc.* [19]).

Ad esempio, in SBU di tipo *paddlewheel* realizzate con leganti monocarbossilato, i due cationi metallici sono uniti da due anioni a ponte *syn-syn* e da altri due anioni a ponte *syn-syn e monoatomico*, con questi ultimi che connettono unità adiacenti, permettendo lo sviluppo di un CP monodimensionale (Fig. 1.b).

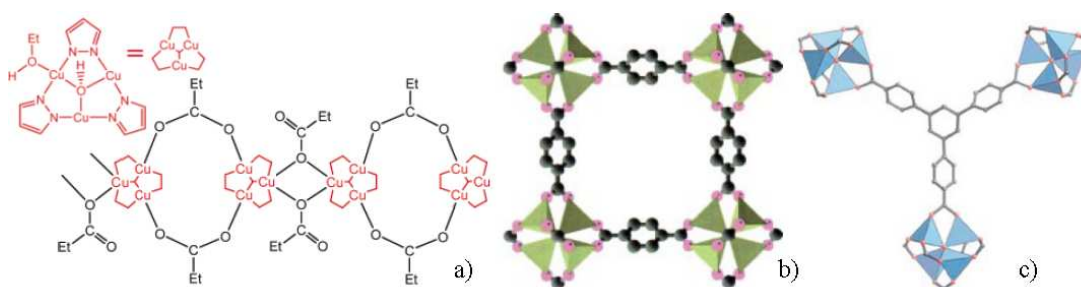


Figura 6. Esempi di MOF con leganti politopici: a) $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{EtCOO})_2(\text{EtOH})]$ [18] in cui le SBU trinucleari sono unite dall'anione propionato; b) MOF-5 [10], con il legante bdc che unisce due *node*; c) MOF-177 [20], con il legante btb che collega tre *node*.

Molto utilizzati nella formazione di CP sono i leganti neutri costituiti da sistemi eterociclici aromatici contenenti almeno due atomi di N (Fig. 7) [21-24]. Anche in questo caso vi è ampia possibilità di scelta per dimensione (pirazina, 4,4'-bipiridina, 1,4-bis(4-piridil)benzene), per flessibilità dello *spacer* (1,2-bis(4-piridil)etano, 1,2-

bis(4-piridil)etene, 1,2-bis(4-piridil)etino) e per posizione relativa dei due atomi leganti (4,4'-bipiridina, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina).

Altre specie eterocicliche aromatiche, contenenti il gruppo NH, possono fungere nella forma deprotonata da leganti anionici. Ad esempio l'anione pirazolato (1,2-diazaciclo-penta-2,4-dienato = Pz^-) coordina due cationi a ponte 1,2 N-N, con possibilità di formazione di SBU differenti [21].

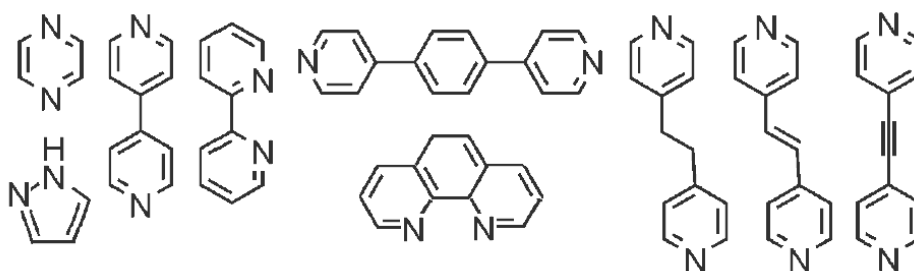


Figura 7. Formula di struttura di alcuni comuni leganti azotati.

Alla stabilità delle strutture, oltre i legami di coordinazione, possono contribuire varie tipologie di interazioni non covalenti tra i leganti organici presenti nel *framework*, in particolar modo i legami idrogeno.

Un legame idrogeno è tale se la distanza tra eteroatomi e l'angolo tra accettore e donatore sono opportuni, rispettivamente almeno inferiore a 3.2-3.5 Å e almeno superiore a 90° [7]. Le condizioni ideali, per un legame idrogeno forte, sono una distanza di circa 2.2-2.5 Å e la collinearità dei tre atomi (170-180°), con energia caratteristica compresa tra 15 e 40 KJ mol⁻¹ [7, 8].

Sono frequenti anche le interazioni dette π - π *stacking* tra densità elettroniche di anelli aromatici presenti nei leganti, con energie caratteristiche pari a circa 10 KJ mol⁻¹ [25].

1.2 Porosità

“*Natura abhorret a vacuo*” [26]: non tutti i *coordination polymer* sintetizzati hanno strutture che presentano pori, data la tendenza naturale alla massima occupazione dello spazio disponibile. La realizzazione di strutture porose stabili può quindi risultare particolarmente difficoltosa, non prevedibile e non facile da controllare,

oltre che non sempre possibile. Nonostante questo, la possibile porosità di questi materiali è la peculiarità alla base di gran parte delle speculazioni su eventuali applicazioni di tali specie.

I principali termini di confronto per quanto riguarda la porosità di questi materiali sono le zeoliti ed i carboni attivi, già impiegati su scala industriale per svariate applicazioni. I primi, alluminosilicati idrati di metalli alcalini o alcalino terrosi di generica formula $M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-} \cdot wH_2O$ (M = metallo) [27], presentano delle strutture porose di varia natura. La dimensione delle cavità nelle strutture zeolitiche è generalmente di qualche manometro (Fig. 8) [27, 28], costituendo un limite per alcune applicazioni che richiedono l'ingresso nella struttura di molecole organiche relativamente grandi. Alcuni MOF presentano invece pori di dimensioni anche molto superiori, in grado di ospitare, almeno in linea di principio, substrati come trigliceridi e piccole proteine [29].

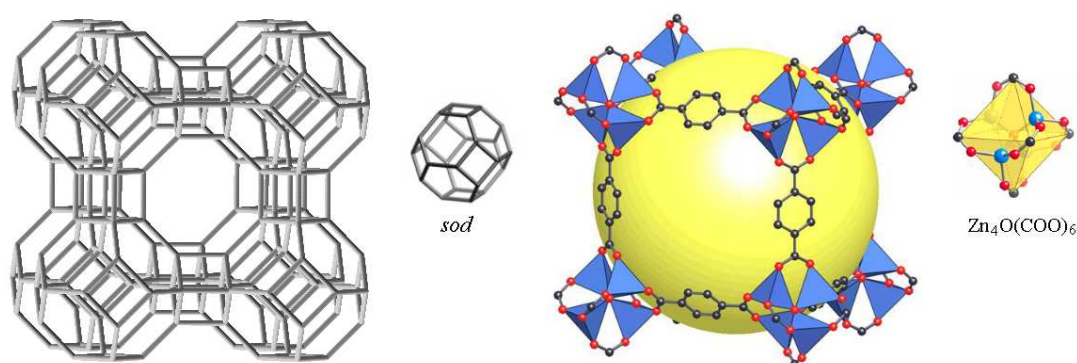


Figura 8. A sinistra: *framework* di zeolite-A ($[Na_{12}(H_2O)_{27}]_8[Al_{12}Si_{12}O_{48}]_8$ -LTA) con SBU di tipo sodalitico. A destra: *framework* di MOF-5 con SBU di tipo Zn_4O .

Per quanto riguarda i carboni attivi, questi presentano sia un'elevata porosità che la possibilità di interazione con molecole organiche, ma al tempo stesso anche una struttura irregolare dei pori.

I *coordination polymer* possiedono come valore aggiunto la possibilità di realizzare strutture porose di differenti dimensioni, forme e proprietà: utilizzando leganti politopici con differente lunghezza e rigidità si possono modulare rispettivamente la dimensione e la stabilità dei pori, nonostante ciò non sia perfettamente determinabile a priori.

Tra i *framework* porosi si possono individuare quattro tipologie di cavità [22]: cavità singole (0D), canali monodimensionali, piani (2D) e canali intersecati (3D) (Fig. 9). Nel caso di cavità singole non vi è possibilità di scambio con l'esterno di specie molecolari (*guest*), le quali possono però esservi introdotte nel corso della sintesi, spesso fungendo da templanti per le cavità stesse. Le altre tre tipologie di porosità consentono invece l'ingresso e l'uscita di eventuali *guest*, prospettando applicazioni molto più ampie.

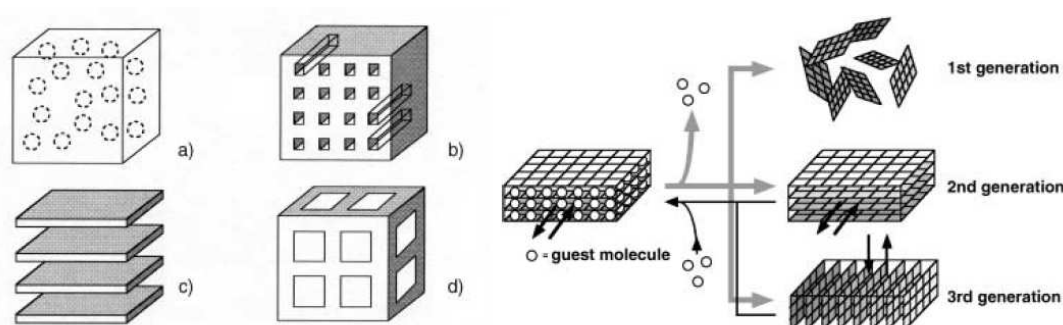


Figura 9. A sinistra: rappresentazione delle tipologie di cavità, a) 0D, b) 1D, c) 2D e d) 3D. A destra: rappresentazione delle tre generazioni di PCP [24].

Si possono inoltre classificare le strutture porose sintetizzate, spesso denominate *Porous Coordination Polymer* (PCP) [30], a seconda della “stabilità” delle cavità presenti (Fig. 9): i composti di prima generazione presentano dei pori che sono occupati da molecole di solvente o di altre sostanze, rimosse le quali si ha un collasso irreversibile della struttura. Se invece i *guest* possono essere rimossi e riadsorbiti reversibilmente, senza modificazioni della struttura, il PCP viene detto di seconda generazione. Le strutture di terza generazione presentano invece una certa flessibilità in solido, con possibilità di modificazione reversibile in seguito ad eventuali stimoli fisici o per adsorbimento/desorbimento di molecole. Questi ultimi vengono denominati, in alcuni casi specifici, *breathing MOF* [22], data la possibilità di variazione reversibile del volume dei pori (Fig. 11).

La tipologia di legante impiegato influenza notevolmente le caratteristiche dell'eventuale porosità del materiale, in particolare la dimensione delle cavità, definendo la distanza tra i *node* come già descritto. Da notare che in caso di sufficiente ampiezza dello *spacer* si può verificare il fenomeno della *catenazione* di due o più *framework* indipendenti (Fig. 10), con occupazione del volume che

avrebbe altrimenti costituito la porosità. Il fenomeno si verifica, ad esempio, per alcuni componenti della serie IRMOF (-9, -11, -13, -15) [11] ed è favorito dalle interazioni deboli tra gli *spacer* [31], soprattutto per sistemi aromatici (interazioni π - π) [32], ed entropicamente dalla tendenza naturale all'occupazione di tutto lo spazio disponibile.

È possibile distinguere tra due tipologie del fenomeno [33]: nel caso in cui i *framework* si dispongano alla massima distanza gli uni dagli altri, posizionandosi di fatto al centro dello spazio che avrebbe costituito il poro, la catenazione viene detta *interpenetrazione* [34], mentre nel caso in cui si dispongano alla minima distanza che non comporti sovrapposizione di densità elettronica degli atomi, si parla di *intreccio* [31].

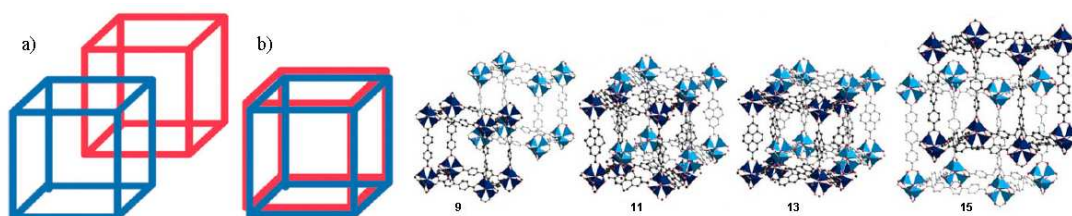


Figura 10. A sinistra rappresentazione schematica dei fenomeni di a) *interpenetrazione* e b) *intreccio* [33]. A destra esempi di strutture della serie IRMOF-n che presentano catenazione dei *framework* (n = 9, 11, 13, 15) [11].

Se da un lato questi fenomeni possono costituire un ostacolo alla realizzazione di sistemi con cavità di elevato volume, dall'altro possono essere sfruttati per realizzare pori di dimensione controllata, incrementando la superficie specifica del materiale, soprattutto nel caso di interpenetrazione.

Anche la rigidità dei leganti e la loro capacità coordinativa influenzano sensibilmente la stabilità della struttura. Leganti rigidi, con capacità di coordinazione fortemente direzionate, danno in genere strutture più stabili e prive di dinamicità, quindi PCP di prima e seconda generazione. In questi casi l'entità delle interazioni tra la superficie interna dei pori (*host*) ed il *guest* determina la stabilità del *framework* alla rimozione della specie adsorbita, quindi costituisce la distinzione tra queste due categorie. Se tali interazioni sono deboli rispetto i legami di coordinazione che determinano la struttura, si possono avere composti di seconda generazione, in caso contrario la struttura non è sufficientemente stabile in assenza delle molecole all'interno dei pori, appartenendo quindi alla prima generazione.

Le interazioni *host-guest* dipendono, oltre che dal legante impiegato, anche dalla molecola adsorbita. Questa può infatti interagire in modo differente con lo *spacer*, a seconda delle caratteristiche di polarità ed idrofobicità [35].

Per quanto riguarda i PCP di terza generazione, la loro dinamicità è dovuta a diversi fattori: la flessibilità dei leganti, che possono variare la loro conformazione per rotazione attorno un legame singolo C–C; la possibilità di modificazione degli angoli di coordinazione del *linker* con il centro metallico [35]; la presenza di interazioni con i *guest* energeticamente favorevoli; la presenza nella struttura stessa di interazioni deboli, oltre ai legami di coordinazione relativamente più forti.

Legami idrogeno, π - π *stacking* ed altre interazioni di van der Waals, risultano facilmente modificabili, in seguito ad esempio all'interazione della superficie dei pori con le molecole adsorbite, oppure ad uno stimolo fisico. Ciò consente la flessibilità di alcune parti del *framework*, pur mantenendo una certa stabilità della struttura. Lo stesso composto può quindi presentare differenti conformazioni stabili [22], assumendo quella energeticamente più conveniente a seconda delle interazioni deboli presenti, sia del tipo *host-guest* che tra i componenti del *framework*.

Anche la versatilità della geometria di coordinazione del centro metallico contribuisce alla flessibilità delle strutture con questa proprietà: tale geometria può variare ad esempio per deformazione di Jahn–Teller, come nei casi di composti di Cu^{II} [22].

Si possono individuare varie tipologie di modificazioni strutturali indotte dall'interazione tra il *framework* di terza generazione e la molecola introdotta: queste vengono classificate genericamente come *crystal-to-amorphous transformation* (CAT) e *crystal-to-crystal transformation* (CCT) (Fig. 11) [22]. Nel primo caso si ha una perdita reversibile della struttura, in seguito alla rimozione della molecola *guest*, con possibilità di ripristino del *framework* iniziale in caso di reintroduzione della specie. Nel secondo caso si ha una modificazione della struttura, in seguito alla rimozione dell'adsorbato, mantenendo la cristallinità del sistema, anche in questo caso con possibile reversibilità del fenomeno e ritorno alla condizione iniziale.

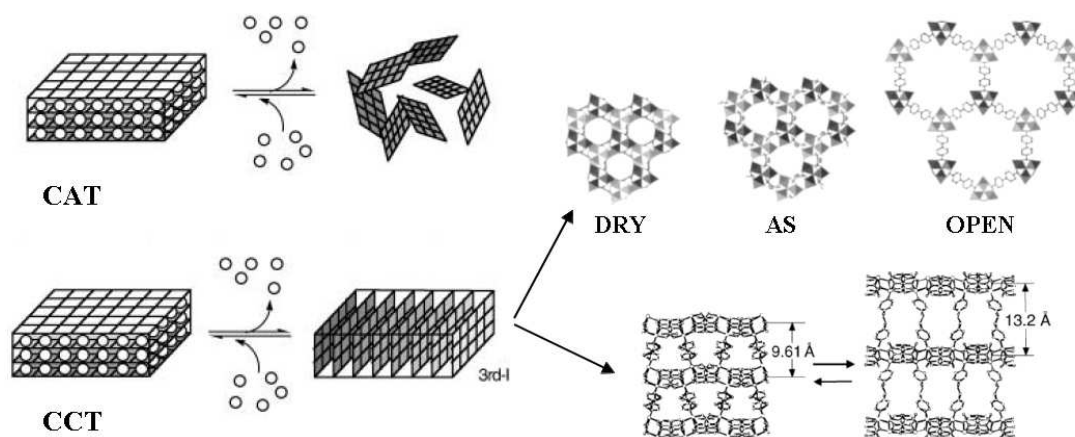


Figura 11. A sinistra: rappresentazione delle trasformazioni CAT e CCT [22]. A destra: esempi di *breathing MOF*; in alto MIL-88 (*Materiaux Institute Lavoisier* = MIL) nelle forme privo di solvente (DRY), come sintetizzato (AS) e in presenza di adsorbato (OPEN) [36]; in basso modificazione reversibile di $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{dpyg})]_n$ per adsorbimento e desorbimento di H_2O o MeOH [22] (pzdc = pirazine-2,3-dicarboxylate; dpyg = 1,2-di(4-piridil)glycol).

Anche per alcuni dei composti in cui avviene il fenomeno della catenazione, si può osservare una certa flessibilità, dovuta a modificazioni delle caratteristiche di interpenetrazione, ad esempio della distanza o dell'inclinazione tra i *framework* [22]. Come nei casi precedenti la modificazione strutturale è energeticamente favorita dalle interazioni tra la molecola adsorbita/desorbita e la struttura.

Un altro fenomeno che interessa alcuni *coordination polymer* è quello della cosiddetta "porosità senza pori" [37]: strutture con tale proprietà sono prive di cavità stabili ma possono modificarsi, in stato solido, per ospitare delle piccole molecole, che vanno ad occupare dei pori non esistenti in precedenza. Tali trasformazioni risultano spesso reversibili, con adsorbimento e desorbimento delle varie molecole senza che vi sia collasso dell'edificio cristallino.

1.3 Applicazioni

L'interesse verso queste tipologie di materiali è cresciuto esponenzialmente negli ultimi vent'anni, date le potenzialità applicative che essi hanno dimostrato, legate soprattutto all'ampio spettro di interazioni specifiche tra le strutture realizzabili, porose o meno, ed altre molecole (Fig. 12). L'utilizzo di leganti appropriati, funzionalizzati *ad hoc* per il campo di applicazione del prodotto, costituisce un

notevole vantaggio rispetto altri materiali porosi già impiegati su scala industriale, come zeoliti e carboni attivi.

Ad esempio l'attività delle zeoliti è basata, oltre che sulla dimensione e sulla forma caratteristiche dei pori, sostanzialmente sulla possibilità di scambio degli ioni trattenuti al loro interno. In particolare introducendo ioni H^+ si conferisce una forte acidità a questi sistemi, sfruttata per scopi catalitici. In questo senso MOF e CP porosi si prospettano molto più versatili e specifici nelle possibili interazioni: si possono infatti ottimizzare le interazioni *host-guest* variando la forma o la dimensione dei pori, oppure legare chimicamente allo *spacer* un gruppo funzionale che risulti affacciato alla superficie interna dei pori.

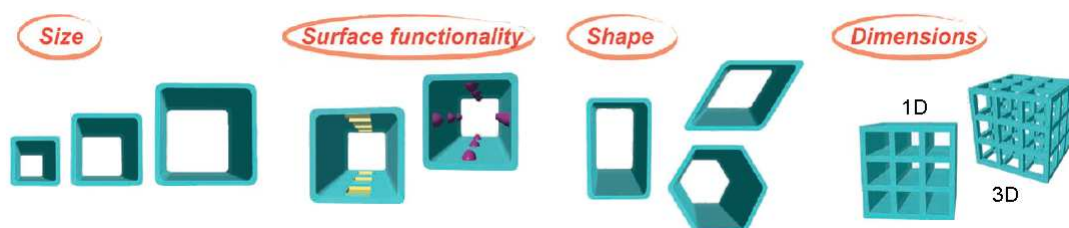


Figura 12. Rappresentazione delle caratteristiche funzionali delle porosità nei PCP: dimensione, funzionalità superficiale, forma e dimensione [38].

1.3.1 Gas Storage

L'adsorbimento selettivo che alcuni MOF presentano, può consentire lo stoccaggio di grandi quantità di gas, a parità di volume occupato rispetto l'immagazzinamento pressurizzato. Questo è dovuto alla presenza di interazioni specifiche adsorbente-adsorbato, che limitano le interazioni tra molecole di adsorbato, a differenza dei sistemi di compressione in cui la capacità di stoccaggio dipende solamente dalla caratteristica pVT del gas.

Un chiaro esempio di questo fenomeno è l'adsorbimento di acetilene nel *framework* microporoso costituito da $[Cu_2(pzdc)_2(pyZ)]$ [pzdc = pirazina-2,3-dicarbossilato; pyz = pirazina] (Fig. 13) [39]: mentre il limite di compressione del gas a temperatura ambiente è di 0.2 MPa, oltre il quale l'acetilene esplose anche in assenza di ossigeno, nel materiale in questione il gas adsorbito raggiunge una densità pari a circa 200 volte tale limite. Ogni poro presenta due atomi di ossigeno non coordinati che si affacciano alla superficie interna e che formano, data l'acidità dei protoni

nell'acetilene, forti legami idrogeno. Questa si dispone tra i due ossigeni, orientata nella direzione opportuna all'interno di ciascun poro. Le molecole adsorbite sono quindi fissate in canali monodimensionali in modo sufficientemente stabile, senza che vi sia possibilità di fenomeni esplosivi.

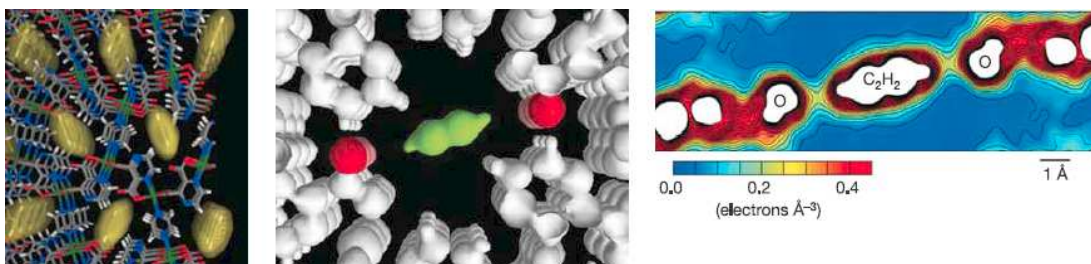


Figura 13. Immagine della disposizione della molecola C_2H_2 nei pori del MOF (a sinistra), di cui si nota in particolare l'orientazione della molecola verso gli atomi di O alla superficie interna del poro (al centro); a destra immagine bidimensionale della distribuzione elettronica, che evidenzia l'interazione debole *host-guest* [39].

Si nota inoltre che utilizzando tali materiali non si hanno evidenti perdite di capacità dovute alla presenza di volume non accessibile nella struttura. Si verifica infatti un effetto additivo dei due fenomeni, adsorbimento e compressione (pVT), che si traduce in un complessivo incremento del volume di gas stoccabile [40].

Altre caratteristiche devono inoltre essere considerate per valutare possibili applicazioni nell'ambito dello stoccaggio di gas. In particolare occorre indagare il processo di desorbimento del gas, che deve presentare delle caratteristiche consone all'impiego previsto, in termini ad esempio di velocità, ed avvenire nelle condizioni operative desiderate, ad esempio di temperature e pressione. Anche l'efficienza di impaccamento dell'adsorbente deve essere considerata, per poter valutare la densità complessiva del sistema di stoccaggio [41].

Fenomeni di adsorbimento selettivo si possono verificare non solo in strutture rigide dalla porosità definita, ma anche in PCP di terza generazione, che modificano la loro struttura interagendo con un *guest* opportuno (Fig. 14), come descritto in precedenza, data la presenza di interazioni deboli sia all'interno del *framework* che tra questo e l'adsorbato. La formazione e la modificazione di tali interazioni consentono un riarrangiamento strutturale delle cavità, per forma e/o dimensione (*breathing MOF*), in modo tale da poter ospitare il *guest* in porosità precedentemente inadeguate o, in certi casi, addirittura inesistenti (porosità senza pori). In alcuni casi il fenomeno

avviene solamente al superamento di una certa soglia di pressione del gas da adsorbire, ed il processo viene detto di *gate-opening* [42].

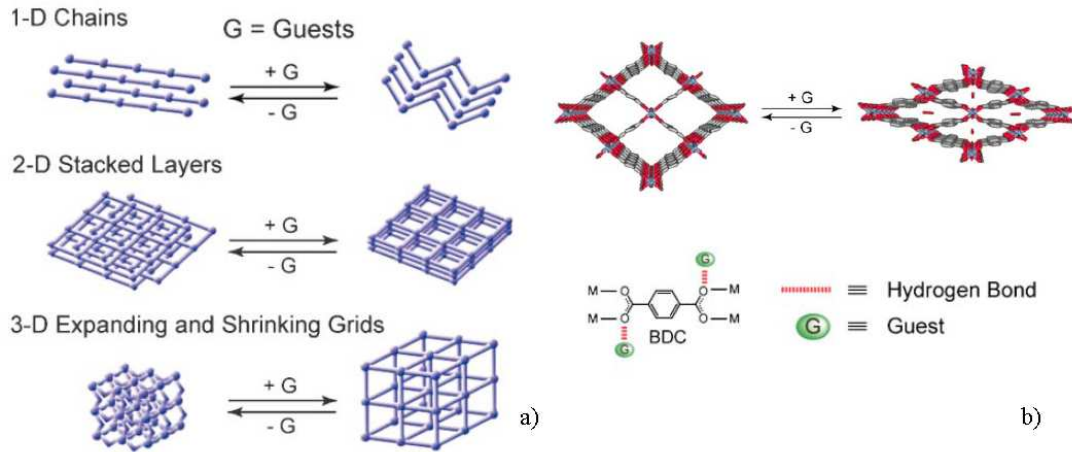


Figura 14. a) Rappresentazioni schematiche di alcune modificazioni strutturali dovute all'interazione con il *guest* (G). b) Esempio di *breathing* MOF: $\{[\text{Cr}(\text{OH})(\text{BDC})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, indicando in particolare le interazioni specifiche con la molecola adsorbita (legami idrogeno) [43].

Lo stoccaggio ed il trasporto di vettori energetici per applicazioni nel settore dei trasporti, metano ed idrogeno *in primis*, costituiscono nel momento storico attuale oggetto di numerosi studi e di crescente interesse. Si ha infatti la necessità di utilizzare sistemi alternativi alla pressurizzazione, che risultino sicuri, convenienti e pratici.

1.3.1.1 Un Esempio: lo Stoccaggio di Idrogeno

Le principali interazioni coinvolte nel fisiadsorbimento di H_2 alla superficie specifica del *framework* sono interazioni di van der Waals relativamente deboli [41]. Ne risulta che il $\Delta_{\text{ads}}\text{H}$ a temperatura ambiente di H_2 in materiali porosi (sia MOF che carboni attivi) è pari a circa 10 KJ mol^{-1} [44]: tale valore è paragonabile all'energia caratteristica dei moti vibrazionali presenti a tale temperatura. Quindi le forze di van der Waals presenti risultano insufficienti per vincere l'agitazione termica, e la capacità di stoccaggio in questi materiali è effettivamente modesta. Per aumentarla è necessario, oltre ad accrescere la superficie disponibile realizzando strutture dall'elevata porosità, incrementare il $\Delta_{\text{ads}}\text{H}$. Questo è possibile per strutture che presentano centri metallici coordinativamente insaturi accessibili, disponibili quindi ad interazioni relativamente forti con il gas. In particolare gli orbitali d dei metalli di

transizione possono interagire con gli orbitali di antilegame della molecola H_2 (Fig. 15.a) [45], con un ampio spettro di energie caratteristiche a seconda del catione metallico considerato (tra 20 e 160 $KJ mol^{-1}$ per l'energia di dissociazione del legame formato [33]).

Complessivamente l'interazione tra il *framework* e la molecola di H_2 deve essere sufficientemente stabile da contrastare i moti di agitazione termica, ma al tempo stesso sufficientemente debole da permettere il rilascio del gas, in modo da garantire delle adeguate prestazioni di utilizzo. Il valore ottimale per l'energia caratteristica di tale interazione è stato valutato pari a circa 20 $KJ mol^{-1}$ [41]. I materiali sviluppati per questa applicazione devono quindi presentare un'elevata concentrazione di ioni metallici esposti alla superficie dei pori, che comportino però delle interazioni specifiche con la molecola di idrogeno non eccessivamente forti, di poco superiori alle interazioni dipolo indotto-dipolo: Cu^{II} e Ni^{II} sembrano possedere le caratteristiche migliori in questo senso [46].

L'esposizione dei centri metallici può avvenire, ad esempio, per specie molecolari con struttura di tipo *paddlewheel*, che presentano due siti coordinativamente insaturi del catione metallico in caso di perdita delle molecole di solvente in posizione assiale [41]. Altri centri per la possibile coordinazione di H_2 possono essere introdotti con varie metodologie [33, 47], ad esempio utilizzando centri metallici legati allo *spacer*, come ioni di Li^+ con coordinazione η^6 all'anello benzenico del legante (Fig. 15.b). Da notare inoltre la possibilità di sfruttare il fenomeno detto *spillover*, cioè un chemiadsorbimento dissociativo con successiva migrazione della specie atomica alla superficie del supporto, che consente di incrementare la capacità di stoccaggio del materiale [33].

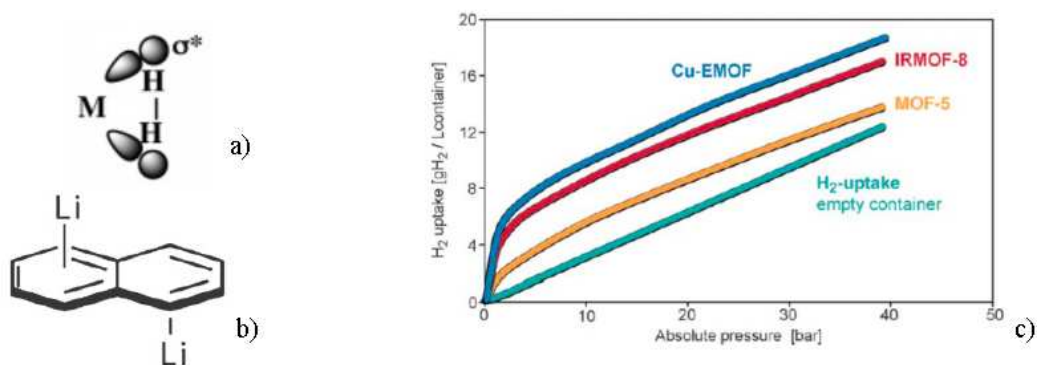


Figura 15. a) Rappresentazione delle interazioni tra gli orbitali d del metallo e gli orbitali σ^* della molecola H_2 . b) Rappresentazione di η^6 -Li con naftalene. c) Grafico con curve di stoccaggio di idrogeno in contenitori riempiti con differenti MOF, comparate alla curva di compressione in contenitore vuoto (gH_2/L a 77 K) [48].

La dimensione dei pori risulta fondamentale per la capacità di stoccaggio del gas: in strutture con pori molto grandi la superficie con cui le molecole di H_2 possono interagire è minore rispetto strutture con pori dimensionalmente più limitati, a parità di volume disponibile. Il solo incremento della dimensione dei pori non dà quindi dei risultati ottimali: in questo modo aumenta la quantità di idrogeno adsorbito ma ne diminuisce la densità. Occorre quindi non solo individuare il *framework* adatto a consentire delle interazioni di energia adeguata, come già descritto, ma anche ottimizzare la porosità di tale struttura. Modulando la dimensione dello *spacer*, specialmente in caso di serie isoreticolari, è possibile ottenere il miglior compromesso tra volume dei pori e superficie disponibile ad interazioni *host-guest*.

In alcuni casi il fenomeno della catenazione può comportare una porosità di dimensioni più favorevoli, rispetto quella che si avrebbe in assenza del fenomeno, confinando le molecole di idrogeno con una maggiore densità (Fig. 16) [33, 46].

La catenazione però, in genere, non può essere controllata agendo sulle condizioni sintetiche: si può solamente constatare a posteriori nella struttura ottenuta. In un solo caso è stato possibile valutare la capacità di stoccaggio di H_2 per lo stesso *framework* sia in presenza che in assenza di interpenetrazione e, come previsto, la struttura del primo tipo presenta una maggiore capacità [41].

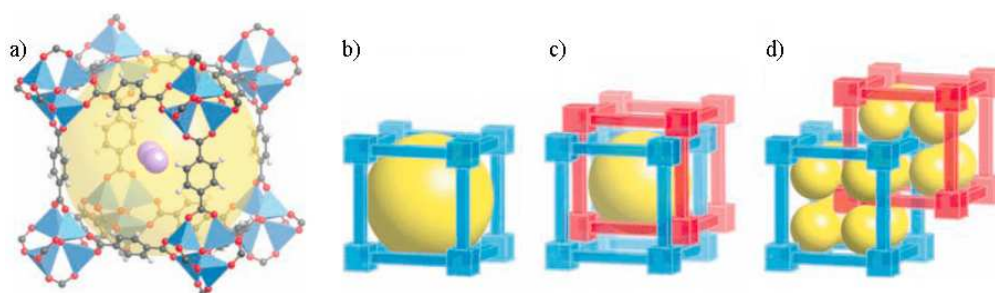


Figura 16. a) Rappresentazione di una molecola di H_2 nel poro della struttura di una unità cubica di MOF-5. Illustrazioni comparative della dimensione del poro, notandone la sensibile variazione: b) in assenza di catenazione, c) con intreccio, d) con interpenetrazione [46].

Per quanto riguarda i sistemi di stoccaggio di H_2 quale vettore energetico per autoveicoli, il DOE (*US Department Of Energy*) ha stabilito i valori di alcuni parametri, da raggiungere come obiettivo nel 2015: capacità di stoccaggio di $40 \text{ gH}_2/\text{L}$, tempo di rifornimento inferiore a 4 minuti, tempo di vita del sistema di almeno 1500 cicli di rifornimento ed intervallo di temperatura di esercizio tra -40 e $60 \text{ }^\circ\text{C}$ [49].

Ad oggi nessun MOF presenta contemporaneamente tutte le specifiche richieste, ottenendo, ad esempio, elevate capacità solamente a basse temperature (77 K) (Fig. 15.c) [41]. Per incrementare le prestazioni dei materiali già ottenuti e per ottenerne di nuovi con caratteristiche migliori, è possibile agire su ciascuno degli aspetti sopra descritti, sfruttando quindi la versatilità di questi sistemi nella realizzazione delle strutture.

1.3.1.2 Adsorbimento di Altri Gas

L'applicazione dei MOF per lo stoccaggio di metano, gas di crescente interesse nel settore dell'autotrazione e della produzione energetica, è oggetto di numerosi studi. Nonostante i sistemi di pressurizzazione garantiscano buone prestazioni, si ha comunque un incremento della capacità di stoccaggio utilizzando l'adsorbimento in materiali dalla porosità opportuna, ed ancora una volta i MOF risultano più performanti dei sistemi convenzionali, a base di carboni attivi (Fig. 17) [40]. Anche in questo caso è possibile variare la capacità di stoccaggio modulando le caratteristiche del *framework*, quali l'area superficiale dei pori, il volume libero, la densità di adsorbimento e l'entità delle interazioni con i centri metallici, utilizzando i medesimi approcci descritti per lo stoccaggio di H₂ [44].

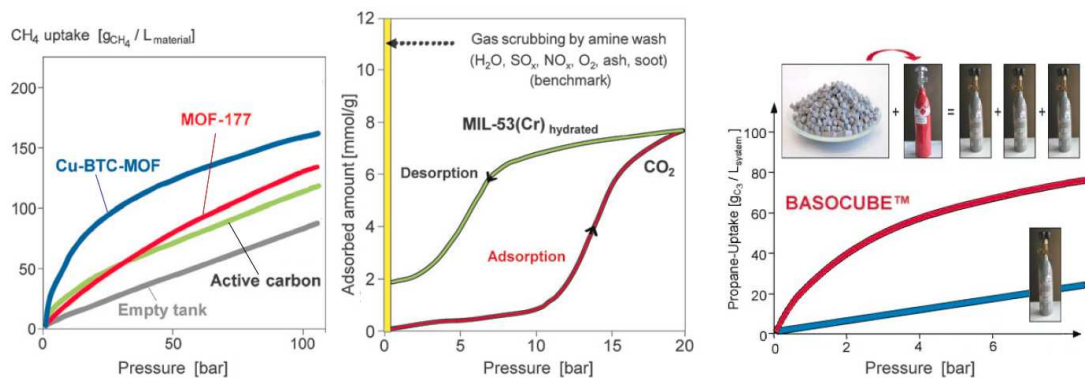


Figura 17. A sinistra: grafico dei risultati sperimentali per lo stoccaggio di CH₄ in contenitori riempiti con differenti MOF e carboni attivi, confrontati con la compressione in contenitore vuoto [40]. Al centro: grafico con isoterme di adsorbimento e desorbimento di CO₂ in MIL-53(Cr), confronto con la rimozione di CO₂ per lavaggio con ammine [40]. A destra: confronto tra la compressione di propano in contenitori contenenti (rosso) o meno (blu) MOF-5 (BASOCUBE™) [48].

Altri fenomeni di adsorbimento potrebbero essere sfruttati per applicazioni medicali specifiche, come ad esempio lo stoccaggio ed il rilascio controllato di gas quali NO,

CO ed O₂ [44]. In questi casi occorre sviluppare delle strutture che permettano un buon controllo del desorbimento, che deve avvenire in particolari condizioni fisiologiche per ottenere le concentrazioni desiderate in aree specifiche dell'organismo. L'impiego di questi gas in campo medico richiede un particolare controllo del dosaggio, sufficientemente basso da non causare danni, data la tossicità delle specie, e sufficientemente elevato da garantire l'effetto desiderato.

Anche lo stoccaggio di gas inquinanti si profila come futura applicazione dei MOF [40, 44]: particolare interesse viene rivolto allo stoccaggio della CO₂ prodotta nel settore energetico dai processi di combustione, al fine di minimizzarne le emissioni in atmosfera, in quanto gas serra. È stata infatti valutata la capacità di adsorbimento di questo gas da parte di alcuni *framework* [50], in particolare di terza generazione [51]. Le prestazioni verificate ad oggi non sono ancora superiori a quelle di altri metodi convenzionali impiegati industrialmente, come ad esempio lo *scrubbing* con ammine (Fig. 17) [40].

1.3.2 Purificazione e Separazione di Gas

La purificazione di gas si profila come un'ulteriore applicazione di MOF dotati di porosità e di centri metallici coordinativamente insaturi ed accessibili: tali siti di coordinazione possono essere sfruttati per il chemiadsorbimento di molecole con gruppi elettrondonatori, quali ammine, fosfine o più comunemente composti solforati, presenti quali inquinanti in vari gas.

