

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Auto-assemblaggio di Nuovi Polimeri di Coordinazione Basati sull'Unità
Trinucleare $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$ (pz = ione pirazolato) e Mono- o
Bicarbossilati.

RELATORE: Prof. Luciano Pandolfo

CONTRORELATORE: Prof. Valerio Causin

LAUREANDA: Sara Massignani

ANNO ACCADEMICO 2013-2014

INDICE

| | |
|---|------------|
| NOTE INIZIALI | III |
| 1. INTRODUZIONE | 1 |
| 1.1 Polimeri di Coordinazione | 1 |
| 1.2 Porosità | 8 |
| 1.3 Applicazioni dei CP | 11 |
| 1.3.1 Attività Catalitica | 11 |
| 1.3.2 Purificazione e Separazione di Gas per Adsorbimento Selettivo | 14 |
| 1.3.3 Gas Storage | 17 |
| 1.4 Metodologie di Sintesi | 21 |
| 1.5 CP a base di Cu ^{II} , Ioni Carbossilato e Pirazolo/Pirazolato | 24 |
| 2. SCOPO | 31 |
| 3. PARTE SPERIMENTALE | 33 |
| 3.1 Materiali e Metodi | 33 |
| 3.2 Carbossilati di Cu ^{II} : Sintesi dei Reagenti | 34 |
| 3.3 Sintesi di Polimeri di Coordinazione | 36 |
| 3.3.1 CP con Anioni Monocarbossilato | 36 |
| 3.3.2 CP con Anione Tereftalato | 39 |

| | |
|---|-----------|
| 4. DISCUSSIONE | 47 |
| 4.1 CP Trinucleari da Monocarbossilati | 47 |
| 4.2 CP Trinucleari da Tereftalato | 69 |
| 5. CONCLUSIONI | 85 |
| BIBLIOGRAFIA | 87 |
| Appendice A Dati Cristallografici e Raffinamento Strutturale | 91 |
| Appendice B Distanze e Angoli di Legame | 97 |








NOTE INIZIALI

Legenda abbreviazioni

| | | |
|--------------------|--|--|
| H ₂ Bdc | Acido 1,4-benzendicarbossilico | C ₈ H ₆ O ₄ |
| Bdc | lone 1,4-benzendicarbossilato | [C ₈ H ₄ O ₄] ²⁻ |
| btc | lone 1,3,5-benzentricarbossilato | [C ₉ H ₃ O ₆] ³⁻ |
| pzdc | lone 2,3-pirazindicarbossilato | [C ₆ H ₂ N ₂ O ₄] ²⁻ |
| pyz | Pirazina | C ₄ H ₄ N ₂ |
| 2-pymo | lone 2-pirimidinolato | [C ₄ H ₃ N ₂ O] ⁻ |
| THT | Tetraidrotiofene | C ₄ H ₈ S |
| adc | lone 9,10-antracendicarbossilato | [C ₁₆ H ₈ O ₄] ²⁻ |
| DMF | Dimetilformammide | C ₃ H ₇ NO |
| 4,4'-bpy | 4,4'-bipiridina | C ₁₀ H ₈ N ₂ |
| btb | lone 1,3,5-benzentribenzoato | C ₂₇ H ₁₅ O ₆ |
| tatb | lone 4,4',4''-s-triazina-2,4,6-tribenzoato | C ₂₄ H ₁₂ N ₃ O ₆ |
| DMSO | Dimetilsolfossido | C ₂ H ₆ OS |
| DMA | Dimetilammina | C ₂ H ₇ N |
| MeOH | Metanolo | CH ₃ OH |
| EtOH | Etanolo | C ₂ H ₅ OH |
| Hpz | Pirazolo | C ₃ H ₄ N ₂ |
| pz | lone pirazolato | [C ₃ H ₃ N ₂] ⁻ |
| TMA | Trimetilammina | C ₃ H ₉ N |
| Mal | lone malonato | [C ₃ H ₂ O ₄] ²⁻ |
| Suc | lone succinato | [C ₄ H ₄ O ₄] ²⁻ |
| Glu | lone glutarato | [C ₅ H ₆ O ₄] ²⁻ |
| Ad | lone adipato | [C ₆ H ₈ O ₄] ²⁻ |
| Pim | lone pimelato | [C ₇ H ₁₀ O ₄] ²⁻ |
| Fum | lone fumarato | [C ₄ H ₂ O ₄] ²⁻ |
| Mef | lone metilfumarato | [C ₅ H ₆ O ₄] ²⁻ |
| HSuc | lone succinato monoprotonato | [C ₄ H ₅ O ₄] ⁻ |
| H ₂ Ad | Acido adipico | [C ₆ H ₁₀ O ₄] |
| HPim | lone pimelato monoprotonato | [C ₇ H ₁₁ O ₄] ⁻ |
| DCM | Diclorometano | CH ₂ Cl ₂ |
| Bnz | lone benzoato | [C ₇ H ₅ O ₂] ⁻ |
| Phac | lone fenilacetato | [C ₈ H ₇ O ₂] ⁻ |
| Phpr | lone 3-fenilpropionato | [C ₉ H ₉ O ₂] ⁻ |
| Vnac | lone vinilacetato | [C ₄ H ₅ O ₂] ⁻ |
| Phar | lone fenilacrilato (<i>trans</i> -cinnammato) | [C ₉ H ₇ O ₂] ⁻ |
| Pht | lone ftalato | [C ₈ H ₄ O ₄] ²⁻ |
| THF | Tetraidrofurano | C ₄ H ₈ O |
| PPN | lone Bis-trifenilfosfina imminio | [C ₃₆ H ₃₀ NP ₂] ⁺ |
| Meacr | lone metacrilato | [C ₄ H ₅ O ₂] ⁻ |

Nell'elaborato saranno presenti immagini di strutture molecolari ottenute con il software Mercury 3.1 (*Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures*; Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466-470.).

I colori utilizzati per gli atomi sono:

| | | | |
|--|----------|---|-------|
|  | Idrogeno |  | Rame |
|  | Carbonio |  | Azoto |
|  | Ossigeno |  | Zinco |
|  | Cloro | | |

La maggior parte delle molecole sono rappresentate nello stile *capped-stick*, ma in taluni casi si sono preferite rappresentazioni in *ball-and-stick* o in *spacefill*, in particolare per evidenziare aspetti degni di nota. In alcune figure sono stati volutamente omessi gli H per rendere più chiara la visualizzazione.

Gli spettri IR sono stati riportati solo nei casi in cui si riteneva interessante la visualizzazione grafica dei segnali descritti, in quanto utili per confermare la presenza di molecole di solvente o di eventuali impurezze ipotizzate nella formula.

1. INTRODUZIONE

1.1 Polimeri di Coordinazione

Lo studio su quelli che verranno definiti Polimeri di Coordinazione (CP) o *Metal-Organic Framework* (MOF) ha origini relativamente recenti. Risale infatti al 1989 un articolo di Robson¹ nel quale si fa riferimento a "a new and potentially extensive class of solid polymeric materials with unprecedented and possibly useful properties" prodotta connettendo centri metallici, aventi geometrie di coordinazione tetraedriche od ottaedriche, con unità "rod-like" (Fig.1).

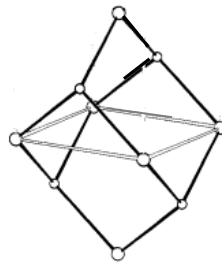


Figura 1: Unità di cella tetragonale di $\{Cu[C(C_6H_4CN)_4]\}_n^{n+}$ in cui sono evidenziati i centri metallici (cerchi) connessi da unità *rod-like* (linee nere).¹

Da allora, l'attività di studio e di analisi in questa direzione da parte di numerosi gruppi di ricerca ha avuto un grosso impulso.

Parlando di CP e di MOF si fa ora riferimento a entità ibride organiche-inorganiche costituite da cluster o ioni metallici, i *nodes*, connessi tra loro da leganti puramente organici, almeno ditopici.² Ne derivano strutture polimeriche che presentano talvolta porosità e che si estendono indefinitamente in una, due o tre dimensioni (Fig. 2) a seconda del metallo, dell'aptecità del legante e, non da meno, delle condizioni operative.