Un esempio di questa applicazione, studiata sperimentalmente [48], è la rimozione di tetraidrotiofene (THT) dal gas naturale, introdotto intenzionalmente per avvertire eventuali fughe, dato l'odore caratteristico della molecola. Il gas naturale, contenente una concentrazione nota di THT, viene introdotto in un reattore a letto fisso contenente il MOF, in questo caso a base di Cu(II) e benzene-1,3,5-tricarbossilato (Fig. 18): il gas in uscita ottenuto è praticamente privo del composto solforato, sino al punto di *breakthrough*.

La capacità totale del materiale di adsorbire THT è circa un ordine di grandezza maggiore rispetto i carboni attivi disponibili commercialmente, solitamente impiegati per questo scopo [40].

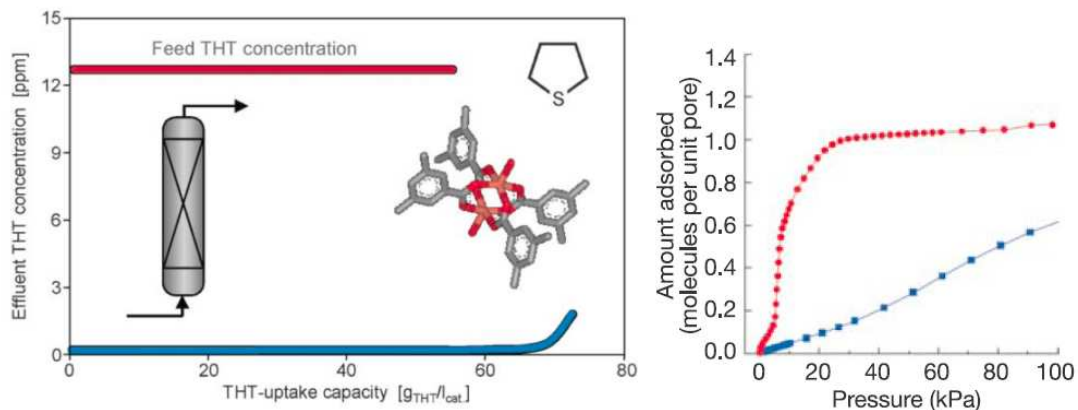


Figura 18. A sinistra: illustrazione con curva di *breakthrough* per la rimozione continua di tetraidrotiofene da gas naturale impiegando CU-BTC-MOF [40]. A destra: grafico con isoterme di adsorbimento di C₂H₂ (rosso) e di CO₂ (blu) in [Cu₂(pzdc)₂(pyz)] a 300 K [39].

Considerando miscele di gas in cui i componenti siano presenti in quantità dello stesso ordine di grandezza, si parla di separazione di gas come ulteriore possibile applicazione di tali materiali, basata sul medesimo fenomeno di adsorbimento selettivo. Ne costituisce un esempio la separazione di C₂H₂ da CO₂ (Fig. 18) [39, 52], principalmente al fine di ottenere C₂H₂ puro dalla miscela dei due gas ottenuta da numerosi processi industriali (in particolare *steam cracking*). Le due molecole presentano proprietà fisiche molto simili, che ne rendono difficile la separazione, per cui zeoliti e carboni attivi non risultano completamente idonei allo scopo. Il MOF [Cu₂(pzdc)₂(pyz)], presentando interazioni specifiche con i protoni acidi dell'acetilene (Fig. 13), permette invece la separazione dei due gas, dato che la molecola di CO₂ non può dare questo tipo di interazioni. I migliori risultati in termini di separazione si ottengono inoltre a temperatura ambiente ed a basse pressioni (1-20 KPa), per cui il processo risulta relativamente economico e sicuro.

1.3.3 Attività Catalitica

Alcuni polimeri di coordinazione presentano attività catalitica per certe reazioni: possono quindi essere impiegati come catalizzatori di tipo eterogeneo, data la comune insolubilità, consentendo un facile recupero del materiale al termine della reazione.

Spesso il catione metallico risulta cataliticamente attivo in quanto acido di Lewis sufficientemente forte [29]: ad esempio alcuni MOF a base di Cu^{II} possono essere

impiegati come catalizzatori per la reazione di cianosililazione di benzaldeide o acetone (Fig. 19.c) [53], in luogo di altre specie molecolari solitamente utilizzate. In questo caso il composto, con struttura di tipo *paddlewheel*, viene precedentemente attivato per trattamento sotto vuoto, rimuovendo le molecole di solvente coordinate in posizione apicale, rendendo il centro metallico accessibile al substrato.

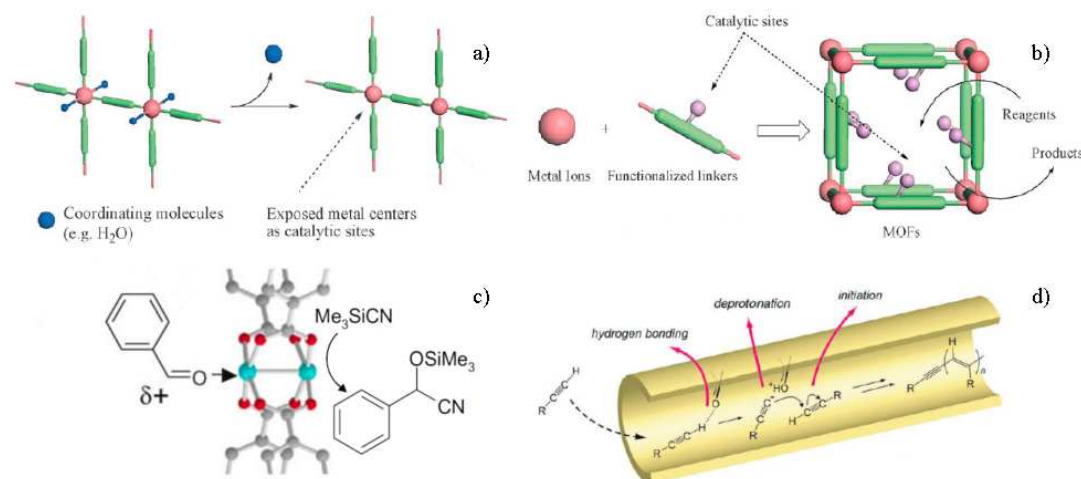


Figura 19. a) Schema di attivazione del materiale per rimozione di molecole coordinanti ed esposizione di siti coordinativamente insaturi. b) Rappresentazione dell'utilizzo di *spacer* funzionalizzati, per la realizzazione di porosità dalla superficie cataliticamente attiva [55]. c) Esempio di attività catalitica di composto con struttura *paddlewheel*: (Cu₃(BTC)₂) per la cianosililazione di benzaldeide [53]. d) Illustrazione con meccanismo di polimerizzazione di acetileni sostituiti nei canali monodimensionali di [Cu₂(pzdc)₂(pyz)] [57].

Altre tipologie di catalisi, che coinvolgono variazioni dello stato di ossidazione del metallo nelle varie fasi del ciclo catalitico, ad esempio Pd^{II}-Pd⁰, comportano anche delle variazioni della geometria e/o del numero di coordinazione: ciò potrebbe destabilizzare notevolmente il *framework* e comportarne il degrado. La stabilità del materiale durante il ciclo catalitico è però una *condicio sine qua non* per poterlo impiegare come catalizzatore eterogeneo. Si suppone quindi, nei casi in cui si verifica questa tipologia di attività, che non tutti i centri metallici siano cataliticamente attivi, permettendo a quelli inattivi di mantenere inalterata la propria sfera di coordinazione, garantendo una certa stabilità alla struttura. In altri casi si pensa che tale attività sia dovuta a *cluster* metallici formati alla superficie dei pori, in seguito a parziale decomposizione, o presenti come difettualità puntuali della struttura [54].

Oltre alla stabilità del *framework*, altra condizione necessaria è che il substrato raggiunga il sito cataliticamente attivo e che i prodotti ne vengano rimossi (Fig. 19.a e 19.b): ciò può essere consentito da un'adeguata porosità del materiale, che deve risultare almeno monodimensionale. In questo modo il fenomeno catalitico non avviene limitatamente alla superficie esterna del MOF, ma anche alla superficie interna dei pori presenti, garantendo in genere un'elevata attività. Anche la dimensione dei pori deve essere tale da consentire sia il transito di reagenti e prodotti nelle cavità, sia la loro disposizione opportuna in prossimità del centro catalitico.

Utilizzando un approccio differente, si può conferire attività catalitica alla struttura legando chimicamente allo *spacer* un gruppo cataliticamente attivo, specifico per la funzione desiderata. La grande varietà di leganti organici utilizzabili, in cui possono essere presenti numerosi gruppi funzionali, permette di eterogeneizzare catalizzatori omogenei già noti, ad esempio introducendo centri metallici che presentano siti coordinativamente insaturi [56], consentendo il recupero del solido al termine del processo. Tale approccio si rivela essere più promettente e versatile del precedente, in quanto garantisce la stabilità del *framework* durante il ciclo catalitico. Gli stessi gruppi funzionali non coordinati del legante possono presentare attività catalitica, come nel caso del già citato $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]$: l'atomo di ossigeno carbossilico presente sulla superficie dei pori, oltre a formare legami idrogeno con una molecola di C_2H_2 , interviene nella catalisi di polimerizzazione di acetileni sostituiti (Fig. 19.d) [57]. Il MOF, che presenta cavità monodimensionali, permette quindi di realizzare polimeri π -coniugati lineari con configurazione *trans* in modo controllato e selettivo.

Un ulteriore impiego nell'ambito della catalisi è l'utilizzo di questi composti come *carrier* di catalizzatori a base di *cluster* metallici [40] o di ossidi metallici, con metodologie del tutto analoghe al deposito di catalizzatore su un substrato inerte, come carbone attivo o allumina, ad esempio utilizzando vapori di precursori organometallici [29].

1.3.4 Prospettive ed Interesse Commerciale

Per concretizzare ciascuna delle potenziali applicazioni di questi materiali occorre acquisire un maggior controllo nella realizzazione di nuove strutture, in molti casi difficilmente prevedibili a priori, al fine di modulare le proprietà del *framework* in base all'attività desiderata. In particolare, la scelta dei reagenti e delle condizioni di sintesi sono fondamentali per ottenere delle particolari SBU e perchè queste si assemblino in strutture dalla porosità adeguata. La tendenza è infatti quella di giungere alla condizione ideale in cui la specie adsorbente viene realizzata su misura rispetto la specie adsorbita e rispetto l'azione da svolgere, dallo stoccaggio di gas alla catalisi.

Ovviamente poi l'applicabilità di questi composti dipende non solo dalle prestazioni reali ma anche da altri parametri, principalmente di natura economica e riguardanti la sicurezza: i costi dei reagenti, della produzione e dell'attivazione su larga scala, la tossicità dei materiali stessi, il costo e l'impatto ambientale del loro smaltimento, *etc.*

Nonostante non si abbia ancora una grande padronanza nel controllo della struttura e delle varie proprietà di questi materiali, l'interesse a livello industriale per i MOF è concreto: la BASF realizza alcune tipologie di *framework* a base di Al^{III} , Cu^{II} , Zn^{II} e Fe^{III} , denominate Basolite™ MOF, che vengono commercializzate da Aldrich [58].



The world record in surface area

BASOLITE Metal Organic Frameworks

BASOLITE MOF Properties

	BASOLITE Properties	BET Surface Area	Sigma Aldrich #
BASOLITE F300 Iron benzene - 1,3,5-tricarboxylate	Hydrophilic MOF Can be re-activated at 200°C	1300 – 1600 m ² /g	690872
BASOLITE A100 Aluminum terephthalate	Hydrophilic MOF Can be re-activated at 200°C	1100 – 1500 m ² /g	688738
BASOLITE C300 Copper benzene - 1,3,5-tricarboxylate	Hydrophilic MOF Can be re-activated at 200°C	1500 – 2100 m ² /g	688614
BASOLITE Z1200 2-Methylimidazole zinc	Organophilic ZIF (Zeolite Imidazolate Frameworks) Can be re-activated at 100°C	1300 – 1800 m ² /g	691348

Figura 20. Tabella delle proprietà dei MOF BASOLITE [59].

La BASF è proprietaria inoltre di alcuni brevetti sulla sintesi e l'utilizzo di MOF per gas storage, rivolgendo particolare interesse ai vari passaggi del processo industriale, dalla scelta dei reagenti al riciclo del solvente, al conferimento di una forma definita al materiale (*shaping*) [40, 48, 60, 61].

Di questi materiali, attivabili per rimozione del solvente con trattamento termico, viene indicata come peculiarità principale l'elevata area superficiale, finalizzata ad applicazioni nell'ambito della catalisi e dell'adsorbimento di gas [62], il che indica gli interessi a livello commerciale che suscitano ad oggi i MOF.

1.4 Metodologie Sintetiche

Le condizioni sintetiche nella realizzazione di nuovi *framework* sono fondamentali per ottenere prodotti cristallini adatti ad eseguire l'analisi SC-XRD (*Single Crystal X-Ray Diffraction*), per poterli quindi caratterizzare strutturalmente, individuando l'eventuale presenza di pori.

Normalmente i reagenti impiegati sono sali di metalli di transizione e leganti organici, neutri o carichi, in opportuno rapporto stechiometrico, disciolti, o eventualmente sospesi, nell'opportuno solvente.

In genere si utilizzano solventi di natura polare, come acqua, metanolo, etanolo ed acetonitrile. Miscele di solventi differenti possono essere impiegate per modulare la polarità della soluzione, modificando la cinetica di scambio tra solvente e legante nella sfera di coordinazione del centro metallico [11]. In alcuni casi il solvente, oltre a permettere la solubilizzazione di reagenti e prodotti, stabilizza il *framework*, ad esempio ponendosi all'interno dei pori della struttura in formazione ed impedendone il collasso. In altri casi può fungere da *templante*, cioè costituire un modello attorno al quale si forma la parete dei pori, determinando quindi la geometria del *framework* in crescita.

La reazione di sintesi può essere paragonata ad una polimerizzazione a stadi, in cui i "monomeri" con differenti gruppi funzionali si legano a formare una struttura reticolata, con formazione di entità di norma insolubili e che risultano difficilmente

ricristallizzabili. La stabilità dei *framework* formati è inversamente proporzionale alla reversibilità del processo di formazione dei legami di coordinazione, in relazione all'intensità dell'interazione metallo-legante: interazioni molto forti daranno strutture stabili, in tempi relativamente brevi ed in modo praticamente irreversibile.

Al tempo stesso l'insolubilità dei prodotti, dovuta alla struttura polimerica della specie, può favorire notevolmente il decorso della reazione verso la formazione di tali entità, contribuendo in modo sensibile all'irreversibilità del processo.

La dimensione dei cristalli ottenuti dipende dalle condizioni sintetiche, che possono portare, a seconda dei casi, a polveri microcristalline oppure a cristalli singoli, fino a dimensioni dell'ordine di grandezza di alcuni millimetri. I vari parametri della sintesi influenzano in diversa misura le fasi caratteristiche del processo di cristallizzazione [63]: un'elevata concentrazione dei reagenti favorisce i fenomeni iniziali di nucleazione, oligomerizzazione ed aggregazione, mentre i fenomeni successivi di fusione e crescita sono favoriti dalla presenza, alla superficie dei cristalli già formati, di siti coordinativamente insaturi, disponibili per il proseguire della polimerizzazione. Tali siti possono essere occupati da molecole di solvente in modo più o meno stabile, quindi con una diversa disponibilità ad essere rimosse, a seconda delle capacità coordinanti del solvente e delle condizioni in cui avviene la sintesi.

Solitamente, al contrario dei comuni polimeri organici, non si hanno solidi amorfi o parzialmente amorfi, nemmeno per CP con estensione monodimensionale: data la geometria di coordinazione relativamente definita e stabile, le specie ottenute sono disposte in un reticolo cristallino, indipendentemente dalla dimensione dei cristalli.

Una tipologia di sintesi tipica consiste nel mescolare soluzioni diluite dei precursori ed attendere la cristallizzazione dei prodotti dalla soluzione satura, ottenuta per lenta evaporazione [8, 11, 36, 40]. Con tale metodo si possono però presentare alcune problematiche, principalmente dovute all'insolubilità dei prodotti e/o dei reagenti: in particolare l'impossibilità di realizzare delle soluzioni dei precursori, ma solo, eventualmente, delle sospensioni, e la rapida precipitazione dei prodotti sotto forma di polveri microcristalline, non adatte all'analisi SC-XRD. In questo caso è possibile talvolta ottenere cristalli di dimensioni adeguate rallentando il processo di nucleazione: ciò si realizza ponendo tra le soluzioni dei reagenti una barriera fisica [8, 11], in grado di garantire un lento contatto dei reagenti, con cristallizzazione

all'interfaccia, ad esempio utilizzando solventi non miscibili, oppure una membrana o un gel.

Talvolta si ottiene dalla reazione, oltre al precipitato microcristallino, anche una soluzione di tale prodotto, che non dà però cristalli per lenta evaporazione: la cristallizzazione può allora essere indotta per lenta diffusione di un non-solvente in tale soluzione [8, 11].

L'impiego delle condizioni di sintesi solvotermiche è un'ulteriore metodologia sintetica largamente utilizzata [8, 11]. La sintesi solvotermica, detta anche *idrotermale* dato che nella maggior parte dei casi il solvente impiegato è H₂O, ed impiegata anche per la sintesi di zeoliti [27], permette, in genere, di superare le problematiche legate alla scarsa solubilità dei reagenti. Infatti a temperature relativamente elevate (100-200 °C) ed in condizioni di pressione autogena, tale da mantenere l'ambiente di reazione liquido, si ha una riduzione della viscosità del solvente, in cui sono disciolti o sospesi i reagenti. Ciò favorisce il processo di diffusione e di estrazione del solido, incrementando la solubilità dei precursori, sia organici che inorganici, ed al tempo stesso favorendo la crescita dei cristalli di prodotto [8]. In queste condizioni il sistema può raggiungere l'energia di attivazione necessaria per la formazione della struttura finale, permettendone l'organizzazione in un reticolo cristallino esteso.

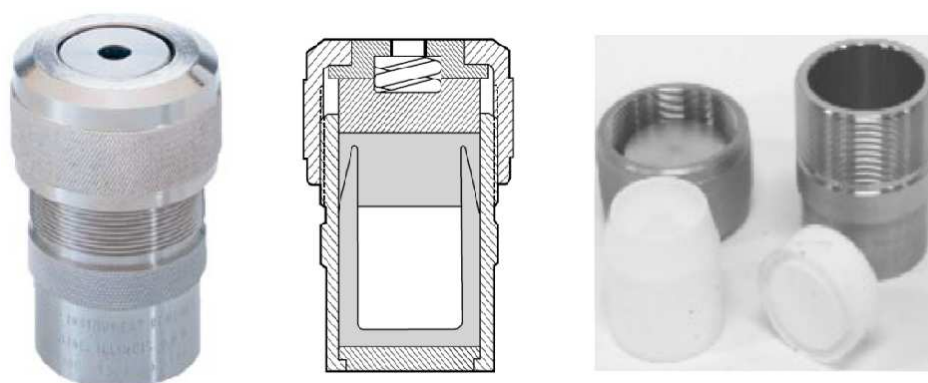


Figura 21. Da sinistra: fotografia e sezione di bomba per digestione acida (4745 *General Purpose Acid Digestion Vessel*, Parr [64]); fotografia di componenti del reattore non assemblate.

La sintesi solvotermica viene condotta utilizzando un reattore di PTFE (Fig. 21), in cui vengono introdotti i reagenti ed il solvente, successivamente sigillato e posto in un opportuno contenitore, compatibile con il sistema di riscaldamento. Il trattamento

termico può essere realizzato con sistemi convenzionali (stufa, bagno ad olio, *etc.*), utilizzando dei contenitori per il reattore in acciaio, oppure con un forno a microonde, ponendo il reattore in adeguati contenitori in materiale polimerico. L'utilizzo delle microonde consente la sintesi in tempi dell'ordine di minuti, molto più brevi rispetto quelli solitamente impiegati per le condizioni solvotermiche, dell'ordine di ore/giorni. Mentre con i sistemi di riscaldamento convenzionali la nucleazione avviene principalmente alle pareti del recipiente o alla superficie delle particelle di polvere, eventualmente sospese in soluzione, con il riscaldamento mediante microonde si ha nucleazione anche in vari punti della soluzione, dove si creano degli *hot spot* [65]. I germi cristallini così formati, in elevata quantità e quasi tutti contemporaneamente, crescono rapidamente consumando i reagenti: ciò comporta tempi di cristallizzazione più brevi, elevate rese e distribuzione dimensionale molto più omogenea, ma dimensioni dei cristalli inferiori.

Alcuni MOF sono stati preparati impiegando una sintesi di tipo elettrochimico (Fig. 22) [66], generando il catione metallico, Cu^{II} , Co^{II} o Co^{III} , a partire da un anodo sacrificale costituito dal metallo desiderato o da un materiale di supporto rivestito di tale metallo. Applicando il potenziale opportuno ed utilizzando una soluzione elettrolitica contenente il legante organico voluto, si ottiene il prodotto in forma microcristallina. Uno dei vantaggi di questo tipo di sintesi è l'assenza di anioni nell'ambiente di reazione, dato che non si utilizza come reagente un sale del catione metallico [40].

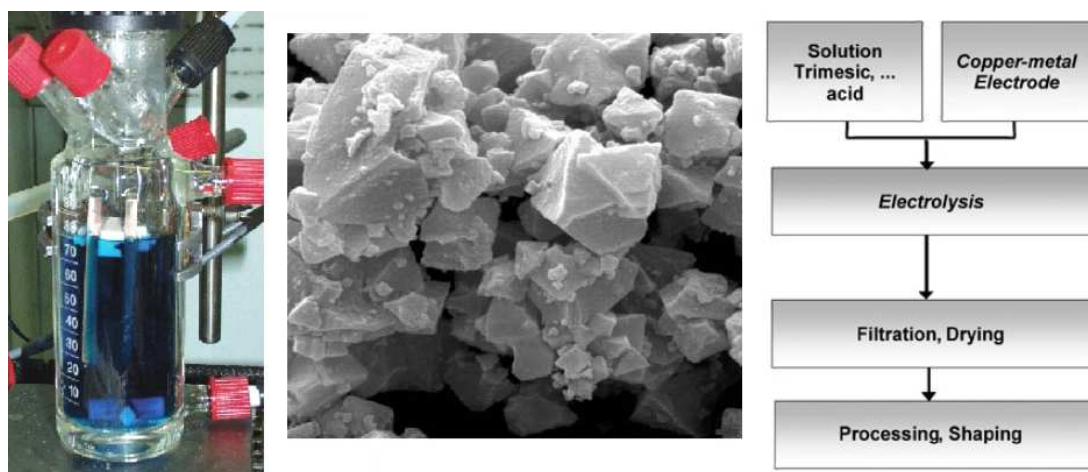


Figura 22. A sinistra fotografia del reattore per la sintesi di tipo elettrochimico. Al centro immagine al SEM del prodotto ottenuto Cu-EMOF (*Electrochemically made MOF*) [48]. A destra diagramma semplificato del processo di sintesi elettrochimica [40].

L'approccio degli studi esplorativi per la realizzazione di nuovi *framework* è tipicamente combinatoriale [11]. Tale approccio consente di individuare la metodologia e le condizioni di sintesi ottimali, quindi la migliore combinazione dei vari parametri modificabili, come temperatura, solvente, concentrazione dei reagenti, tempo di reazione e, talvolta, dimensione del reattore [67-69].

Il decorso delle varie tipologie di sintesi non è facilmente monitorabile in tempo reale, ad esempio con tecniche analitiche *in situ*, soprattutto per la presenza di equilibri liquido-solido, spesso molto favorevoli alla formazione di precipitato. L'esito di ciascuna reazione viene quindi valutato principalmente considerando le caratteristiche dei prodotti ottenuti. Inoltre i fenomeni di cristallizzazione e precipitazione, che presentano una propria cinetica, rendono molto complicata l'eventuale valutazione della cinetica del processo di polimerizzazione, che si rivelerebbe invece utile per ottimizzare i parametri di sintesi.

Nell'ottica di una produzione su scala industriale, la sintesi di questi materiali è indirizzata verso l'ottenimento di elevate rese in tempi contenuti. Questo può essere realizzato scegliendo la metodologia sintetica ottimale, eventualmente a discapito della qualità dei cristalli, data la possibilità di conferire successivamente ai prodotti solidi ottenuti una forma adeguata all'impiego previsto (*shaping*) (Fig. 23) [40, 48].

Seguendo tali presupposti si possono adottare alcuni accorgimenti: impiegare sintesi che richiedono tempistiche ridotte, come quella con riscaldamento a microonde o quella di tipo elettrochimico; incrementare le concentrazioni dei reagenti, favorendo solamente le fasi iniziali della cristallizzazione; impiegare sistemi di agitazione, che favoriscono gli equilibri tra solvente e reagenti, aumentandone l'eventuale scarsa solubilità e diminuendone la quantità residua.

Oltre agli aspetti economici del processo, occorre sottolineare, tenendo presente la crescente attenzione verso la *green chemistry*, che tali sintesi richiedono in genere una quantità di energia relativamente modesta, con temperature solitamente inferiori ai 200 °C [11], permettono il riciclo del solvente, principalmente acqua o alcoli semplici, e non richiedono lo sviluppo di nuove tecnologie di sintesi o di reattori dedicati, potendo utilizzare apparecchiature già esistenti per i processi di cristallizzazione, precipitazione, filtrazione e *shaping* di polveri [48].

L'insieme di queste peculiarità rende quindi interessante la produzione di tali composti anche a livello industriale, conferendo a MOF e CP una potenziale competitività di mercato nei confronti dei materiali già esistenti.

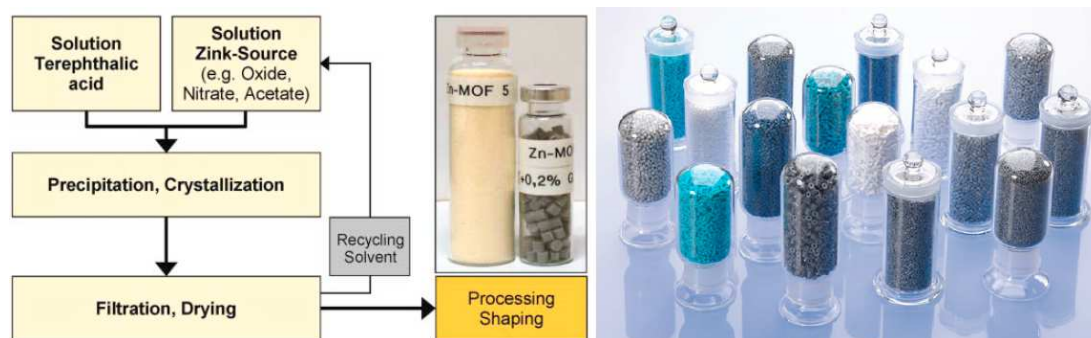


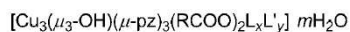
Figura 23. A sinistra diagramma della procedura di sintesi industriale di MOF-5, di cui si nota il riciclo del solvente [48]. A destra immagine di vari *shaping* di alcuni MOF [40].

1.5 Esempi di *Coordination Polymer*: Carbossilati di Cu^{II} ed HPz

Tra l'ampia varietà di CP sintetizzati e caratterizzati in questi ultimi anni, si trovano le specie realizzate dal gruppo di ricerca del prof. Pandolfo, dell'Università degli Studi di Padova, nei laboratori del quale ho svolto il mio internato di tesi. I componenti utilizzati sono il catione Cu^{II} , come centro metallico, il legante HPz, N donatore ed anionico se nella forma deprotonata, e diversi anioni carbossilato come leganti O donatori.

1.5.1 SBU Trinucleari Triangolari e loro Auto Assemblaggio

Tali specie presentano strutture basate su SBU trinucleari, $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3]^{2+}$, costituite da tre centri metallici, tre anioni pirazolato ed un anione OH^- (Fig. 24). Ogni pirazolato si dispone a ponte 1,2-N,N' ($\mu\text{-Pz}$) tra due cationi, mentre l'anione idrossido è al centro dell'unità, unendo a ponte i tre centri metallici ($\mu_3\text{-OH}$). Questi ultimi sono posizionati ai vertici di un triangolo equilatero ad una distanza Cu·Cu nel range di 3.1-3.4 Å, mentre l'OH centrale risulta al di fuori del piano su cui giace tale triangolo [70].



$\text{R} = \text{H}, n = 5, \text{L} = \text{L}' = \text{Hpz}, x = y = m = 1$
 $\text{R} = \text{CH}_3, n = 4, \text{L} = \text{Hpz}, x = 1, y = m = 0$
 $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2, n = 3, \text{L} = \text{EtOH}, x = 1, y = m = 0$
 $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2, n = 3, \text{L} = \text{H}_2\text{O}, x = 1, y = m = 0$
 $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2, n = 3, \text{L} = \text{H}_2\text{O}, x = 1, y = 0, m = 1$
 $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2, n = 3, \text{L} = \text{MeOH}, \text{L}' = \text{H}_2\text{O}, x = y = 1, m = 0$
 $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3, n = 3, \text{L} = \text{H}_2\text{O}, x = 1, y = m = 0$
 $\text{R} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3), n = 3, \text{L} = \text{L}' = \text{EtOH}, x = y = 1, m = 0$
 $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4, n = 3, \text{L} = \text{EtOH}, x = 1, y = m = 0$
 $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5, n = 3, \text{L} = \text{EtOH}, x = 1, y = m = 0$
 $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}, n = 4, \text{L} = \text{Hpz}, \text{L}' = \text{H}_2\text{O}, x = 1, y = 2, m = 0$
 $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}, n = 3, \text{L} = \text{MeOH}, x = 1, y = m = 0$
 $\text{R} = \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3), n = 3, x = y = m = 0$

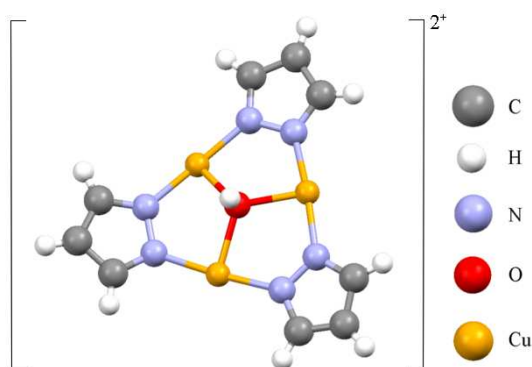


Figura 24. Struttura della SBU $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3]^{2+}$, con a lato un elenco di leganti monocarbossilati e leganti neutri coordinati impiegati.

La carica positiva di queste unità viene bilanciata in genere da due anioni carbossilato, che si coordinano ai centri metallici con varie geometrie, consentendo la connessione tra SBU adiacenti e quindi lo sviluppo del *framework*.

La sfera di coordinazione del metallo può essere completata da altri leganti neutri, come HPz o molecole di solvente. Di fatto la geometria di coordinazione di Cu^{II} in queste strutture è prevalentemente piramidale a base quadrata [70], anche se in alcuni casi risulta planare quadrata per uno dei tre centri metallici [17].

La particolare stabilità di questo tipo di SBU si evince dal fatto che varie strutture trinucleari analoghe sono state realizzate in precedenza anche da altri gruppi di ricerca, comunque basate sul centro metallico Cu^{II} , con ponti 1,2-N,N' ed un $\mu_3\text{-OH}$ centrale. Per realizzare tali unità sono stati però utilizzati leganti azotati differenti, ad esempio dei triazolati [72], oppure, impiegando Pz^- , altri anioni in luogo dei carbossilati, come Cl^- o NO_3^- [73, 74].

Considerando solamente i *framework* contenenti anioni carbossilato, questi sono caratterizzati da un'estensione bidimensionale, consentita dalla connessione tra SBU con ponti a carbossilato di vario tipo (Fig. 5) [17]. In molti casi si nota la presenza anche di unità esanucleari, costituite da due SBU connesse da due gruppi carbossilato disposti a doppio ponte (Fig. 25.a). Tali unità esanucleari, a loro volta, si dispongono a formare dei macrocicli più estesi, uniti tra loro nel *network* complessivo [19].

Si verifica inoltre la presenza di legami idrogeno intramolecolari [70], coinvolgenti in particolar modo l'OH centrale delle SBU, gli ossigeni dei carbossilati presenti e gli NH dei pirazoli neutri coordinati. Interazioni di questo tipo conferiscono ulteriore

stabilizzazione sia alla disposizione che le unità assumono, che all'impaccamento dei *network* nella terza dimensione.

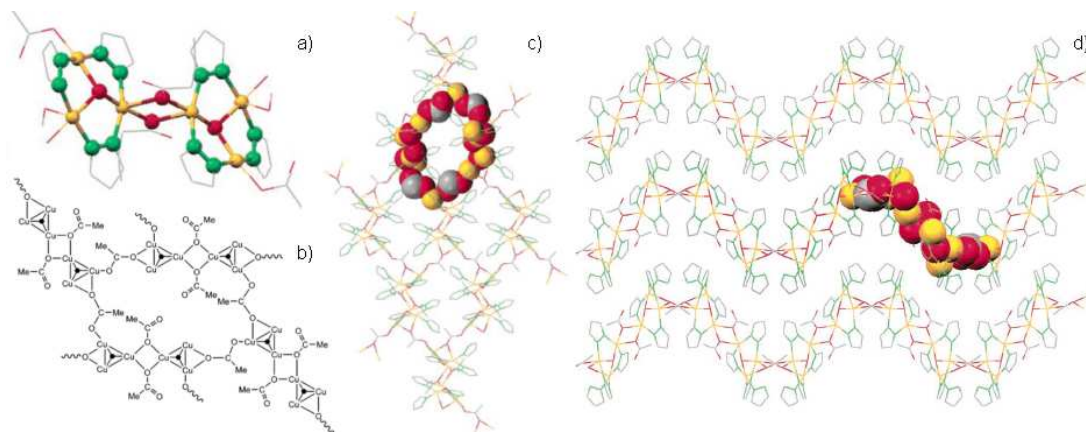


Figura 25. Rappresentazioni delle disposizioni supramolecolari di SBU trinucleari [17]: a) unità esanucleare; b) macrociclo a 28 membri; c) estensione bidimensionale per connessione di macrocicli; d) *packing* dei *network* bidimensionali.

1.5.1.1 Sintesi

Generalmente la sintesi di questi sistemi consiste nel trattare un carbossilato di Cu^{II} con HPz, nel rapporto stechiometrico opportuno (Fig. 26) [75]. La reazione viene condotta in solventi protici, principalmente H_2O , MeOH o EtOH, in cui sono solubili sia il pirazolo che, solitamente, il carbossilato. I sali di rame di partenza, commercialmente disponibili o precedentemente sintetizzati, sono dei monocarbossilati di generica formula $\text{Cu}(\text{RCOO})_2$, con ampia varietà per il gruppo R [19,70]. L'utilizzo di pirazoli diversamente sostituiti, con la medesima tipologia di sintesi, non porta invece alla formazione di specie trinucleari: ciò è probabilmente dovuto alle differenti caratteristiche elettroniche e di ingombro sterico che la presenza di tali sostituenti comportano [19].

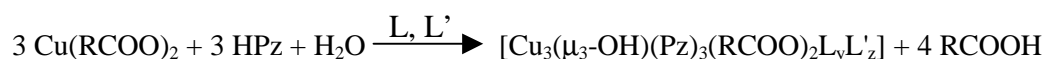


Figura 26. Schema di reazione per la sintesi dei sistemi trinucleari con anioni monocarbossilato.

Perchè vi sia formazione delle SBU trinucleari descritte, è necessario che durante la reazione si formino gli anioni Pz^- ed OH^- , per deprotonazione rispettivamente di HPz ed H_2O . La formazione di queste specie anioniche avviene grazie alla basicità dell'anione carbossilato [17], senza che vi sia necessità di una base esogena [19],

utilizzata invece per la realizzazione di SBU trinucleari analoghe con anioni differenti [74]. La basicità di tale anione è determinante per l'ottenimento delle specie descritte: utilizzando l'anione trifluoroacetato (CF_3COO^-), non sufficientemente basico, non si ottengono strutture trinucleari [70].

Utilizzando invece l'anione formiato (HCOO^-) si ottiene con bassa resa, oltre alla specie trinucleare, una specie mononucleare, cioè con SBU a base di un solo atomo di Cu^{II} [76]. In questa unità, al centro metallico risultano coordinate sia specie neutre, come HPz o molecole di solvente, sia anioni carbossilato, che formano dei ponti tra unità adiacenti, comportando l'estensione monodimensionale del sistema. Questo composto cristallizza dalle acque madri in tempi successivi rispetto la cristallizzazione della specie trinucleare.

1.5.1.2 Proprietà

In ambiente acido le SBU trinucleari presentano una discreta stabilità, valutata trattando i composti ottenuti con vari acidi inorganici [77]: mentre le unità trinucleari vengono degradate solo in minima parte, gli anioni carbossilato ad esse coordinati vengono rimossi per protonazione, con formazione del rispettivo acido, comportando la perdita del *framework* supramolecolare. Le SBU residue possono inoltre ricombinarsi a formare oligomeri, unite tra loro da un anione a ponte, come ad esempio Cl^- [78]. Il collasso del cluster trinucleare, quando avviene, è dovuto invece alla protonazione dell'anione pirazolato, con successiva coordinazione al centro metallico della specie HPz prodotta [78].

Per quanto riguarda la stabilità termica, alcuni di questi composti presentano punti di fusione superiori a 200 °C, ad esempio 270 °C per la specie con l'anione propionato [17], ma la maggior parte decompone tra 190 e 200 °C [75]: nel caso della specie con l'anione formiato la decomposizione si nota già a 170°C, mentre per quella con l'anione acetato a circa 300 °C [70].

Di particolare interesse risultano le proprietà magnetiche di questi composti. Il momento magnetico di solo spin del singolo catione Cu^{2+} , data la presenza di un elettrone spaiato, è pari a 1.73 BM (*Bohr Magneton*), mentre il momento magnetico effettivo sperimentale, misurato a temperatura ambiente, per tali composti risulta

inferiore al triplo di tale valore, come invece dovrebbe essere per tre ioni indipendenti. Ciò indica che avviene accoppiamento tra gli spin opposti dei tre elettroni spaiati, presenti nei centri metallici dell'SBU trinucleare, cioè vi sono delle interazioni di tipo antiferromagnetico. Non si verifica però l'accoppiamento tra due spin con esclusione del terzo, che porterebbe alla misura di un momento magnetico pari ad 1.73 BM. Si ha invece un sistema di interazioni che coinvolge tutti gli elettroni presenti, con vari stati degeneri possibili, che comporta un momento magnetico totale di circa 2.2 BM [17]. Data la distanza non di legame tra i centri metallici, si ritiene che tali interazioni avvengano attraverso i leganti disposti a ponte.

1.5.2 CP Monodimensionale

Un ulteriore composto sintetizzato dal medesimo gruppo di ricerca è il polimero di coordinazione β -[Cu(μ -Pz)₂]_n (Fig. 27) [79]. Tale specie è stata ottenuta seguendo una metodologia sintetica del tutto analoga a quella appena descritta, cioè trattando un carbossilato di Cu^{II} con HPz, ma non in solvente acquoso o alcolico, bensì in CH₃CN. Questa struttura è costituita, a differenza dei CP trinucleari già riportati, da unità mononucleari in cui ciascun centro metallico è coordinato a quattro anioni pirazolato, con geometria planare quadrata. Tali leganti anionici sono disposti a doppio ponte N,N'-*exobidentato*, consentendo l'estensione polimerica monodimensionale. Non vi è invece presenza di anioni carbossilato coordinati al centro metallico.

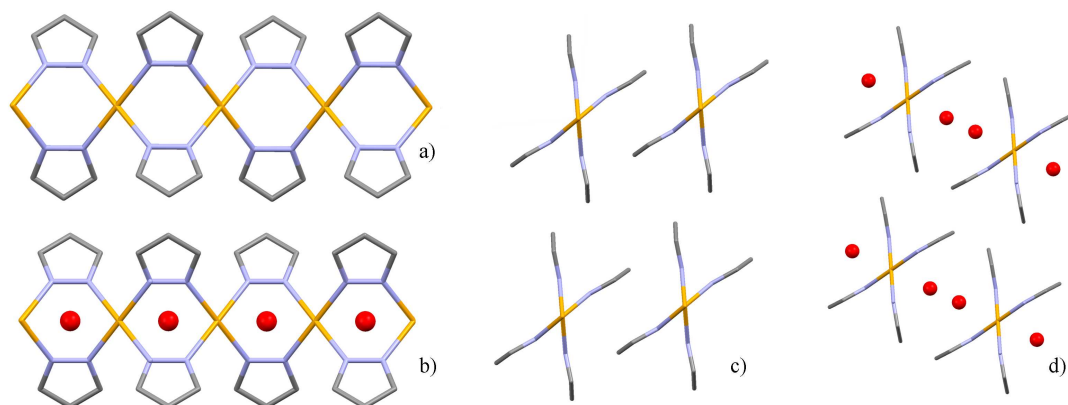


Figura 27. a) e b) Strutture di β -[Cu(μ -Pz)₂]_n e [Cu(μ -Pz)₂·H₂O]_n rispettivamente, con estensione monodimensionale. Dal confronto delle immagini c) e d) si nota l'affiancamento delle catene nel composto anidro ed il loro slittamento in seguito all'adsorbimento di H₂O (in rosso).

La rilevante differenza dei prodotti ottenuti con questa procedura di sintesi rispetto a quelli descritti in precedenza, è attribuita all'azione coordinante del solvente non protico, che probabilmente va ad occupare reversibilmente dei siti di coordinazione del centro metallico, impedendo che la reazione porti alle SBU trinucleari.

Per quanto riguarda il *crystal packing* di $[\text{Cu}(\mu\text{-Pz})_2]_n$ (Fig. 27.c), le catene monodimensionali si affiancano senza generare porosità permanenti. Il composto può però adsorbire reversibilmente delle piccole molecole, che risultano essere disposte in cavità precedentemente inesistenti, formate per modificazione della posizione relativa delle catene polimeriche [79, 80]. L'adsorbimento di H_2O avviene per semplice esposizione del composto all'umidità atmosferica, mentre l'adsorbimento di altre molecole, che in genere presentano carattere di base di Lewis, avviene per esposizione a vapori di tali specie, quali NH_3 , piridina, metanolo, etanolo, CH_3CN . Il CP $\beta\text{-}[\text{Cu}(\mu\text{-Pz})_2]_n$ presenta quindi la proprietà detta *porosità senza pori*: senza che vi sia rottura della catene polimeriche, avviene lo slittamento dei piani su cui queste si dispongono in una direzione, che consente la formazione di pori sufficientemente grandi da ospitare le molecole adsorbite (Fig. 27.c e 27.d). L'adsorbimento comporta una variazione del gruppo spaziale della struttura, con una trasformazione del tipo CTC. Tale trasformazione è ritenuta energeticamente consentita, principalmente per la formazione di interazioni stabilizzanti tra la specie adsorbita e gli anioni pirazolato coordinati, del tipo $\text{OH}\cdots\pi$ e $\text{CH}\cdots\pi$, con i gruppi OH e CH che puntano al centro degli anelli aromatici.

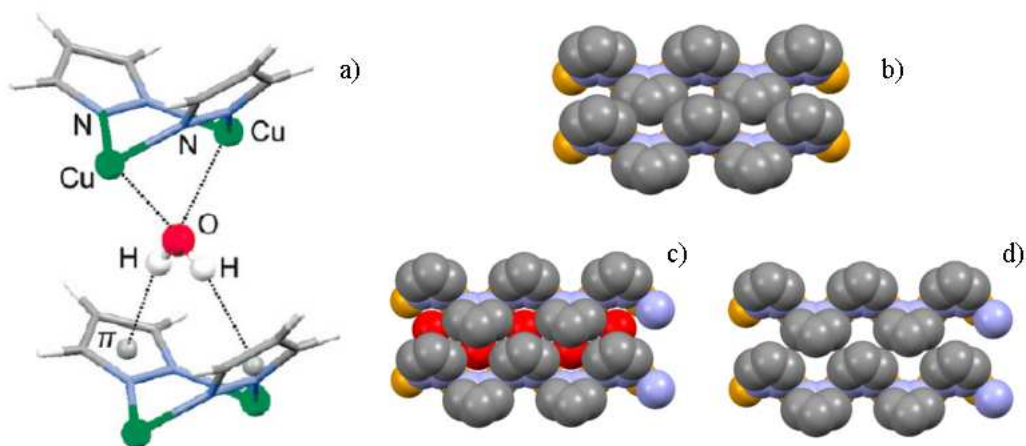


Figura 28. a) Rappresentazione delle interazioni della molecola di H_2O adsorbita con la catena polimerica [80]. b) e c) Confronto tra rappresentazioni *spacefill* di $\beta\text{-}[\text{Cu}(\mu\text{-Pz})_2]_n$ e $[\text{Cu}(\mu\text{-Pz})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$, che descrive il fenomeno della *porosità senza pori*. d) Si notano le cavità in cui sono contenute le molecole di H_2O , rimosse graficamente.

Le interazioni tra il *guest* ed il centro metallico risultano invece relativamente più deboli, tali da non poterlo considerare come un legante apicale nella sfera di coordinazione del centro metallico, nemmeno considerando il fenomeno della distorsione di Jahn-Teller. Ad esempio, considerando H₂O come specie adsorbita, la distanza Cu...O è pari a 2.913 Å.

La modificazione strutturale, rilevabile visivamente da un evidente cambio di colorazione del materiale, è inoltre reversibile [80]: riscaldando ad esempio [Cu(μ -Pz)₂·H₂O]_n (rosa) o [Cu(μ -Pz)₂·NH₃]_n (blu) a circa 90°C e sotto vuoto (0.1 mmHg circa), si ottiene nuovamente la specie priva di molecole adsorbite [Cu(μ -Pz)₂]_n (beige). Ripetendo tale ciclo di adsorbimento-desorbimento numerose volte non si ha evidente degrado della struttura polimerica, ad ulteriore prova della reversibilità del fenomeno.

Questo materiale presenta quindi una serie di proprietà che potrebbero essere utili per la realizzazione di applicazioni tecnologiche, ad esempio nell'ambito della sensoristica per gas [19]. A questo proposito si è valutato come tali specie possano essere anche incorporate in substrati inerti, in particolare pomice, mantenendo inalterate le proprie peculiarità. L'insieme di tali caratteristiche prospetta quindi la possibilità di realizzare materiali ceramici ibridi funzionali basati su CP di questo tipo.

2. SCOPO

Nell'ambito della realizzazione di nuovi *framework* costituiti da unità trinucleari del tipo $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3]^{2+}$, interconnesse tra loro per mezzo di anioni carbossilato, presso il gruppo di ricerca del prof. Luciano Pandolfo recentemente si è introdotto l'utilizzo di anioni bicarbossilato [81, 82]. Questi leganti, presentando un gruppo carbossilato in più rispetto agli anioni monocarbossilato già impiegati [19], comportano una maggiore connettività tra SBU trinucleari.

I primi nuovi CP a base di Cu^{II} , anioni bicarbossilato e pirazolo/pirazolato sono stati sintetizzati e caratterizzati da A. Zorzi nel corso del suo progetto di tesi, utilizzando come anioni bicarbossilato succinato (Succ), adipato (Ad), pimelato (Pime) e ftalato (Pht) [81]. In particolare sono state caratterizzate strutturalmente le specie mononucleari $[\text{Cu}(\text{Succ})(\text{HPz})_2]$, $[\text{Cu}(\text{Ad})(\text{HPz})_4(\text{H}_2\text{Ad})]$, $[\text{Cu}(\text{HPime})_2(\text{HPz})_4 \cdot 2(\text{HPz})]$, $[\text{Cu}(\text{Pht})(\text{HPz})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{Pht})(\text{HPz})_2]$ in due polimorfi, $[\{\text{Cu}(\text{Pht})(\text{HPz})_4\}_3 \cdot 3\text{HPz} \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Queste specie presentano uno sviluppo polimerico monodimensionale (Fig. 29.a), tranne il composto molecolare (0D) con l'anione pimelato, e contengono spesso molecole neutre di cristallizzazione (Fig. 29.b e 29.c).

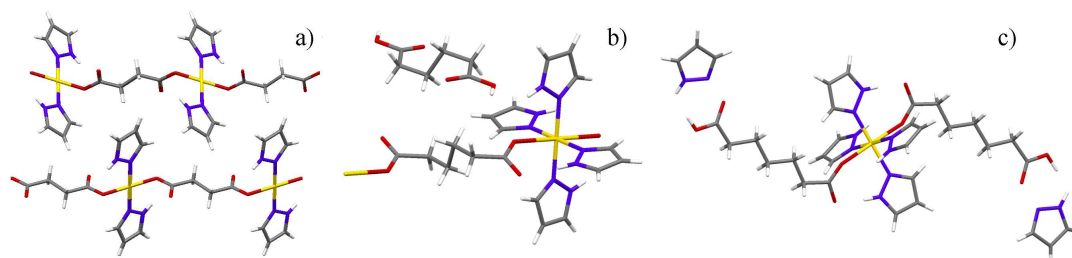


Figura 29. a) Affiancamento delle catene in $[\text{Cu}(\text{Succ})(\text{HPz})_2]$. b) Unità mononucleare di $[\text{Cu}(\text{Ad})(\text{HPz})_4(\text{H}_2\text{Ad})]$. c) Unità molecolare di $[\text{Cu}(\text{HPime})_2(\text{HPz})_4 \cdot 2(\text{HPz})]$.

È stata inoltre identificata la struttura di una sola specie basata sulla SBU trinucleare, ottenuta impiegando l'anione adipato (Fig. 30): $[\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3\}_2(\text{Ad})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Il *framework* è dotato di uno sviluppo tridimensionale, con una complessa interconnessione tra le unità trinucleari.

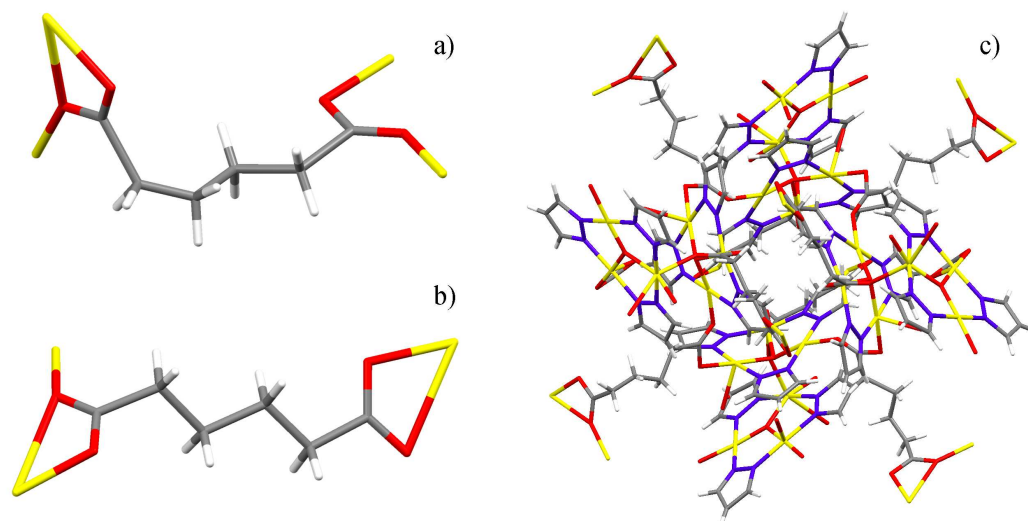


Figura 30. $[\{Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-Pz)_3(H_2O)\}_2\{Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-Pz)_3\}_2(Ad)_4 \cdot 2H_2O]$. a) e b) Due differenti geometrie di coordinazione dell'anione adipato. c) Unità ripetitiva (vista lungo l'asse cristallografico *b*).

Nel corso della stessa tesi sono state ottenute ulteriori presunte specie trinucleari, impiegando gli anioni succinato e pimelato: $[Cu_3(OH)(\mu-Pz)_3(Succ)(HPz)]$ e $[Cu_3(OH)(\mu-Pz)_3(Pime)(HPz)]$. Tali composti sono stati ottenuti in forma microcristallina, non idonea alla caratterizzazione strutturale mediante SC-XRD, quindi sono stati caratterizzati solamente mediante analisi elementare, spettri IR ed UV-Vis e misure di magnetismo. Le analisi eseguite hanno dato risultati confrontabili con quelli ottenuti per le specie trinucleari sintetizzate utilizzando anioni monocarbossilato, supportando l'ipotesi che si tratti appunto di composti dotati di SBU trinucleari.

Lo scopo del mio progetto di tesi è stato quello di sintetizzare e caratterizzare nuovi *coordination polymer* costituiti da SBU trinucleari del tipo $[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-Pz)_3]^{2+}$, connesse tra loro da anioni bicarbossilato appartenenti ad una serie con catena carboniosa lineare satura a lunghezza crescente.

Principalmente sono stati utilizzati gli anioni malonato, succinato, glutarato ed adipato, nell'intenzione di ampliare la serie già iniziata da A. Zorzi, sia completando la caratterizzazione delle specie già sintetizzate, sia sintetizzando nuovi composti.

Inoltre sono stati impiegati due bicarbossilati a catena insatura tra loro simili, cioè metilfumarato (mesaconato) e fumarato, nell'intenzione di valutare analogie o differenze strutturali con le specie ottenute utilizzando l'anione succinato, dato il medesimo numero di atomi di C nella catena.

Particolare attenzione è stata rivolta all'impiego di diverse metodologie sintetiche in modo esplorativo, rispetto la sintesi normalmente impiegata per tali composti presso il gruppo di ricerca, al fine di ottenere prodotti in forma cristallina idonei alla caratterizzazione strutturale mediante SC-XRD.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 Materiali e Metodi

Tutti i reagenti ed i solventi, disponibili commercialmente, sono stati utilizzati senza ulteriore purificazione. Tutte le reazioni e le cristallizzazioni sono state effettuate all'aria.

Le analisi elementari (C, H, N) sono state eseguite dal Laboratorio di Microanalisi presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova, utilizzando lo strumento *Finson Instrument 1108 CHNS-O Elemental Analyzer*.

Gli spettri IR sono stati eseguiti su pastiglie in KBr utilizzando lo spettrofotometro *Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR*, nell'intervallo 4000-250 cm^{-1} , con 2 scansioni ed una risoluzione di 2 cm^{-1} .

Le analisi di spettroscopia di massa a ionizzazione positiva *electrospray* (ESI-MS) sono state effettuate presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Camerino, ottenute con uno spettrometro HP ed un rivelatore *MSI 1100 Series*, utilizzando MeOH/MeCN come fase mobile. I dati ottenuti sono stati confrontati, per massa ed intensità, con quelli calcolati utilizzando il software simulatore di abbondanza isotopica *IsoPro* [83]. I valori m/z riportati sono riferiti al picco più intenso del cluster isotopico indicato.

Le suscettività magnetiche sono state misurate a temperatura ambiente ($T = 23.5\text{-}27.0\text{ }^\circ\text{C}$) con il metodo di Gouy, utilizzando una bilancia magnetica *Sherwood Scientific MSB-Auto*, effettuando la calibrazione con $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$. I momenti magnetici, espressi in B.M. (*Bohr Magneton*), sono stati calcolati dall'equazione $\mu_{\text{eff}} = 2.84 (\chi_{\text{m}}^{\text{corr}} T)^{1/2}$, utilizzando la suscettività magnetica molare corretta considerando il contributo di diamagnetismo, calcolato impiegando le adeguate costanti di Pascal, con riferimento alla formula riportata per ciascun composto.

Le raccolte dei dati di diffrazione di RX su cristallo singolo (SC-XRD) e le successive risoluzioni strutturali sono state effettuate dalla Prof.ssa Magda Monari presso il Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" dell'Università di Bologna e dalla Dott.ssa Arianna Lanza presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli

Studi di Padova. Nelle appendici A e B sono riportati i dati cristallografici, i dettagli del raffinamento strutturale e le tabelle con lunghezze ed angoli di legame.

Le raccolte dei dati di diffrazione di RX su polveri (XRPD) sono state effettuate dal Dott. Massimo Gazzano presso il Dipartimento di Chimica “G. Ciamician” dell’Università di Bologna e dalla Dott.ssa Marta Maria Natile presso l’Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari CNR-ISTM di Padova. Nell’appendice C vengono riportati i diffrattogrammi non illustrati nel testo.

3.2 Sintesi dei Bicarbossilati di Cu^{II} di Partenza

I bicarbossilati di rame di partenza, $[\text{CuR}(\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, utilizzati in seguito, sono stati sintetizzati secondo procedure riportate in letteratura: R = CH₂, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ [81, 84]; R = CH₃C=CH [85]; R = C₂H₂ [86]. Vengono impiegate le seguenti abbreviazioni: H₂Malon = acido malonico, H₂Succ = acido succinico, H₂Glut = acido glutarico, H₂Ad = acido adipico, H₂Mesac = acido metilfumarico (o mesaconico), H₂Fum = acido fumarico, HPz = pirazolo.

3.3 Sintesi di CP a Base di Cu^{II}, Anioni Bicarbossilato e Pirazolo/Pirazolato

Sono stati adottati vari approcci sintetici, al fine di ottenere cristalli di dimensioni adeguate a determinazioni SC-XRD per ciascuna delle nuove specie.

Una prima metodologia sintetica (**a**) è consistita nel trattare il bicarbossilato di Cu^{II}, sospeso per agitazione in opportuno solvente (H₂O, H₂O/DMF o MeOH), con una soluzione di HPz nel medesimo solvente. Le sintesi sono state ripetute impiegando differenti rapporti tra i reagenti (Cu:HPz compreso tra 3:4 ed 1:8).

La miscela così ottenuta è stata mantenuta in agitazione a temperatura ambiente (metodologia **a**₁) per circa 30 minuti, fino alla scomparsa, valutata visivamente, del reagente.

Talvolta la soluzione è stata mantenuta in agitazione alla temperatura di ebollizione del solvente (metodologia **a**₂), con riflusso, per circa 3 ore.

In altri casi la soluzione è stata posta in fiale di vetro, successivamente sigillate e poste orizzontalmente in stufa, ad una temperatura tale da garantire le condizioni solvotermiche (metodologia **a**₃), in particolare ad 85 °C se in MeOH ed a 115 °C se in H₂O o H₂O/DMF. Le reazioni effettuate con questa metodologia sono state seguite visivamente, notando la progressiva scomparsa del reagente residuo dal fondo della fiala e la comparsa del prodotto sulla superficie interna della fiala a contatto con la soluzione e sul fondo della stessa. Le condizioni solvotermiche sono state mantenute per un tempo variabile, tale da essere sufficiente per la scomparsa del reagente, senza osservare decomposizione.

Una seconda metodica di sintesi (metodologia **b**) è consistita inizialmente nel neutralizzare con NaOH l'acido bicarbossilico, disciolto in H₂O o MeOH, aggiungendo in seguito HPz nella quantità desiderata. Successivamente è stato aggiunto Cu(SO)₄·5H₂O, in quantità stechiometrica rispetto il bicarbossilato di sodio. La soluzione così ottenuta viene posta in fiala di vetro, applicando e mantenendo le condizioni solvotermiche con le modalità già descritte.

In una terza via sintetica (metodologia **c**) una soluzione (in H₂O o MeOH) di HPz è stata trattata con una quantità stechiometrica di NaOH, quindi aggiunta ad una sospensione di bicarbossilato di rame nel medesimo solvente. La soluzione-sospensione così ottenuta è stata mantenuta in agitazione per alcuni minuti a temperatura ambiente.

Un'ulteriore via sintetica (metodologia **d**) è consistita nel trattamento con NaOH in H₂O o MeOH di specie mononucleari del tipo [CuR(COO)₂(HPz)_n] (n = 2, 4), ottenute in precedenza.

Per ogni metodologia sintetica il prodotto di reazione è stato separato dalla soluzione per filtrazione, se pulverulento, o per decantazione, se cristallino o microcristallino, ed è stato lavato con il solvente impiegato per la reazione. Le acque madri e di lavaggio sono state unite e lasciate evaporare, ottenendo la cristallizzazione di ulteriori prodotti, in tempi successivi ed in differenti frazioni.

Nel caso in cui il prodotto sia stato valutato, al microscopio ottico, idoneo all'analisi SC-XRD, è stato conservato in una fiala sigillata in presenza di solvente. In caso contrario il prodotto è stato essiccato sotto vuoto, per poter effettuare le altre caratterizzazioni.

Per ciascun composto sintetizzato vengono descritti i diversi approcci impiegati, riportando le condizioni di sintesi che hanno fornito le migliori rese.

I prodotti ottenuti vengono indicati con la simbologia $\mathbf{X}_y\mathbf{n}$: X è l'iniziale maiuscola del nome dell'anione bicarbossilato impiegato (ad esempio S per succinato); y è la tipologia di struttura (presunta quando non caratterizzata mediante SC-XRD) con tr = trinucleare, d = dinucleare, m = mononucleare; n è il numero identificativo del composto, in caso di più composti con struttura della medesima tipologia.

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-Pz)₃(Succ)] (S_{tr}2).

A 438 mg (2.03 mmol) di Cu(Succ)·2H₂O sospesi in 75 mL di H₂O sono stati aggiunti 277 mg (4.07 mmol) di HPz sciolti in 30 mL di H₂O. La sospensione, che cambia colorazione da azzurra a blu, è stata mantenuta a 115 °C per 4 h (Metodologia **a**₃). Si sono ottenuti 246 mg (0.47 mmol) di **S_{tr}2** (MM = 524.93 g mol⁻¹). Resa: 69.3%. Analisi elementare calcolata per C₁₃H₁₄Cu₃N₆O₅: C, 29.74%; H, 2.69%; N, 16.01%. Trovata: C, 29.83%; H, 2.64%; N, 15.98%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3408s, 3120w, 3100w, 1600s, 1553s, 1496m, 1488s, 1428s, 1414s, 1385s, 1298s, 1280m, 1223m, 1185m, 1168m, 1071s, 1055s, 997w, 971w, 900w, 888w, 778s, 769s, 645m, 630s, 587w, 530w, 474w, 440w, 370s, 360s. μ_{eff} (297K) = 2.32 BM. Il composto **S_{tr}2** è stato caratterizzato mediante SC-XRD.

Reazioni analoghe (Metodologia **a**₃) sono state condotte utilizzando rapporti di reazione diversi (Cu:HPz = 3:4 o 1:4) e solventi differenti (MeOH, H₂O:DMF = 9:1, 1:1 o 1:9), ottenendo rese generalmente inferiori.

Utilizzando la metodologia **a**₂, con H₂O come solvente, si è ottenuta, con resa del 71.5%, la specie **S_{tr}2** in forma pulverulenta, identificata mediante analisi elementare e spettro IR, per confronto con la specie autentica.

Seguendo la metodologia **a**₁, con Cu: HPz = 1:2 o 1:4, è stata ottenuta, come prodotto di reazione, la specie trinucleare già nota [Cu₃(μ₃-OH)(μ-Pz)₃(Succ)(HPz)] (**S_{tr}1**) [81] in forma microcristallina, caratterizzata mediante analisi elementare e spettro IR.

Per evaporazione all'aria delle acque madri ottenute seguendo le metodologie di sintesi sopra riportate, sono stati ottenuti, per cristallizzazione frazionata, precipitati cristallini di due diverse specie mononucleari: una prima frazione costituita da cristalli viola della specie polimerica già nota [Cu(Succ)(HPz)₂] (**S_m1**) [81] ed una

seconda frazione costituita da cristalli blu della specie monomerica $[\text{Cu}(\text{HSucc})_2(\text{HPz})_4]$ (**S_{m2}**, *vide infra*). I due composti sono stati identificati mediante confronto di spettro IR con le specie autentiche.

Impiegando la metodologia **b**, con $\text{Cu}:\text{HPz} = 1:2$ in H_2O , si è ottenuta la specie **S_{tr2}** in forma cristallina. Dalle acque madri lasciate evaporare all'aria si sono ottenuti, per cristallizzazione frazionata, precipitati cristallini di **S_{m1}**, **S_{m2}** e della specie già nota $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{HPz})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [87], identificati mediante analisi elementare, confronto di spettro IR ed analisi XRPD.

Trattando la specie mononucleare **S_{m1}** con NaOH in H_2O (Metodologia **d**) si è ottenuta, in forma microcristallina, la specie **S_{tr1}**, che è stata caratterizzata mediante analisi elementare e spettro IR. Ripetendo la reazione in MeOH si è ottenuto un prodotto di reazione pulverulento grigio, non caratterizzato, mentre dalla soluzione residua lasciata evaporare si sono ottenuti dei cristalli blu, non ancora caratterizzati.

$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3(\text{Succ})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x(\text{MeOH})_y$ (S_{tr3}**).**

A 23.7 mg (0.20 mmol) di H_2Succ , sciolti in 6.6 mL di MeOH e neutralizzati con 0.40 mL (0.40 mmol) di NaOH 1M, sono stati aggiunti 27.6 mg (0.41 mmol) di HPz e successivamente 5.0 mL (0.20 mmol) di una soluzione 40.0 mM di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in MeOH. Si è osservata la rapida formazione di un solido azzurro e la sospensione è stata posta ad 85 °C per circa 3 h (Metodologia **b**). Si è ottenuto un prodotto di reazione misto, composto da **S_{tr3}**, in forma di cristalli blu, separati per decantazione, e da un solido azzurro-grigio pulverulento, non caratterizzato. Il composto **S_{tr3}** è stato caratterizzato mediante SC-XRD.

$[\text{Cu}(\text{HSucc})_2(\text{HPz})_4]$ (S_{m2}**).**

A 533 mg (2.47 mmol) di $\text{Cu}(\text{Succ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sospesi in 40 mL di H_2O , sono stati aggiunti 294 mg (2.49 mmol) di H_2Succ e 678 mg (9.95 mmol) di HPz (Metodologia **a₁**). Si è ottenuta rapidamente una soluzione di colore blu scuro limpida, che è stata mantenuta in agitazione per circa 10 minuti e quindi lasciata evaporare. Si sono ottenuti, in frazioni differenti, 42.7 mg (0.14 mmol, resa 5.5%) di cristalli viola di **S_{m1}**, identificato mediante analisi elementare e spettro IR, e 576 mg (1.01 mmol) di **S_{m2}** (MM = 570.02 g mol⁻¹), in cristalli blu. Resa 40.8%. Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{CuN}_8\text{O}_8$: C, 42.14%; H, 4.60%; N, 19.66%. Trovata: C, 42.02%; H, 4.78%; N, 19.77%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3282s, 3135m, 1702s, 1683s, 1580s, 1556s,

1523m, 1465m, 1426s, 1411sh, 1366s, 1308m, 1249s, 1220s, 1186s, 1165s, 1121s, 1065s, 1051s, 996w, 963w, 945m, 911w, 897w, 875m, 847m, 781s, 761s, 690w, 657m, 610s, 597m, 430m, 295m. μ_{eff} (297K) = 1.65 BM. ESI - MeOH/MeCN: 69.2 (82) [Hpz+H]⁺, 141.1 (26) [H₂Succ+Na]⁺, 199.1 (100) [Cu^I(Hpz)₂]⁺, 316.0 (70) [Cu(HSucc)(Hpz)₂]⁺. Il composto **S_{m2}** è stato caratterizzato mediante SC-XRD.

Anche seguendo altre metodologie sintetiche si è ottenuta, dalle acque madri lasciate evaporare, la specie **S_{m2}**, identificata mediante analisi elementare e confronto di spettro IR.

Metodologia **a₁**, Cu:HPz = 1:2 o 1:4, in H₂O o MeOH, in assenza di H₂Succ.

Metodologia **a₂**, Cu:HPz = 3:4 o 1:2, in H₂O o MeOH.

Metodologia **a₃**, Cu:HPz = 1:2 o 1:4, in H₂O, per circa 3-4 h.

In ciascun caso **S_{m2}** è cristallizzato dalla soluzione solo in frazioni successive alla precipitazione della specie **S_{m1}**.

α -[Cu₃(OH)(μ -Pz)₃(Glut)] (G_{tr1}).

A 107 mg (0.48 mmol) di Cu(Glut)·1.5H₂O, sospesi in 24 mL di H₂O, sono stati aggiunti 132 mg (1.94 mmol) di HPz e la sospensione è stata mantenuta a 115 °C per 4 h (Metodologia **a₃**). Si sono ottenuti 25.6 mg (0.047 mmol) di **G_{tr1}** (MM = 538.95 g mol⁻¹), in forma microcristallina. Resa 29.4%. Analisi elementare calcolata per C₁₄H₁₆Cu₃N₆O₅: C, 31.20%; H, 2.99%; N, 15.59%. Trovata: C, 31.13%; H, 2.83%; N, 15.17%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3434s, 1545s, 1488m, 1463w, 1431m, 1405m, 1381s, 1345w, 1317w, 1308w, 1277m, 1178m, 1053s, 879w, 784m, 759m, 742m, 647w, 627m, 525w, 480w, 448w, 413w, 361m.

[Cu₃(OH)(μ -Pz)₃(Glut)(H₂O)_{1.5}] (G_{tr2}).

A 40.9 mg (0.60 mmol) di Hpz, sciolti in 10 ml di H₂O, sono stati aggiunti 0.45 mL (0.45 mmol) di NaOH 1M e la soluzione ottenuta è stata aggiunta ad una sospensione di 98.9 mg (0.45 mmol) di Cu(Glut)·1.5H₂O in 20 mL di H₂O (Metodologia **c**). Mantenendo l'agitazione per circa 12 h, si sono ottenuti 71.8 mg (0.13 mmol) di solido blu pulverulento di **G_{tr2}** (MM = 565.98 g mol⁻¹). Resa 84.6%. Analisi elementare calcolata per C₁₄H₁₉Cu₃N₆O_{6.5}: C, 29.71%; H, 3.38%; N, 14.85%. Trovata: C, 30.58%; H, 2.75%; N, 14.84%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3429s, 1579s, 1550s,

1488m, 1462w, 1429m, 1394s, 1381s, 1277w, 1269w, 1253w, 1179m, 1055s, 768s, 674w, 655w, 626m, 484w, 446w, 363m. Effettuata XRPD.

Dalle acque madri lasciate evaporare si sono ottenuti dei cristalli blu della specie $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3(\text{Glut})(\text{HPz})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**G_{tr}5**) (*vide infra*).

La specie **G_{tr}2** è stata ottenuta in forma microcristallina impiegando la metodologia **a₃**, Cu:HPz = 1:4 in H₂O:DMF = 9:1 per circa 4 h, ed è stata identificata mediante analisi elementare, spettro IR ed XRPD.

β -[Cu₃(OH)(μ -Pz)₃(Glut)] (G_{tr}3).

A 26.3 mg (0.20 mmol) di H₂Glut, sciolti in 6.6 mL di H₂O e neutralizzati con 0.40 mL (0.40 mmol) di NaOH 1M, sono stati aggiunti 54.3 mg (0.80 mmol) di HPz e successivamente 5.0 mL (0.20 mmol) di una soluzione 40.0 mM di CuSO₄·5H₂O in H₂O. La soluzione blu ottenuta è stata posta a 115 °C per circa 4 h (Metodologia **b**). Si sono ottenuti 7.0 mg (0.013 mmol) di **G_{tr}3** (MM = 538.95 g mol⁻¹), in forma microcristallina. Resa 19.5%. Analisi elementare calcolata per C₁₄H₁₆Cu₃N₆O₅: C, 31.20%; H, 2.99% N, 15.59%. Trovata: C, 31.43%; H, 1.96%; N, 15.36%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3441s, 1545s, 1488m, 1463m, 1447m, 1434s, 1413s, 1381s, 1345w, 1308w, 1271m, 1178m, 1054s, 888w, 878w, 785m, 756m, 742m, 647w, 627m, 523w, 485w, 446w, 412w, 363m.

Dalle acque madri lasciate evaporare si sono ottenuti dei cristalli blu-viola della specie già nota [Cu(SO₄)(HPz)₄·H₂O] [87], identificati mediante analisi elementare, confronto di spettro IR ed XRPD.

[Cu₃(μ_3 -OH)(μ -Pz)₃(Glut)(DMF)_{0.5}] (G_{tr}4).

A 107 mg (0.48 mmol) di Cu(Glut)·1.5H₂O, sospesi in 10.8 mL di DMF e 1.2 mL di H₂O, sono stati aggiunti 132 mg (1.93 mmol) di HPz e la sospensione è stata posta a 115 °C per 4 h (Metodologia **a₃**). Si è ottenuta una miscela solida, costituita da una specie microcristallina in minima quantità e da un solido pulverulento grigio. Il solido è stato eliminato per filtrazione e nella soluzione blu sono stati lasciati diffondere lentamente vapori di etere etilico. Dopo circa 15 giorni si sono ottenuti cristalli blu scuro di **G_{tr}4** (MM = 575.50 g mol⁻¹), alcuni dei quali sono stati mantenuti umidi per eseguire la caratterizzazione mediante SC-XRD, mentre il rimanente è stato seccato sotto vuoto, ottenendo in totale 36.8 mg (0.064 mmol).

Resa 39.7%. Analisi elementare calcolata per $C_{15,5}H_{19,5}Cu_3N_{6,5}O_{5,5}$: C, 32.35%; H, 3.42%; N, 15.82%. Trovata: C, 32.45%; H, 2.99%; N, 15.44%. IR (in KBr, cm^{-1}): 3401br, 3134br, 1651s, 1551s, 1490m, 1417s, 1406s, 1381s, 1318w, 1280m, 1178m, 1103w, 1059s, 966w, 922w, 882w, 759s, 664w, 627m, 472br, 364m. Il composto **G_{tr}4** è stato caratterizzato mediante SC-XRD.

[Cu₃(μ_3 -OH)(μ -Pz)₃(Glut)(HPz)(H₂O)₂] \cdot 0.5H₂O (G_{tr}5).

Dalle acque madri ottenute dalla sintesi descritta per **G_{tr}2** (Metodologia c) lasciate evaporare, si sono ottenuti circa 10 mg (0.015 mmol) di cristalli blu di **G_{tr}5** (MM = 652.07 g mol⁻¹). Resa 10.2%. Analisi elementare calcolata per $C_{17}H_{25}Cu_3N_8O_{7,5}$: C, 31.31%; H, 3.86% N, 17.18%. Trovata: C, 31.51%; H, 3.55%; N, 16.63%. IR (in KBr, cm^{-1}): 1557s, 1490w, 1445sh, 1407s, 1382s, 1357m, 1305m, 1278m, 1211w, 1179w, 1167w, 1131w, 1065s, 945w, 882w, 762s, 658w, 626w, 503w, 356m. Il composto **G_{tr}5** è stato caratterizzato mediante SC-XRD.

La specie **G_{tr}5**, in forma microcristallina è stata ottenuta anche impiegando altre metodologie sintetiche. Ad esempio impiegando la metodologia **a₂** (Cu:HPz = 1:4 in MeOH), **G_{tr}5** è stato isolato per evaporazione della soluzione ottenuta dopo filtrazione del materiale non reagito. Il prodotto è stato identificato mediante analisi elementare, confronto di spettro IR ed XRPD.

Impiegando la metodologia **c** (Cu:HPz = 1:2 in MeOH), si è ottenuta, come primo precipitato aghiforme dalla soluzione lasciata evaporare, la specie **G_{tr}5**, identificata mediante confronto di spettro IR.

Applicando a **G_m1** la metodologia **d**, si sono ottenuti degli aggregati di cristalli aghiformi blu, identificati come **G_{tr}5** mediante confronto di spettro IR.

[Cu₂(OH)(μ -Pz)(Glut)] (G_d1).

A 312 mg (1.41 mmol) di Cu(Glut) \cdot 1.5H₂O, sospesi in 76 mL di H₂O, sono stati aggiunti 129 mg (1.89 mmol) di HPz. Ponendo la sospensione a 115 °C per circa 6 h (Metodologia **a₃**), si sono ottenuti 168 mg (0.49 mmol) di **G_d1** (MM = 341.27 g mol⁻¹). Resa 69.8%. Analisi elementare calcolata per $C_8H_{10}Cu_2N_2O_5$: C, 28.16%; H, 2.95% N, 8.21%. Trovata: C, 28.13%; H, 2.98%; N, 8.27%. IR (in KBr, cm^{-1}): 3117br, 1587s, 1538s, 1490w, 1428m, 1400s, 1380m, 1340m, 1315m, 1282w,

1267m, 1216w, 1177m, 1166w, 1056m, 1026w, 1013w, 937br, 900w, 880w, 780w, 751m, 623m, 610m, 520w, 477m, 401w, 353w, 304m. $\mu_{\text{eff}}(297\text{K}) = 2.44 \text{ BM}$.

La specie **G_d1**, identificata mediante analisi elementare e spettro IR, è stata ottenuta anche impiegando differenti metodologie sintetiche.

Metodologia **a₂**, con Cu:HPz = 3:4 o 1:2 in H₂O.

Metodologia **a₃**, con Cu:HPz = 3:4 in H₂O per circa 8 h, con Cu:HPz = 1:2 in H₂O:DMF = 9:1 per circa 10 h e con Cu:HPz = 1:4 in H₂O:DMF = 1:1 per circa 4 h.

[Cu(Glut)(HPz)₄] (G_m1).

A 499 mg (2.3 mmol) di Cu(Glut)·1.5H₂O, sospesi in 80 mL di MeOH, è stata aggiunta una soluzione di 1.24 g (18.3 mmol) di HPz in 20 mL di MeOH, mantenendo l'agitazione per circa 70h (Metodologia **a₁**). Si è ottenuta una sospensione, da cui il solido è stato eliminato per filtrazione ed identificato come reagente residuo, mediante confronto di spettro IR. Dalle acque madri lasciate evaporare si sono ottenuti 837 mg (1.8 mmol) di **G_m1** (MM = 465.95 g mol⁻¹), come precipitato solido compatto non cristallino, il quale è stato lavato con etere etilico ed essiccato. Resa 79.4 %. Analisi elementare calcolata per C₁₇H₂₂CuN₈O₄: C, 43.82%; H, 4.76% N, 24.05%. Trovata: C, 43.77%; H, 4.76%; N, 24.12%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3225br, 3134br, 3104sh, 1733m, 1580s, 1475m, 1447m, 1397s, 1356m, 1314m, 1263m, 1166m, 1127s, 1066s, 1049s, 944m, 901w, 889m, 788sh, 775s, 759sh, 695w, 610m, 593w, 556w, 532w. $\mu_{\text{eff}}(297\text{K}) = 1.72 \text{ BM}$.

[Cu(HGlut)₂(HPz)₄] (G_m2).

Dalla ricristallizzazione di 106 mg (0.23 mmol) di **G_m1**, sciolti in 4 mL di MeOH, per lenta evaporazione, si è ottenuto inizialmente **G_{tr}3**, in aggregati aghiformi blu precipitati in frazioni differenti, identificato mediante analisi elementare, confronto di spettro IR ed XRPD. Successivamente si sono ottenuti cristalli blu della specie **G_m2**, caratterizzata mediante SC-XRD. IR (in KBr, cm⁻¹): 3223br, 3123m, 3103m, 1733br, 1585br, 1523m, 1514m, 1475m, 1467m, 1447m, 1393m, 1356m, 1240br, 1165m, 1127s, 1068s, 1049s, 944m, 910w, 888m, 864w, 790m, 774m, 755w, 742m, 694w, 661w, 611m, 606m, 592m, 476w, 447w.