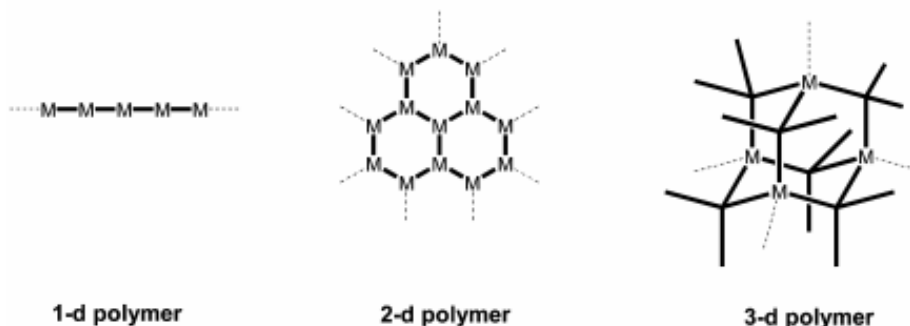


Figura 2: Estensione mono-, bi- e tridimensionale dei polimeri di coordinazione.

Sebbene i termini CP e MOF vengano utilizzati spesso indistintamente, una qualche differenza tra Polimeri di Coordinazione e *Metal-Organic Framework* è fattibile, considerando la tipologia di interazioni che caratterizzano la struttura.

Con il nome di composti di coordinazione solitamente si indicano i sistemi del tipo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ avente legami Co-N di energia caratteristica pari a circa 100 kJ mol^{-1} . Da qui, per estensione, si sono definiti Polimeri di Coordinazione specie aventi simili energie di legame tra lo ione metallico e l'atomo, o gli atomi, dei leganti coordinati. Il *node* generalmente è uno ione di un metallo di transizione e ciò che deriva è una specie, normalmente non neutra, in cui la carica del metallo è bilanciata da appositi controanioni.

Con MOF, invece, si è soliti indicare strutture caratterizzate da legami covalenti più forti e di energia paragonabile a quella dei legami singoli C – C (circa 350 kJ mol^{-1}). Il *node* è tipicamente costituito da un gruppo poliatomico, come (Zn_4O) , che impartisce una maggior stabilità alla struttura, mentre il legante è solitamente un polianione organico cosicché il *framework* ottenuto è spesso neutro con eventuali spazi interstiziali vuoti.³ Non mancano, ovviamente, materiali difficilmente collocabili nell'uno o nell'altro gruppo in quanto aventi caratteristiche sia dei CP che dei MOF, ma nella maggior parte dei casi la distinzione è chiara.

Un requisito fondamentale è, comunque, che il legante organico abbia gli atomi donatori separati da almeno un atomo di C e questo esclude gruppi come gli alcolati (RO^-), gli organofosfonati (RPO_3^{2-}) e gli organosolfonati (RSO_3^-).²

Con il termine *node* si intende, quindi, il costituente inorganico del CP: gli ioni dei metalli di transizione sono i favoriti, avendo a disposizione un esteso numero di stati di ossidazione e potendo dare più geometrie di coordinazione, e la scelta del metallo è fondamentale poiché influenza altamente le caratteristiche del CP stesso. Come accennato sopra, il *node* può essere un atomo singolo o un cluster poliatomico che funge da "base" per la formazione di quel motivo strutturale ricorrente nel reticolo detto *Secondary Building Unit* (SBU). Esso è dotato normalmente di notevole stabilità ed è costituito da un preciso numero di centri metallici uniti da leganti ditopici o politopici, così da favorire lo sviluppo polimerico. La geometria della SBU dipende, oltre che dalla scelta di legante e metallo, anche dal rapporto metallo:legante, dal solvente e dalla fonte degli anioni utili per controbilanciare la carica positiva del centro metallico. L'esempio più classico di *Secondary Building Unit* è la *paddle-wheel cage structure*, tipicamente presente nei carbossilati di Cu^{II} , in cui due atomi metallici sono connessi da quattro ioni carbossilato disposti a ponte. Le unità dinucleari che ne derivano possono estendersi monodimensionalmente tramite altri due ponti carbossilato (Fig. 3a) oppure essere bloccate da due leganti che occupano i siti disponibili (Fig. 3b).^{4,5}

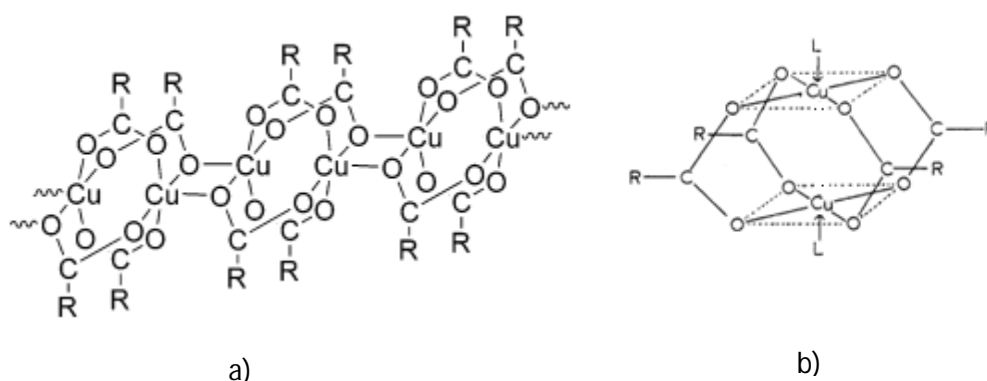


Figura 3: Struttura *paddle-wheel* a) estesa monodimensionalmente e b) cappata da leganti⁴.

Il concetto di SBU è utile per una precisa descrizione e classificazione delle strutture che si generano, dal momento che medesime unità secondarie possono essere connesse da molecole organiche differenti dando vita a *framework* svariati caratterizzati da proprietà specifiche. Tali leganti organici sono costituiti, oltre che da gruppi funzionali coordinanti (*linkers*), anche da un frammento (*spacer*) che funge da connettore dei veri centri leganti e che può giocare un ruolo importante nella definizione della geometria finale (Fig. 4).

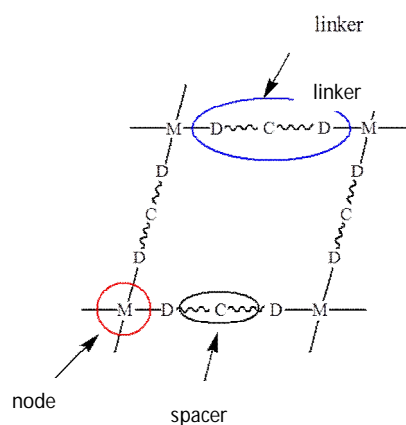


Figura 4: Rappresentazione schematica dei costituenti fondamentali di un CP.

A tal proposito la rigidità dello *spacer*, oltre alla sua lunghezza (che determina la distanza tra gli atomi donatori), è un punto cardine. Si prediligono spaziatori rigidi poichè favoriscono un qualche controllo in fase di assemblaggio, piuttosto che spaziatori flessibili, come le catene alifatiche. Queste, infatti, possono dare rotazione attorno ai legami singoli per assumere la configurazione più stabile causando una variazione della direzionalità del legante nel *framework*.

In questo contesto, sfruttando la particolare struttura dell'acetato basico di zinco,⁶ $Zn_4O(CH_3COO)_6$ (Fig. 5a), il gruppo di ricerca di O. Yaghi ha sostituito gli anioni acetato con anioni bicarbossilato al fine di ottenere un *network* esteso basato sul *cluster* $Zn_4O(CO_2)_6$ (Fig. 5b).⁷

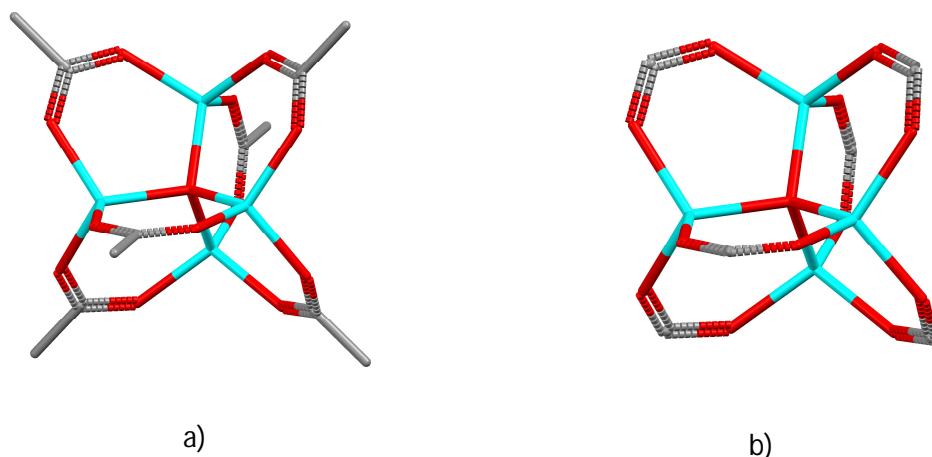


Figura 5: a) Struttura di $Zn_4O(CH_3COO)_6$. b) Cluster $Zn_4O(CO_2)_6$.

La reazione di $Zn(NO_3)_2$ con acido tereftalico (acido benzen-*p*-dicarbossilico H_2Bdc)^{7,8} (Schema 1 e Fig.6) ha condotto alla specie $Zn_4O(Bdc)_3$, denominata anche MOF-5, in cui gruppi cationici $[Zn_4O]^{6+}$, a geometria tetraedrica, sono connessi da sei anioni Bdc per formare un *framework* tridimensionale continuo, neutro e cubico indicato in Fig. 7a.^{3,7} L'estensione nelle tre dimensioni permette la formazione di tre serie di canali intersecanti perpendicolarmente visibili in Fig. 7b.

Schema 1: Reazione di sintesi di $Zn_4O(Bdc)_3$.⁸

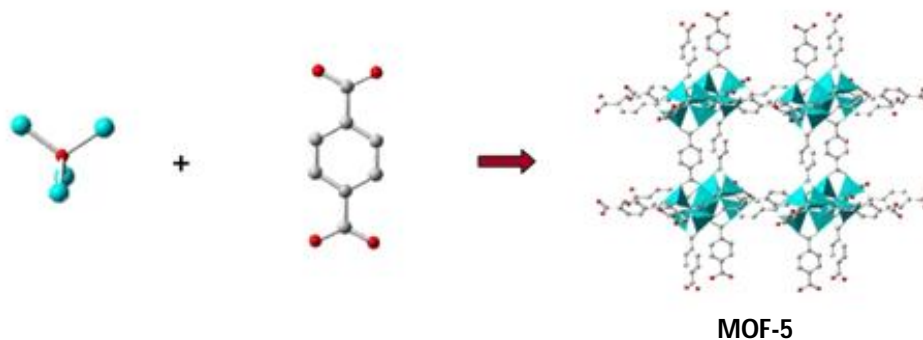
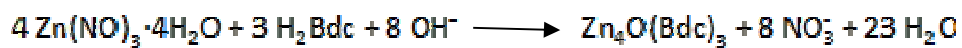


Figura 6: Rappresentazione schematica della reazione tra nitrato di zinco ed acido benzen-*p*-dicarbossilico.

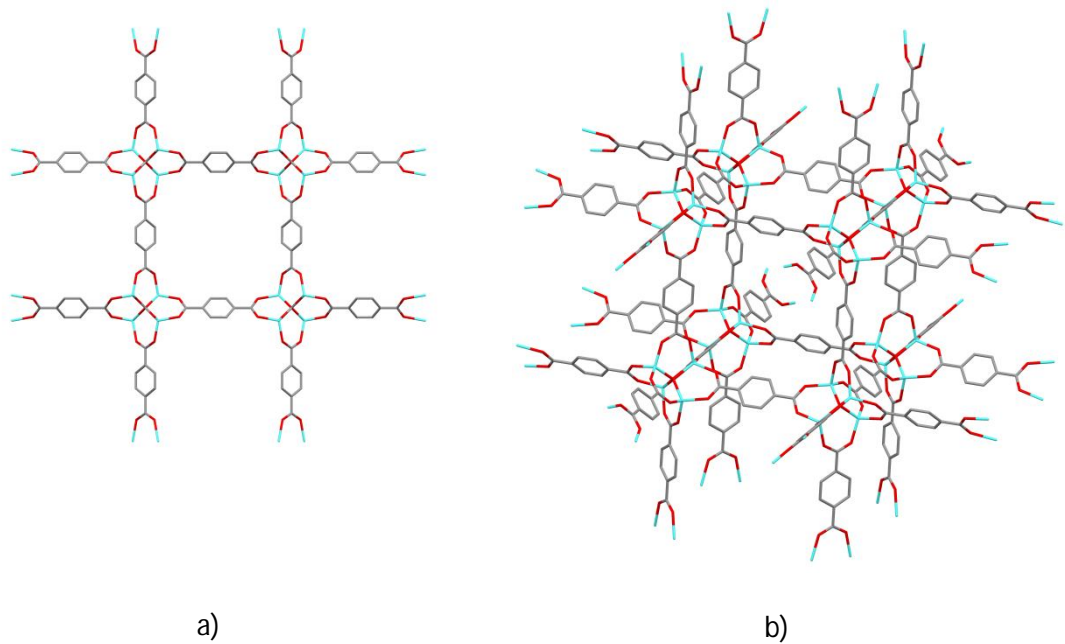


Figura 7: Rappresentazione capped-stick del MOF-5 a) con pori visibili e b) evidenziando la struttura 3D.

Su questa base, modificando la lunghezza dello spacer del bicarbossilato (Fig. 8), si è ottenuta una serie di composti che presentano tutti il reticolo cubico del MOF-5, ma con canali di differente sezione. A tale serie (Fig. 9) è stato dato il nome di IRMOF (*IsoReticular Metal Organic Framework*) ed il MOF-5, denominato successivamente IRMOF-1, ne è il capostipite.

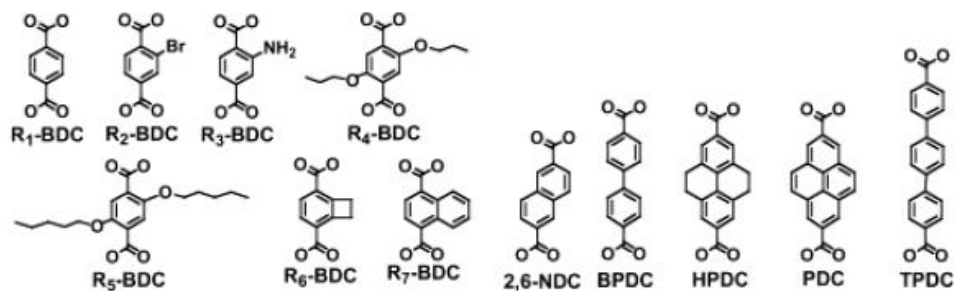


Figura 8: Alcuni bicarbossilati, usati nella sintesi della serie degli IRMOF, che si differenziano per lunghezza dello spacer, ingombro sterico e gruppi funzionali.⁹