Non si sono invece ottenuti cristalli di **G_m1**.

α -[Cu₃(μ_3 -OH)(μ -Pz)₃(Ad)] (A_{tr}2).

A 1.33 g (5.90 mmol) di Cu(Ad)·H₂O, sospesi in 220 mL di MeOH, sono stati aggiunti 880 mg (12.9 mmol) di Hpz, sciolto in 40 mL di H₂O:MeOH = 1:1 (Metodologia a₁), con evidente cambio di colorazione da blu-verde a blu scuro. Il reagente residuo è stato eliminato per filtrazione e dalla soluzione lasciata evaporare, dopo circa 2 h, si sono ottenuti piccoli cristalli blu della specie trinucleare già nota [Cu₃(μ_3 -OH)(μ -Pz)₃(Ad)(MeOH)₂] (A_{tr}1) [81], identificata mediante analisi elementare, confronto di spettro IR ed XRPD. Dopo circa 30 giorni a temperatura ambiente, i cristalli di A_{tr}1, conservati in presenza di MeOH, sono risultati in buona parte mutati in aggregati sferici di barrette blu scuro della specie A_{tr}2, caratterizzata solamente mediante SC-XRD.

Dalle acque madri lasciate evaporare si sono ottenute ulteriori frazioni della specie trinucleare A_{tr}1 e, successivamente, la specie mononucleare già nota [Cu(Ad)(HPz)₄(H₂Ad)] (A_m1) [81]. Inoltre si sono ottenute delle frazioni di cristalli opachi incolori, identificati, mediante analisi elementare e spettro IR, come un addotto tra HPz ed H₂Ad di formula approssimativa [(H₂Ad)₅(HPz)₇]. Analisi elementare calcolata per C₅₁H₇₈N₁₄O₂₀: C, 50.74%; H, 6.51% N, 16.24%. Trovata: C, 50.52%; H, 6.65%; N, 16.32%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3215br, 3130w, 3067w, 3004w, 2962m, 2918m, 2880m, 1696s, 1463m, 1429m, 1408m, 1356m, 1282s, 1195s, 1155m, 1134m, 1050m, 934m, 903m, 861w, 783w, 751m, 690w, 607m, 509w.

β -[Cu₃(OH)(μ -Pz)₃(Ad)] (A_{tr}3).

A 49.6 mg (0.22 mmol) di Cu(Ad)·H₂O, sospesi in 12 mL di H₂O, sono stati aggiunti 59.9 mg (0.88 mmol) di HPz, notando un rapido cambio di colore da blu-verde a blu. Ponendo la sospensione a 115 °C per circa 10 h (Metodologia a₃), si sono ottenuti 24.8 mg (0.04 mmol) di A_{tr}3 (MM = 552.98 g mol⁻¹), in forma di solido microcristallino. Resa 61.2%. Analisi elementare calcolata per C₁₅H₁₈Cu₃N₆O₅: C, 32.58%; H, 3.28% N, 15.20%. Trovata: C, 32.94%; H, 2.95%; N, 15.18%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3447m, 1576sh, 1552s, 1489m, 1428m, 1412s, 1381m, 1348w, 1307m, 1280w, 1244w, 1179m, 1058s, 966w, 933w, 879w, 808m, 780m, 750s, 676w, 632m, 625m, 602w, 540w, 472w, 440w, 359m. μ_{eff} (297K) = 2.10 BM. Eseguita XRPD.

La specie **A_{tr}3**, identificata mediante analisi elementare e confronto di spettro IR, è stata ottenuta, con rese generalmente di poco inferiori, anche utilizzando differenti metodologie sintetiche.

Metodologia **a₃**, Cu:HPz = 1:2, in H₂O o in H₂O:DMF = 9:1 per circa 10 h.

Metodologia **a₂**, Cu:HPz = 1:2 o 1:4, in H₂O per circa 3 h, con prodotto in forma pulverulenta.

Metodologia **a₁**, Cu:HPz = 3:4 in H₂O, ottenendo **A_{tr}3** come primo precipitato microcristallino dalla soluzione lasciata evaporare.

Per evaporazione all'aria delle acque madri ottenute seguendo le metodologie di sintesi sopra riportate, si è ottenuta sempre la specie mononucleare **A_m1**, identificata mediante analisi elementare e confronto di spettro IR.

Metodologia **b**, Cu:HPz = 1:2 in H₂O per circa 4 h. Dalle acque madri lasciate evaporare si sono ottenuti, per cristallizzazione frazionata, precipitati cristallini delle specie **A_m1** e [Cu(SO₄)(HPz)₄·H₂O] [87], identificate mediante analisi elementare, confronto di spettro IR ed XRPD.

Metodologia **c**, Cu:NaPz = 3:4 in H₂O. Dalle acque madri lasciate evaporare si sono ottenuti, per cristallizzazione frazionata, **A_m2** ed **A_m1**, identificati mediante analisi elementare e confronto di spettro IR.

[Cu₂(OH)(μ-Pz)(Ad)] (A_d1).

A 45.8 mg (0.20 mmol) di Cu(Ad)·H₂O, sospesi in 12 mL di H₂O, sono stati aggiunti 18.3 mg (0.27 mmol) di Hpz. Ponendo la sospensione a 115 °C per circa 24 h (Metodologia **a₃**), si sono ottenuti 14.6 mg (0.041 mmol) di cristalli aghiformi geminati di **A_d1** (MM = 355.29 g mol⁻¹), per una resa del 41.1%. Analisi elementare calcolata per C₉H₁₂Cu₂N₂O₅: C, 30.43%; H, 3.40% N, 7.89%. Trovata: C, 31.19%; H, 3.27%; N, 8.08%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3567m, 3447br, 1631m, 1575m, 1538s, 1454sh, 1414s, 1384sh, 1359m, 1314m, 1274w, 1174m, 1055s, 968w, 899w, 877w, 845w, 786m, 774w, 753w, 718w, 627m, 550w, 471w, 430w, 335w.

[Cu(Ad)(HPz)] (A_m2).

A 843 mg (2.14 mmol) di Cu(Ad)·H₂O, sospesi in 180 mL di H₂O, è stata aggiunta una soluzione di 194 mg (2.85 mmol) di Hpz in 20 mL di H₂O (Metodologia **a₁**). Il reagente residuo è stato eliminato per filtrazione e dalla soluzione lasciata evaporare si è ottenuta la specie **A_{tr}3**, in forma di solido blu-verde scuro microcristallino,

identificata mediante XRPD. Dalle acque madri lasciate evaporare si sono ottenuti 109 mg (0.40 mmol) di **A_m2** (MM = 275.75 g mol⁻¹), in più frazioni consecutive di aghi microcristallini in aggregati sferici di colore verde acqua. Resa 18.6%. Analisi elementare calcolata per C₉H₁₂CuN₂O₄: C, 39.20%; H, 4.39% N, 10.16%. Trovata: C, 39.39%; H, 4.44%; N, 9.99%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3435br, 3131m, 1633s, 1576s, 1492w, 1428m, 1406s, 1365w, 1330w, 1312w, 1289m, 1260m, 1250w, 1206w, 1172w, 1151m, 1071m, 921w, 915w, 876w, 780m, 760m, 716w, 670w, 613w, 569w, 430w, 368w, 316w. μ_{eff} (297K) = 1.58 BM.

[Cu₃(μ_3 -OH)(μ -Pz)₃(Mesac)(HPz)] (**Ms_{tr}1**).

A 439 mg (1.93 mmol) di Cu(Mesac)·2H₂O, sospesi in 75 mL di H₂O, sono stati aggiunti 526 mg (7.73 mmol) di Hpz, sciolti in 30 mL di H₂O. Ponendo la sospensione a 115 °C per 3 h (Metodologia **a**₃), si sono ottenuti 220 mg (0.36 mmol) di **Ms_{tr}1** (MM = 605.01 g mol⁻¹), come cristalli aghiformi blu scuro. Resa 56.6%. Analisi elementare calcolata per C₁₇H₁₈Cu₃N₈O₅: C, 33.75%; H, 3.00% N, 18.52%. Trovata: C, 33.71%; H, 2.95%; N, 18.74%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3423m, 3151m, 3110m, 1654m, 1620s, 1612s, 1581s, 1559sh, 1510w, 1490m, 1431m, 1424m, 1395s, 1381s, 1367m, 1336s, 1289m, 1274m, 1182m, 1175s, 1138w, 1070sh, 1061s, 1002w, 970w, 940m, 887w, 849w, 808m, 781sh, 772sh, 763s, 685m, 624m, 614m, 558w, 479m, 466m, 356m. μ_{eff} (301K) = 2.40 BM. Il composto **Ms_{tr}1** è stato caratterizzato mediante SC-XRD.

La specie **Ms_{tr}1** è stata ottenuta, con rese inferiori, anche con altre metodologie sintetiche.

Metodologia **a**₁, Cu:HPz = 1:4 in H₂O, ottenendo **Ms_{tr}1** in forma pulverulenta. Dalle acque madri lasciate evaporare si è ottenuta la specie **Ms_m1** (*vide infra*).

Metodologia **a**₃, Cu:HPz = 3:4 o 1:2, in H₂O.

Metodologia **b**, Cu:HPz = 1:2 o 1:4, in H₂O. Dalle acque madri lasciate evaporare si sono ottenuti cristalli blu-viola della specie già nota [Cu(SO₄)(HPz)₄·H₂O] [87], identificata mediante analisi elementare, confronto di spettro IR ed XRPD.

[Cu(Mesac)(HPz)₂(H₂O)]·H₂O (**Ms_m1**).

A 509 mg (2.24 mmol) di Cu(Mesac)·2H₂O sospesi in 120 mL di H₂O sono stati aggiunti 611 mg (8.97 mmol) di HPz sciolti in 80 mL di H₂O (Metodologia **a**₁).

Come prodotto di reazione pulverulento e come primo precipitato microcristallino dalle acque madri, si sono ottenuti 132 mg (0.22 mmol) di **Ms_{tr}1**, identificato mediante analisi elementare e confronto di spettro IR. Dalle acque madri si sono successivamente ottenute varie frazioni di cristalli blu di **Ms_m1** (MM = 327.78 g mol⁻¹), per un totale di 355 mg (1.08 mmol). Resa 48.4%. Analisi elementare calcolata per [Cu(Mesac)(HPz)₂] (**Ms_m1'**), C₁₁H₁₂CuN₄O₄: C, 40.31%; H, 3.69%; N, 17.09%. Trovata: C, 40.39%; H, 3.43%; N, 17.18%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3325br, 3153m, 3137m, 1604s, 1584s, 1522m, 1465s, 1422m, 1385m, 1337s, 1283m, 1250m, 1163w, 1135m, 1109s, 1066s, 1046s, 1017w, 944w, 924w, 912m, 901w, 876w, 805m, 770s, 734w, 702m, 607m, 437w, 304m. Per **Ms_m1'** μ_{eff} (297K) = 1.77 BM. Il composto **Ms_m1** è stato caratterizzato mediante SC-XRD. Eseguita XRPD su **Ms_m1'**.

La specie **Ms_m1** è stata ottenuta anche come precipitato cristallino dalle acque madri lasciate evaporare realizzate con altre metodologie sintetiche, ed identificata mediante analisi elementare e confronto di spettro IR.

Metodologia **a**₃, Cu:HPz = 3:4, 1:2 o 1:4, in H₂O per circa 3 h.

Metodologia **b**, Cu:HPz = 1:4, in H₂O o MeOH per circa 3 h, e Cu:HPz = 1:2, in H₂O per circa 3 h.

Metodologia **c**, Cu:NaPz = 3:4, in H₂O.

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-Pz)₃(Fum)(HPz)] (**F_{tr}1**).

A 48.1 mg (0.27 mmol) di Cu(Fum)·2H₂O, sospesi in 12 mL di H₂O, sono stati aggiunti 74.8 mg (1.10 mmol) di HPz. Ponendo la sospensione a 115°C per circa 8 h (Metodologia **a**₃), si sono ottenuti 20 mg (0.034 mmol) di cristalli blu della specie **F_{tr}1** (MM = 590.99 g mol⁻¹). Resa 37.6%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3434br, 3105m, 1616s, 1576s, 1490w, 1400s, 1383m, 1342s, 1269w, 1183m, 1172m, 1064s, 987m, 789m, 774m, 753m, 688m, 621m, 480w, 356m. Il composto **F_{tr}1** è stato caratterizzato mediante SC-XRD.

Dalle acque madri lasciate evaporare è stato ottenuto un fondo oleoso di colore verde, non caratterizzato.

[Cu₃(OH)(μ -Pz)₃(Malon)] (M_{tr}1).

A 40.7 mg (0.60 mmol) di Hpz, sciolti in 5 ml di H₂O, sono stati aggiunti 0.59 mL (0.59 mmol) di NaOH 1M e la soluzione ottenuta è stata aggiunta ad una soluzione di 90.3 mg (0.45 mmol) di Cu(Malon)·1.5H₂O in 10 mL di H₂O, con veloce formazione di solido pulverulento blu scuro (Metodologia c). Sono stati ottenuti 24.4 mg (0.048 mmol) di M_{tr}1 (MM = 510.90 g mol⁻¹), per una resa di 31.8%. Analisi elementare calcolata per C₁₂H₁₂Cu₃N₆O₅: C, 28.21%; H, 2.37%; N, 16.45%. Trovata: C, 28.02%; H, 2.73%; N, 16.56%. IR (in KBr, cm⁻¹): 3546m, 3350br, 3132m, 2925m, 2854m, 1593s, 1490m, 1430m, 1416m, 1379s, 1278m, 1177m, 1061s, 962w, 940w, 922w, 878w, 754s, 624m, 473br, 354m.

Dalle acque madri lasciate evaporare è stato ottenuto del solido non cristallino di colore rosa, non caratterizzato.

La specie M_{tr}1 è stata ottenuta anche per trattamento della specie mononucleare già nota [Cu(Malon)(HPz)₂] (M_m1) [88] (Metodologia d).

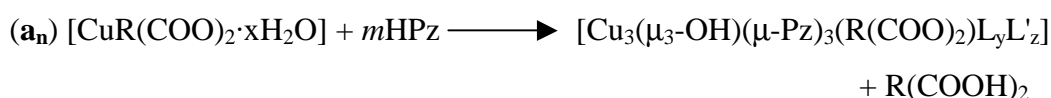
Impiegando tutte le altre metodologie sintetiche è sempre stata ottenuta solamente una soluzione di colore azzurro, da cui è cristallizzata la specie M_m1, senza mai ottenere M_{tr}1.

4. DISCUSSIONE

4.1 Metodologie Sintetiche Esplorative

L'utilizzo di diverse metodologie sintetiche è stato suggerito dall'individuazione di svariate problematiche nel corso dell'attività sperimentale.

Al tempo stesso non si è seguito uno schema di tipo combinatoriale, dato che lo scopo non è stato quello di indagare la reattività di questi sistemi in diverse condizioni, bensì l'ottenimento di nuove specie, in forma cristallina idonea alla caratterizzazione strutturale mediante SC-XRD.



Schema 1. Metodologie sintetica **a**. R = CH₂, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, CH₃C=CH, C₂H₂; m = 4/3, 2, 4, 8; n = 1, 2, 3; x = 0, 1, 1.5, 2; y = 0, 1; z = 0, 0.5, 1, 1.5, 2; L = HPz, L' = H₂O, DMF, MeOH.

Le specie sintetizzate in precedenza [81] sono state ottenute da reazioni a temperatura ambiente, in cui il bicarbossilato di rame, sciolto o sospeso nel solvente scelto, è stato trattato con HPz (Metodologia **a**₁). Per garantire il consumo della maggior parte del bicarbossilato, in genere scarsamente solubile, si è reso necessario l'utilizzo di un elevato eccesso di HPz, rispetto la quantità stechiometrica di anione pirazolato presente nell'unità trinucleare. Ciò ha però favorito, in molti casi, la formazione di specie mononucleari, con molecole di HPz coordinate, a discapito della formazione delle specie trinucleari desiderate. Altra problematica rilevante, legata alla natura polimerica dei composti, è l'insolubilità delle specie trinucleari sintetizzate, che precipitano dall'ambiente di reazione velocemente, con cristalli di piccole dimensioni e che non risultano successivamente ricristalizzabili.

Durante la mia attività di tesi, le soluzioni-sospensioni ottenute dal trattamento dei bicarbossilati di Cu^{II} con HPz a temperatura ambiente sono state sottoposte a successivi trattamenti termici, al fine di favorire, anche con quantità di HPz prossime al valore stechiometrico, il decorso della reazione verso specie di natura trinucleare. Portando le soluzioni all'ebollizione con riflusso (Metodologia **a**₂), sono stati ottenuti

dei risultati in questo senso, però con prodotti in forma pulverulenta e quindi non caratterizzabili strutturalmente. Ponendo invece le soluzioni in condizioni solvotermiche (Metodologia **a**₃), si sono ottenuti risultati migliori, mantenendo relativamente basse le quantità di HPz necessarie alla scomparsa del reagente e portando alla formazione di prodotti in forma prevalentemente cristallina.

Per la realizzazione delle condizioni solvotermiche, l'utilizzo delle fiale di vetro in luogo dei reattori Parr [64] ha consentito il controllo visivo del decorso della reazione. Ciò ha permesso di evitare, almeno nella maggior parte dei casi, quantità rilevanti di reagente residuo e fenomeni di degrado delle specie presenti nell'ambiente di reazione.

L'impiego delle condizioni solvotermiche ha consentito, almeno in parte, di superare le problematiche legate all'insolubilità dei reagenti, considerando che in tali condizioni solitamente diminuisce la viscosità del solvente e la solubilità delle specie aumenta [8]. Tale considerazione è stata suggerita da una particolare osservazione nel progredire delle reazioni: i cristalli di prodotto si sono formati non solo in prossimità del reagente residuo sul fondo delle fiale, ma anche sulle pareti interne a contatto con la soluzione, indicando che la formazione del prodotto è avvenuta probabilmente a partire dai reagenti disciolti. Queste condizioni hanno consentito la formazione dei prodotti in cristalli dalle dimensioni spesso adeguate alla caratterizzazione strutturale, risolvendo anche le problematiche legate alla rapida precipitazione di specie insolubili e di piccole dimensioni.

In questo modo sono state ottenute le nuove specie **S_{tr}2**, **Ms_{tr}1** ed **F_{tr}1**, in forma cristallina idonea all'analisi SC-XRD, ed i nuovi composti **G_{tr}1**, **G_{tr}2**, **G_d1**, **A_{tr}3** ed **A_d1**, in forma microcristallina.

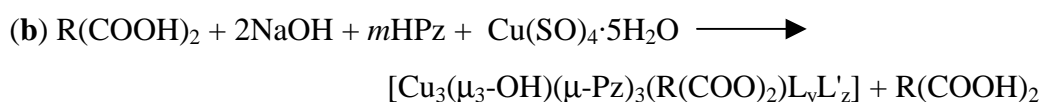
Un ulteriore raffinamento delle condizioni sintetiche, per ottenere cristalli di dimensioni maggiori, potrebbe essere realizzato agendo sulla temperatura, ovvero impiegando delle variazioni controllate della temperatura nel tempo. Le poche prove effettuate finora in questo senso non hanno però avuto particolare successo.

Particolare è stata la sintesi del composto **G_{tr}4**, non ottenuto direttamente seguendo la metodologia **a**₃: in questo caso le acque madri, con un'elevata percentuale di DMF, sono risultate di colore particolarmente scuro, a differenza delle acque madri solitamente ottenute con questa metodologia sintetica. Supponendo quindi un'elevata concentrazione di prodotto nella soluzione ottenuta e considerando la relativamente bassa tensione di vapore della DMF, che comporta un processo di evaporazione

all'aria molto lento, per favorire la cristallizzazione del prodotto la soluzione è stata esposta a vapori di etere etilico, solitamente non-solvente per le specie ottenute. Da notare però che tale metodologia sintetica non ha portato a risultati analoghi se impiegata con alcuni altri bicarbossilati.

Altre vie sintetiche (**b** e **c**) sono state suggerite da alcune considerazioni circa il possibile meccanismo di reazione per la formazione di specie trinucleari.

In primo luogo i bicarbossilati di Cu^{II} presentano un anione per ciascun catione, mentre nelle specie trinucleari il rapporto bicarbossilato:Cu è 1:3. Quindi tale legante, già coordinato a Cu^{II} nel reagente di partenza, deve essere rimosso dalla sfera di coordinazione del centro metallico nel corso della reazione. Si è ipotizzato che tale interazione coordinativa potesse essere sufficientemente intensa da favorire il decorso della reazione verso la specie mononucleare [Cu(R(COO)₂(HPz)_x], piuttosto che verso la specie trinucleare.

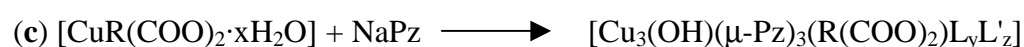


Schema 2. Metodologia sintetica **b**. R = CH₂, C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈, CH₃C=CH, C₂H₂; m = 4/3, 2, 4, 8; y = 0, 1; z = 0, 0.5, 1, 1.5, 2; L = HPz, L' = H₂O, MeOH.

Quindi si è scelto di eseguire alcune sintesi secondo la metodologia **b** (Schema 2), unendo contemporaneamente ad un sale di Cu^{II} (CuSO₄) sia l'anione bicarbossilato, precedentemente formato, sia il pirazolo. Tale metodologia è comunemente riportata in letteratura per la sintesi di svariati MOF e CP, soprattutto applicando in seguito le condizioni solvotermiche [8, 11, 36]. Questa procedura non si è però rivelata particolarmente utile: si sono ottenute nuovamente le specie già sintetizzate con il precedente metodo, **S_{tr}2**, **A_{tr}3** ed **M_str1**. In ciascun caso i prodotti sono stati ottenuti in forma cristallina o microcristallina. Solamente i composti **S_{tr}3** e **G_{tr}3** sono stati sintetizzati esclusivamente seguendo questa metodologia e non con altre. Da notare che dalle acque madri ottenute da questa via sintetica e lasciate evaporare spesso è cristallizzata la specie già nota [Cu(SO₄)(HPz)₄·H₂O] [87], indipendentemente dall'anione bicarbossilato impiegato.

In secondo luogo Hpz, oltre a coordinarsi al centro metallico, nei sistemi trinucleari triangolari deve essere deprotonato per poter disporsi a ponte μ. Secondo il meccanismo considerato valido per la formazione delle specie trinucleari con anioni

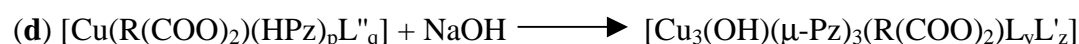
monocarbossilato, la basicità del gruppo carbossilato è sufficiente a tale scopo [17]. Dato che la basicità degli anioni bicarbossilato non risulta notevolmente differente rispetto quella degli anioni monocarbossilato, si è ipotizzato che, nei casi di difficile ottenimento di composti trinucleari, tale basicità non si possa adeguatamente esprimere. Questa considerazione è supportata sia dalla possibilità di una interazione coordinativa sufficientemente forte con Cu^{II} , sia dalla natura polimerica dei reagenti, riportata in letteratura per malonato e succinato [89, 90] ed ipotizzata per gli altri bicarbossilati, che ne comporta una scarsa solubilità.



Schema 3. Metodologia sintetiche **c**. $\text{R} = \text{CH}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8, \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}, \text{C}_2\text{H}_2$; $x = 0, 1, 1.5, 2$; $y = 0, 1$; $z = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$; $\text{L} = \text{HPz}, \text{L}' = \text{H}_2\text{O}, \text{MeOH}$.

Sulla base di tali considerazioni, in alcuni casi è stata seguita la metodologia **c** (Schema 3), aggiungendo al bicarbossilato di Cu^{II} HPz in forma deprotonata. In questo modo sono state ottenute le specie **G_{tr}2**, **A_{tr}3** ed, in particolare, **M_{tr}1**. Quest'ultima specie non era mai stata ottenuta in precedenza con altre metodologie sintetiche, le quali hanno portato solamente al composto **M_m1**, cristallizzato dalle acque madri lasciate evaporare.

Tali specie trinucleari sono comunque state ottenute in forma pulverulenta, quindi non idonea alla caratterizzazione strutturale mediante SC-XRD.



Schema 4. Metodologia sintetica **d**. $\text{R} = \text{CH}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_4\text{H}_8, \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}, \text{C}_2\text{H}_2$; $y = 0, 1$; $z = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$; $\text{L} = \text{HPz}, \text{L}' = \text{H}_2\text{O}, \text{MeOH}, \text{L}'' = \text{H}_2\text{Ad}$; $p = 2, 4$; $q = 0, 1$.

La metodologia sintetica **d** (Schema 4) è stata impiegata in passato all'interno del gruppo di ricerca per ottenere la specie trinucleare $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{HPz})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ a partire dalla specie mononucleare di formiato $[\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{HPz})_2]$ [76]. Anche questa metodologia si basa sulla deprotonazione del pirazolo, già presente nel reagente, utilizzando una base esogena. Le specie mononucleari sintetizzate in precedenza sono quindi state trattate con una quantità stechiometrica di base, per deprotonare un HPz per ciascun centro metallico e fornire il gruppo OH centrale alla relativa specie trinucleare. Con tale metodologia

si sono ottenuti i composti **M_{tr}1**, **S_{tr}1**, **G_{tr}5** ed **A_{tr}3**. Da notare che l'aggiunta di una base forte alle specie mononucleari ha comportato in molti casi fenomeni di degrado, con formazione di un solido grigio pulverulento, non identificato, e non della specie trinucleare.

4.2 Proprietà Magnetiche

Non tutti i nuovi composti sono stati caratterizzati mediante misure di magnetismo, data la quantità in cui sono stati sintetizzati, insufficiente per tali misure.

Per quanto riguarda le specie trinucleari **S_{tr}2**, **A_{tr}3** e **Ms_{tr}1**, il μ_{eff} risultante è rispettivamente pari a 2.32, 2.10 e 2.40 BM, quindi evidentemente inferiore al valore corrispondente a tre ioni Cu^{II} indipendenti (5.19 BM). Ciò suggerisce la presenza, tra gli spin dei tre cationi all'interno dell'SBU, di interazioni di tipo antiferromagnetico, senza che però vi sia una completa compensazione, dato il numero dispari dei centri di spin, come spesso accade per complessi trinucleari con disposizione degli spin a triangolo equilatero [72, 91].

Tali valori sono inoltre confrontabili sia con quelli ottenuti per **S_{tr}1** ed **A_{tr}1** (rispettivamente 2.42 e 2.63 BM) [81], che con quelli riportati per le specie trinucleari formate da anioni mononocarbossilato, pari a circa 2.2 BM [17, 92].

Considerando invece le specie mononucleari **S_m2**, **G_m1**, **A_m2** e **Ms_m1**, il valore di μ_{eff} ottenuto, rispettivamente 1.65, 1.72, 1.58 e 1.77 BM, è generalmente prossimo ad 1.73 BM, come atteso per composti formati da SBU contenenti un solo centro metallico ed in assenza di interazioni tra gli spin di unità adiacenti.

Infine il valore risultante per **G_d1**, 2.44 BM, è confrontabile con quello ottenuto per le specie trinucleari, pur supponendo la specie di natura dinucleare. Al tempo stesso tale μ_{eff} è inferiore al valore corrispondente a due ioni indipendenti (3.46 BM), quindi può essere indice di eventuali interazioni antiferromagnetiche tra i due spin presenti nella specie con presunte SBU dinucleari. Quindi, in questo caso, la misura di magnetismo non ha dato particolari indicazioni sulla natura della nuova specie sintetizzata.

4.3 Caratterizzazione Strutturale

4.3.1 Polimeri di Coordinazione Basati sul *Cluster* Triangolare Trinucleare $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3]^{2+}$

4.3.1.1 Caratteristiche Generali

Le specie trinucleari sintetizzate nel corso di questo lavoro di tesi e caratterizzate strutturalmente sono costituite dalla tipica SBU formata da tre centri metallici disposti ai vertici di un triangolo approssimativamente equilatero (distanze Cu...Cu comprese tra 3.3 e 3.4 Å circa). L'ossigeno del gruppo $\mu_3\text{-OH}$ centrale è fuori del piano su cui giacciono i centri metallici, ad una distanza dal piano stesso compresa tra 0.2 e 0.7 Å circa. Le distanze Cu-OH sono comprese tra 2.0 e 2.1 Å circa. Gli atomi di N dei pirazolati giacciono, di norma, leggermente al di fuori del piano definito dai tre atomi di Cu, con una distanza Cu-N compresa tra 1.9 e 2.0 Å circa.

I valori sopra indicati (Fig. 31) sono in linea con quelli riportati per composti analoghi [17-19, 70, 71, 75, 77, 78, 92, 93].

Altri parametri geometrici, distanze ed angoli di legame sono riportati nelle appendici A e B.

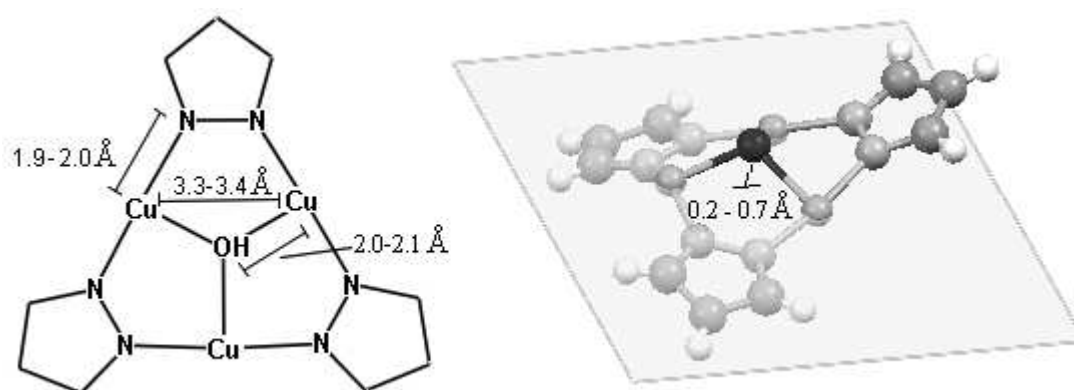


Figura 31. SBU trinucleare: a sinistra distanze Cu...Cu, Cu-OH e Cu-N, a destra deviazione del gruppo $\mu_3\text{-OH}$ centrale dal piano su cui giacciono i tre atomi di Cu.

L'unità trinucleare è carica due volte positivamente e tale carica è bilanciata da due gruppi carbossilato appartenenti a specie bicarbossiliche.

Poiché i gruppi carbossilici di uno stesso anione possono essere impegnati in diversi modi nella coordinazione agli ioni Cu^{II} di distinte unità trinucleari, ogni anione può risultare di-, tri- o tetrapotico (Fig. 32).

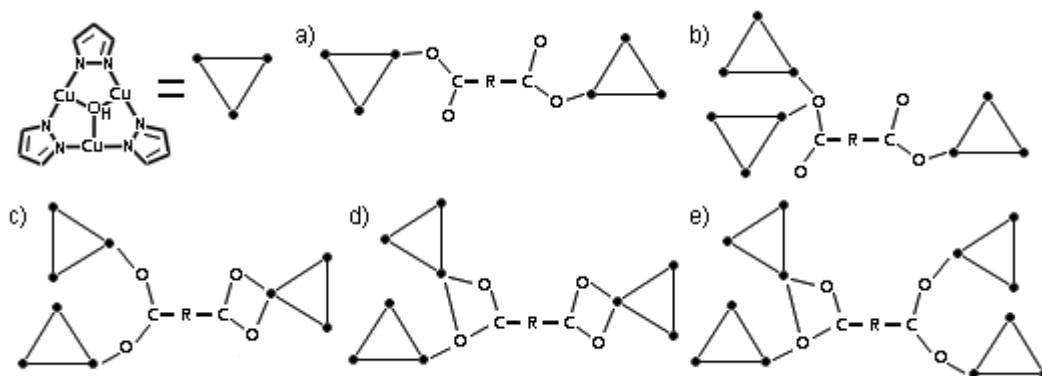


Figura 32. Esempi di espressione della politopicità degli anioni bicarbossilato a ponte osservata nel corso del presente lavoro: a) ditopico con gruppi carbossilato coordinati in modo monoatomico; b) tritopico con un gruppo carbossilato a ponte monoatomico e l'altro gruppo carbossilato coordinato in modo monoatomico; c) tritopico con un gruppo carbossilato ditopico a ponte e l'altro gruppo carbossilato coordinato in modo chelante; d) tritopico con un gruppo carbossilato a ponte chelante e monoatomico e l'altro gruppo carbossilato coordinato in modo chelante; e) tetrapotico con un gruppo carbossilato a ponte chelante e monoatomico e l'altro gruppo carbossilato ditopico a ponte.

Inoltre, in molti casi i gruppi carbossilati a ponte risultano chelanti per uno dei due centri metallici coordinati, ma talvolta, come si evince dalle distanze Cu-O (Appendice B), l'interazione chelante è piuttosto debole ed il gruppo carbossilato assume una geometria analoga ad un ponte monoatomico, *syn-syn* oppure *syn-anti*. Mediamente la distanza legante Cu-O è di circa 2.0 Å, mentre per interazioni di scarsa entità tale distanza è compresa tra 2.6 e 2.8 Å circa.

La coordinazione attorno ai centri metallici è a geometria planare quadrata o piramidale a base quadrata, anche se in alcuni casi la piramide risulta sensibilmente distorta, principalmente quando si verificano interazioni debolmente chelanti.

4.3.1.2 Descrizione Strutturale

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-Pz)₃(Succ)] (S_{tr}2).

In questo composto ciascun anione succinato interconnette quattro differenti unità trinucleari, con un gruppo carbossilato disposto a ponte *syn-syn* e l'altro gruppo carbossilato a ponte chelante e monoatomico (Fig. 33.b). In questo caso l'interazione chelante è relativamente debole, con la formazione di un ponte prossimo alla geometria *syn-anti*.

Ogni unità trinucleare (SBU) risulta connessa ad altre due mediante quattro anioni bicarbossilato, che formano due doppi ponti di tipo simmetrico, uno con geometria *syn-syn* (Cu1-Cu2' e Cu1'-Cu2) e l'altro con geometria chelante e monoatomico (Cu3-Cu1'' e Cu3''-Cu1). Le due SBU connesse mediante la seconda tipologia di doppio ponte si dispongono con i gruppi μ₃-OH centrali affacciati, mentre le due SBU connesse secondo la prima tipologia si dispongono con i gruppi μ₃-OH in versi opposti.

L'alternarsi dei due differenti doppi ponti tra SBU comporta la definizione di un'estensione polimerica monodimensionale.

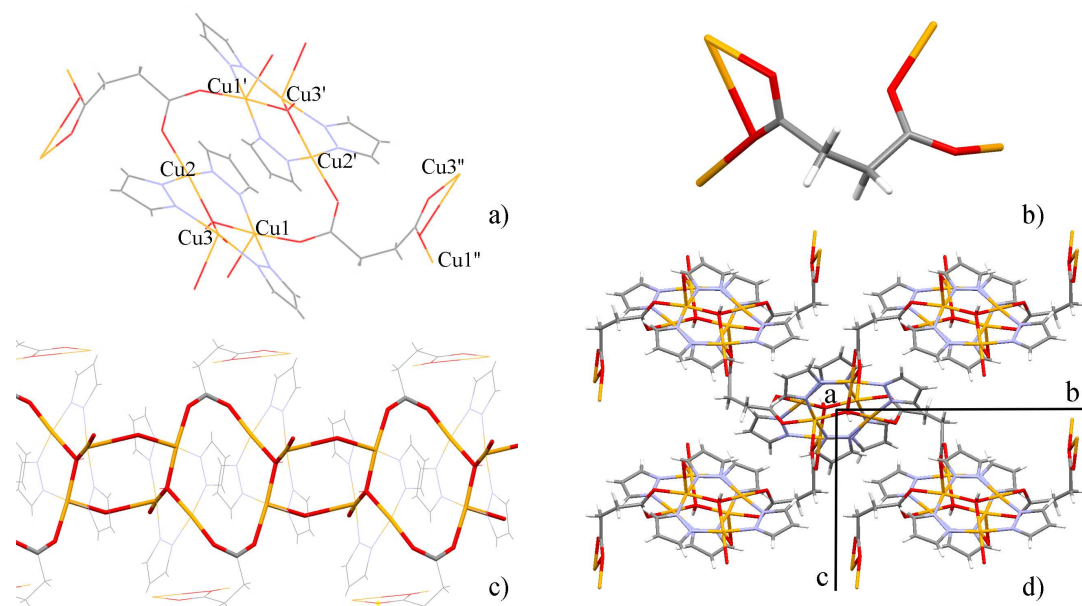
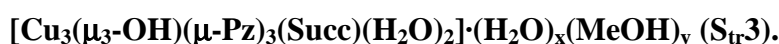


Figura. 33. S_{tr}2. a) Due unità trinucleari connesse a doppio ponte *syn-syn*. b) Geometria di coordinazione dell'anione succinato. c) Estensione lineare, con evidenziato l'alternarsi dei due tipi di doppio ponte. d) Estensione tridimensionale, da cui si notano le connessioni tra le catene lineari affiancate.

I due gruppi carbossilato del legante partecipano ciascuno alla formazione di una sola catena polimerica, quindi ogni anione bicarbossilato risulta disposto a ponte tra due differenti catene. Tali ponti sono posizionati lungo due direzioni differenti rispetto quella di sviluppo delle catene, comportando quindi l'estensione della struttura in tre dimensioni.

Il *framework* 3D non presenta evidenti cavità, né rilevanti interazioni deboli non coordinative.



In questo composto ciascun anione succinato interconnette tre differenti unità trinucleari, con un gruppo carbossilato chelante e l'altro gruppo carbossilato a ponte chelante e monoatomico. L'entità dell'interazione chelante anche in questo caso è relativamente debole, per entrambi i gruppi carbossilato del legante, quindi il secondo carbossilato si dispone con geometria prossima ad un ponte *syn-anti*.

Tre anioni succinato sono coordinati ai centri metallici di ogni unità trinucleare, uno con geometria monoatomica (Cu2) e due con geometria chelante (Cu1 e Cu3). Gli ioni Cu1 e Cu2 risultano uniti, mediante un ponte a carbossilato ciascuno, ad un centro metallico dell'unità trinucleare adiacente, rispettivamente Cu2' e Cu1". Da notare inoltre che Cu1 e Cu2 sono coordinati anche da un O ciascuno (Fig. 34.a), riconducibile ad una molecola di solvente coordinata, presumibilmente H₂O, non esattamente identificata mediante la caratterizzazione strutturale (il cristallo decompone parzialmente durante la misura SC-XRD).

L'autoassemblaggio delle unità trinucleari è caratterizzato dalla formazione di macrocicli, in cui sei unità trinucleari, connesse mediante ponti chelanti e monoatomici, si dispongono a due a due, in modo alternato e simmetrico, su tre piani differenti, in una sorta di anello. Al centro di tale anello si nota la presenza di una piccola cavità approssimativamente sferica, con diametro effettivo libero attorno ad 1 Å, definita dalla disposizione spaziale degli anelli pirazolato delle sei unità (Fig. 34.c).