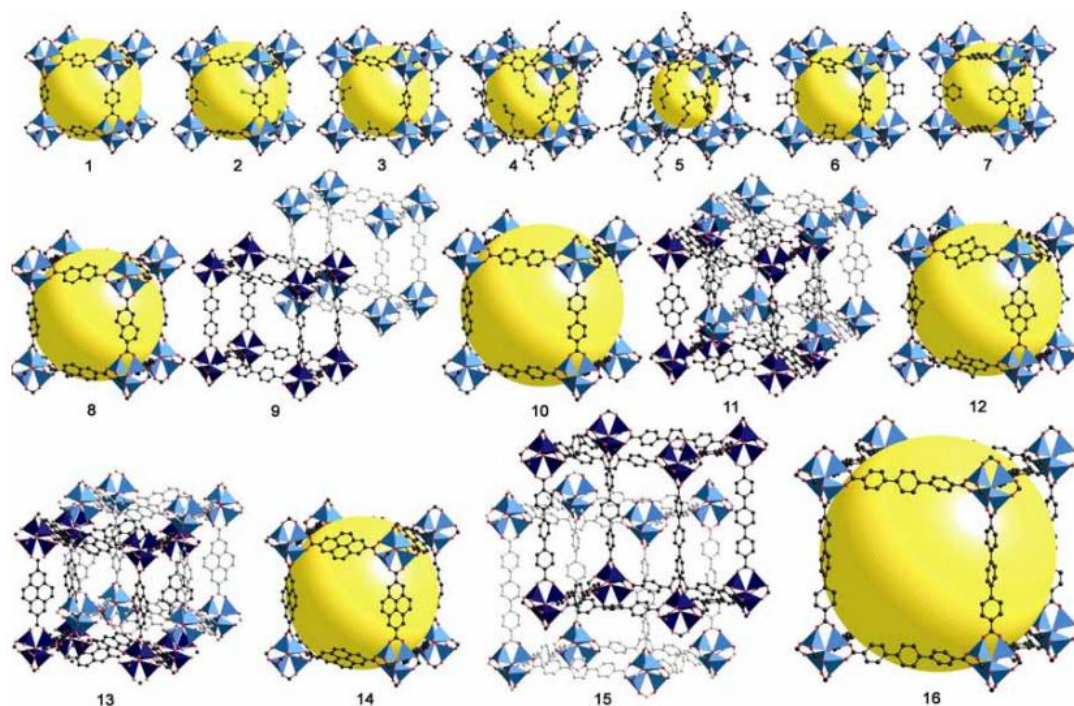


Figura 9: Serie degli IRMOF sintetizzata in condizioni solvotermali impiegando svariati leganti organici che si differenziano per gruppi funzionali (IRMOF da 1 a 7), e per lunghezza dello *spacer* (da 8 a 16). L'espansione dello *spacer* permette la formazione di spazi vuoti via via crescenti (sfere gialle) e di fasi catenate (IRMOF 9, 11, 13 e 15).⁹

In generale i leganti, utilizzati nella sintesi dei CP, possono essere neutri o anionici (Fig. 10): tra i primi figurano tipicamente diammine e sistemi eteroaromatici in cui l'eteroatomo è spesso l'azoto, mentre, tra i secondi, mono- e polycarbossilati sono molto utilizzati. L'importanza di questi ultimi risiede nel fatto che bilanciano la carica positiva dello ione metallico senza la necessità di ulteriori controioni.

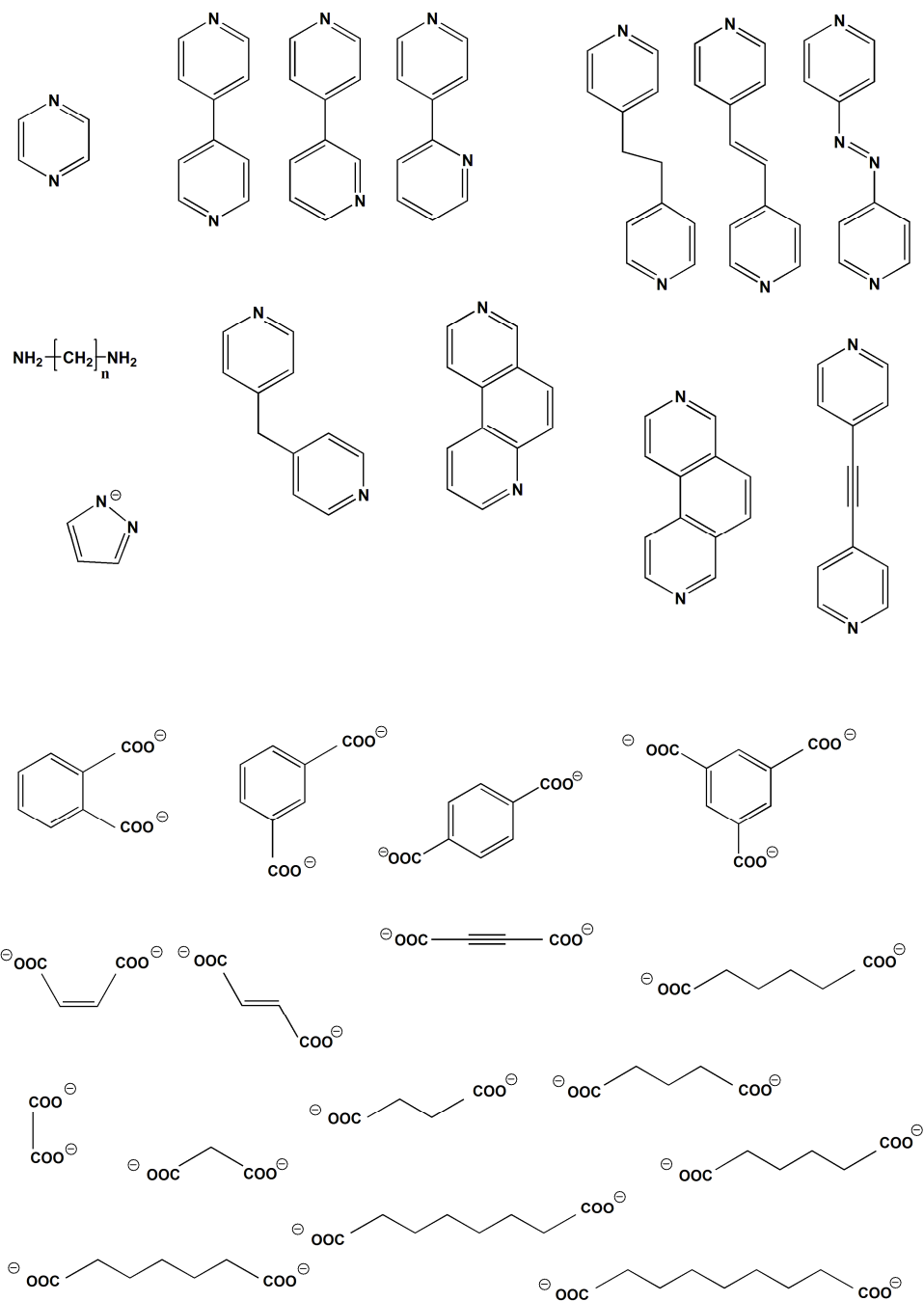


Figura 10: Alcuni leganti neutri e anionici usati nelle sintesi dei CP.

L'ottenimento di strutture estese è determinato dalla politopicità del legante organico che può possedere più siti di attacco oppure può presentare un gruppo già di per sé politopico. È questo il caso dei carbossilati, che possono coordinarsi con modalità differenti, rappresentate schematicamente in Fig. 11.⁵

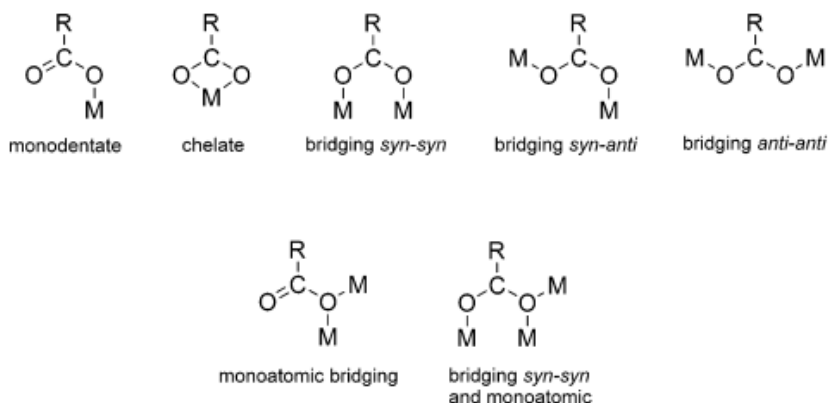


Figura 11: Modalità di coordinazione degli ioni carbossilato mono- e politopiche.

Bisogna ricordare che, oltre ai legami di coordinazione, concorrono alla stabilità delle strutture e, molto spesso, pure all'architettura stessa dei CP anche una serie di interazioni intermolecolari non covalenti, supramolecolari, generalmente deboli. Tra queste, importanti sono il legame idrogeno e le interazioni tra densità elettroniche di tipo aromatico, dette π - π *stacking*.

1.2 Porosità

Come già accennato, i polimeri di coordinazione possono talvolta presentare porosità, fatto piuttosto raro vista la naturale tendenza della materia di assemblarsi nel modo più compatto possibile al fine di massimizzare le interazioni evitando la formazione di cavità. I composti porosi risultano, comunque, di grande importanza a livello industriale sia come possibili catalizzatori sia come mezzi in cui intrappolare piccole molecole.

Fino alla scoperta dei polimeri di coordinazione, i materiali porosi più noti erano le zeoliti ed i carboni attivi. Le prime sono alluminosilicati idrati di metalli alcalini ed alcalino terrosi di generica formula:



Esse sono solidi cristallini tridimensionali porosi basati su tetraedri TO₄, dove T può essere Al o Si (Fig. 12). La porosità è dovuta alla presenza di canali veri e propri o, semplicemente, di pori di dimensioni variabili fino ad un massimo di 1.0 nm.^{10,11,12} Questo fatto rappresenta un limite per l'utilizzo delle zeoliti in applicazioni pratiche, in cui spesso si richiede l'ingresso nel *framework* di specie relativamente grandi.

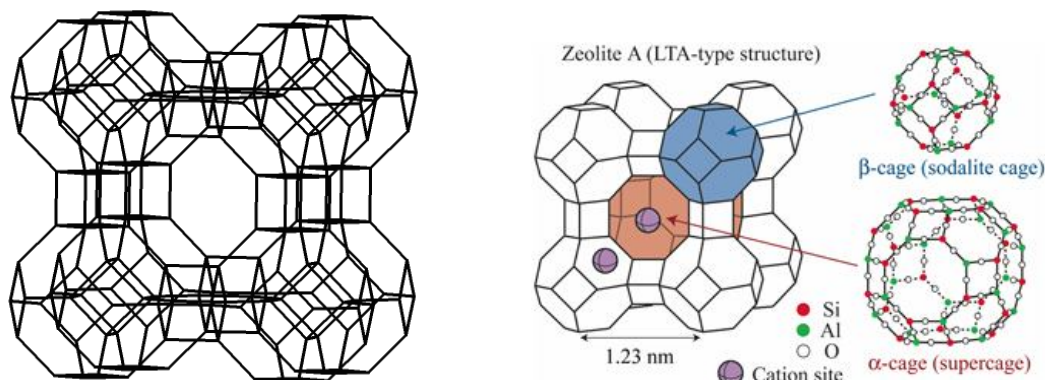


Figura 12: Framework di Zeolite A e visualizzazione in dettaglio della struttura.¹³

I carboni attivi hanno dal canto loro una porosità elevata ed un'alta area superficiale, ma mostrano un'ampia distribuzione della grandezza dei pori che è causa di una scarsa selettività.¹⁴

I CP hanno destato interesse dal momento che presentano un fattore importante che gioca a loro favore: la varietà di strutture che si possono realizzare è notevole e di conseguenza pure le loro proprietà possono essere modulate. Di qui deriva l'attenzione alla scelta dei leganti organici poiché la lunghezza degli *spacer* e la loro rigidità sono parametri fondamentali per la definizione della dimensione e della stabilità dei pori, oltre al fatto che l'inclusione selettiva delle molecole ospiti è governata dall'affinità chimica ed elettronica verso i pori stessi.¹⁵

In base alle strutture spaziali, si possono distinguere quattro tipologie di porosità (Fig. 13): le cavità 0D sono pori completamente circondati da *wall molecule* cosicché le specie eventualmente ospitate in tali cavità restano isolate; i canali 1D, i piani 2D ed i canali intersecati 3D sono, invece, molto più utili per applicazioni pratiche poiché ingresso ed uscita dei *guest* sono permessi.¹⁶

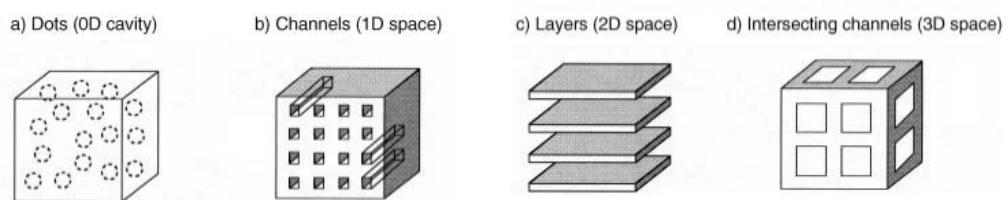


Figura 13: Rappresentazione delle tipologie di porosità.¹⁶

In ogni caso, l'ottenimento di polimeri di coordinazione porosi (PCP, *Porous Coordination Polymer*) aventi spazi vuoti è un fatto piuttosto raro e molto spesso all'interno dei pori possono risiedere dei *guests* o molecole templanti che possono essere rimossi o sostituiti dando risposte differenti da un punto di vista strutturale. A questo proposito, S. Kitagawa¹⁷ classifica i PCP in polimeri di prima, seconda o

terza generazione a seconda che, per eliminazione delle molecole ospiti nei pori, avvenga un collasso della struttura reticolare oppure che la struttura resti intatta oppure ancora che essa si possa modificare reversibilmente (Fig. 14). In quest'ultimo caso, spesso si parla di *breathing MOF* poiché la struttura sembra respirare così da permettere variazioni delle dimensioni dei pori.¹⁸

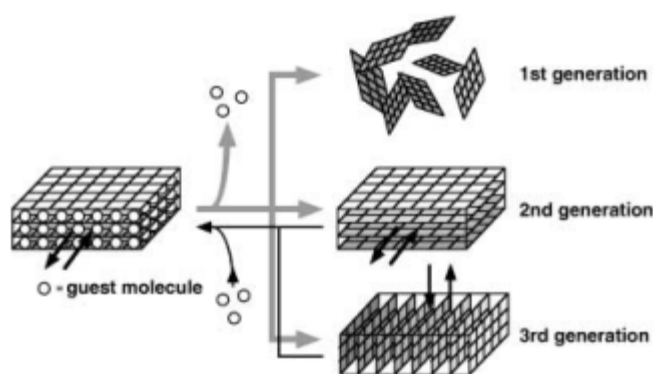


Figura 14: Rappresentazione schematica del comportamento dei PCP di differente generazione.¹⁶

Quest'ultima tipologia di PCP è fortemente preferibile. Tali polimeri, infatti, possono rispondere a stimoli esterni modificando i canali o pori in modo reversibile, senza arrivare al collasso della struttura stessa. Da non dimenticare la presenza di eventuali interazioni deboli, come legame idrogeno e π - π *stacking*, che favoriscono flessibilità anche allo stato solido e che quindi non solo sostengono il *framework* poroso, ma possono permettere pure la sua trasformazione.

Un fenomeno particolare di alcuni CP è la cosiddetta "porosità senza pori". In tali casi le strutture non possiedono cavità stabili, ma subiscono modificazioni reversibili in stato solido al fine di ospitare piccole molecole che vanno ad occupare porosità prima non esistenti. Le molecole possono sottostare a cicli di desorbimento-assorbimento senza dare collasso della struttura reticolare. Tale tipologia di porosità è stata commentata da L. J. Barbour¹⁹ che la distingue dalla porosità convenzionale, tipica delle strutture robuste e stabili che mostrano porosità permanente anche senza molecole ospiti. Una descrizione più esauriente del fenomeno della "porosità senza pori" è probabilmente connessa al cosiddetto *gate-opening process* studiato da S. Kitagawa.²⁰ Tale effetto si osserva quando la struttura si modifica durante l'adsorbimento del *guest* e passa da una forma chiusa ad una aperta ad una pressione specifica, definita *gate-opening pressure*, correlata alla trasformazione che subisce il *framework* della molecola ospitante.²⁰

1.3 Applicazioni dei CP

L'attenzione rivolta a questa classe di composti si deve al fatto che essa ha dimostrato di possedere ampie potenzialità d'applicazione in campo industriale andando potenzialmente a sostituire zeoliti e carboni attivi già impiegati da tempo. Sono stati indagati i vari settori in cui possono essere sfruttati i CP al fine di valutarne l'effettiva possibilità di applicazione.