Ad ogni anello sono connessi, mediante dei doppi ponti a bicarbossilato, altri sei macrocicli, che si dispongono a due a due, in modo alternato e simmetrico, in tre direzioni, lungo le quali si ha l'estensione tridimensionale della struttura.

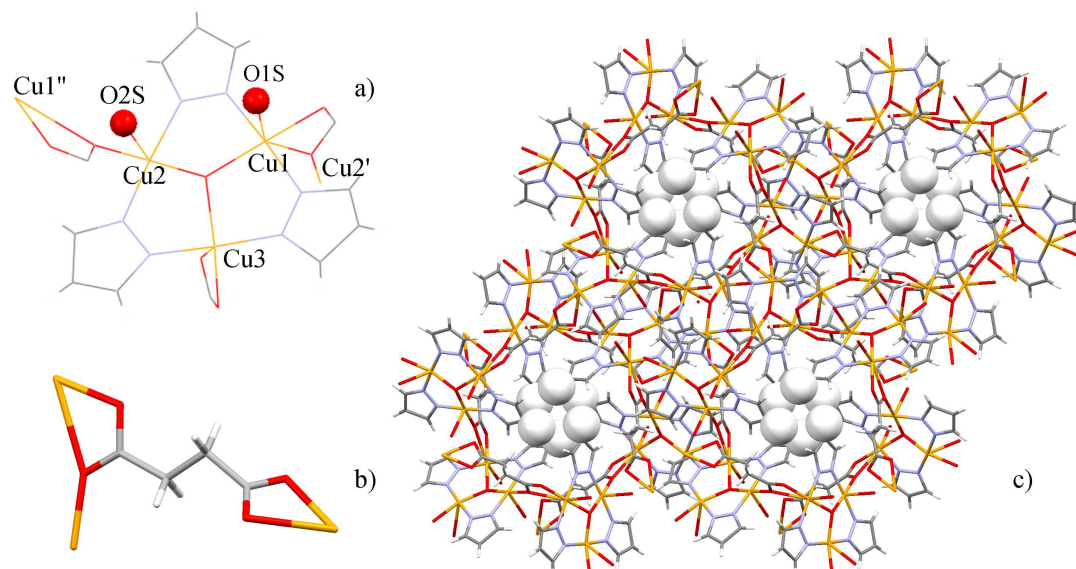


Figura 34. $S_{tr}3$. a) Unità trinucleare con gruppi carbossilato ed O coordinati. b) Geometria di coordinazione dell'anione succinato. c) Quattro macrocicli ad anello con cavità centrali, *spacefill*, impilate lungo la direzione dell'asse cristallografico *c* (vista lungo l'asse cristallografico *c*).

Il *framework* risultante presenta delle cavità, costituite da tre serie di canali isodimensionali ellissoidali ($3.5 \times 6.5 \text{ \AA}$), disposti lungo tre direzioni differenti ed intersecanti. I canali risultano occupati da molecole di solvente, non esattamente identificate per mezzo della risoluzione strutturale, ma comunque non coordinate ai centri metallici delle unità trinucleari (Fig. 35).

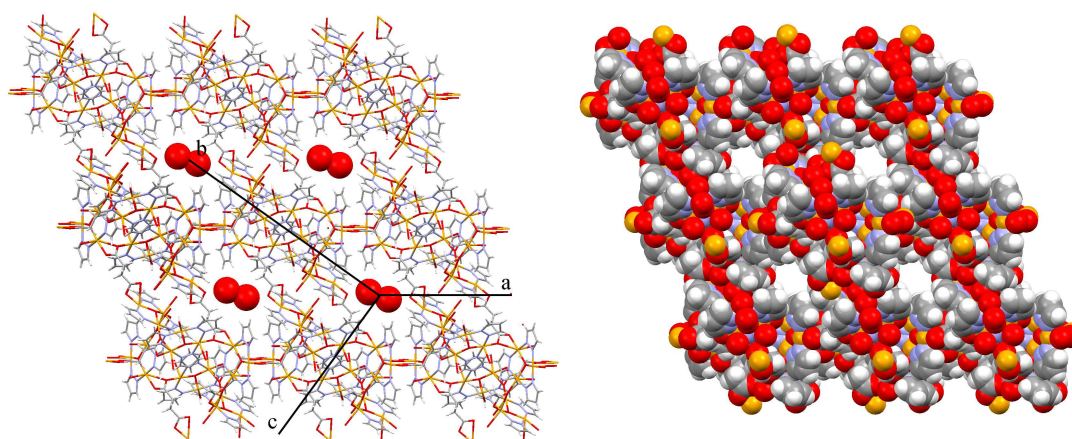


Figura 35. $S_{tr}3$. Estensione tridimensionale del *framework*, in evidenza una serie di cavità a canali paralleli. A sinistra si evidenziano le molecole di solvente (*spacefill*) all'interno delle cavità. A destra (*spacefill*) le cavità sono state evidenziate rimuovendo graficamente le molecole di solvente.

Si nota la possibile esistenza di legami idrogeno nella struttura (Fig 36). Tali legami non sono però esattamente definiti poiché la determinazione strutturale XRD non ha

permesso la localizzazione degli H delle molecole di solvente coordinate. La localizzazione degli ossigeni è però compatibile con la presenza di due legami idrogeno, del tipo OH···O, che coinvolgono le molecole d'acqua, coordinate a ciascuna unità trinucleare e racchiuse tra i due ponti a bicarbossilato che uniscono due macrocicli, e l'O debolmente chelante di un gruppo carbossilato coordinato all'unità trinucleare del macrociclo adiacente [O2S···O5' e O2S'···O5 2.64 Å; O1S···O5' e O1S'···O5 2.91 Å]. Un terzo tipo di legame idrogeno si verifica tra due molecole d'acqua coordinate alle due differenti SBU presenti [O1S···O2S' e O1S'···O2S 2.99 Å]. Tali legami, se effettivamente presenti, contribuirebbero a rinforzare le interazioni di legame che portano alla formazione del *framework* tridimensionale.

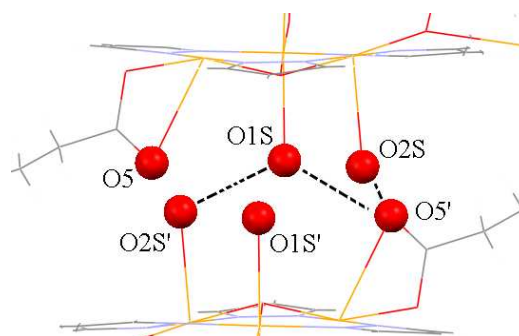


Fig. 36. **S_{tr}3**. Presunti legami idrogeno presenti in S_{tr}3.

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-Pz)₃(Glut)(DMF)_{0.5}] (G_{tr}4).

In questo composto ogni anione glutarato interconnette tre differenti unità trinucleari, con un gruppo carbossilato chelante e l'altro gruppo carbossilato a ponte *syn-anti*. Anche in questo caso l'interazione chelante risulta relativamente debole.

Dal raffinamento strutturale risulta che a circa la metà delle unità trinucleari è debolmente legata una molecola di DMF, il cui atomo di O coordina Cu1 e Cu2, disponendosi a ponte monoatomico (Fig. 37.a).

Come nel composto **S_{tr}3**, l'autoassemblaggio delle unità trinucleari comporta la formazione di macrocicli ad anello, costituiti da sei SBU disposte a due a due su tre piani differenti, in modo alternato e simmetrico. In questo caso le unità trinucleari sono connesse mediante gruppi carbossilato a ponte *syn-anti*. Si nota, anche in questo caso, la presenza al centro dell'anello di una cavità di ridotte dimensioni, con diametro libero effettivo paria a circa 1 Å, definita dalla disposizione spaziale degli anelli pirazolato delle sei unità.

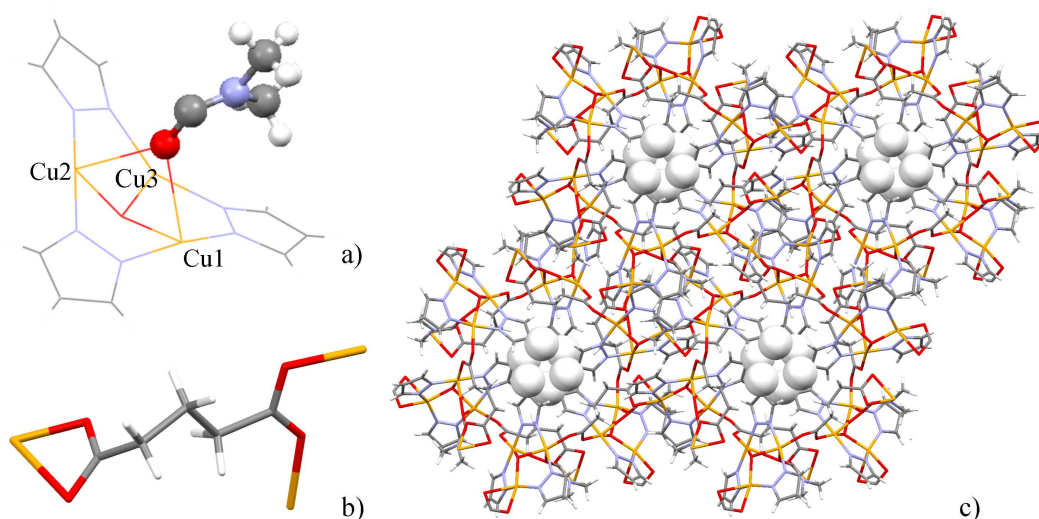


Figura 37. **G_{tr}4**. a) Unità trinucleare con DMF coordinata (*ball and stick*). b) Geometria di coordinazione dell'anione glutarato. c) Quattro macrocicli ad anello con cavità centrali, *spacefill*, impilate lungo la direzione dell'asse cristallografico *c* (vista lungo l'asse cristallografico *c*).

Ciascun macrociclo è connesso ad altri sei, per mezzo di altrettanti doppi ponti a bicarbossilato. Ogni unità trinucleare partecipa alla connessione di tre macrocicli all'anello di cui fa parte, dato che i tre anioni glutarato ad essa coordinati fanno parte di tre differenti doppi ponti a bicarbossilato. I sei macrocicli connessi all'anello centrale si dispongono a due a due, in modo alternato e simmetrico, lungo tre direzioni differenti non ortogonali tra loro, comportando l'estensione della struttura in tre dimensioni.

Il *framework* presenta anche in questo tre serie di canali ellissoidali isodimensionali (3.5x6 Å), disposti lungo tre direzioni differenti ed intersecati tra loro (Fig. 38). Il volume libero effettivo corrisponde al 23% del volume totale della cella. Lungo l'asse cristallografico *c* le unità macrocicliche ad anello, quindi le cavità che queste presentano, risultano impilate, generando un ulteriore canale di diametro libero effettivo attorno ad 1 Å (Fig. 37.c).

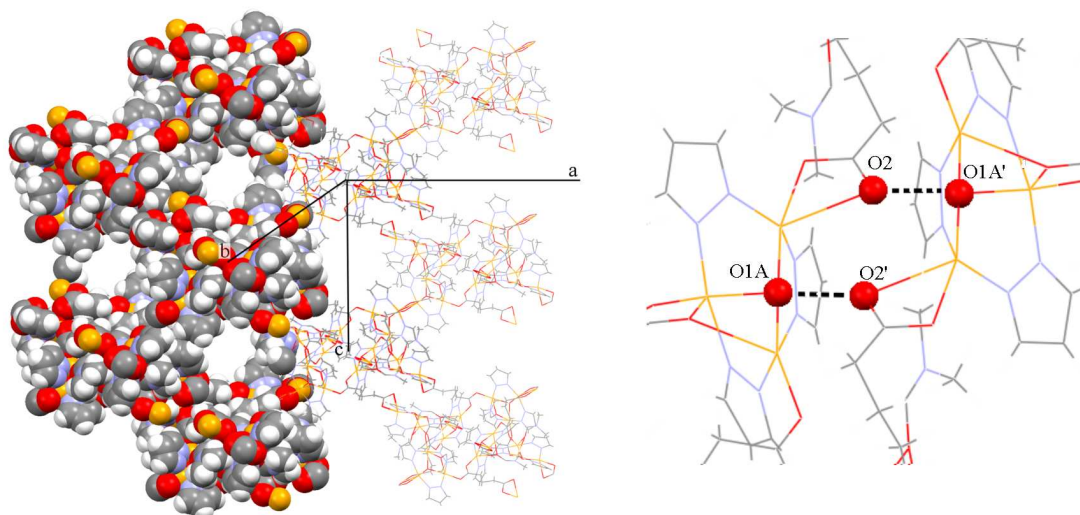


Figura 38. **G_{tr}4**. A sinistra legami idrogeno tra unità trinucleari di macrocicli adiacenti. A destra estensione tridimensionale del *framework*, evidenziando una serie di cavità a canali paralleli (*spacefill*).

Si nota la presenza di un legame idrogeno di tipo OH...O [O1A...O2' e O1A'...O2 2.78 Å] tra il gruppo μ_3 -OH centrale di ogni unità trinucleare e l'O debolmente chelante di un gruppo carbossilato monotopico appartenente ad un anione glutarato a ponte di un macrociclo adiacente (Fig. 38).

[Cu₃(μ_3 -OH)(μ -Pz)₃(Glut)(HPz)(H₂O)₂]-0.5H₂O (G_{tr}5).

Anche in questo composto l'anione glutarato interconnette tre unità trinucleari (Fig. 39.b), con un gruppo carbossilato disposto a ponte monoatomico e l'altro gruppo carbossilato coordinato ad un solo centro metallico in modo monoatomico.

Per ogni unità trinucleare vi sono due molecole di H₂O coordinate a due diversi centri metallici, Cu2 e Cu3, ed un pirazolo neutro, coordinato a Cu3 (Fig. 39.a).

Le unità trinucleari si autoassemblano formando delle coppie, mediante un doppio ponte monoatomico tra gli atomi Cu1 e Cu1', disponendosi con i gruppi μ_3 -OH centrali affacciati (Fig. 39.c). Le coppie così formate sono analoghe alle unità esanucleari individuate in alcuni composti ottenuti impiegando anioni monocarbossilato [17-19, 77, 78]. Tali unità esanucleari sono connesse tra loro mediante dei doppi ponti a bicarbossilato, costituiti dai medesimi anioni che formano i ponti monoatomici. Ciò definisce l'estensione monodimensionale del polimero di coordinazione lungo la direzione dell'asse cristallografico *b* (Fig. 39.d).

Da notare la presenza di legami idrogeno intracatena OH...O [O2W...O5 2.90 Å, O2W-H2WA...O5 147°] tra la molecola di acqua coordinata a Cu3 e l'atomo di O

non coordinato appartenente al gruppo carbossilato coordinato a Cu2. Inoltre, tra le due unità trinucleari unite mediante doppio ponte a bicarbossilato si trova una molecola di acqua di cristallizzazione, non coordinata ma legata da un legame idrogeno $\text{OH}\cdots\text{O}$ [$\text{O2W}\cdots\text{O3W}$ 2.72 Å, $\text{O2W-H2WB}\cdots\text{O3W}$ 148°] alla molecola di H_2O coordinata a Cu3.

Le catene polimeriche si affiancano lungo l'asse cristallografico a , con una rete di legami idrogeno intercatena $\text{OH}\cdots\text{O}$ [$\text{O1W}\cdots\text{O4}'$ e $\text{O1W}'\cdots\text{O4}$ 2.74 Å, $\text{O1W-H1WB}\cdots\text{O4}$ 149°], tra le molecole di H_2O coordinate agli atomi Cu2 delle catene adiacenti e gli atomi di O coordinati in modo monoatomico agli stessi centri metallici. Tale interazione, così come gli altri legami idrogeno già descritti, può essere considerata di media intensità, valutando in particolare l'angolo tra i tre atomi coinvolti [7].

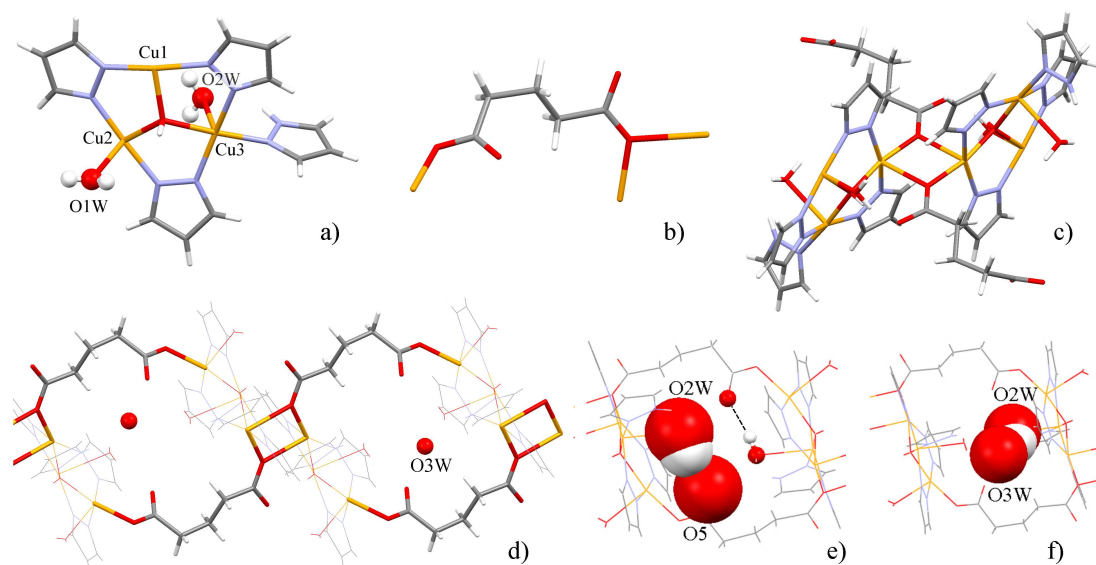


Figura 39. $\mathbf{G_{II}5}$. a) Unità trinucleare, con due molecole di H_2O ed una di HPz coordinate. b) Geometria di coordinazione dell'anione glutarato. c) Unità esanucleare, con doppio ponte a carbossilato monoatomico. d) Estensione del polimero di coordinazione lungo l'asse cristallografico b , con alternanza di doppi ponti monoatomici e doppi ponti a bicarbossilato e con molecole d'acqua di cristallizzazione. e) Legami idrogeno intracatena. f) Legame idrogeno tra una molecola di H_2O di cristallizzazione e la molecola di H_2O coordinata a Cu3.

I *network* bidimensionali formati dalla rete di legami idrogeno tra catene si impaccano gli uni sugli altri nella terza dimensione, con sviluppo di deboli interazioni del tipo *edge-to-face* o $\text{CH}\cdots\pi$. Tali interazioni hanno luogo, reciprocamente, tra l'anello aromatico di μ -Pz, tra Cu1 e Cu3 di una unità trinucleare appartenente ad una catena, ed il gruppo C12-H12 del pirazolo neutro coordinato

all'unità trinucleare appartenente alla catena adiacente, e viceversa (Fig. 40.b). La distanza tra il centroide dell'anello [N6-N5-C7-C8-C9] e C12 è pari a 3.35 Å, mentre l'angolo tra il medesimo centroide ed il gruppo CH è pari a 144°.

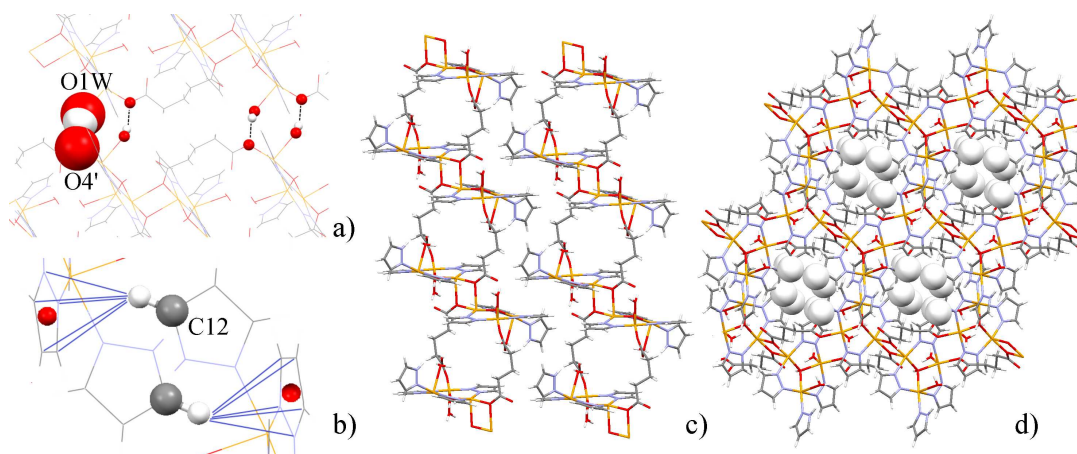


Figura 40. **G_{tr}5**. a) Affiancamento delle catene lungo la direzione dell'asse cristallografico *a*, con presenza di legami idrogeno (*spacefill* e *ball and stick*). b) Interazione CH- π (*spacefill*), con i centroidi calcolati per gli anelli aromatici (sfere rosse) e c) relativo affiancamento delle catene. d) *Packing* tridimensionale delle catene, con disposizione a forma di macrocicli ad anello (vista lungo l'asse cristallografico *a*).

Osservando l'affiancamento delle catene lungo l'asse cristallografico *a*, si nota l'apparente presenza di macrocicli ad anello formati da sei unità trinucleari, analoghi a quelli descritti per **S_{tr}3** e **G_{tr}4**. Nonostante le SBU non siano realmente connesse a formare un anello, appartenendo a catene distinte, la sovrapposizione esatta di tali apparenti macrocicli comporta anche in questo caso la presenza di cavità a forma di canali monodimensionali (Fig. 40.d), con un diametro libero effettivo attorno ad 1 Å.

α -[Cu₃(μ_3 -OH)(μ -Pz)₃(Ad)] (A_{tr}2).

In questo composto ogni anione adipato interconnette quattro differenti unità trinucleari, con due gruppi carbossilato disposti a ponte chelante e monoatomico (Fig. 41.b). Anche in questo caso l'interazione chelante risulta relativamente debole, per entrambi i gruppi carbossilato, che coordinano due centri metallici con una geometria prossima ad un ponte *syn-anti*.

Ogni unità trinucleare presenta un centro metallico coordinato in modo monoatomico da due differenti anioni adipato (Cu1), mentre gli altri due cationi (Cu2 e Cu3) risultano coordinati ognuno in modo chelante da un anione adipato. Ne consegue che Cu1 possiede una sfera di coordinazione piramidale a base quadrata, mentre Cu2 e

Cu3 presentano una sfera di coordinazione praticamente planare quadrata, con una quinta posizione, sensibilmente distorta rispetto il vertice di una piramide, occupata da un O debolmente chelante.

Anche in questo composto l'autoassemblaggio delle unità trinucleari comporta la formazione di macrocicli ad anello costituiti da sei SBU, analoghi a quelli già descritti per **S_{tr}3** e **G_{tr}4**. In questo caso due unità trinucleari adiacenti sono connesse mediante un gruppo carbossilato a ponte chelante e monoatomico. Si nota ancora, al centro dell'anello, la presenza di una piccola cavità, con diametro libero effettivo attorno ad 1 Å (Fig. 41.d).

Si possono inoltre individuare delle unità esanucleari, analoghe a quelle individuate in **G_{tr}5** ed a quelle già note [17-19, 77, 78], costituite da due unità trinucleari connesse in modo simmetrico da un doppio ponte chelante e monoatomico, che coinvolge Cu1 e Cu3 di entrambe le SBU, con i gruppi μ_3 -OH centrali affacciati (Fig. 41.c). Proprio tali unità esanucleari costituiscono la connessione tra macrocicli adiacenti, dato che le due unità trinucleari che le costituiscono appartengono a due anelli differenti. Si nota inoltre che uno stesso anione adipato partecipa alla formazione sia di una unità esanucleare che di un macrociclo. Ogni anello è unito quindi ad altri sei, disposti a due a due, in modo alternato e simmetrico, lungo tre direzioni differenti non ortogonali tra loro. Ciò definisce ancora una volta l'estensione tridimensionale della struttura.

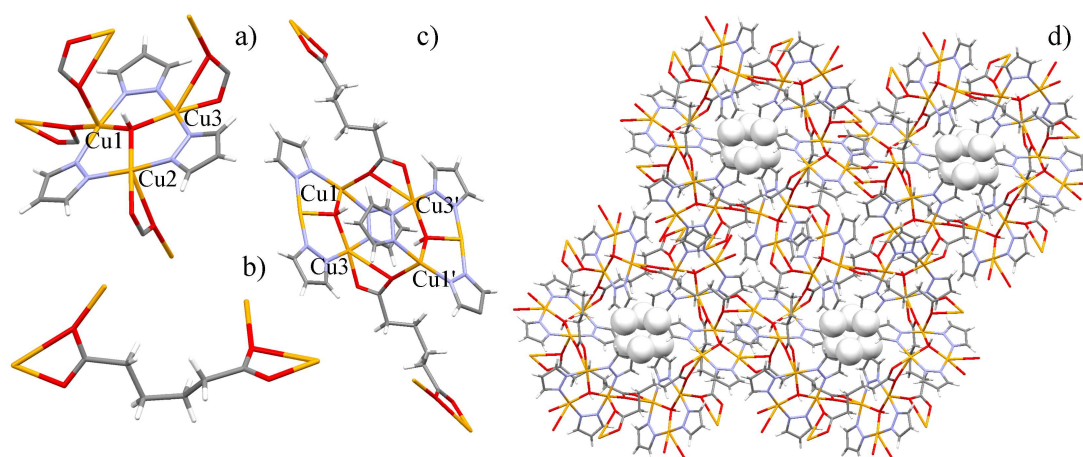


Figura 41. **A_{tr}2**. a) Unità trinucleare con gruppi carbossilato coordinati. b) Geometria di coordinazione dell'anione adipato. c) Unità esanucleare, con disposizione di anioni adipato. d) Quattro macrocicli ad anello con cavità centrali (*spacefill*) impilate lungo la direzione dell'asse cristallografico *c* (vista lungo l'asse cristallografico *c*).

In questo caso, il *framework* non presenta cavità di dimensioni rilevanti, ma solamente i canali monodimensionali lungo la direzione dell'asse cristallografico *c*, analoghi a quelli descritti in precedenza.

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-Pz)₃(Mesac)(HPz)] (Ms_{tr}1).

In questo composto ogni anione metilfumarato interconnette tre differenti unità trinucleari, con un gruppo carbossilato coordinato in modo chelante ad un solo centro metallico e l'altro gruppo carbossilato disposto a ponte *syn-anti*.

Ciascuna unità trinucleare presenta un atomo di Cu chelato (Cu1) e due atomi di Cu coordinati in modo monoatomico da due gruppi carbossilato, che formano un doppio ponte con un'unità trinucleare adiacente. Inoltre Cu3 presenta una molecola di HPz coordinata.

Anche in questo caso l'autoassemblaggio delle SBU comporta la formazione di unità esanucleari (Fig. 42.a), in cui i gruppi μ₃-OH centrali sono affacciati. Ogni unità esanucleare è poi unita ad altre quattro mediante altrettanti ponti a bicarbossilato, due per ogni unità trinucleare. Ciò comporta l'estensione bidimensionale della struttura, caratterizzata da maglie a forma rombica (Fig. 42.d) e da uno spessore, nella terza dimensione, costituito dalle due unità trinucleari affacciate.

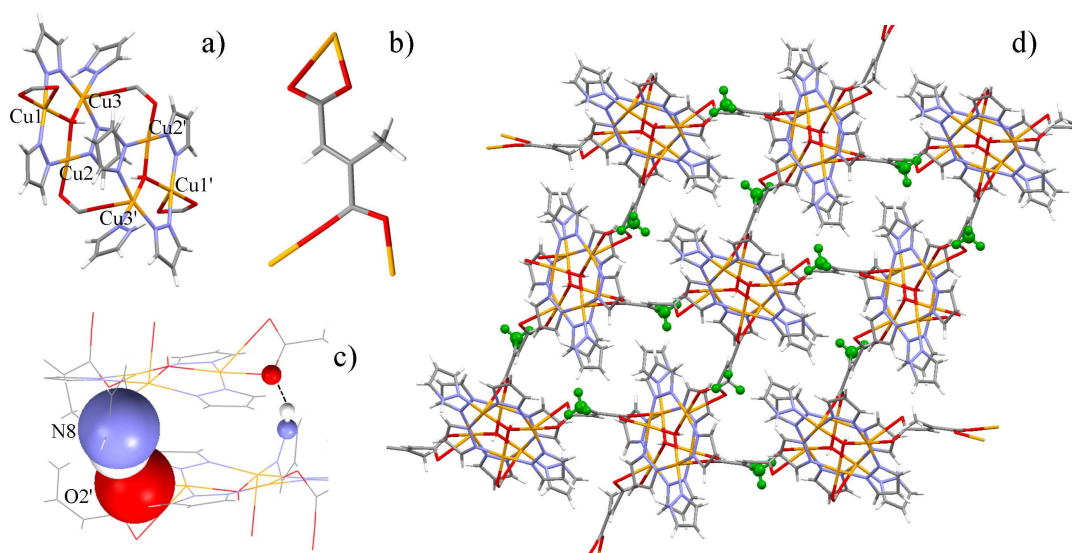


Figura 42. **Ms_{tr}1**. a) Unità esanucleare, con anioni carbossilato a doppio ponte *syn-anti*. b) Geometria di coordinazione dell'anione metilfumarato. c) Legami idrogeno interplanari di tipo NH···O (*spacefill* e *ball and stick*). d) *Network* 2D con maglie di forma rombica, con gruppi CH₃ in verde (vista lungo l'asse cristallografico *a*).

I *network* bidimensionali così formati si sovrappongono gli uni sugli altri nella terza direzione di estensione dell'edificio cristallino. Si nota la presenza di legami idrogeno interplanari del tipo $\text{NH}\cdots\text{O}$ [$\text{N8}\cdots\text{O2}'$ e $\text{N8}'\cdots\text{O2}$ 2.77 Å, $\text{N8-H8N}\cdots\text{O2}$ 162°], tra l'NH di ogni pirazolo neutro ed un atomo di O del gruppo carbossilato chelante appartenente al piano adiacente.

La struttura tridimensionale non presenta evidenti cavità.

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-Pz)₃(Fum)(HPz)] (F_{tr}1).

Questo composto presenta una struttura isoreticolare rispetto **Ms_{tr}1**, con la sola differenza di un atomo di H in luogo del gruppo metilico.

L'autoassemblaggio delle unità trinucleari è caratterizzato da una simile geometria di coordinazione dell'anione bicarbossilato, tranne per la presenza, in questo composto, di una debole interazione da parte del gruppo carbossilato disposto a ponte tra due centri metallici, chelato e monoatomico invece che *syn-anti* (Fig. 43.b).

Si ha inoltre la formazione di identiche unità esanucleari, connesse tra loro a formare un'estensione bidimensionale con maglie di forma rombica.

Anche in questo caso si ha sovrapposizione dei *network* 2D nella terza dimensione, con presenza di legami idrogeno di tipo $\text{NH}\cdots\text{O}$ [$\text{N8}\cdots\text{O2}'$ e $\text{N8}'\cdots\text{O2}$ 2.74 Å, $\text{N8-H8N}\cdots\text{O2}$ 162°], analoghi a quelli presenti in **M_{tr}1**, e senza formazione di evidenti cavità, nonostante il minor ingombro sterico dell'atomo di H rispetto il gruppo CH₃.

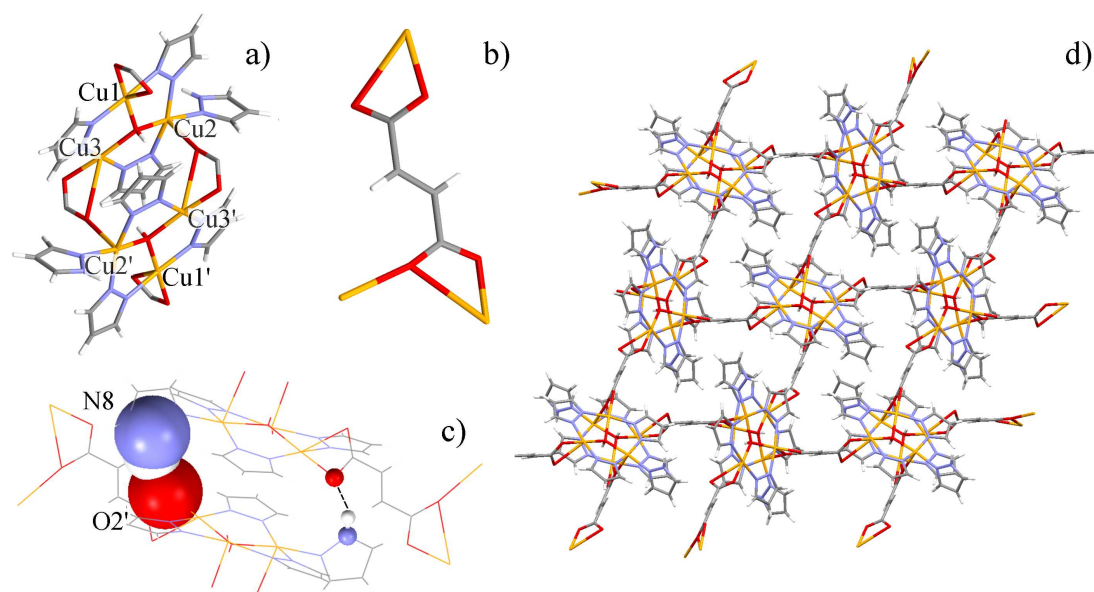


Figura 43. **F_{tr}1**. a) Unità esanucleare, con anioni carbossilato a doppio ponte *syn-anti*. b) Geometria di coordinazione dell'anione fumarato. c) Legami idrogeno interplanari di tipo $\text{NH}\cdots\text{O}$ (*spacefill* e *ball and stick*). d) *Network* 2D con maglie di forma rombica (vista lungo l'asse cristallografico *a*).

4.3.2 Composti Mononucleari

[Cu(HSucc)₂(HPz)₄] (S_m2).

Questa specie molecolare è costituita da un centro metallico, con coordinazione di geometria ottaedrica (Fig. 44.a), quattro pirazoli neutri, nelle posizioni equatoriali, e due anioni succinato monoprotonati, nelle posizioni assiali. Gli anioni succinato risultano monotopici, coordinando l'atomo di Cu, mediante il gruppo carbossilato, in modo monoatomico.

Nella struttura sono presenti due tipologie di legami idrogeno forti, una intramolecolare ed una intermolecolare (Fig. 44.b e 44.c).

I legami idrogeno intramolecolari, due per ogni unità mononucleare, sono di tipo NH...O [N2...O2 2.69 Å, N2-H2N...O2 173°], tra i gruppi NH di due pirazoli coordinati in posizioni equatoriali opposte e i due ossigeni non coordinati dei gruppi carbossilato coordinati al centro metallico.

I legami idrogeno intermolecolari, quattro per ogni unità mononucleare, sono di tipo OH...O [O4...O2 2.55 Å, O4-H4A...O2 176°], tra i gruppi OH dei gruppi carbossilici e gli atomi di O non coordinati dei gruppi carbossilato coordinati al centro metallico di una molecola adiacente. Questi legami idrogeno consentono la formazione di un fitto *framework* tridimensionale (Fig. 44.d).

The figure consists of four panels labeled a, b, c, and d. Panel a shows a central copper atom (Cu) coordinated to four nitrogen atoms (N) in an equatorial plane and two oxygen atoms (O) in axial positions, forming an octahedral geometry. Panel b shows two intramolecular hydrogen bonds (NH...O) between two pyrazole rings, with labels N2 and O2. Panel c shows four intermolecular hydrogen bonds (OH...O) between adjacent molecules, with labels O4, O2, O4', and O2''. Panel d shows a 3D framework of weak non-coordinative interactions between molecules, viewed along the crystallographic axis c.

Figura 44. S_m2. a) Unità molecolare, con coordinazione ottaedrica del centro metallico. b) Legami idrogeno intramolecolari (*spacefill* e *ball and stick*). c) Legami idrogeno intermolecolari (*spacefill*). d) *Framework* 3D di interazioni deboli non coordinative (vista lungo l'asse cristallografico c).

71

[Cu(HGlu)₂(HPz)₄] (G_m2).

Questa specie molecolare, analoga alla precedente, è costituita da un centro metallico, con coordinazione di geometria ottaedrica, quattro pirazoli neutri, nelle posizioni equatoriali, e due anioni glutarato monoprotonati, nelle posizioni assiali e coordinati in modo monoatomico mediante il gruppo carbossilato.

Anche in questo caso si nota la presenza di legami idrogeno sia intramolecolari, del tipo NH \cdots O, che intermolecolari, del tipo OH \cdots O (Fig. 45.b e 45.c).

I legami idrogeno intramolecolari coinvolgono i gruppi NH di due pirazoli coordinati in posizioni equatoriali adiacenti e i due atomi di O non coordinati dei gruppi carbossilato coordinati al centro metallico [N2 \cdots O1 2.68 Å, N2-H2N \cdots O1 171° e N8 \cdots O6 2.74 Å, N8-H8N \cdots O6 172°].

I legami idrogeno intermolecolari coinvolgono i gruppi OH dei gruppi carbossilici protonati e gli atomi di O non coordinati dei gruppi carbossilato coordinati al centro metallico di una molecola adiacente, con una leggera differenza di distanza ed angolo di legame tra i due anioni glutarato [O4 \cdots O1 2.59 Å, O4-H4A \cdots O1 150° e O8 \cdots O6 2.61 Å, O8-H8A \cdots O6 173°]. Tali legami idrogeno consentono la formazione di un fitto *framework* tridimensionale (Fig. 45.d).

Figura 45. **G_m2**. a) Unità molecolare, con coordinazione ottaedrica del centro metallico. b) Legami idrogeno intramolecolari (*spacefill* e *ball and stick*). c) Legami idrogeno intermolecolari (*spacefill*). d) *Framework* 3D di interazioni deboli non coordinative (in verde, vista lungo l'asse cristallografico *c*).

72

[Cu(Mesac)(HPz)₂(H₂O)]·H₂O (Ms_m1).

Questo composto è costituito da unità mononucleari, in cui il centro metallico è coordinato da due pirazoli neutri e da una molecola di H₂O, con geometria piramidale a base quadrata.

Le unità mononucleari si autoassemblano formando un polimero di coordinazione monodimensionale (Fig. 46.a), attraverso anioni metilfumarato disposti a ponte tra due unità adiacenti. Tali anioni risultano quindi ditopici, con ciascun gruppo carbossilato coordinato in modo monoatomico.

Sono inoltre presenti dei legami idrogeno intracatena, del tipo OH...O [O1W...O2 2.73 Å, O1W-H1WA...O2 149°], tra la molecola d'acqua coordinata all'unità mononucleare e l'atomo di O non coordinato appartenente al gruppo carbossilato coordinato alla medesima unità.

Le catene polimeriche sono affiancate tra loro con una fitta rete di legami idrogeno intercatena, in cui sono coinvolte anche delle molecole di H₂O di cristallizzazione, una per ogni unità mononucleare, non coordinate ai centri metallici.

Da un lato della catena si notano dei legami idrogeno del tipo NH...O [N2...O4' e N2'...O4 2.83 Å, N2-H2...O4 144°], tra il gruppo NH di un pirazolo coordinato all'unità mononucleare della catena e l'atomo di O non coordinato appartenente al gruppo carbossilato coordinato all'unità mononucleare della catena adiacente.