1.3.1 Attività Catalitica

La catalisi eterogenea è un elemento chiave della nostra società industrializzata. Il requisito fondamentale dell'elevata selettività si può raggiungere utilizzando catalizzatori eterogenei con pori di dimensioni molecolari uniformi che sono il risultato di strutture altamente ordinate, come nel caso dei CP. La caratteristica principale, che rende i CP unici e molto importanti per l'attività catalitica, è l'assenza, o quanto meno la forte riduzione, del "volume morto" ed un'elevata densità per volume di siti attivi totalmente esposti e, nella maggior parte dei casi, identici in tutto il materiale, risultando in una maggior efficienza catalitica.⁸

Contrariamente alle zeoliti, le pareti dei pori dei CP possono essere funzionalizzate e fornire così caratteristiche tipiche di catalizzatori omogenei a sistemi eterogenei. La sintesi di CP cataliticamente attivi può avvenire secondo due approcci. La prima modalità consiste nell'avere i centri metallici coordinativamente insaturi o con molecole coordinate facilmente rimovibili senza distorcere la struttura (Fig. 15) così da attivare i metalli stessi per catalizzare reazioni organiche. Una seconda via prevede che i siti catalitici vengano inseriti direttamente nel legante organico (Fig. 16). Tra i due approcci sintetici quest'ultimo è il preferito per la maggior versatilità, in quanto c'è la possibilità di incorporare una grande varietà di catalizzatori.¹⁰

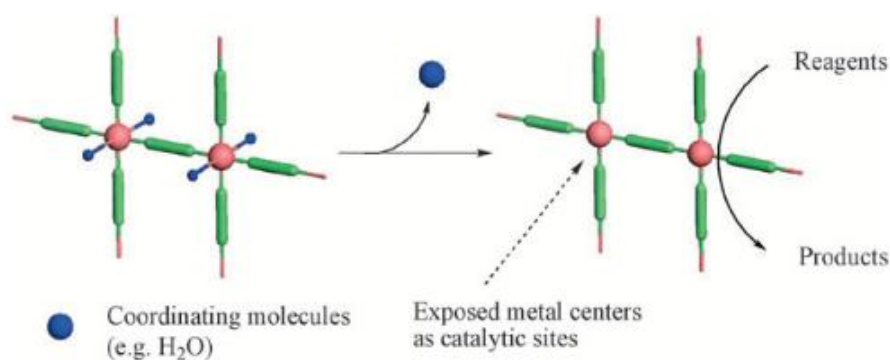


Figura 15: Centri metallici coordinativamente insaturi.¹⁰

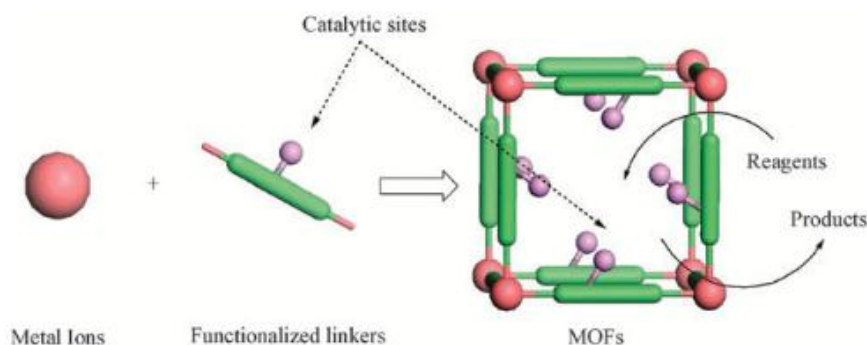


Figura 16: Incorporazione di siti cataliticamente attivi nei leganti a ponte dei MOF.¹⁰

Ad esempio, un MOF basato su ioni Cu^{II} viene utilizzato nella reazione catalizzata di cianosililazione della benzaldeide (Fig. 17a). La specie impiegata è $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, la cui struttura è di tipo *paddlewheel* con le molecole d'acqua che puntano verso l'interno delle cavità (Fig. 17b).²¹ Tali molecole possono essere facilmente rimosse rendendo il Cu^{II} un acido di Lewis accessibile in modo diretto per diffusione dei reagenti nel *network* poroso (Fig. 17c).²²

La stessa specie è stata sfruttata anche per reazioni di isomerizzazione, ciclizzazione, riarrangiamento ed ossidazione.^{23,24}

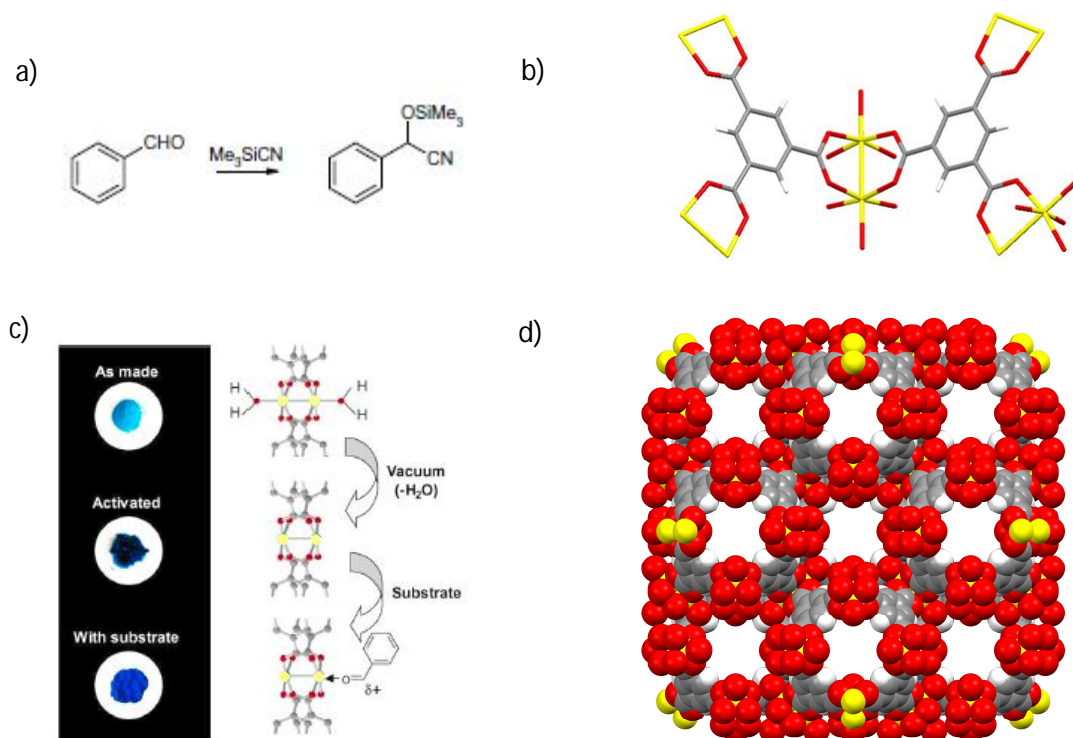


Figura 17: a) Reazione di cianosililazione della benzaldeide;²² b) Struttura di $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$;²¹ c) Variazioni di colore di $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ in seguito ad attivazione del MOF ed assorbimento dell'aldeide;²² d) Visualizzazione delle cavità di $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$.

L'utilizzo dei nanocanali di alcuni PCP come siti di polimerizzazione può permettere un maggior controllo delle reazioni e la formazione di catene singole di polimero ben ordinate all'interno dei canali stessi del *framework*.^{25,26} A tal proposito, studi di polimerizzazione sono stati effettuati, ad esempio, col CP $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]$ che possiede canali, aventi sezione $4.0 \times 6.0 \text{ \AA}$, in cui è possibile l'ingresso di acetileni sostituiti. Tali canali presentano sulle pareti atomi di ossigeno dei gruppi carbossilato che permettono di adsorbire acetilene in modo specifico, grazie alla formazione di legami H tra ossigeno e gruppo CH della specie introdotta (Fig. 18). Utilizzando acetileni monosostituiti più acidi, grazie alla presenza di gruppi elettronattrattori, si giunge all'estrazione del protone ed alla conseguente generazione di acetiluri reattivi i quali iniziano la polimerizzazione anionica al fine di formare polimeri lineari con configurazione *trans* in modo selettivo.²⁵

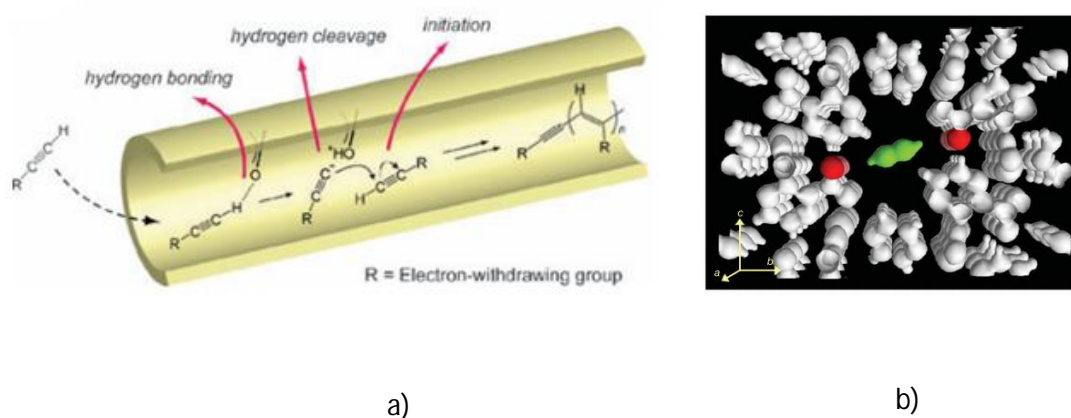


Figura 18: a) Meccanismo di polimerizzazione di acetileni nel PCP $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]$ ²⁵ e b) molecola di acetilene, in verde, in un canale di $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]$ con gli ossigeni di un gruppo carbossilato in rosso per sottolineare la formazione del legame H.²⁷

Nell'ambito della catalisi, la stabilità del CP durante il ciclo catalitico è un requisito fondamentale. Il *framework* deve garantire la resistenza necessaria soprattutto quando i centri metallici sottostanno a variazioni di numero di coordinazione che possono portare alla destabilizzazione ed alla potenziale distruzione della struttura originaria. Ad esempio, gli atomi di Pd nel composto $[\text{Pd}(2\text{-pymo})_2]_n$, utilizzato per l'ossidazione degli alcoli e nella reazione di *coupling* di Suzuki, subiscono oscillazioni tra lo stato Pd^{II} e Pd^0 durante i processi catalitici in cui il CP è coinvolto. Solo ammettendo che già nel materiale di partenza vi siano centri metallici non attivi cataliticamente, si può giustificare il fatto che la struttura resti inalterata garantendo la stabilità voluta.²⁸

È inoltre importante che la porosità del CP abbia dimensioni adeguate così da permettere il rapido transito delle specie coinvolte nel ciclo catalitico. Un limite è costituito dal fatto che canali di diametro superiore a 1.5 nm subiscono più facilmente distorsioni in seguito alla rimozione delle molecole introdotte andando, quindi, ad incidere negativamente sulla stabilità generale del *framework*.¹⁰

1.3.2 Purificazione e Separazione di Gas per Adsorbimento Selettivo

I meccanismi principali sfruttati per l'adsorbimento selettivo di gas sono le interazioni tra specie da adsorbire e superficie dei PCP e l'esclusione dimensionale. La prima richiede interazioni fisiche e chimiche tra le specie coinvolte, mentre la seconda si basa principalmente su dimensioni e forma dei pori dell'adsorbente.

In questi campi di applicazione, i CP possono avere una rilevante importanza nella rimozione di tracce di componenti indesiderati, in concentrazioni dell'ordine dei ppm, da svariati gas. CP con strutture aventi siti metallici accessibili sono adatte per il chemisorbimento di specie elettrone-ricche quali ammine, fosfine e composti solforati. Un esempio si ha con la rimozione del THT dal gas naturale con il già citato $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$. La capacità di adsorbimento di THT con tale CP (Fig. 19) supera di quasi un ordine di grandezza quella dei comuni materiali basati su carboni attivi.⁸

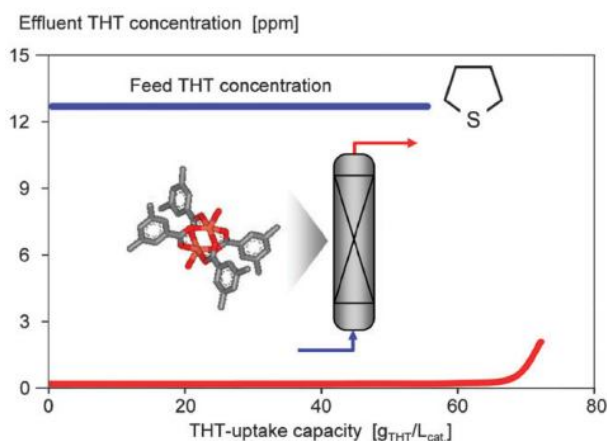


Figura 19: Purificazione del gas naturale da THT.⁸

Un altro esempio di separazione è quello che permette di ottenere acetilene puro da una miscela con anidride carbonica. Zeoliti e carboni attivi non risultano idonei allo scopo in quanto le molecole in questione sono molto simili, sia per grandezza che per proprietà fisiche connesse all'adsorbimento, ed è assolutamente necessario quindi che si generino interazioni specifiche. Il CP $[\text{Cu}_2(\text{pyzdc})_2(\text{pyz})]$ si è rivelato efficace poiché interagisce con i protoni acidi dell'acetilene tramite gli atomi di

ossigeno, presenti sulla superficie dei pori, che agiscono da siti di adsorbimento basico (Fig. 20a). Medesime interazioni non possono avvenire con la CO₂ con conseguente separazione delle due componenti. Il rapporto massimo raggiunto tra C₂H₂ e CO₂ adsorbiti è 26.0, a 270 K e 1.1 kPa (Fig. 20b). Un ulteriore vantaggio, che consegue all'uso di [Cu₂(pyzdc)₂(pyz)], è indicato dalla densità di C₂H₂ adsorbito che risulta essere pari a 0.434 g cm⁻³, valore di gran lunga superiore rispetto al limite di compressione dell'acetilene a temperatura ambiente, onde evitare esplosione (0.0021 g cm⁻³). Da queste considerazioni si deduce che il processo globale avviene in modo sicuro e controllato e permette, oltretutto, lo stoccaggio di acetilene in quantità superiori a quanto possibile in assenza di MOF.^{25,27,29}