Dall'altro lato della catena si hanno invece legami idrogeno del tipo OH...O [O1W...O2' e O1W'...O2 2.88 Å, O1W-H1WB...O2 161°] tra la molecola d'acqua coordinata all'unità di una catena e l'atomo di O non coordinato del carbossilato coordinato all'unità mononucleare della catena adiacente. Da questo stesso lato si posizionano le molecole d'acqua di coordinazione, che formano un legame idrogeno di tipo OH...O [O2W...O3' 2.77 Å, O2W-H2WB...O3 162°], con l'atomo di O non coordinato del carbossilato coordinato all'unità mononucleare di una catena, ed un legame idrogeno di tipo NH...O [N4...O2W 2.78 Å, N4-H4...O2W 152°] con il gruppo NH di un pirazolo coordinato all'unità mononucleare della catena adiacente.

La rete di interazioni deboli non coordinanti comporta quindi la formazione di un *network* bidimensionale, caratterizzato da fasce in cui sono comprese le molecole di H₂O di cristallizzazione alternate a fasce in cui si posizionano i gruppi metile del metilfumarato (Fig. 46.d).

I *network* 2D si sovrappongono senza ulteriori evidenti interazioni, mantenendo le molecole di H₂O di cristallizzazione allineate lungo la direzione dell'asse cristallografico *a* (Fig. 46.d).

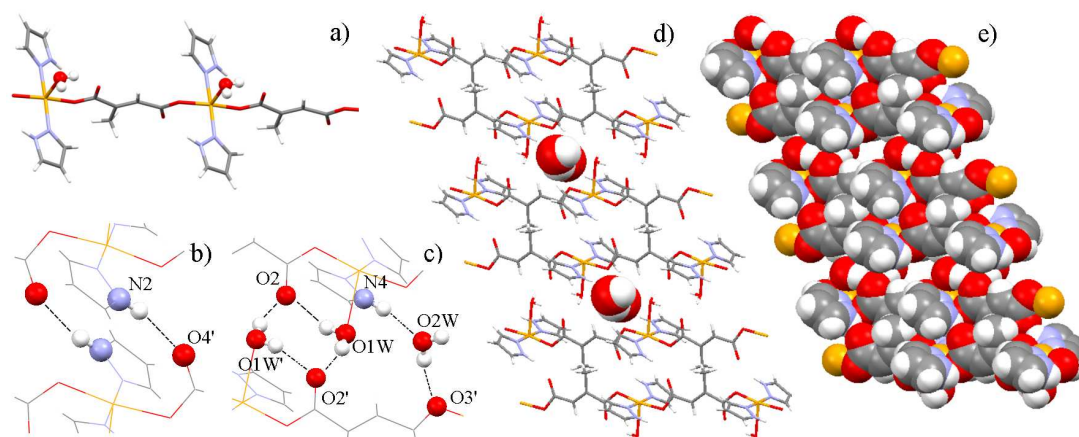


Figura 46. **Ms_m1**. a) Estensione monodimensionale del polimero di coordinazione, in cui si notano le molecole di H₂O neutre coordinate (*ball and stick*). b) Legami idrogeno intercatena di tipo NH...O da un lato della catena (*ball and stick*). c) L'altro lato della catena: legami idrogeno intracatena ed intercatena di tipo OH...O e legami idrogeno che coinvolgono la molecola di H₂O di cristallizzazione, del tipo NH...OH...O (*ball and stick*). d) Molecole di H₂O di cristallizzazione (*spacefill*) impilate nel *packing* delle catene (vista lungo l'asse cristallografico *a*). e) Cavità ottenute rimuovendo graficamente tali molecole (*spacefill*, vista lungo l'asse cristallografico *a*).

Vi sono alcune indicazioni circa la possibile variazione strutturale del composto in seguito all'essiccamento. Oltre al cambio di colorazione da blu a viola valutato visivamente, l'analisi elementare eseguita sul composto secco (**Ms_m1'**) suggerisce l'assenza di molecole d'acqua, a differenza di quanto indicato dalla caratterizzazione strutturale. Inoltre i picchi di diffrazione ottenuti dall'analisi XRPD del composto secco risultano differenti da quelli calcolati basandosi sulla caratterizzazione strutturale (Fig. 47), ma comunque senza indicare la presenza di solido amorfo. Si presume quindi che l'essiccamento comporti una perdita di molecole d'acqua di cristallizzazione e di coordinazione, ma non il collasso dell'edificio cristallino.

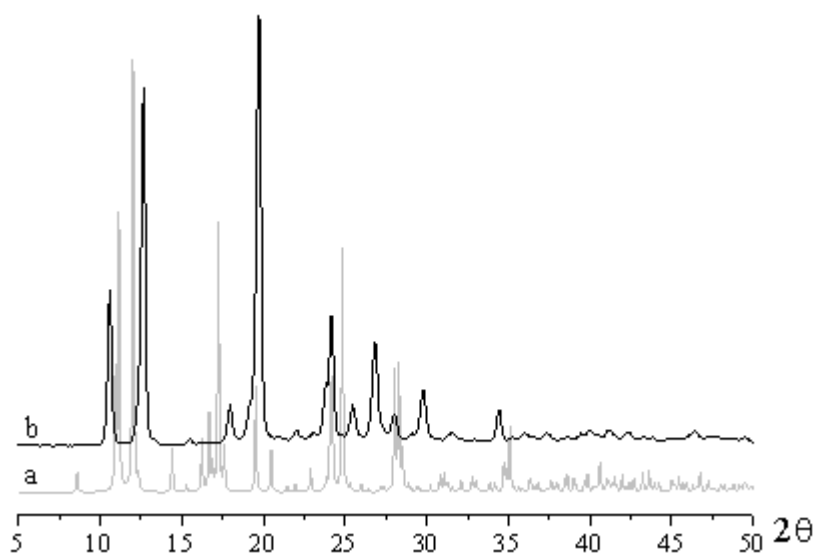


Figura 47. Diffrattogramma XPRD di Ms_m1' (b) e diffrattogramma calcolato di Ms_m1 (a), normalizzati rispetto il picco più intenso e sovrapposti.

4.3.3 Analogie Strutturali

I nuovi polimeri di coordinazione basati su SBU trinucleari triangolari caratterizzati strutturalmente presentano analogie nell'autoassemblaggio delle SBU stesse.

In particolare si ritrova l'accoppiamento di tali unità mediante doppi ponti a carbossilato a formare unità esanucleari, comportamento già riscontrato nei composti ottenuti con anioni monocarbossilato, quali ad esempio acetato e propionato [17-19, 77, 78]. Le unità esanucleari caratterizzano infatti i composti $S_{tr}2$, $G_{tr}5$, $A_{tr}2$, $Ms_{tr}1$ ed $F_{tr}1$. La ricorrenza di tali accoppiamenti suggerisce una certa stabilità dell'entità esanucleare, anche per condizioni di sintesi differenti.

Un'altra caratteristica di autoassemblaggio ricorrente è la disposizione di sei unità trinucleari a macrociclo, riscontrata in $S_{tr}3$, $G_{tr}4$ ed $A_{tr}2$. Questa è consentita dalla politopicità di ordine superiore propria degli anioni bicarbossilato, rispetto gli anioni monocarbossilato, che comporta un'organizzazione più complessa delle unità trinucleari. Infatti, non solo si ha la formazione degli anelli, ma si ha anche l'interconnessione tra questi e la loro disposizione regolare a formare un *framework* tridimensionale. I macrocicli ad anello possono quindi essere considerati delle unità costitutive terziarie (TBU, *Tertiary Building Unit*).

Di particolare rilevanza è inoltre la forte similitudine tra i macrocicli ottenuti con tre bicarbossilati differenti (succinato, glutarato ed adipato), in particolare per la disposizione delle unità trinucleari, parallele a due a due in modo simmetrico a formare un anello (Fig. 48). Vi è inoltre somiglianza tra le piccole cavità centrali presenti nei macrocicli in ciascuno dei tre casi, che presentano un diametro libero effettivo di circa 1 Å. Anche le connessioni tra SBU adiacenti risultano analoghe per le tre strutture: nonostante in **S_{tr}3** ed **A_{tr}2** i gruppi carbossilato siano disposti a ponte chelante e monoatomico, l'interazione chelante è di debole intensità, quindi in entrambi i casi tali gruppi si possono considerare disposti a ponte *syn-anti*, cioè come in **G_{tr}4**, in cui non vi è interazione chelante.

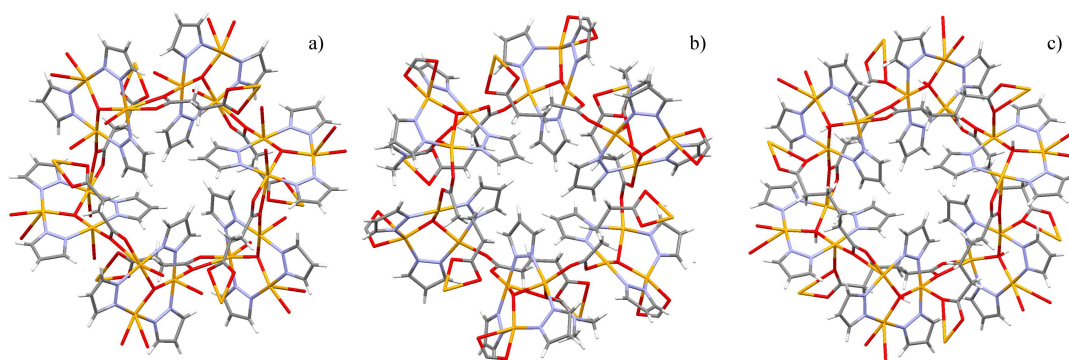


Figura 48. Le tre TBU ad anello per a) **S_{tr}3** b) **G_{tr}4** e c) **A_{tr}2**.

L'autoassemblaggio delle TBU comporta in due casi, **S_{tr}3** e **G_{tr}4**, la formazione di cavità tridimensionali, di dimensioni simili per i due composti e solamente in **S_{tr}3** occupate da molecole di solvente, H₂O o MeOH. A questo proposito, si nota che quest'ultimo composto è risultato instabile nel corso dell'analisi SC-XRD, presumibilmente a causa della perdita di solvente, il che non ha permesso di identificare esattamente né le molecole coordinate alle unità trinucleari né le molecole disposte all'interno dei pori. Nel caso di **A_{tr}2** l'assenza di cavità può essere dovuto alla differente connessione tra macrocicli, che non avviene attraverso doppi ponti a bicarbossilato, come negli altri due composti, ma per mezzo di doppi ponti a carbossilato, con formazione di unità esanucleari.

In tutti e tre i composti caratterizzati da macrocicli ad anello, nonostante le differenze di autoassemblaggio di tali unità, si ha la sovrapposizione esatta delle TBU lungo l'asse cristallografico *c*, quindi delle cavità centrali, con formazione di piccoli canali in questa direzione.

I composti **Ms_{tr}1** ed **F_{tr}1** presentano una struttura molto simile (Fig. 49), risultando isoreticolari. Entrambe le unità trinucleari presentano una molecola di Hpz coordinata e, nonostante la presenza di una debole interazione chelante per l'anione fumarato, anche l'autoassemblaggio delle SBU è identico, con formazione di unità esanucleari che si interconnettono in un *network* bidimensionale caratterizzato da maglie a forma rombica.

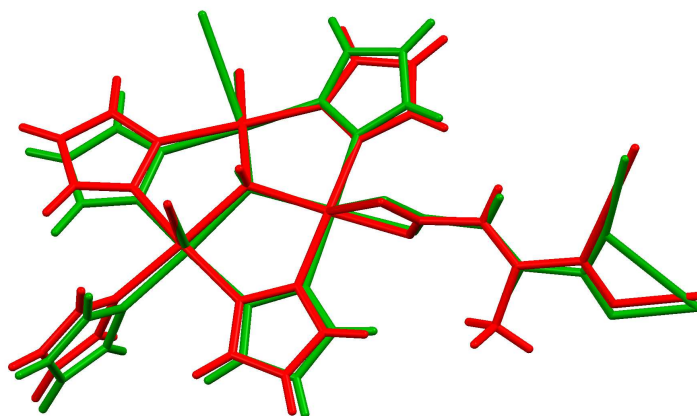


Figura 49. Sovrapposizione delle unità trinucleari e dei relativi anioni bicarbossilato di **F_{tr}1** (verde) e di **Ms_{tr}1** (rosso).

4.4 Nuovi Polimeri di Coordinazione a Confronto

I due differenti CP basati sul *cluster* trinucleare $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3]^{2+}$ e sull'anione succinato, **S_{tr}2** ed **S_{tr}3**, sono caratterizzate da un diverso assemblaggio tra SBU. Queste specie sono entrambe differenti dalla specie trinucleare **S_{tr}1**, sintetizzata in precedenza [81], la quale presenta un pirazolo neutro coordinato. Si evince quindi che, rispetto al trattamento del bicarbossilato di rame(II) con HPz a temperatura ambiente, l'applicazione delle condizioni solvotermiche comporta non solo una maggior dimensione dei cristalli di prodotto, ma anche una variazione nella sfera di coordinazione del centro metallico e, presumibilmente, una variazione dell'assemblaggio tra SBU. Quest'ultima variazione si può valutare dal confronto degli spettri IR di **S_{tr}1** ed **S_{tr}2**, nello specifico tra i valori di numero d'onda dei picchi caratteristici di $\nu_{\text{C=O}}$: per **S_{tr}1** 1622 e 1579 cm^{-1} [81], mentre per **S_{tr}2** 1600 e 1553 cm^{-1} . Il numero d'onda dei picchi attribuibili a $\nu_{\text{C=O}}$ è infatti sensibile alla geometria di coordinazione specifica [17, 94].

Da notare che, dalle acque madri ottenute dalle varie reazioni per la sintesi delle specie trinucleari S_{tr1} ed S_{tr2} , è stata ottenuta, oltre al composto S_{m1} già noto [81], una seconda specie mononucleare, S_{m2} . Questa cristallizza in frazioni successive rispetto S_{m1} , il che può essere spiegato con alcune considerazioni circa le specie presenti nelle acque madri in questione. Infatti, l'ottenimento della specie trinucleare iniziale comporta sia la deprotonazione di HPz, quindi la presenza di H^+ in soluzione, sia la rimozione di anioni succinato dalla sfera di coordinazione del centro metallico, quindi la presenza anche di tali anioni in soluzione. Successivamente cristallizza la specie S_{m1} , rimuovendo dalla soluzione parte del pirazolo in eccesso presente e parte degli anioni succinato. In soluzioni rimangono quindi, oltre ad HPz, anioni succinato e protoni, ora in maggiore concentrazione, comportando la formazione della specie in cui l'anione succinato presenta un gruppo carbossilico protonato.

Per quanto riguarda l'utilizzo dell'anione glutarato, sono state sintetizzate cinque specie indentificate come trinucleari, una specie presunta dinucleare e due specie mononucleari.

Delle specie trinucleari sono state caratterizzate strutturalmente solamente G_{tr4} e G_{tr5} . Mentre il primo composto è stato ottenuto solamente seguendo la particolare sintesi già descritta, la seconda specie è stata ottenuta seguendo differenti metodologie, solitamente in aggregati di aghi blu, ed in un solo caso in cristalli di dimensioni sufficienti alla caratterizzazione SC-XRD.

Le altre tre specie trinucleari, G_{tr1} , G_{tr2} e G_{tr3} , non risultano invece molto differenti alla valutazione con il microscopio ottico: la distinzione tra queste specie, pur ottenute con sintesi differenti, è stata possibile solamente mediante il confronto di spettro IR ed XRPD (Fig. 50).

Per questo anione bicarbossilato, a differenza ad esempio del succinato, la presenza di DMF, i trattamenti termici e la metodologia di sintesi hanno avuto un'elevata influenza sull'autoassemblaggio delle SBU, comportando una maggiore varietà di specie trinucleari ottenute. Da notare inoltre che la metodologia a_1 , non ha portato ad alcun composto trinucleare, ad indicare la necessità di trattamenti termici o di una base esogena.

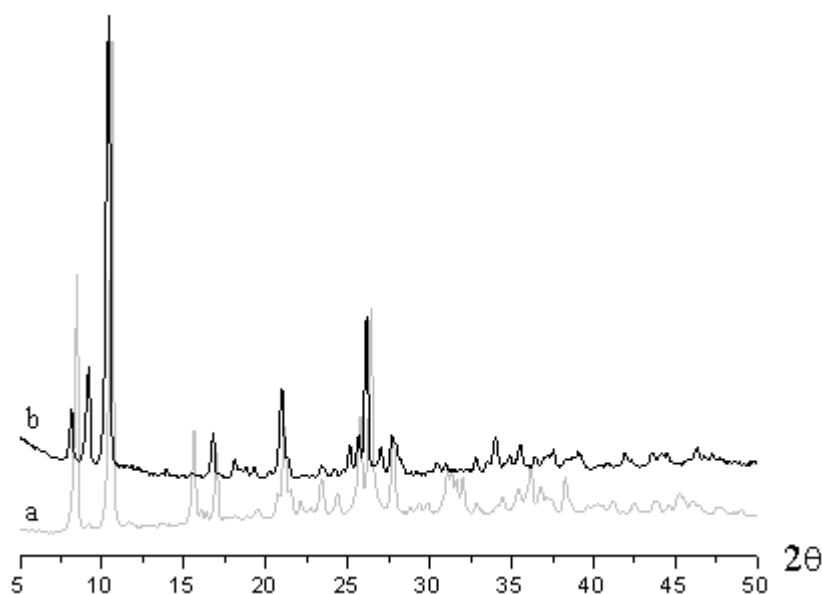


Figura 50. Sovrapposizione di diffrattogrammi XPRD di G_{tr2} (a) e G_{tr3} (b), normalizzati rispetto il picco più intenso.

Le specie mononucleari, G_{m1} e G_{m2} , sono state ottenute solamente con la specifica sintesi riportata, mentre dalle acque madri ottenute da metodologie sintetiche differenti e lasciate evaporare è stato ottenuto solitamente un residuo oleoso, che non è stato identificato. Anche in questo caso si può spiegare la formazione di G_{m2} considerando la presenza in soluzione di H^+ ed anioni glutarato, in seguito alla formazione della specie trinucleare.

Il composto $[Cu_2(OH)(\mu-Pz)(Glut)]$ (G_{d1}), non caratterizzato strutturalmente, è stato ipotizzato di tipo dinucleare in base ai risultati dell'analisi elementare ed allo spettro IR. Tale ipotesi trae origine dal fatto che sono stati in precedenza ottenuti i CP β - $[Cu(Pz)_2]$ [79, 80] e $[Cu(\mu-OH)(\mu-Pz)]_n$ [76], in cui gli anioni Pz^- e OH^- sono disposti a ponte tra due centri metallici. Anche nella presunta specie dinucleare tali anioni potrebbero essere disposti in questo modo, con la presenza di un anione glutarato a sua volta coordinante i due centri metallici. La presenza dell'anione bicarbossilato nella specie è confermata da due segnali caratteristici nello spettro IR, attribuiti a $\nu_{C=O}$ per il gruppo carbossilato. Si esclude che il composto si tratti di una miscela di differenti specie, data la natura microcristallina, uniforme all'osservazione mediante microscopio ottico. La formazione di tale composto sembra essere favorita da una quantità di HPz relativamente bassa (Metodologie a_2 ed a_3 , Cu:HPz = 3:4 o 1:2), rispetto quella necessaria per la formazione di una specie trinucleare (Cu:HPz = 1:4). Utilizzando però come solvente una miscela $H_2O:DMF = 1:1$ e Cu:HPz = 1:4 si

ottiene comunque **G_d1**, anziché una specie trinucleare, come **G_{tr}2** e **G_{tr}4**. Questi due composti sono stati ottenuti utilizzando Cu:HPz = 1:4 e come solvente una miscela H₂O:DMF = 9:1 e 1:9 rispettivamente. Risulta quindi che mantenendo fisso Cu:HPz e variando la percentuale di DMF nella miscela di solventi, da 10% a 50% a 90%, si ottengono rispettivamente **G_{tr}2**, **G_d1** e **G_{tr}4**.

Impiegando l'anione adipato sono stati ottenuti due differenti nuovi composti trinucleari, **A_{tr}2** ed **A_{tr}3**. Il primo è stato ottenuto dalla specie trinucleare nota **A_{tr}1** [81], la quale, mantenuta in presenza di MeOH, è risultata mutata in buona parte appunto in **A_{tr}2**. Tale mutazione è stata individuata mediante l'osservazione al microscopio ottico della variazione di abito cristallino del composto. La presenza di entrambe le specie trinucleari, data la mutazione non quantitativa di **A_{tr}1**, non ha permesso di effettuare ulteriori caratterizzazioni del composto **A_{tr}2** oltre a SC-XRD. Da notare che **A_{tr}1** non sembra invece mutare se essiccato appena sintetizzato e che nessuna metodologia sintetica ha permesso di ottenere direttamente **A_{tr}2**.

Questi composti sono stati ottenuti solamente utilizzando MeOH come solvente, mentre utilizzando H₂O, seguendo tutte le quattro metodologie sintetiche, è stata ottenuta la specie **A_{tr}3**, in forma microcristallina o pulverulenta, senza quindi possibilità di caratterizzazione strutturale.

È stata individuata anche una nuova specie mononucleare, **A_m2**, dall'aspetto caratteristico ad aghi in aggregati di colore verde acqua. La piccola dimensione dei cristalli non ha consentito la caratterizzazione strutturale del composto, che è stato caratterizzato solamente mediante analisi elementare, spettro IR e magnetismo. Questa specie è precipitata dalle acque madri, ottenute seguendo le metodologie **a**, **b** e **c**, solamente impiegando H₂O come solvente e Cu:HPz = 3:4, lasciate evaporare. Da notare che tale composto precipita in frazioni precedenti rispetto l'altra specie mononucleare **A_m1**, ovvero in frazioni miste formate da entrambi. È quindi plausibile che la relativamente bassa concentrazione di HPz in soluzione, almeno nel primo periodo di evaporazione delle acque madri, favorisca la formazione di **A_m2**, che presenta un solo HPz coordinato al centro metallico, rispetto **A_m1**, in cui vi sono quattro HPz per ogni Cu^{II}.

Seguendo la metodologia **a**₃, (Cu:HPz = 3:4 in H₂O) è stata ottenuta la specie dinucleare **A_d1**, la cui formazione si presume essere favorita dalla relativamente bassa quantità di HPz nell'ambiente di reazione. Questo composto è caratterizzato da

un aspetto a piccoli cristalli aghiformi geminati di colore azzurro, risultati non idonei alla caratterizzazione SC-XRD. La natura dinucleare del composto, suggerita dall'analisi elementare, in particolare dal basso titolo di azoto rispetto le specie trinucleari e mononucleari, è stata ipotizzata seguendo le medesime considerazioni valutate nel caso di **G_d1**.

Da notare l'ottenimento delle specie organica (H₂Ad)₅(HPz)₇, cristallizzata talvolta dalle acque madri ottenute seguendo la metodologia **a** con H₂O come solvente, e caratterizzata solamente mediante analisi elementare e spettro IR. Dall'aspetto incolore della specie si è supposta l'assenza di Cu^{II}, mentre dalla presenza di N, rilevato all'analisi elementare, si è pensato ad un addotto contenente pirazolo. Lo spettro IR ha poi permesso di individuare la presenza di acido adipico, dato che il numero d'onda del picco relativo a $\nu_{C=O}$ coincide con quello caratteristico dell'acido puro. La presenza di anioni adipato e di ioni H⁺ nelle acque madri, in seguito alla formazione della specie trinucleare, giustifica la presenza di acido adipico (specie protonata) nel composto ottenuto. L'ipotesi che si tratti di una specie di questa natura è supportata dalla possibilità per entrambe le molecole di formare forti legami idrogeno, con conseguente co-cristallizzazione delle specie coinvolte. Sono noti ad esempio addotti di acido adipico e composti azotati quali urea, caffeina e piridine sostituite, con forti legami O-H(acido)⋯N e N-H⋯O=C [95-97]. È nota inoltre la capacità di HPz di formare legami idrogeno del tipo N-H⋯N, rilevati ad esempio nella struttura cristallina della specie pura [98].

L'utilizzo dell'anione metilfumarato con differenti metodologie sintetiche (**a**, **b** e **c**) ha portato ad una sola specie trinucleare, **Ms_{tr}1**, ottenuta impiegando H₂O come solvente.

A differenza di quanto verificato impiegando l'anione succinato, seguendo la metodologia **a** non si sono ottenuti prodotti differenti applicando o meno i trattamenti termici: in entrambi i casi il composto ottenuto, **Ms_{tr}1**, presenta un pirazolo neutro coordinato.

La specie mononucleare **Ms_m1**, ottenuta dalle acque madri di **Ms_{tr}1**, è analoga ad **S_m1**, essendo costituita, per ciascuna unità mononucleare, da un anione bicarbossilato e due pirazoli neutri coordinati, con in più due molecole d'acqua presenti, una coordinata ed una di cristallizzazione. Il composto sembra perdere queste due molecole d'acqua in seguito all'essiccazione sotto vuoto, considerando l'analisi

elementare, l'analisi XRPD ed il cambio di colorazione del composto da blu (**Ms_m1**) a viola (**Ms_m1'**). Da alcune prove qualitative effettuate risulta che ponendo **Ms_m1'** in presenza di vapori d'acqua si ha un ritorno dalla colorazione viola alla colorazione blu, facendo presumere una certa reversibilità tra la specie idratata e quella anidra. Tale effetto può essere considerato plausibile considerando la disposizione allineata delle molecole d'acqua di cristallizzazione, lungo la direzione dell'asse cristallografico *a*, la cui rimozione potrebbe comportare, ad esempio, uno slittamento delle catene con conseguente avvicinamento delle stesse, in modo analogo a quanto verificato nella transizione da $[\text{Cu}(\mu\text{-Pz})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ a $[\text{Cu}(\mu\text{-Pz})_2]_n$ [80]. Ulteriori studi in questo senso potrebbero quindi determinare se anche **Ms_m1** è dotato o meno della cosiddetta “porosità senza pori” [37].

L'impiego dell'anione fumarato è stato introdotto solamente nelle fasi finali dell'attività sperimentale, per valutare eventuali analogie e/o differenze strutturali con le specie trinucleari già sintetizzate **S_{tr}2**, **S_{tr}3** ed **Ms_{tr}1**, ottenendo **F_{tr}1**.

Tale composto è stato sintetizzato seguendo la sola metodologia sintetica riportata (metodologia **a₃**), senza esplorare ulteriori. La reazione è caratterizzata da una rilevante e visibile quantità di reagente residuo misto al prodotto cristallino e difficilmente separabile, quindi preclude la caratterizzazione della nuova specie mediante analisi elementare. Si è riuscito invece ad acquisire uno spettro IR, che non presenta picchi evidentemente riconducibili al reagente. Da notare inoltre che, in questo ed in altri analoghi casi, potrebbero essere applicate alcune tecniche di purificazione per miscele di composti insolubili, già impiegate per la purificazione dei MOF [99], al fine di ottenere il composto privo di reagente residuo. La specie ottenuta **F_{tr}1** è risultata isoreticolare con **Ms_{tr}1**, presentando un autoassemblaggio delle SBU del tutto simile. L'assenza del gruppo CH₃ nella struttura del legante non sembra quindi comportare sensibili variazioni, anche se l'effetto del sostituito dovrebbe essere valutato con altri gruppi stericamente più ingombrati.

Confrontando invece **S_{tr}2** ed **S_{tr}3** con **F_{tr}1**, si nota una certa somiglianza tra le geometrie di coordinazione dell'anione succinato in **S_{tr}3** e dell'anione fumarato in **F_{tr}1**, in entrambi i casi con un gruppo carbossilato chelante e l'altro gruppo carbossilato a ponte chelante e monoatomico (Fig. 34.b (**S_{tr}3**) e Fig 43.b (**F_{tr}1**)). Ulteriori studi sarebbero utili per stabilire l'eventuale influenza della rigidità dello

spacer sull'autoassemblaggio delle SBU, che risulta sensibilmente differente per questi tre composti.

Per quanto riguarda l'utilizzo dell'anione malonato, è da evidenziare che è stata ottenuta una specie ritenuta trinucleare, $\mathbf{M}_{tr}1$, solamente con l'introduzione di una base esogena (Metodologie **c** e **d**). Questo fatto è attribuito alla natura chelante dell'anione bicarbossilato, che risulta favorire la formazione del composto mononucleare \mathbf{M}_m1 piuttosto che l'espressione della basicità dell'anione, necessaria per deprotonare HPz e consentire la formazione di una specie trinucleare.

Data la forma pulverulenta di $\mathbf{M}_{tr}1$, il composto non è stato caratterizzato strutturalmente, quindi la formula è stata ipotizzata solamente sulla base della caratterizzazione mediante analisi elementare e delle caratteristiche di solubilità.

5. Conclusioni

Nel corso del presente lavoro di tesi sono state ottenuti e caratterizzati molti nuovi composti a base di bicarbossilati di Cu^{II} ed HPz, sia di natura trinucleare che di natura mononucleare.

Ciò ha permesso, in particolare, di valutare la variabilità che caratterizza l'autoassemblaggio dei *cluster* trinucleari $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-Pz})_3]^{2+}$, fortemente legata al fatto che uno stesso anione bicarbossilato può presentare sia una differente politopicità, sia una diversa disposizione spaziale. Tale variabilità è stata ottenuta impiegando, con diversi leganti, diverse metodologie sintetiche in modo esplorativo, ottenendo, in condizioni differenti, talvolta i medesimi prodotti e talvolta prodotti differenti. A questo proposito, una futura indagine di natura combinatoriale potrebbe portare, oltre alla sintesi di ulteriori composti caratterizzabili strutturalmente, ad individuare una correlazione più stretta tra condizioni sintetiche e prodotto ottenuto.

Nonostante l'ampia variabilità di questi sistemi, è stato possibile individuare delle analogie strutturali tra composti a base di bicarbossilati differenti. Si notano infatti l'autoassemblaggio ricorrente in unità esanucleari, che costituisce un'analogia con i polimeri di coordinazione a base di anioni monocarbossilato, e la disposizione di sei unità trinucleari ad anello, che si verifica per anioni bicarbossilato a differente lunghezza di catena. Sono stati inoltre individuati due composti isoreticolari, formati dagli anioni metilfumarato e fumarato. Tali analogie strutturali potrebbero quindi ripetersi per composti a base di bicarbossilati con catena flessibile più lunga e con *spacer* rigido diversamente sostituito, il che è da verificare con ulteriori ricerche in questo senso.

Da sottolineare infine sia la presenza di cavità a canali intersecati nei *framework* tridimensionali di **S_{tr}3** e **G_{tr}4**, occupate da molecole di solvente nel primo composto e libere nel secondo, sia la presunta proprietà di "porosità senza pori" per la specie **Ms_m1**. La porosità di questi prodotti li rende particolarmente interessanti, in quanto, approfondendone lo studio, potrebbero presentare delle proprietà funzionali di adsorbimento sfruttabili a livello applicativo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. O'Keeffe, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1215-1217.
- [2] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705-714.
- [3] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1257-1283.
- [4] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469.
- [5] G. M. Brown and R. Chidambaram, *Acta Cryst.*, 1973, **B29**, 2393-2403.
- [6] a: G. B. M. Vaughan, S. Schmidt and H. F. Poulsen, *Z. Kristallogr.*, 2004, **219**, 813. b: Y. H. Chung, H. H. Wei, Y. H. Liu, G. H. Lee and Y. Wang, *Polyhedron*, 1998, **17**, 449.
- [7] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 48-76.
- [8] A. Y. Robin and K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2127-2157.
- [9] O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1035-1043.
- [10] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276-279.
- [11] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **73**, 3-14.
- [12] C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2003, 2781-2804.
- [13] L. K. Sposato and R. L. LaDuca, *Polyhedron*, 2010, **29**, 2239-2249.
- [14] B. Kweon Koo, J. Kim and U. Lee, *Inorganica Chimica Acta*, 2010, **363**, 1760-1766.
- [15] W. Mori, S. Takamizawa, C. N. Kato, T. Ohmura and T. Sato, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **73**, 31-46.
- [16] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt and O. M. Yaghi, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8553-8557.
- [17] M. Casarin, C. Corvaja, C. Di Nicola, D. Falcomer, L. Franco, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari and F. Piccinelli, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6265-6276.

- [18] C. Di Nicola, Y. Y. Karabach, A. Kirillov, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari and A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 221-230.
- [19] C. Pettinari, N. Masciocchi, L. Pandolfo and D. Pucci, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 1106-1123.
- [20] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pe´rez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 2004, **427**, 523-527.
- [21] P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **106**, 227-265.
- [22] S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334-2375.
- [23] S. Banfi, L. Carlucci, E. Caruso, G. Ciani and D. M. Proserpio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2714-2721.
- [24] C. Y. Niu, B. L. Wu, X. F. Zheng, H. Y. Zhang, H. W. Hou, Y. Y. Niu and Z. J. Li, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 1566-1574.
- [25] A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk and M. Schroeder, *Coord Chem Rev.*, 2001, **222**, 155-192.
- [26] Concetto attribuito alla concezione della materia propria della scuola filosofica aristotelica, G. Fumagalli, *Chi l’ha detto*, Hoepli, Milano, 1995.
- [27] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo and J. Chen, *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*, John Wiley & Sons, Singapore, 2007.
- [28] C. Baerlocher; L. B. McCusker and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [29] D. Farrusseng, S. Aguado and C. Pinel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 7502-7513.
- [30] S. Kitagawa and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 1739-1753.
- [31] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2001, **291**, 1021-1023.
- [32] G. Férey, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3084-3098.
- [33] S. S. Han, J. L. Mendoza-Cortéz and W. A. Goddard III, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1460-1476.
- [34] S. R. Batten and R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 1460.
- [35] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surlblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk and G. Férey, *Science*, 2007, **315**, 1828-1831.
- [36] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191-214.
- [37] L. J. Barbour, *Chem. Commun.*, 2006, 1163-1168.

-
- [38] T. Uemura, N. Yanai and S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1228-1236.
- [39] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe and Y. Mita, *Nature*, 2005, **436**, 238-241.
- [40] A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Mueller, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1284-1293
- [41] L. J. Murray, M. Dinca and J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1294-1314.
- [42] J. R. Li, R. J. Kuppler and H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477-1504.
- [43] S. Kitagawa and K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 109-119.
- [44] R. E. Morris and P. S. Wheatley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4966-4981.
- [45] G. J. Kubas, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4152-4205.
- [46] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4670-4679.
- [47] X. Lin, J. Jia, P. Hubberstey, M. Schroeder and N. R. Champness, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 438-448.
- [48] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastré, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626-636.
- [49] Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program: Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, U.S. Department of Energy, 2005, <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>.
- [50] C. E. Willans, S. French, L. J. Barbour, J. A. Gartenbach, P. C. Junk, G. O. Lloyd and J. W. Steed, *Dalton Trans.*, 2009, 6480-6482.
- [51] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk and G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7751-7754.
- [52] M. Fischer, F. Hoffmann and M. Fröba, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 2220-2229.
- [53] K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **73**, 81-88.
- [54] J. Y Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450-1459.
- [55] L. Ma, C. Abney and W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1248-1256.
- [56] S. Kitagawa, S. I. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.*, **2006**, 701-707.
- [57] T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 4112-4116.
- [58] S. R. Caskey, *Aldrich ChemFiles*, 2009, **9.2**, 19.

- [59] http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/General_Information/basf_basolite_handout_051908.Par.0001.File.tmp/basf_basolite_handout_051908.pdf.
- [60] U. Mueller, M. Hesse, H. Putter and O. M. Yaghi, *Patent*, U.S. 7343747, 2008, BASF Aktiengesellschaft.
- [61] U. Mueller, G. Lippert, O. Schubert, M. Hesse, R. Hess, M. Stoesser and O. M. Yaghi, *Patent*, WO 03/102000, 2003, BASF Aktiengesellschaft.
- [62] S. R. Caskey and A. J. Matzger, *Material Matters*, 2009, **4.4**, 111.
- [63] A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein and C. A. Mirkin, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1218-1227.
- [64] http://www.parrinst.com/doc_library%5Cmembers%5C249m.pdf.
- [65] Z. Ni and R. I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12394-12395.
- [66] U. Mueller, H. Puetter, M. Hesse and H. Wessel, *Patent*, WO 2005/049892, 2005, BASF Aktiengesellschaft.
- [67] P. M. Foster, A. R. Burbank, C. Livage, G. Férey and A. K. Cheetham, *Chem. Commun.*, 2004, 368-369.
- [68] P. M. Foster, N. Stock and A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 7608-7611.
- [69] O. K. Farha, K. L. Mulfort, A. M. Thorsness and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8598-8599.
- [70] M. Casarin, C. Corvaja, C. Di Nicola, D. Falcomer, L. Franco, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, F. Piccinelli and P. Tagliatesta, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5865-5876.
- [71] M. Rivera-Carillo, I. Chakraborty, G. Mezei, R. D. Webster and R. G. Raptis, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 7644-7650.
- [72] S. Ferrer, F. Lloret, I. Bertomeu, G. Alzuet, J. Borràs, S. García-Granda, M. Liu-González and J. G. Haasnoot, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5821-5830.
- [73] P. A. Angaridis, P. Baran, R. Boca, F. Cervantes-Lee, W. Haase, G. Mezei, R. G. Raptis and R. Werner, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2219-2228.
- [74] K. Sakai, Y. Yamada, T. Tsubomura, M. Yabuki and M. Yamaguchi, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 542-544.
- [75] C. Di Nicola, F. Garau, Y. Y. Karabach, L. M. D. R. S. Martins, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari and A. J. L. Pombeiro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 666-676.

-
- [76] L. Pandolfo, *unpublished work*.
- [77] C. Di Nicola, F. Garau, M. Gazzano, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari and R. Pettinari, *Cryst. Growth Des.*, 2010, **10**, 3120-3131.
- [78] M. Casarin, A. Cingolani, C. Di Nicola, D. Falcomer, M. Monari, L. Pandolfo and C. Pettinari, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **4**, 676-685.
- [79] A. Cingolani, S. Galli, N. Masciocchi, L. Pandolfo, C. Pettinari and A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6144-6145.
- [80] A. Bencini, M. Casarin, D. Forrer, L. Franco, F. Garau, N. Masciocchi, L. Pandolfo, C. Pettinari, M. Ruzzi and A. Vittadini, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 4044-4051
- [81] A. Zorzi, *Tesi di Laurea Magistrale*, Padova, 2010.
- [82] F. Garau, *Tesi di Dottorato di Ricerca in Scienze Molecolari XXII Ciclo*, Padova, 2010.
- [83] M. W. Senko, *IsoPro Isotopic Abundance Simulator v 3.0*, National High Magnetic Field Laboratory, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 1994.
- [84] L. Dubicki, C. M. Harris, E. Kokot and R. L. Martins, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 93-100.
- [85] W. Brzyska and A. Zamojska, *Polish J. Chem.*, 2002, **76**, 631-635.
- [86] V. V. Zelentsov and V. M. Allenov, *J. Struct. Chem.*, 1969, **10**, 64-67.
- [87] W. Z. Shen, L. Yi, P. Chen, S. P. Yan, D. Z. Liao and Z. H. Jiang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**, 819-822.
- [88] M. Liang, Q. L. Wang, L. H. Yu, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, S. P. Yan and P. Cheng, *Polyhedron*, 2004, **23**, 2203-2208.
- [89] J. Pasàn, F. S. Delgado, Y. Rodríguez-Martín, M. Hernández-Molina, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret and M. Julve, *Polyhedron*, 2003, **22**, 2143-2153.
- [90] D. Ghoshal, A. Kumar Ghosh, G. Mostafa, J. Ribas and N. Ray Chaudhuri, *Inorganica Chimica Acta*, 2007, **360**, 1771-1775.
- [91] M. U. Anwar, L. K. Thompson and L. N. Dawe, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 1437-1440.
- [92] S. Contaldi, C. Di Nicola, F. Garau, Y. Yu. Karabach, L. M. D. R. S. Martins, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari and A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.*, 2009, 4928-4941.

- [93] E. M. Zueva, M. M. Petrova, R. Herchel, Z. Trávníček, R. G. Raptis, L. Mathivathanan and J. E. McGrady, *Dalton Trans.*, 2009, 5924-5932.
- [94] G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227-250.
- [95] H. S. Chang and J. L. Lin, *Acta Cryst.*, 2011, **E67**, o1317.
- [96] D. K. Bučar, R.F. Henry, X. Lou, T. B. Borchardt and G. G. Z. Zhang, *Chem. Commun.*, 2007, 525-527.
- [97] C. B. Aakeröy, I. Hussain, S. Forbes and J. Desper, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 46-54.
- [98] F. Krebs Larsen, M. S. Lehmann, I. Sotofte and S. E. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, 1970, **24**, 3248-3258.
- [99] T. D. Keene, D. J. Price and C. J. Kepert, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 7122-7126.
- [100] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallog.*, 1999, **32**, 837-838.
- [101] M. C. Burla, R. Caliandro, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori and R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 2005, **38**, 381-388.
- [102] *SHELX97* [Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB, SHELXA] - *Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*. G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, DE, 1998.

APPENDICE A

Dati Cristallografici e Raffinamento Strutturale

	S _{tr} 2	S _{tr} 3
Crystal data		
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₄ Cu ₃ N ₆ O ₅	C ₁₃ H ₁₃ Cu ₃ N ₆ O ₈
Formula weight (g mol ⁻¹)	524.93	571.91
Crystal system, <i>space group</i>	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Trigonal, <i>R</i> -3
Unit-cell parameters	a = 9.7487(10) Å α = 90° b = 11.0061(15) Å β = 94.360(11)° c = 15.1631(18) Å γ = 90°	a = 26.625(7) Å α = 90° b = 26.625(7) Å β = 90° c = 20.024(7) Å γ = 120°
Unit-cell volume (Å ³)	1622.2(3)	12293(6)
Z, calculated density (g/cm ³)	4, 2.149	18, 1.391
Crystal description and size (mm)	Blue prism	Blue block
Data collection		
Notes	(a)	(b), (d)
Temperature (K)	298(2)	298(2)
q range for data collection (°)	3.03 – 27.93	1.35 – 28.73
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> ranges	-12 +12; -13 +13; -19 +19	-9 +34; -35 +3; -25 +15
Reflections / unique (<i>R</i> _{int})	32918 / 3498 (0.0712)	7721 / 5795 (0.0889)
<i>F</i> (000)	1044	5112
Completeness to θ max	89.9 %	81.7 %
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.940	2.971
Structure refinement		
Data/restraints/parameters	3498 / 3 / 248	5795 / 0 / 260
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0452; <i>wR</i> ₂ = 0.0735	<i>R</i> ₁ = 0.0880; <i>wR</i> ₂ = 0.2400
<i>R</i> indices all data	<i>R</i> ₁ = 0.1108; <i>wR</i> ₂ = 0.0890	<i>R</i> ₁ = 0.2360; <i>wR</i> ₂ = 0.3024
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.028	0.808
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	0.786 and -0.893	0.868 and -0.761

	G_{tr}4	G_{tr}5
Crystal data		
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₆ Cu ₃ N ₆ O ₅ ·0.5(C ₃ H ₆ NO)	C ₁₇ H ₂₄ Cu ₃ N ₈ O _{7.5}
Formula weight (g mol ⁻¹)	575.50	651.06
Crystal system, <i>space group</i>	Trigonal, <i>R</i> -3	Triclinic, <i>P</i> -1
Unit-cell parameters	a = 27.993(14) Å α = 90.00° b = 27.993(14) Å β = 90.00° c = 23.306(2) Å γ = 120.00°	a = 11.467(7) Å α = 110.43(14)° b = 11.618(7) Å β = 99.39(7)° c = 12.018(7) Å γ = 115.62(14)°
Unit-cell volume (Å ³)	15136.6 (19)	1255.8
Z, calculated density (g/cm ³)	18, 1.207	2, 1.722
Crystal description and size (mm)	Blue block	Blue prism
Data collection		
Notes	(b)	(b)
Temperature (K)	296(2)	293(2)
q range for data collection (°)	1.45 – 24.80	1.95 – 28.77
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> ranges	-32 +32; -32 +32; -26 +26	-14 +15; -15 +15; -16 +16
Reflections / unique (<i>R_{int}</i>)	46174 / 5761 (0.0813)	14342 / 5958 (0.0214)
<i>F</i> (000)	5544	658
Completeness to θ max	99.7 %	90.9 %
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.912	2.572
Structure refinement		
Data/restraints/parameters	5761 / 62 / 314	5958 / 10 / 335
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0884; <i>wR</i> ₂ = 0.2766	<i>R</i> ₁ = 0.0360; <i>wR</i> ₂ = 0.1162
<i>R</i> indices all data	<i>R</i> ₁ = 0.1411; <i>wR</i> ₂ = 0.3243	<i>R</i> ₁ = 0.0457; <i>wR</i> ₂ = 0.1231
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.125	1.053
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	1.125 and -0.908	1.422 and -0.434

	A_{tr}2	Ms_{tr}1
Crystal data		
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₈ Cu ₃ N ₁₈ O ₅	C ₁₇ H ₁₈ Cu ₃ N ₈ O ₅
Formula weight (g mol ⁻¹)	552.97	605.01
Crystal system, <i>space group</i>	Trigonal, <i>R</i> -3	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit-cell parameters	a = 31.275(7) Å α = 90° b = 31.275(7) Å β = 90° c = 11.079(3) Å γ = 120°	a = 10.1315(19) Å α = 90° b = 11.856(3) Å β = 109.464(14)° c = 19.097(4) Å γ = 90°
Unit-cell volume (Å ³)	9385(4)	2162.8(8)
Z, calculated density (g/cm ³)	18, 1.761	4, 1.858
Crystal description and size (mm)	Blue	Blue prism 0.30×0.30×0.08
Data collection		
Notes	(b)	(a), (c)
Temperature (K)	296(2)	298(2)
q range for data collection (°)	1.99 – 27.00	2.68 – 28.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> ranges	-39 +35; -39 +39; -14 +14	-12 +13; -15 +15; -24 +25
Reflections / unique (<i>R</i> _{int})	19478 / 4556(0.1086)	44073 / 4720 (0.1297)
<i>F</i> (000)	4986	1212
Completeness to θ max	99.9 %	90.4 %
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.069	2.971
Structure refinement		
Data/restraints/parameters	4556 / 9 / 265	4720 / 4 / 296
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0889; <i>wR</i> ₂ = 0.2403	<i>R</i> ₁ = 0.0692; <i>wR</i> ₂ = 0.0994
<i>R</i> indices all data	<i>R</i> ₁ = 0.1803; <i>wR</i> ₂ = 0.3144	<i>R</i> ₁ = 0.2070; <i>wR</i> ₂ = 0.1335
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.006	1.053
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	1.552 and -0.536	0.574 and -0.617

	F_{tr1}	S_{m2}
Crystal data		
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ Cu ₃ N ₈ O ₅	C ₂₀ H ₂₆ CuN ₈ O ₈
Formula weight (g mol ⁻¹)	590.99	570.03.00
Crystal system, <i>space group</i>	Monoclinic, <i>P 2₁/n</i>	Tetragonal, <i>I 4₁/a</i>
Unit-cell parameters	a = 10.1122(8) Å α = 90° b = 11.7268(6) Å β = 105.450(8)° c = 18.0025(13) Å γ = 90°	a = 22.4290(8) Å α = 90° b = 22.4290(8) Å β = 90° c = 10.2923(7) Å γ = 90°
Unit-cell volume (Å ³)	2057.7(2)	5177.6(4)
Z, calculated density (g/cm ³)	4, 1.908	8, 1.463
Crystal description and size (mm)	Blue prism 0.30×0.15×0.05	Blue block 0.60×0.35×0.33
Data collection		
Notes	(a)	(a)
Temperature (K)	298(2)	298(2)
q range for data collection (°)	3.17 – 27.96	3.37 – 27.98
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> ranges	-13 +12; -14 +15; -23 +23	-27 +28; -28 +27; -12 +12
Reflections / unique (<i>R_{int}</i>)	42037 / 4501 (0.0853)	52126 / 2906 (0.0475)
<i>F</i> (000)	1180	2360
Completeness to θ max	90.8 %	93.3 %
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.121	0.903
Structure refinement		
Data/restraints/parameters	4501 / 4 / 292	2906 / 0 / 173
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0473; <i>wR</i> ₂ = 0.0668	<i>R</i> ₁ = 0.0324; <i>wR</i> ₂ = 0.0423
<i>R</i> indices all data	<i>R</i> ₁ = 0.1198; <i>wR</i> ₂ = 0.0810	<i>R</i> ₁ = 0.0635; <i>wR</i> ₂ = 0.0447
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.021	0.984
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	0.479 and -0.444	0.747 and -0.273

	G_m2	Ms_m1
Crystal data		
Empirical formula	C ₄₀ H ₄₀ Cu ₃ N ₆ O ₅	C ₁₁ H ₁₆ CuN ₄ O ₆
Formula weight (g mol ⁻¹)	875.40.00	363.82
Crystal system, <i>space group</i>	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	Triclinic, <i>P</i> -1
Unit-cell parameters	a = 8.7004(14) Å α = 90° b = 8.5434(14) Å β = 91.653(2)° c = 36.087(6) Å γ = 90°	a = 8.3901(6) Å α = 108.329(8)° b = 9.3943(6) Å β = 99.316(7)° c = 11.4284(11) Å γ = 112.138(7)°
Unit-cell volume (Å ³)	2681.3(8)	750.69(10)
Z, calculated density (g/cm ³)	4, 2.169	2, 1.610
Crystal description and size (mm)	Blue prism	Blue prism, 0.40×0.17×0.09
Data collection		
Notes	(b)	(a)
Temperature (K)	293(2)	298(2)
θ range for data collection (°)	2.26 – 28.76	3.32 – 27.84
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> ranges	-11 +11; -10 +11; -46 +47	-10 +10; -11 +11; -14 +14
Reflections / unique (<i>R</i> _{int})	29649 / 6564 (0.0254)	15753 / 3172 (0.0470)
<i>F</i> (000)	1796	374
Completeness to θ max	94.1 %	89.3 %
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.432	1.489
Structure refinement		
Data/restraints/parameters	6564 / 0 / 360	3172 / 6 / 211
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0447; <i>wR</i> ₂ = 0.1205	<i>R</i> ₁ = 0.0420; <i>wR</i> ₂ = 0.0818
<i>R</i> indices all data	<i>R</i> ₁ = 0.0555; <i>wR</i> ₂ = 0.1272	<i>R</i> ₁ = 0.0830; <i>wR</i> ₂ = 0.0913
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.046	1.000
Largest diff. peak and hole (e Å ⁻³)	0.526 and -0.597	0.678 and -0.408

Note:

I dati di diffrazione sono stati raccolti sia presso il Dipartimento di Geoscienze, Università degli Studi di Padova, utilizzando un diffrattometro a quattro cicli STOE STADI IV, dotato di un rivelatore Oxford Diffraction Sapphire 1 CCD, sia presso il Dipartimento di Chimica “G. Ciamician”, Università di Bologna, utilizzando un diffrattometro Bruker Apex II CCD. In entrambi i casi è stato impiegato come sorgente un tubo a Mo con monocromatore di grafite. Software per la risoluzione ed il raffinamento strutturale: WinGX [100], Sir2004 [101] SHELX97 [102].

(a) Dati raccolti con il diffrattometro STOE STADI IV, parametri dell'unità di cella determinati con *CystalisRED* (Oxford Diffraction), assorbimento numerico corretto con XRED and XSHAPE (Stoe and Cie 2000 and 2001).

(b) Dati raccolti con il diffrattometro Bruker Apex II CCD, parametri dell'unità di cella determinati con SMART (*SMART* & *SAINTE* Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., 1998), assorbimento numerico corretto con SADABS (G. M. Sheldrick, *SADABS, program for empirical absorption correction*, University of Göttingen, Germany, 1996).

(c) Non eseguita correzione dell'assorbimento.

(d) Il cristallo risulta evidentemente danneggiato durante l'acquisizione dei dati, probabilmente a causa della perdita di molecole di solvente di cristallizzazione. I dati sono quindi incompleti e di conseguenza la struttura non è completamente raffinata, quindi non è stato possibile identificare le molecole di solvente coordinate come acqua o metanolo, né definire con sicurezza l'entità dell'occupazione dei pori da parte delle molecole di cristallizzazione (sono stati assegnati due atomi di O presenti nei pori, con un fattore di occupazione di circa 0.5). Ulteriori misure verranno acquisite a bassa temperatura.

APPENDICE B

Distanze ed Angoli di Legame

Distanze di Legame per S_{tr}2

Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å
Cu(1) N(6)	1.949(4)	Cu(3) N(4)	1.947(4)	N(2) C(3)	1.335(6)	C(13) O(4)	1.196(7)
Cu(1) N(1)	1.949(4)	Cu(3) O(5)	1.994(4)	N(2) N(1)	1.375(5)	C(13) C(12)	1.504(8)
Cu(1) O(2)	1.992(4)	Cu(3) O(1)	2.031(3)	N(5) C(7)	1.345(6)	C(2) C(3)	1.367(7)
Cu(1) O(1)	2.005(3)	O(3) C(10)	1.253(6)	N(5) N(6)	1.350(6)	C(5) C(6)	1.370(7)
Cu(1) O(4)	2.296(4)	O(3) Cu(2)	1.964(3)	N(1) C(1)	1.312(6)	C(7) C(8)	1.364(7)
Cu(2) N(3)	1.928(4)	O(5) C(13)	1.261(6)	N(3) C(4)	1.342(6)	C(8) C(9)	1.355(7)
Cu(2) N(2)	1.936(4)	O(5) Cu(3)	1.994(4)	C(10) C(11)	1.505(7)	C(12) C(11)	1.341(8)
Cu(2) O(3)	1.964(3)	N(4) C(6)	1.323(6)	C(1) C(2)	1.394(7)	C(12) C(13)	1.504(8)
Cu(2) O(1)	1.984(3)	N(4) N(3)	1.360(5)	N(6) C(9)	1.343(6)		
Cu(3) N(5)	1.941(4)	O(2) C(10)	1.248(6)	C(4) C(5)	1.358(7)		

Angoli di Legame per S_{tr}2

Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)
N(6) Cu(1) N(1)	171.87(18)	Cu(2) O(1) Cu(1)	117.43(17)	O(2) C(10) C(11)	117.9(5)
N(6) Cu(1) O(2)	89.57(17)	Cu(2) O(1) Cu(3)	112.87(16)	O(3) C(10) C(11)	116.8(5)
N(1) Cu(1) O(2)	93.82(16)	Cu(1) O(1) Cu(3)	115.63(16)	N(1) C(1) C(2)	111.1(5)
N(6) Cu(1) O(1)	87.89(16)	C(10) O(3) Cu(2)	126.8(3)	C(9) N(6) N(5)	107.2(4)
N(1) Cu(1) O(1)	87.83(15)	C(13) O(5) Cu(3)	111.6(4)	C(9) N(6) Cu(1)	131.3(4)
O(2) Cu(1) O(1)	172.59(15)	C(6) N(4) N(3)	108.4(4)	N(5) N(6) Cu(1)	121.5(3)
N(6) Cu(1) O(4)	92.69(18)	C(6) N(4) Cu(3)	129.4(3)	N(3) C(4) C(5)	109.9(5)
N(1) Cu(1) O(4)	94.70(17)	N(3) N(4) Cu(3)	120.2(3)	O(4) C(13) O(5)	123.8(6)
O(2) Cu(1) O(4)	89.89(15)	C(10) O(2) Cu(1)	127.3(3)	O(4) C(13) C(12)	123.7(6)
O(1) Cu(1) O(4)	97.18(16)	C(3) N(2) N(1)	107.3(4)	O(5) C(13) C(12)	112.4(6)
N(3) Cu(2) N(2)	172.52(17)	C(3) N(2) Cu(2)	131.9(4)	C(3) C(2) C(1)	103.3(5)
N(3) Cu(2) O(3)	89.88(15)	N(1) N(2) Cu(2)	120.8(3)	C(4) C(5) C(6)	105.3(5)
N(2) Cu(2) O(3)	93.57(15)	C(7) N(5) N(6)	107.8(4)	N(2) C(3) C(2)	110.9(5)
N(3) Cu(2) O(1)	87.21(15)	C(7) N(5) Cu(3)	129.4(4)	N(5) C(7) C(8)	109.6(5)
N(2) Cu(2) O(1)	89.08(15)	N(6) N(5) Cu(3)	122.3(3)	C(9) C(8) C(7)	105.1(5)
O(3) Cu(2) O(1)	176.37(15)	C(1) N(1) N(2)	107.5(4)	C(13) O(4) Cu(1)	168.8(4)
N(5) Cu(3) N(4)	172.68(18)	C(1) N(1) Cu(1)	129.9(4)	N(4) C(6) C(5)	109.5(5)
N(5) Cu(3) O(5)	91.83(17)	N(2) N(1) Cu(1)	122.4(3)	C(11) C(12) C(13)	124.4(7)
N(4) Cu(3) O(5)	93.20(16)	C(4) N(3) N(4)	106.9(4)	N(6) C(9) C(8)	110.3(5)
N(5) Cu(3) O(1)	88.00(16)	C(4) N(3) Cu(2)	131.9(4)	C(12) C(11) C(10)	123.6(6)
N(4) Cu(3) O(1)	87.48(15)	N(4) N(3) Cu(2)	121.0(3)		
O(5) Cu(3) O(1)	174.73(16)	O(2) C(10) O(3)	125.2(5)		

Distanze di Legame per S_{tr}3

Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å
Cu(1) O(1)B	1.86(3)	Cu(3) O(1)A	1.999(11)	N(4) C(6)	1.39(2)	C(6) H(6)	0.93
Cu(1) N(1)	1.901(9)	Cu(3) O(1)B	2.05(2)	N(5) N(6)	1.340(16)	C(7) C(8)	1.48(4)
Cu(1) N(6)	1.916(11)	O(2) C(10)	1.305(18)	N(5) C(7)	1.39(2)	C(7) H(7)	0.93
Cu(1) O(1)A	1.982(13)	O(3) C(10)	1.247(18)	N(6) C(9)	1.37(3)	C(8) C(9)	1.13(4)
Cu(1) O(2)	1.994(8)	O(3) Cu(2)	2.016(10)	C(1) C(2)	1.373(18)	C(8) H(8)	0.93
Cu(2) N(3)	1.921(11)	O(4) C(13)	1.317(18)	C(1) H(1)	0.93	C(9) H(9)	0.93
Cu(2) N(2)	1.940(9)	O(4) Cu(3)	1.986(9)	C(2) C(3)	1.400(19)	C(10) C(11)	1.519(19)
Cu(2) O(1)A	1.985(13)	O(5) C(13)	1.177(17)	C(2) H(2)	0.93	C(11) C(12)	1.45(3)
Cu(2) O(3)	2.016(10)	N(1) C(1)	1.323(13)	C(3) H(3)	0.93	C(11) H(11)A	0.97
Cu(2) O(1)B	2.08(3)	N(1) N(2)	1.333(14)	C(4) C(5)	1.52(2)	C(11) H(11)B	0.97
Cu(3) N(4)	1.852(14)	N(2) C(3)	1.352(13)	C(4) H(4)	0.93	C(12) C(13)	1.490(18)
Cu(3) N(5)	1.928(14)	N(3) N(4)	1.352(15)	C(5) C(6)	1.30(3)	C(12) H(12)A	0.97
Cu(3) O(4)	1.986(9)	N(3) C(4)	1.39(3)	C(5) H(5)	0.93	C(12) H(12)B	0.97

Angoli di Legame per S_{tr}3

Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)
O(1)B Cu(1) N(1)	89.7(8)	C(1) N(1) Cu(1)	131.8(10)	N(4) C(6) H(6)	121.7
O(1)B Cu(1) N(6)	87.2(9)	N(2) N(1) Cu(1)	122.5(7)	N(5) C(7) C(8)	99.6(19)
N(1) Cu(1) N(6)	176.7(5)	N(1) N(2) C(3)	112.0(10)	N(5) C(7) H(7)	130
O(1)B Cu(1) O(1)A	27.6(9)	N(1) N(2) Cu(2)	120.2(7)	C(8) C(7) H(7)	130.3
N(1) Cu(1) O(1)A	87.8(4)	C(3) N(2) Cu(2)	127.3(9)	C(9) C(8) C(7)	118(3)
N(6) Cu(1) O(1)A	88.9(5)	N(4) N(3) C(4)	113.6(14)	C(9) C(8) H(8)	121.1
O(1)B Cu(1) O(2)	147.1(11)	N(4) N(3) Cu(2)	121.4(10)	C(7) C(8) H(8)	120.9
N(1) Cu(1) O(2)	90.3(4)	C(4) N(3) Cu(2)	125.0(13)	C(8) C(9) N(6)	104(3)
N(6) Cu(1) O(2)	93.0(5)	N(3) N(4) C(6)	102.8(15)	C(8) C(9) H(9)	127.9
O(1)A Cu(1) O(2)	174.4(6)	N(3) N(4) Cu(3)	123.1(9)	N(6) C(9) H(9)	128
N(3) Cu(2) N(2)	175.2(6)	C(6) N(4) Cu(3)	134.1(13)	O(3) C(10) O(2)	119.4(13)
N(3) Cu(2) O(1)A	86.8(6)	N(6) N(5) C(7)	104.2(17)	O(3) C(10) C(11)	124.0(16)
N(2) Cu(2) O(1)A	88.5(5)	N(6) N(5) Cu(3)	120.8(9)	O(2) C(10) C(11)	116.5(18)
N(3) Cu(2) O(3)	93.8(5)	C(7) N(5) Cu(3)	134.9(17)	C(12) C(11) C(10)	121.4(15)
N(2) Cu(2) O(3)	90.9(4)	N(5) N(6) C(9)	113.9(14)	C(12) C(11) H(11)A	107
O(1)A Cu(2) O(3)	176.8(6)	N(5) N(6) Cu(1)	122.5(11)	C(10) C(11) H(11)A	107
N(3) Cu(2) O(1)B	90.5(8)	C(9) N(6) Cu(1)	123.6(14)	C(12) C(11) H(11)B	107
N(2) Cu(2) O(1)B	84.9(8)	N(1) C(1) C(2)	112.2(14)	C(10) C(11) H(11)B	107
O(1)A Cu(2) O(1)B	26.2(8)	N(1) C(1) H(1)	123.9	H(11)A C(11) H(11)B	106.7
O(3) Cu(2) O(1)B	150.6(11)	C(2) C(1) H(1)	123.9	C(11) C(12) C(13)	108.4(16)
N(4) Cu(3) N(5)	176.6(5)	C(1) C(2) C(3)	104.4(12)	C(11) C(12) H(12)A	110
N(4) Cu(3) O(4)	92.3(5)	C(1) C(2) H(2)	127.8	C(13) C(12) H(12)A	110
N(5) Cu(3) O(4)	91.0(5)	C(3) C(2) H(2)	127.8	C(11) C(12) H(12)B	110
N(4) Cu(3) O(1)A	87.8(5)	N(2) C(3) C(2)	105.9(12)	C(13) C(12) H(12)B	110
N(5) Cu(3) O(1)A	88.9(5)	N(2) C(3) H(3)	127	H(12)A C(12) H(12)B	108.4
O(4) Cu(3) O(1)A	160.2(6)	C(2) C(3) H(3)	127	O(5) C(13) O(4)	122.4(13)
N(4) Cu(3) O(1)B	92.3(9)	N(3) C(4) C(5)	103(2)	O(5) C(13) C(12)	124.3(17)
N(5) Cu(3) O(1)B	84.4(9)	N(3) C(4) H(4)	128.4	O(4) C(13) C(12)	113.2(16)
O(4) Cu(3) O(1)B	172.3(10)	C(5) C(4) H(4)	128.4	Cu(1) O(1)A Cu(2)	115.1(6)

O(1)A	Cu(3)	O(1)B	26.3(8)	C(6)	C(5)	C(4)	103.5(18)	Cu(1)	O(1)A	Cu(3)	115.0(6)
C(10)	O(2)	Cu(1)	109.6(10)	C(6)	C(5)	H(5)	128.3	Cu(2)	O(1)A	Cu(3)	115.2(7)
C(10)	O(3)	Cu(2)	127.4(9)	C(4)	C(5)	H(5)	128.2	Cu(1)	O(1)B	Cu(3)	118.3(15)
C(13)	O(4)	Cu(3)	106.0(9)	C(5)	C(6)	N(4)	116.7(18)	Cu(1)	O(1)B	Cu(2)	116.5(13)
C(1)	N(1)	N(2)	105.4(10)	C(5)	C(6)	H(6)	121.7	Cu(3)	O(1)B	Cu(2)	109.1(13)

Distanze di Legame per G_{tr}4

Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å
Cu(1) N(1)	1.927(7)	Cu(3)A O(3)A	1.963(9)	N(4)B N(3)	1.371(15)	C(13) C(14)A	1.397(17)
Cu(1) N(6)	1.928(9)	Cu(3)A O(1)A	1.984(8)	C(4)B N(3)	1.374(18)	C(13) C(12)	1.533(14)
Cu(1) O(4)	1.984(6)	Cu(3)A N(5)	2.027(10)	O(2)B C(14)B	1.32(4)	C(13) C(14)B	1.73(3)
Cu(1) O(1)A	2.042(8)	N(4)A C(6)A	1.339(14)	O(3)B C(14)B	1.29(3)	C(7) N(5)	1.296(15)
Cu(1) O(1)B	2.089(12)	N(4)A N(3)	1.364(13)	C(14)B C(13)	1.73(3)	C(7) C(8)	1.338(18)
Cu(2) N(3)	1.899(8)	C(4)A N(3)	1.364(14)	O(4) C(10)	1.226(11)	C(11) C(12)	1.549(14)
Cu(2) N(2)	1.931(8)	O(2) C(14)A	1.29(2)	O(5) C(10)	1.283(10)	C(8) C(9)	1.405(17)
Cu(2) O(5)	1.980(5)	O(3)A C(14)A	1.30(2)	O(5) Cu(2)	1.980(5)	C(1) C(2)	1.369(12)
Cu(2) O(1)A	2.083(7)	C(14)A C(13)	1.397(17)	C(10) C(11)	1.533(12)	O(6) C(30)	1.277(9)
Cu(2) O(1)B	2.102(12)	Cu(3)B N(5)	1.844(10)	N(6) C(9)	1.349(14)	C(30) N(10)	1.276(9)
C(5)A C(6)A	1.385(13)	Cu(3)B N(4)B	1.937(19)	N(6) N(5)	1.374(11)	N(10) C(31)	1.456(9)
C(5)A C(4)A	1.379(14)	Cu(3)B O(3)B	1.956(15)	N(1) C(1)	1.353(10)	N(10) C(32)	1.486(10)
C(5)A C(4)B	1.39(4)	Cu(3)B O(1)B	2.007(12)	N(1) N(2)	1.389(9)		
C(5)A C(6)B	1.53(3)	O(1)B O(6)	1.161(15)	C(3) N(2)	1.343(12)		
Cu(3)A N(4)A	1.968(11)	N(4)B C(6)B	1.32(2)	C(3) C(2)	1.383(12)		

Angoli di Legame per G_{tr}4

Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)
N(1) Cu(1) N(6)	177.5(4)	N(3) N(4)A Cu(3)A	119.2(8)	C(1) N(1) Cu(1)	133.2(6)
N(1) Cu(1) O(4)	91.0(3)	N(3) C(4)A C(5)A	107.3(10)	N(2) N(1) Cu(1)	119.3(5)
N(6) Cu(1) O(4)	90.5(3)	N(4)A C(6)A C(5)A	108.6(10)	N(2) C(3) C(2)	109.7(8)
N(1) Cu(1) O(1)A	82.4(3)	C(14)A O(3)A Cu(3)A	103.5(9)	C(3) N(2) N(1)	107.4(7)
N(6) Cu(1) O(1)A	95.6(3)	O(3)A C(14)A O(2)	123.2(14)	C(3) N(2) Cu(2)	133.7(7)
O(4) Cu(1) O(1)A	157.7(3)	O(3)A C(14)A C(13)	113.4(14)	N(1) N(2) Cu(2)	118.8(6)
N(1) Cu(1) O(1)B	97.1(4)	O(2) C(14)A C(13)	122.8(16)	C(14)A C(13) C(12)	121.7(11)
N(6) Cu(1) O(1)B	82.6(4)	N(5) Cu(3)B N(4)B	162.7(16)	C(14)A C(13) C(14)B	23.0(9)
O(4) Cu(1) O(1)B	151.5(4)	N(5) Cu(3)B O(3)B	93.3(10)	C(12) C(13) C(14)B	104.5(13)
O(1)A Cu(1) O(1)B	50.9(5)	N(4)B Cu(3)B O(3)B	89.8(12)	N(5) C(7) C(8)	114.0(12)
N(3) Cu(2) N(2)	168.2(4)	N(5) Cu(3)B O(1)B	87.7(4)	C(7) N(5) N(6)	106.4(10)
N(3) Cu(2) O(5)	92.7(3)	N(4)B Cu(3)B O(1)B	88.2(7)	C(7) N(5) Cu(3)B	126.0(9)
N(2) Cu(2) O(5)	90.3(3)	O(3)B Cu(3)B O(1)B	176.1(10)	N(6) N(5) Cu(3)B	123.0(6)
N(3) Cu(2) O(1)A	92.9(3)	O(6) O(1)B Cu(3)B	132.1(11)	C(7) N(5) Cu(3)A	134.4(9)
N(2) Cu(2) O(1)A	81.4(3)	O(6) O(1)B Cu(1)	93.2(9)	N(6) N(5) Cu(3)A	118.1(7)
O(5) Cu(2) O(1)A	164.2(3)	Cu(3)B O(1)B Cu(1)	112.2(6)	Cu(3)B N(5) Cu(3)A	28.8(2)
N(3) Cu(2) O(1)B	87.0(4)	O(6) O(1)B Cu(2)	99.5(9)	C(4)A N(3) N(4)A	108.3(8)
N(2) Cu(2) O(1)B	97.1(4)	Cu(3)B O(1)B Cu(2)	112.8(6)	C(4)A N(3) N(4)B	109.5(11)
O(5) Cu(2) O(1)B	145.0(4)	Cu(1) O(1)B Cu(2)	102.2(5)	N(4)A N(3) N(4)B	12(3)

Appendice B. Distanze ed Angoli di Legame

O(1)A	Cu(2)	O(1)B	50.2(5)	C(6)B	N(4)B	N(3)	111.2(12)	C(4)A	N(3)	C(4)B	16(5)
C(6)A	C(5)A	C(4)A	106.2(11)	C(6)B	N(4)B	Cu(3)B	118(3)	N(4)A	N(3)	C(4)B	107.8(14)
C(6)A	C(5)A	C(4)B	106.6(12)	N(3)	N(4)B	Cu(3)B	123.1(14)	N(4)B	N(3)	C(4)B	105.7(12)
C(4)A	C(5)A	C(4)B	16(5)	N(3)	C(4)B	C(5)A	106(3)	C(4)A	N(3)	Cu(2)	130.3(8)
C(6)A	C(5)A	C(6)B	24.7(14)	N(4)B	C(6)B	C(5)A	103.1(16)	N(4)A	N(3)	Cu(2)	120.6(7)
C(4)A	C(5)A	C(6)B	105.3(13)	C(14)B	O(3)B	Cu(3)B	104.2(19)	N(4)B	N(3)	Cu(2)	120.2(9)
C(4)B	C(5)A	C(6)B	99(2)	O(3)B	C(14)B	O(2)B	130(3)	C(4)B	N(3)	Cu(2)	131.0(16)
N(4)A	Cu(3)A	O(3)A	93.8(6)	O(3)B	C(14)B	C(13)	130(2)	C(10)	C(11)	C(12)	116.1(8)
N(4)A	Cu(3)A	O(1)A	92.6(4)	O(2)B	C(14)B	C(13)	100(2)	C(13)	C(12)	C(11)	110.7(8)
O(3)A	Cu(3)A	O(1)A	161.9(5)	C(10)	O(4)	Cu(1)	129.5(6)	C(7)	C(8)	C(9)	103.3(12)
N(4)A	Cu(3)A	N(5)	146.6(10)	C(10)	O(5)	Cu(2)	114.1(6)	N(1)	C(1)	C(2)	109.7(8)
O(3)A	Cu(3)A	N(5)	89.1(6)	O(4)	C(10)	O(5)	123.3(8)	C(1)	C(2)	C(3)	105.8(9)
O(1)A	Cu(3)A	N(5)	94.8(3)	O(4)	C(10)	C(11)	119.7(8)	N(6)	C(9)	C(8)	108.3(11)
Cu(3)A	O(1)A	Cu(1)	109.7(4)	O(5)	C(10)	C(11)	117.0(9)	O(1)B	O(6)	C(30)	150.2(14)
Cu(3)A	O(1)A	Cu(2)	108.4(4)	C(9)	N(6)	N(5)	107.7(9)	N(10)	C(30)	O(6)	119.5(13)
Cu(1)	O(1)A	Cu(2)	104.5(3)	C(9)	N(6)	Cu(1)	132.6(8)	C(30)	N(10)	C(31)	119.2(15)
C(6)A	N(4)A	N(3)	108.1(8)	N(5)	N(6)	Cu(1)	119.6(7)	C(30)	N(10)	C(32)	131.8(19)
C(6)A	N(4)A	Cu(3)A	132.6(9)	C(1)	N(1)	N(2)	107.4(6)	C(31)	N(10)	C(32)	108.9(18)

Distanze di Legame per G_{tr}5

Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å
Cu(1) N(6)	1.950(3)	Cu(2) O(1)	2.003(2)	N(7) C(10)	1.337(5)	C(6) C(5)	1.373(6)
Cu(1) N(1)	1.956(3)	Cu(2) O(1)W	2.366(3)	N(6) C(9)	1.345(4)	C(4) C(5)	1.378(6)
Cu(1) O(2)	1.972(2)	O(2) C(13)	1.274(4)	N(4) C(6)	1.342(5)	C(9) C(8)	1.376(6)
Cu(1) O(1)	1.981(2)	O(3) C(13)	1.240(4)	N(4) N(3)	1.354(4)	C(11) C(10)	1.375(6)
Cu(3) N(4)	1.954(3)	O(4) C(17)	1.274(4)	N(3) C(4)	1.333(5)	C(17) O(5)	1.222(5)
Cu(3) N(5)	1.962(3)	N(1) C(1)	1.328(5)	N(2) C(3)	1.330(5)	C(17) C(16)	1.524(5)
Cu(3) O(1)	1.978(2)	N(1) N(2)	1.360(4)	C(12) N(8)	1.331(6)	C(1) C(2)	1.372(6)
Cu(3) N(7)	2.008(3)	C(13) C(14)	1.517(4)	C(12) C(11)	1.353(7)	C(7) C(8)	1.373(6)
Cu(2) N(3)	1.949(3)	N(5) C(7)	1.340(4)	C(14) C(15)	1.509(5)	C(3) C(2)	1.378(7)
Cu(2) N(2)	1.949(3)	N(5) N(6)	1.371(4)	C(16) C(17)	1.524(5)		
Cu(2) O(4)	1.983(2)	N(7) N(8)	1.331(4)	C(16) C(15)	1.528(5)		

Angoli di Legame per G_{tr}5

Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)
N(6) Cu(1) N(1)	163.44(13)	Cu(1) O(1) Cu(2)	116.97(10)	C(3) N(2) N(1)	107.5(3)
N(6) Cu(1) O(2)	91.65(11)	C(13) O(2) Cu(1)	132.7(2)	C(3) N(2) Cu(2)	129.7(3)
N(1) Cu(1) O(2)	92.57(11)	C(17) O(4) Cu(2)	115.6(2)	N(1) N(2) Cu(2)	122.7(2)
N(6) Cu(1) O(1)	88.91(10)	C(1) N(1) N(2)	108.2(3)	N(8) C(12) C(11)	107.7(4)
N(1) Cu(1) O(1)	90.40(11)	C(1) N(1) Cu(1)	131.4(3)	C(15) C(14) C(13)	113.3(3)
O(2) Cu(1) O(1)	167.50(9)	N(2) N(1) Cu(1)	120.1(2)	C(17) C(16) C(15)	115.8(3)
N(4) Cu(3) N(5)	169.17(13)	O(3) C(13) O(2)	121.6(3)	N(4) C(6) C(5)	109.6(4)
N(4) Cu(3) O(1)	88.36(10)	O(3) C(13) C(14)	119.1(3)	N(3) C(4) C(5)	110.0(4)
N(5) Cu(3) O(1)	88.99(10)	O(2) C(13) C(14)	119.3(3)	N(6) C(9) C(8)	110.0(4)
N(4) Cu(3) N(7)	92.64(12)	C(7) N(5) N(6)	107.4(3)	N(7) N(8) C(12)	111.4(4)

N(5)	Cu(3)	N(7)	90.85(12)	C(7)	N(5)	Cu(3)	131.8(3)	C(12)	C(11)	C(10)	105.2(4)
O(1)	Cu(3)	N(7)	175.33(11)	N(6)	N(5)	Cu(3)	120.7(2)	O(5)	C(17)	O(4)	123.4(4)
N(3)	Cu(2)	N(2)	176.49(12)	N(8)	N(7)	C(10)	105.1(3)	O(5)	C(17)	C(16)	121.7(4)
N(3)	Cu(2)	O(4)	90.15(12)	N(8)	N(7)	Cu(3)	119.6(2)	O(4)	C(17)	C(16)	114.9(3)
N(2)	Cu(2)	O(4)	93.32(12)	C(10)	N(7)	Cu(3)	134.3(3)	C(14)	C(15)	C(16)	113.4(3)
N(3)	Cu(2)	O(1)	87.47(10)	C(9)	N(6)	N(5)	107.5(3)	N(1)	C(1)	C(2)	109.7(4)
N(2)	Cu(2)	O(1)	89.04(10)	C(9)	N(6)	Cu(1)	131.9(3)	C(6)	C(5)	C(4)	104.6(4)
O(4)	Cu(2)	O(1)	166.49(10)	N(5)	N(6)	Cu(1)	120.6(2)	N(5)	C(7)	C(8)	110.4(4)
N(3)	Cu(2)	O(1)W	87.99(13)	C(6)	N(4)	N(3)	108.0(3)	C(7)	C(8)	C(9)	104.7(3)
N(2)	Cu(2)	O(1)W	92.05(14)	C(6)	N(4)	Cu(3)	133.0(3)	N(2)	C(3)	C(2)	109.8(4)
O(4)	Cu(2)	O(1)W	97.54(11)	N(3)	N(4)	Cu(3)	118.9(2)	C(1)	C(2)	C(3)	104.7(4)
O(1)	Cu(2)	O(1)W	95.66(10)	C(4)	N(3)	N(4)	107.8(3)	N(7)	C(10)	C(11)	110.6(4)
Cu(3)	O(1)	Cu(1)	116.60(10)	C(4)	N(3)	Cu(2)	131.6(3)				
Cu(3)	O(1)	Cu(2)	111.52(10)	N(4)	N(3)	Cu(2)	120.6(2)				

Distanze di Legame per A_{tr}2

Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å
Cu(1) N(5)	1.905(10)	Cu(3) N(1)	1.889(14)	N(6) C(9)	1.39(2)	C(4) C(5)	1.39(3)
Cu(1) N(4)	1.934(9)	Cu(3) O(2)	1.951(9)	N(2) C(4)	1.37(2)	C(7) C(8)	1.33(2)
Cu(1) O(4)	1.970(10)	Cu(3) O(1)	2.003(7)	C(3) C(2)	1.40(2)	C(9) C(8)	1.39(3)
Cu(1) O(1)	2.007(9)	N(3) C(3)	1.358(15)	C(1) C(2)	1.386(19)	O(4) C(10)	1.235(19)
Cu(1) O(3)	2.393(12)	N(3) N(4)	1.357(14)	C(15) O(3)	1.232(17)	O(5) C(10)	1.294(18)
Cu(2) N(2)	1.893(11)	N(4) C(1)	1.335(13)	C(15) O(2)	1.261(15)	O(5) Cu(2)	2.002(10)
Cu(2) N(3)	1.935(10)	N(5) C(7)	1.345(18)	C(15) C(14)	1.553(15)	C(11) C(12)	1.481(17)
Cu(2) O(1)	1.987(8)	N(5) N(6)	1.421(16)	O(2) Cu(3)	1.950(9)	C(11) C(10)	1.556(14)
Cu(2) O(5)	2.002(10)	N(1) N(2)	1.378(17)	O(3) Cu(1)	2.393(12)	C(13) C(14)	1.494(17)
Cu(3) N(6)	1.891(16)	N(1) C(6)	1.42(2)	C(6) C(5)	1.34(3)	C(13) C(12)	1.534(15)

Angoli di Legame per A_{tr}2

Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)
N(5) Cu(1) N(4)	172.8(4)	C(3) N(3) N(4)	109.6(10)	O(3) C(15) C(14)	122.8(14)
N(5) Cu(1) O(4)	91.3(5)	C(3) N(3) Cu(2)	128.1(10)	O(2) C(15) C(14)	117.4(14)
N(4) Cu(1) O(4)	89.6(4)	N(4) N(3) Cu(2)	121.7(7)	C(15) O(2) Cu(3)	114.0(9)
N(5) Cu(1) O(1)	88.9(4)	C(1) N(4) N(3)	108.1(9)	C(15) O(3) Cu(1)	160.8(11)
N(4) Cu(1) O(1)	89.2(4)	C(1) N(4) Cu(1)	131.1(9)	C(5) C(6) N(1)	112.3(19)
O(4) Cu(1) O(1)	171.9(4)	N(3) N(4) Cu(1)	120.5(6)	N(2) C(4) C(5)	109.0(19)
N(5) Cu(1) O(3)	90.3(5)	C(7) N(5) N(6)	110.4(11)	C(6) C(5) C(4)	105.5(19)
N(4) Cu(1) O(3)	96.0(4)	C(7) N(5) Cu(1)	130.4(10)	C(8) C(7) N(5)	110.6(17)
O(4) Cu(1) O(3)	110.7(4)	N(6) N(5) Cu(1)	119.2(9)	N(6) C(9) C(8)	113.0(15)
O(1) Cu(1) O(3)	77.4(4)	N(2) N(1) C(6)	103.3(16)	C(7) C(8) C(9)	104.6(16)
N(2) Cu(2) N(3)	174.6(5)	N(2) N(1) Cu(3)	122.9(8)	C(10) O(4) Cu(1)	125.0(9)
N(2) Cu(2) O(1)	88.8(5)	C(6) N(1) Cu(3)	133.7(14)	C(10) O(5) Cu(2)	106.5(9)
N(3) Cu(2) O(1)	88.1(4)	C(9) N(6) N(5)	100.8(14)	C(12) C(11) C(10)	119.6(16)
N(2) Cu(2) O(5)	92.1(5)	C(9) N(6) Cu(3)	135.4(13)	Cu(2) O(1) Cu(3)	113.9(4)
N(3) Cu(2) O(5)	91.3(4)	N(5) N(6) Cu(3)	123.7(8)	Cu(2) O(1) Cu(1)	115.7(3)

Appendice B. Distanze ed Angoli di Legame

O(1)	Cu(2)	O(5)	176.1(4)	C(4)	N(2)	N(1)	109.7(12)	Cu(3)	O(1)	Cu(1)	116.3(4)
N(6)	Cu(3)	N(1)	175.4(4)	C(4)	N(2)	Cu(2)	130.4(12)	C(14)	C(13)	C(12)	116.9(16)
N(6)	Cu(3)	O(2)	92.0(5)	N(1)	N(2)	Cu(2)	119.8(10)	C(11)	C(12)	C(13)	112.0(15)
N(1)	Cu(3)	O(2)	92.6(5)	N(3)	C(3)	C(2)	106.8(13)	O(4)	C(10)	O(5)	123.5(12)
N(6)	Cu(3)	O(1)	87.9(4)	N(4)	C(1)	C(2)	109.5(12)	O(4)	C(10)	C(11)	115.8(15)
N(1)	Cu(3)	O(1)	87.5(4)	C(1)	C(2)	C(3)	105.9(11)	O(5)	C(10)	C(11)	120.7(17)
O(2)	Cu(3)	O(1)	172.4(4)	O(3)	C(15)	O(2)	119.7(12)	C(13)	C(14)	C(15)	113.6(13)

Distanze di Legame per Ms_{tr}1

Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å
Cu(1) N(1)	1.925(6)	O(5) C(16)	1.300(9)	N(8) H(8)N	0.8601	C(10) C(11)	1.336(11)
Cu(1) N(6)	1.934(6)	O(5) Cu(2)	1.948(5)	C(1) C(2)	1.366(11)	C(10) H(10)	0.930
Cu(1) O(2)	1.976(5)	O(4) C(16)	1.189(9)	C(1) H(1)	0.930	C(11) C(12)	1.368(12)
Cu(1) O(1)	1.983(4)	O(4) Cu(3)	2.378(7)	C(2) C(3)	1.356(11)	C(11) H(11)	0.930
Cu(2) N(2)	1.919(6)	N(1) C(1)	1.337(9)	C(2) H(2)	0.930	C(12) H(12)	0.930
Cu(2) O(5)	1.948(5)	N(1) N(2)	1.374(8)	C(3) H(3)	0.930	C(13) C(14)	1.520(11)
Cu(2) N(3)	1.951(6)	N(2) C(3)	1.324(9)	C(4) C(5)	1.340(11)	C(14) C(15)	1.288(9)
Cu(2) O(1)	1.983(4)	N(3) C(4)	1.351(9)	C(4) H(4)	0.930	C(14) H(14)	0.930
Cu(3) N(4)	1.937(6)	N(3) N(4)	1.363(8)	C(5) C(6)	1.338(10)	C(15) C(16)	1.537(11)
Cu(3) N(5)	1.959(6)	N(4) C(6)	1.350(9)	C(5) H(5)	0.930	C(15) C(17)	1.562(12)
Cu(3) N(7)	1.995(7)	N(5) C(7)	1.338(9)	C(6) H(6)	0.930	C(17) H(17)A	0.960
Cu(3) O(1)	2.006(5)	N(5) N(6)	1.362(8)	C(7) C(8)	1.375(10)	C(17) H(17)B	0.960
Cu(3) O(4)	2.378(7)	N(6) C(9)	1.329(9)	C(7) H(7)	0.930	C(17) H(17)C	0.960
O(1) H(1)O	0.7347	N(7) C(10)	1.303(9)	C(8) C(9)	1.346(11)		
O(2) C(13)	1.273(10)	N(7) N(8)	1.335(8)	C(8) H(8)	0.930		
O(3) C(13)	1.235(9)	N(8) C(12)	1.320(10)	C(9) H(9)	0.930		

Angoli di Legame per Ms_{tr}1

Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)
N(1) Cu(1) N(6)	171.7(3)	C(4) N(3) N(4)	106.6(7)	N(5) C(7) H(7)	125.2
N(1) Cu(1) O(2)	90.5(2)	C(4) N(3) Cu(2)	132.0(6)	C(8) C(7) H(7)	125.2
N(6) Cu(1) O(2)	91.8(2)	N(4) N(3) Cu(2)	121.1(5)	C(9) C(8) C(7)	104.8(8)
N(1) Cu(1) O(1)	88.8(2)	C(6) N(4) N(3)	106.6(6)	C(9) C(8) H(8)	127.6
N(6) Cu(1) O(1)	89.4(2)	C(6) N(4) Cu(3)	131.9(6)	C(7) C(8) H(8)	127.6
O(2) Cu(1) O(1)	176.3(2)	N(3) N(4) Cu(3)	121.3(5)	N(6) C(9) C(8)	110.9(8)
N(2) Cu(2) O(5)	92.0(2)	C(7) N(5) N(6)	107.3(6)	N(6) C(9) H(9)	124.5
N(2) Cu(2) N(3)	173.6(3)	C(7) N(5) Cu(3)	130.8(6)	C(8) C(9) H(9)	124.5
O(5) Cu(2) N(3)	91.7(2)	N(6) N(5) Cu(3)	120.9(5)	N(7) C(10) C(11)	112.0(9)
N(2) Cu(2) O(1)	88.6(2)	C(9) N(6) N(5)	107.3(6)	N(7) C(10) H(10)	124.0
O(5) Cu(2) O(1)	173.1(2)	C(9) N(6) Cu(1)	130.2(6)	C(11) C(10) H(10)	124.0
N(3) Cu(2) O(1)	88.4(2)	N(5) N(6) Cu(1)	122.5(5)	C(10) C(11) C(12)	106.3(9)
N(4) Cu(3) N(5)	167.6(3)	C(10) N(7) N(8)	104.2(7)	C(10) C(11) H(11)	126.9
N(4) Cu(3) N(7)	92.3(3)	C(10) N(7) Cu(3)	129.3(6)	C(12) C(11) H(11)	126.9
N(5) Cu(3) N(7)	91.9(3)	N(8) N(7) Cu(3)	126.5(6)	N(8) C(12) C(11)	104.9(8)
N(4) Cu(3) O(1)	87.7(2)	C(12) N(8) N(7)	112.7(7)	N(8) C(12) H(12)	127.6

N(5)	Cu(3)	O(1)	89.0(2)	C(12)	N(8)	H(8)N	123.40	C(11)	C(12)	H(12)	127.6
N(7)	Cu(3)	O(1)	175.8(3)	N(7)	N(8)	H(8)N	123.90	O(3)	C(13)	O(2)	125.9(8)
N(4)	Cu(3)	O(4)	95.9(2)	N(1)	C(1)	C(2)	110.2(8)	O(3)	C(13)	C(14)	117.2(9)
N(5)	Cu(3)	O(4)	95.3(2)	N(1)	C(1)	H(1)	124.90	O(2)	C(13)	C(14)	116.7(8)
N(7)	Cu(3)	O(4)	95.5(3)	C(2)	C(1)	H(1)	124.90	C(15)	C(14)	C(13)	124.1(8)
O(1)	Cu(3)	O(4)	80.3(2)	C(3)	C(2)	C(1)	104.5(9)	C(15)	C(14)	H(14)	117.9
Cu(2)	O(1)	Cu(1)	115.1(2)	C(3)	C(2)	H(2)	127.80	C(13)	C(14)	H(14)	117.9
Cu(2)	O(1)	Cu(3)	116.1(2)	C(1)	C(2)	H(2)	127.80	C(14)	C(15)	C(16)	119.8(8)
Cu(1)	O(1)	Cu(3)	117.7(2)	N(2)	C(3)	C(2)	111.2(8)	C(14)	C(15)	C(17)	123.6(8)
Cu(2)	O(1)	H(1)O	101.9	N(2)	C(3)	H(3)	124.40	C(16)	C(15)	C(17)	116.6(7)
Cu(1)	O(1)	H(1)O	101.8	C(2)	C(3)	H(3)	124.40	O(4)	C(16)	O(5)	126.5(8)
Cu(3)	O(1)	H(1)O	100	C(5)	C(4)	N(3)	110.4(8)	O(4)	C(16)	C(15)	122.4(8)
C(13)	O(2)	Cu(1)	109.1(5)	C(5)	C(4)	H(4)	124.80	O(5)	C(16)	C(15)	111.1(8)
C(16)	O(5)	Cu(2)	113.7(5)	N(3)	C(4)	H(4)	124.80	C(15)	C(17)	H(17)A	109.5
C(16)	O(4)	Cu(3)	175.6(6)	C(6)	C(5)	C(4)	105.7(8)	C(15)	C(17)	H(17)B	109.5
C(1)	N(1)	N(2)	107.0(6)	C(6)	C(5)	H(5)	127.10	H(17)A	C(17)	H(17)B	109.5
C(1)	N(1)	Cu(1)	132.9(6)	C(4)	C(5)	H(5)	127.10	C(15)	C(17)	H(17)C	109.5
N(2)	N(1)	Cu(1)	120.0(5)	C(5)	C(6)	N(4)	110.5(8)	H(17)A	C(17)	H(17)C	109.5
C(3)	N(2)	N(1)	107.0(7)	C(5)	C(6)	H(6)	124.70	H(17)B	C(17)	H(17)C	109.5
C(3)	N(2)	Cu(2)	131.3(6)	N(4)	C(6)	H(6)	124.70				
N(1)	N(2)	Cu(2)	121.7(5)	N(5)	C(7)	C(8)	109.6(8)				

Distanze di Legame per F_{tr}1

Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å
Cu(1) N(6)	1.939(4)	Cu(3) O(4)	1.970(3)	N(7) C(10)	1.317(5)	O(2) C(13)	1.293(5)
Cu(1) N(1)	1.943(4)	Cu(3) O(1)	1.994(3)	N(7) N(8)	1.349(5)	O(3) C(13)	1.215(5)
Cu(1) O(2)	1.969(3)	N(1) C(1)	1.315(5)	N(8) C(12)	1.326(5)	O(4) C(16)	1.257(5)
Cu(1) O(1)	1.975(3)	N(1) N(2)	1.367(5)	C(1) C(2)	1.378(6)	O(5) C(16)	1.251(5)
Cu(2) N(3)	1.937(4)	N(2) C(3)	1.330(5)	C(2) C(3)	1.375(6)	C(13) C(14)	1.491(6)
Cu(2) N(2)	1.956(4)	N(3) C(4)	1.335(5)	C(4) C(5)	1.363(7)	C(14) C(15)	1.307(6)
Cu(2) N(7)	2.005(4)	N(3) N(4)	1.367(5)	C(5) C(6)	1.365(6)	C(15) C(16)	1.493(6)
Cu(2) O(1)	2.012(3)	N(4) C(6)	1.332(6)	C(7) C(8)	1.364(7)	C(16) O(5)	1.251(5)
Cu(2) O(5)	2.361(3)	N(5) C(7)	1.332(5)	C(8) C(9)	1.375(6)	C(16) O(4)	1.257(5)
Cu(3) N(4)	1.942(4)	N(5) N(6)	1.356(5)	C(10) C(11)	1.372(7)		
Cu(3) N(5)	1.943(4)	N(6) C(9)	1.328(6)	C(11) C(12)	1.360(7)		

Angoli di Legame per F_{tr}1

Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)
N(6) Cu(1) N(1)	174.48(18)	Cu(3) O(1) Cu(2)	116.37(15)	C(3) C(2) C(1)	103.9(4)
N(6) Cu(1) O(2)	91.28(14)	C(1) N(1) N(2)	107.6(4)	N(2) C(3) C(2)	110.1(4)
N(1) Cu(1) O(2)	90.75(14)	C(1) N(1) Cu(1)	130.6(3)	N(3) C(4) C(5)	109.9(5)
N(6) Cu(1) O(1)	88.50(14)	N(2) N(1) Cu(1)	121.8(3)	C(4) C(5) C(6)	104.8(5)
N(1) Cu(1) O(1)	89.59(14)	C(3) N(2) N(1)	107.7(4)	N(4) C(6) C(5)	110.7(5)
O(2) Cu(1) O(1)	178.62(13)	C(3) N(2) Cu(2)	130.4(3)	N(5) C(7) C(8)	109.6(5)
N(3) Cu(2) N(2)	164.60(16)	N(1) N(2) Cu(2)	121.5(3)	C(7) C(8) C(9)	104.8(5)

N(3)	Cu(2)	N(7)	93.04(15)	C(4)	N(3)	N(4)	107.9(4)	N(6)	C(9)	C(8)	109.9(5)
N(2)	Cu(2)	N(7)	92.05(16)	C(4)	N(3)	Cu(2)	130.7(3)	N(7)	C(10)	C(11)	111.4(5)
N(3)	Cu(2)	O(1)	88.27(13)	N(4)	N(3)	Cu(2)	121.4(3)	C(12)	C(11)	C(10)	105.2(5)
N(2)	Cu(2)	O(1)	88.79(14)	C(6)	N(4)	N(3)	106.7(4)	N(8)	C(12)	C(11)	107.2(5)
N(7)	Cu(2)	O(1)	171.68(15)	C(6)	N(4)	Cu(3)	131.3(3)	C(13)	O(2)	Cu(1)	108.8(3)
N(3)	Cu(2)	O(5)	95.97(14)	N(3)	N(4)	Cu(3)	121.9(3)	C(16)	O(4)	Cu(3)	111.1(3)
N(2)	Cu(2)	O(5)	98.20(14)	C(7)	N(5)	N(6)	108.1(4)	C(16)	O(5)	Cu(2)	168.2(3)
N(7)	Cu(2)	O(5)	93.64(14)	C(7)	N(5)	Cu(3)	130.6(3)	O(3)	C(13)	O(2)	123.7(4)
O(1)	Cu(2)	O(5)	78.05(11)	N(6)	N(5)	Cu(3)	121.1(3)	O(3)	C(13)	C(14)	120.6(5)
N(4)	Cu(3)	N(5)	172.30(17)	C(9)	N(6)	N(5)	107.5(4)	O(2)	C(13)	C(14)	115.7(4)
N(4)	Cu(3)	O(4)	90.84(15)	C(9)	N(6)	Cu(1)	132.1(3)	C(15)	C(14)	C(13)	125.1(5)
N(5)	Cu(3)	O(4)	93.53(14)	N(5)	N(6)	Cu(1)	120.3(3)	C(14)	C(15)	C(16)	124.5(5)
N(4)	Cu(3)	O(1)	88.42(14)	C(10)	N(7)	N(8)	104.7(4)	O(5)	C(16)	O(4)	124.1(4)
N(5)	Cu(3)	O(1)	87.89(14)	C(10)	N(7)	Cu(2)	129.5(4)	O(5)	C(16)	C(15)	119.1(5)
O(4)	Cu(3)	O(1)	173.96(14)	N(8)	N(7)	Cu(2)	125.8(3)	O(4)	C(16)	C(15)	116.7(5)
Cu(1)	O(1)	Cu(3)	114.60(13)	C(12)	N(8)	N(7)	111.5(4)				
Cu(1)	O(1)	Cu(2)	117.91(14)	N(1)	C(1)	C(2)	110.8(4)				

Distanze di Legame per S_m2

Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å
Cu(1) N(3)	2.0031(16)	N(2) C(3)	1.328(2)	C(4) C(5)	1.384(3)	C(7) C(8)	1.509(3)
Cu(1) N(3)	2.0031(16)	N(3) C(4)	1.321(2)	C(5) C(6)	1.346(3)	C(8) C(9)	1.489(3)
Cu(1) N(1)	2.0146(15)	N(3) N(4)	1.339(2)	O(1) C(7)	1.239(2)	C(9) C(10)	1.510(3)
Cu(1) N(1)	2.0146(15)	N(4) C(6)	1.337(2)	O(3) C(10)	1.199(2)		
N(1) C(1)	1.320(2)	C(1) C(2)	1.384(3)	O(2) C(7)	1.268(2)		
N(1) N(2)	1.333(2)	C(2) C(3)	1.352(3)	O(4) C(10)	1.312(3)		

Angoli di Legame per S_m2

Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)
N(3) Cu(1) N(3)	180.00(4)	C(4) N(3) N(4)	104.61(18)	O(1) C(7) O(2)	123.4(2)
N(3) Cu(1) N(1)	89.18(6)	C(4) N(3) Cu(1)	132.21(17)	O(1) C(7) C(8)	121.3(2)
N(3) Cu(1) N(1)	90.82(6)	N(4) N(3) Cu(1)	123.14(14)	O(2) C(7) C(8)	115.3(2)
N(3) Cu(1) N(1)	90.82(6)	C(6) N(4) N(3)	111.75(19)	C(9) C(8) C(7)	116.2(2)
N(3) Cu(1) N(1)	89.18(6)	N(1) C(1) C(2)	111.2(2)	C(8) C(9) C(10)	114.2(2)
N(1) Cu(1) N(1)	180.00(8)	C(3) C(2) C(1)	104.5(2)	O(3) C(10) O(4)	124.2(2)
C(1) N(1) N(2)	104.90(17)	N(2) C(3) C(2)	107.7(2)	O(3) C(10) C(9)	124.9(2)
C(1) N(1) Cu(1)	132.78(17)	N(3) C(4) C(5)	111.3(2)	O(4) C(10) C(9)	110.9(2)
N(2) N(1) Cu(1)	121.85(15)	C(6) C(5) C(4)	105.1(2)		
C(3) N(2) N(1)	111.68(19)	N(4) C(6) C(5)	107.2(2)		

Distanze di Legame per G_m2

Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å
Cu(01) N(7)	2.0084(18)	N(2) N(1)	1.336(3)	N(8) C(12)	1.336(3)	C(10) C(11)	1.390(4)
Cu(01) N(1)	2.0099(19)	N(2) C(3)	1.340(3)	N(6) C(9)	1.335(3)	C(12) C(11)	1.356(4)
Cu(01) N(5)	2.0191(19)	N(5) C(7)	1.316(3)	C(14) C(15)	1.527(3)	O(8) C(22)	1.280(4)
Cu(01) N(3)	2.0207(18)	N(5) N(6)	1.331(3)	C(16) C(17)	1.499(3)	C(5) C(6)	1.345(4)
O(2) C(13)	1.247(2)	N(4) N(3)	1.333(3)	C(16) C(15)	1.515(3)	C(9) C(8)	1.343(4)
O(1) C(13)	1.260(3)	N(4) C(6)	1.341(3)	O(3) C(17)	1.181(3)	C(8) C(7)	1.388(4)
O(5) C(18)	1.234(3)	N(1) C(1)	1.329(3)	C(4) C(5)	1.385(4)	O(7) C(22)	1.189(4)
O(4) C(17)	1.303(3)	C(13) C(14)	1.504(3)	C(1) C(2)	1.376(4)	C(22) C(21)	1.495(5)
N(7) C(10)	1.324(3)	O(6) C(18)	1.249(3)	C(18) C(19)	1.506(4)	C(20) C(21)	1.402(6)
N(7) N(8)	1.339(3)	N(3) C(4)	1.329(3)	C(2) C(3)	1.351(4)	C(20) C(19)	1.488(5)

Angoli di Legame per G_m2

Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)	Atomi	Angolo (°)
N(7) Cu(01) N(1)	91.36(8)	O(2) C(13) C(14)	121.09(19)	N(7) C(10) C(11)	110.9(2)
N(7) Cu(01) N(5)	89.09(8)	O(1) C(13) C(14)	116.41(19)	N(8) C(12) C(11)	107.9(2)
N(1) Cu(01) N(5)	176.71(8)	C(4) N(3) N(4)	105.19(19)	C(16) C(15) C(14)	113.3(2)
N(7) Cu(01) N(3)	176.91(7)	C(4) N(3) Cu(01)	133.06(16)	C(6) C(5) C(4)	105.4(2)
N(1) Cu(01) N(3)	89.76(8)	N(4) N(3) Cu(01)	121.74(14)	C(12) C(11) C(10)	104.6(2)
N(5) Cu(01) N(3)	89.96(8)	C(12) N(8) N(7)	111.1(2)	N(6) C(9) C(8)	106.9(3)
C(10) N(7) N(8)	105.45(19)	N(5) N(6) C(9)	111.8(2)	C(9) C(8) C(7)	105.5(2)
C(10) N(7) Cu(01)	131.35(16)	C(13) C(14) C(15)	115.52(19)	N(5) C(7) C(8)	110.4(3)
N(8) N(7) Cu(01)	123.15(14)	C(17) C(16) C(15)	113.5(2)	N(2) C(3) C(2)	107.8(2)
N(1) N(2) C(3)	110.6(2)	N(3) C(4) C(5)	110.6(2)	N(4) C(6) C(5)	107.4(2)
C(7) N(5) N(6)	105.3(2)	O(3) C(17) O(4)	122.0(3)	O(7) C(22) O(8)	122.3(4)
C(7) N(5) Cu(01)	133.83(18)	O(3) C(17) C(16)	124.5(2)	O(7) C(22) C(21)	121.6(4)
N(6) N(5) Cu(01)	120.84(15)	O(4) C(17) C(16)	113.4(2)	O(8) C(22) C(21)	116.1(3)
N(3) N(4) C(6)	111.4(2)	N(1) C(1) C(2)	110.5(2)	C(21) C(20) C(19)	112.4(5)
C(1) N(1) N(2)	105.8(2)	O(5) C(18) O(6)	124.4(2)	C(20) C(21) C(22)	122.0(4)
C(1) N(1) Cu(01)	131.80(17)	O(5) C(18) C(19)	120.4(2)	C(20) C(19) C(18)	118.5(3)
N(2) N(1) Cu(01)	122.38(15)	O(6) C(18) C(19)	115.2(2)		
O(2) C(13) O(1)	122.5(2)	C(3) C(2) C(1)	105.4(2)		

Distanze di Legame per Ms_m1

Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å	Legame	Å
Cu(1) O(3)	1.943(2)	N(2) C(3)	1.331(4)	C(2) C(1)	1.376(4)	C(11) H(11)B	0.960
Cu(1) O(1)	1.943(2)	N(2) H(2)	0.860	C(2) H(2)A	0.930	C(11) H(11)C	0.960
Cu(1) N(3)	1.982(3)	N(3) C(4)	1.329(4)	C(5) C(6)	1.355(5)	C(6) H(6)	0.930
Cu(1) N(1)	1.983(3)	N(3) N(4)	1.337(3)	C(5) C(4)	1.372(5)	C(10) C(9)	1.492(4)
O(3) C(10)	1.289(4)	N(4) C(6)	1.332(4)	C(5) H(5)	0.930	C(4) H(4)A	0.930
O(1) C(7)	1.268(4)	N(4) H(4)	0.860	C(3) H(3)	0.930	O(1)W H(1)WA	0.849(18)
O(2) C(7)	1.233(4)	C(9) C(8)	1.321(4)	C(1) H(1)	0.930	O(1)W H(1)WB	0.853(18)
O(4) C(10)	1.240(4)	C(9) C(10)	1.492(4)	C(7) C(8)	1.533(4)	O(2)W H(2)WA	0.837(18)
N(1) C(1)	1.329(4)	C(9) H(9)	0.930	C(11) C(8)	1.497(5)	O(2)W H(2)WB	0.845(19)
N(1) N(2)	1.343(3)	C(2) C(3)	1.354(5)	C(11) H(11)A	0.960		

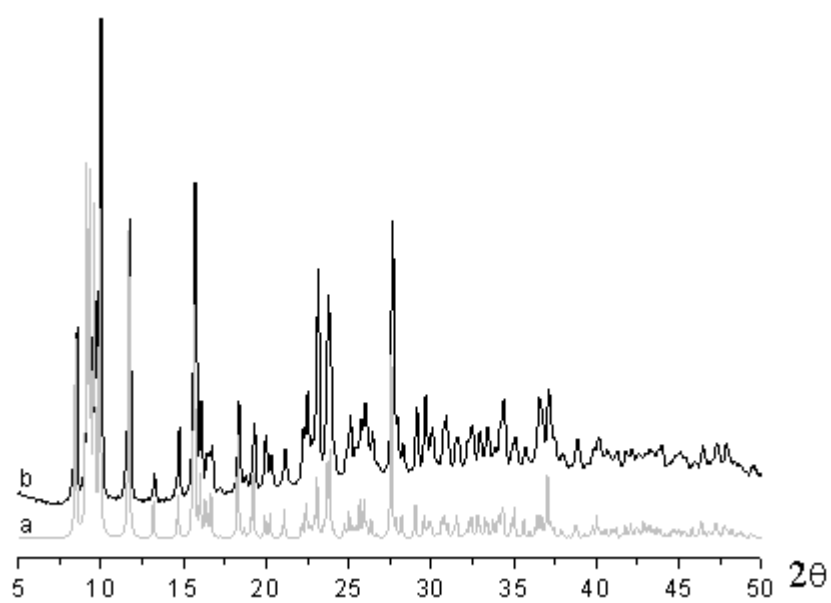
Angoli di Legame per Ms_m1

Atomi				Angolo (°)	Atomi				Angolo (°)	Atomi				Angolo (°)
O(3)	Cu(1)	O(1)	171.58(11)	C(8)	C(9)	C(10)	128.5(4)	H(11)A	C(11)	H(11)B	109.5			
O(3)	Cu(1)	N(3)	89.95(10)	C(8)	C(9)	H(9)	115.8	C(8)	C(11)	H(11)C	109.5			
O(1)	Cu(1)	N(3)	90.29(10)	C(10)	C(9)	H(9)	115.8	H(11)A	C(11)	H(11)C	109.5			
O(3)	Cu(1)	N(1)	89.62(10)	C(3)	C(2)	C(1)	105.3(3)	H(11)B	C(11)	H(11)C	109.5			
O(1)	Cu(1)	N(1)	89.68(10)	C(3)	C(2)	H(2)A	127.4	C(9)	C(8)	C(11)	126.3(3)			
N(3)	Cu(1)	N(1)	176.90(12)	C(1)	C(2)	H(2)A	127.4	C(9)	C(8)	C(7)	116.5(3)			
C(10)	O(3)	Cu(1)	116.7(2)	C(6)	C(5)	C(4)	105.3(3)	C(11)	C(8)	C(7)	117.2(3)			
C(7)	O(1)	Cu(1)	122.4(2)	C(6)	C(5)	H(5)	127.3	N(4)	C(6)	C(5)	107.2(3)			
C(1)	N(1)	N(2)	104.6(3)	C(4)	C(5)	H(5)	127.3	N(4)	C(6)	H(6)	126.4			
C(1)	N(1)	Cu(1)	130.1(2)	N(2)	C(3)	C(2)	107.4(3)	C(5)	C(6)	H(6)	126.4			
N(2)	N(1)	Cu(1)	125.3(2)	N(2)	C(3)	H(3)	126.3	O(4)	C(10)	O(3)	124.0(3)			
C(3)	N(2)	N(1)	111.6(3)	C(2)	C(3)	H(3)	126.3	O(4)	C(10)	C(9)	123.2(3)			
C(3)	N(2)	H(2)	124.2	N(1)	C(1)	C(2)	111.1(3)	O(3)	C(10)	C(9)	112.7(3)			
N(1)	N(2)	H(2)	124.2	N(1)	C(1)	H(1)	124.4	N(3)	C(4)	C(5)	111.0(3)			
C(4)	N(3)	N(4)	104.8(3)	C(2)	C(1)	H(1)	124.4	N(3)	C(4)	H(4)A	124.5			
C(4)	N(3)	Cu(1)	131.9(2)	O(2)	C(7)	O(1)	125.2(3)	C(5)	C(4)	H(4)A	124.5			
N(4)	N(3)	Cu(1)	123.2(2)	O(2)	C(7)	C(8)	120.3(3)	H(1)WA	O(1)W	H(1)WB	110(3)			
C(6)	N(4)	N(3)	111.6(3)	O(1)	C(7)	C(8)	114.5(3)	H(2)WA	O(2)W	H(2)WB	112(4)			
C(6)	N(4)	H(4)	124.2	C(8)	C(11)	H(11)A	109.5							
N(3)	N(4)	H(4)	124.2	C(8)	C(11)	H(11)B	109.5							

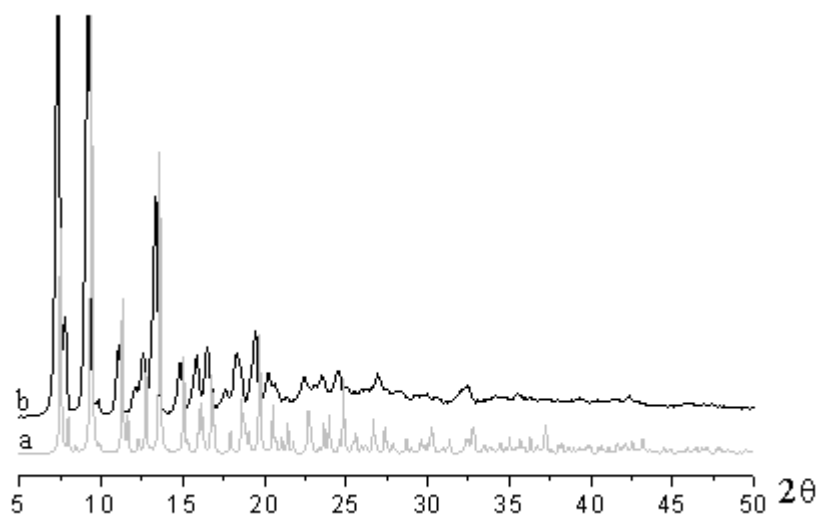
APPENDICE C

Diffattogrammi XRPD

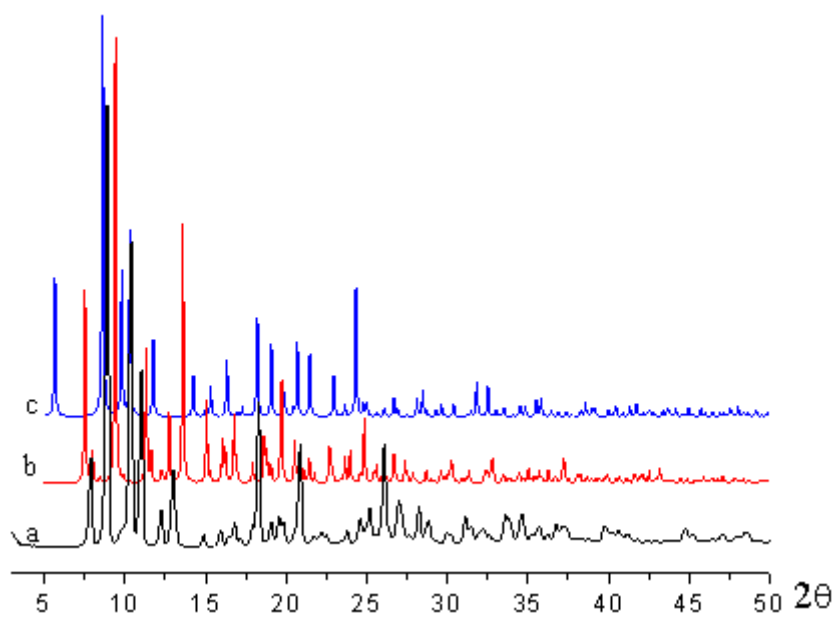
I diffattogrammi riportati sono stati normalizzati rispetto il picco più intenso e sovrapposti.



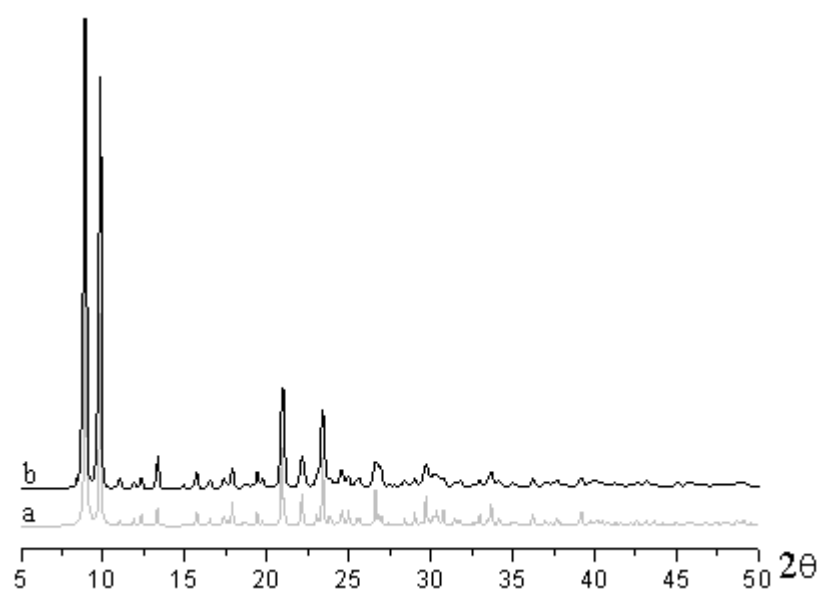
G-tr5. a) Diffattogramma calcolato, b) diffattogramma XRPD.



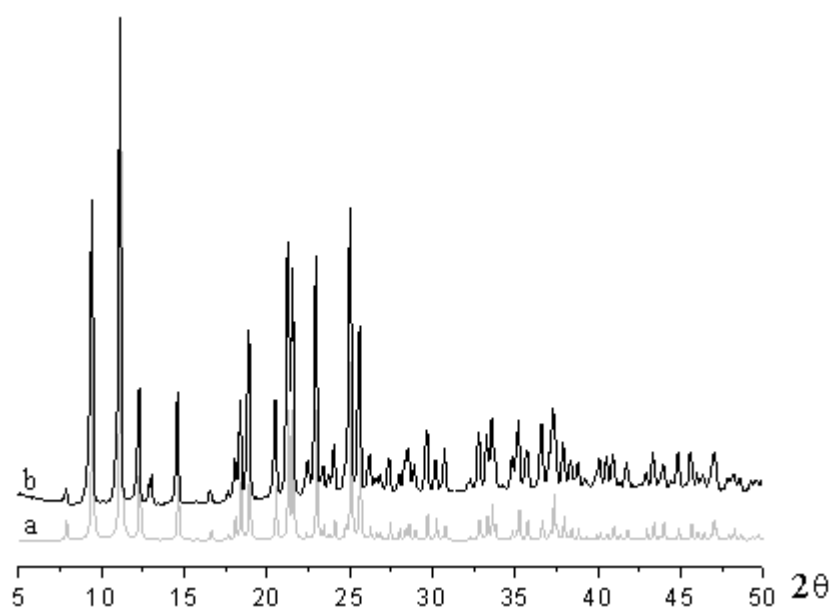
A_{tr1}. a) Diffattogramma calcolato, b) diffattogramma XRPD.



a) Diffattogramma XRPD di **A_{tr3}**, b) diffattogramma calcolato di **A_{tr1}**, c) diffattogramma calcolato di **A_{tr2}**.



Ms_{tr1}. a) Diffrattogramma calcolato, b) diffrattogramma XRPD.



S_{m2}. a) Diffrattogramma calcolato, b) diffrattogramma XRPD.

RINGRAZIAMENTI

Al Prof. Luciano Pandolfo, che mi ha permesso di realizzare il progetto di tesi, seguendomi costantemente e mettendo a disposizione le sue risorse (anche quella volta dei saggi alla fiamma...).

A quanti hanno contribuito “sperimentalmente” al presente lavoro: in particolare la Prof.ssa Magda Monari, il Dott. Massimo Gazzano, la Dott.ssa Marta Maria Natile, il Prof. Claudio Pettinari.

Alle Dott.sse Federica Garau ed Arianna Lanza, con cui ho condiviso il periodo di tesi giorno dopo giorno, tra cristalli (troppi) da guardare e da “risolvere”, pause caffè (frequenti), analisi elementari (a centinaia) e quant’altro, trovando sempre valido appoggio ed aiuto, ricevendo sempre buoni consigli.

Al Collegio Leopardi, che mi ha ospitato con molta accoglienza in questi ultimi cinque anni.

A tutti coloro che mi hanno sostenuto nel tempo, Alessandro, Carmen, Paola, Pietro, Valerio ed ai miei genitori.