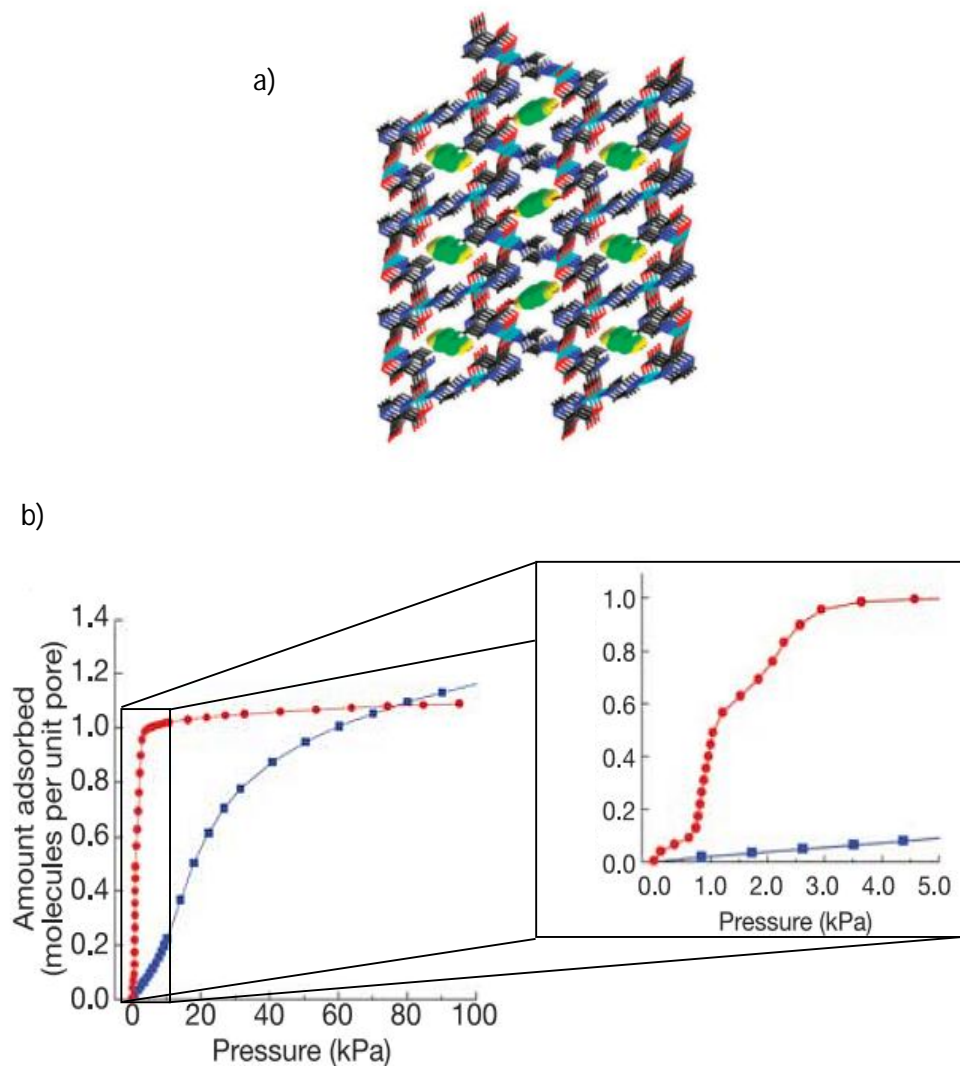


Figura 20: a) Struttura di [Cu₂(pyzdc)₂(pyz)] contenente acetilene (in giallo verde).²⁹ b) Isotherme di assorbimento di acetilene (rosso) ed anidride carbonica (blu) a 270 K; l'inset evidenzia la zona a basse pressioni.²⁷

Un CP capace di operare una selezione sulla base delle dimensioni molecolari è il PCN-13 (*Porous Coordination Network*), $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{adc})_3 \cdot 2\text{DMF}]$, che possiede canali idrofobici monodimensionali di forma quadrata. In seguito a processi di desolvatazione e anidrifcazione, i canali raggiungono dimensioni di $3.5 \times 3.5 \text{ \AA}$ ed in essi, già a basse pressioni, l' O_2 è adsorbito selettivamente rispetto all' N_2 e l' H_2 rispetto al CO, come evidenziato in Fig. 21.^{30,31}

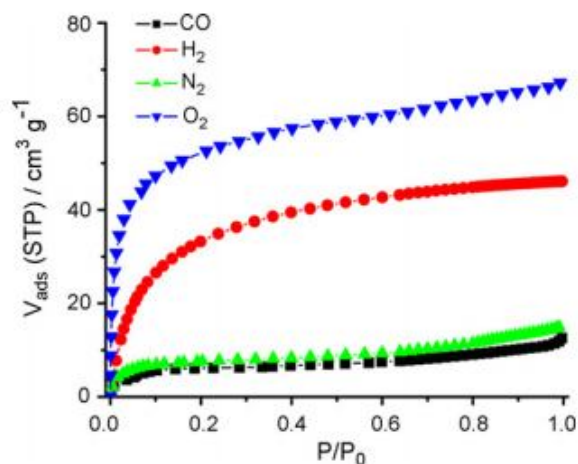


Figura 21: Isotherme di adsorbimento di H_2 , O_2 , N_2 e CO del PCN-13 a 77 K.³¹

La separazione di isomeri degli alcani contenuti in un gas, a concentrazioni dello stesso ordine di grandezza, è considerata un'altra importante applicazione dei CP ed è stata dimostrata, ad esempio, l'efficacia di $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(4,4'\text{-bpy})]$ (MOF-508, Fig. 22). Esso viene usato, con tecniche gas-cromatografiche, per l'adsorbimento di alcani lineari contenuti nel gas naturale, permettendo invece il passaggio di quelli ramificati, data la differenza in termini dimensionali e di interazioni di van der Waals tra isomeri e struttura dei pori.^{28,32}

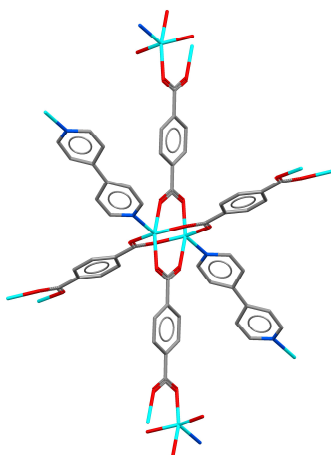


Figura 22: Parziale espansione polimerica del MOF-508.³²

1.3.3 Gas Storage

Con il miglioramento dello standard di vita e la crescita della popolazione, il consumo di energia è aumentato e ci si aspetta un continuo aumento anche nei prossimi decenni. Già nel 2005 il consumo globale giornaliero di petrolio superò gli 83 milioni di barili con conseguente rilascio in atmosfera di almeno $11 \cdot 10^{12}$ kg di anidride carbonica e danneggiamento dell'ecosistema globale.³³ L'attenzione si è quindi rivolta verso nuove fonti energetiche in alternativa ai combustibili fossili: idrogeno e metano si sono distinti quali *energy carrier* ideali data la combustione pulita e l'alto potere calorifico (anche se CH_4 genera CO_2 , esso è comunque significativamente più pulito del petrolio).³⁰ La difficoltà nel trattare questi due composti è dovuta al fatto che a temperatura e pressione ambiente sono gas e ciò risulta in densità di energia per volume troppo basse per applicazioni pratiche. In particolare, il loro utilizzo per la trazione richiede compressione a pressioni molto elevate o immagazzinamento criogenico, procedure costose a livello energetico e che provocano un aumento eccessivo del peso dei veicoli.

Per quanto riguarda l'idrogeno, la progettazione di materiali a basso costo e relativamente leggeri, che possano essere sfruttati per lo stoccaggio rapido e reversibile, in condizioni pressoché ambiente e con densità simili a quelle del corrispondente gas in stato liquido, è attualmente l'obiettivo che ci si è posti.³³ Il DoE (US Department of Energy) ha stabilito, come valore da raggiungere entro il 2017, 40 g/L quale capacità di stoccaggio per l' H_2 nel range di temperatura compreso tra -40 e 60°C .³⁴ Studi sono stati condotti su composti assorbenti porosi come carboni attivi, nanotubi di carbonio e zeoliti, ma i CP hanno ottenuto maggior successo grazie alla possibilità di avere diverse geometrie dei pori e flessibilità dei *framework*.³⁵ Dal 2003 almeno 150 CP sono stati considerati potenzialmente interessanti per lo stoccaggio dell'idrogeno. Le prime misure di adsorbimento di H_2 sono state effettuate dal gruppo di Yaghi sul MOF-5 [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{Bdc})_3$] a 77 K e 1 atm e successivamente sul MOF-177 [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{btb})_2$] a 77 K e 78 bar.³⁶ A differenza di altri materiali usati per l'immagazzinamento, come carboni attivi e idruri solidi di metalli, i CP non presentano problemi legati alle alte temperature necessarie per il desorbimento di gas, alla rigenerazione, ai costi ed alla suscettibilità alla contaminazione da parte di impurità. D'altro canto, essi presentano un eccellente adsorbimento in massa di H_2 , ma contemporaneamente deboli energie di legame a temperatura ambiente: i valori trovati di 4-10 kJ/mol sono del tutto confrontabili con le energie tipiche dei moti vibrazionali, per cui temperature criogeniche diventano necessarie per un immagazzinamento significativo.³⁶ Si è dimostrato che per favorire lo stoccaggio è assolutamente necessario incrementare il ΔH_{ads} ³⁰ e probabilmente la tecnica più efficace consiste nell'introdurre siti di coordinazione metallici insaturi accessibili sulle superfici del materiale.³⁷ Tale insaturazione è ottenibile con quei sistemi in cui il metallo coordina debolmente molecole neutre,

possibilmente piccole, facilmente eliminabili per semplice riscaldamento. Nel caso di una buona stabilità termica del *framework*, la struttura non viene modificata e si generano siti metallici accessibili. Centri metallici in cui è possibile la distorsione Jahn-Teller sono i favoriti in quanto i leganti disposti assialmente formano solitamente legami sufficientemente deboli. Per contro, si è verificato che in taluni sistemi molecolari l'idrogeno può legarsi al metallo raggiungendo valori di 80-90 kJ/mol di energia di dissociazione del legame M-H₂, ma ciò richiederebbe poi un'elevata quantità di calore per liberare l'idrogeno. Ne consegue che si prediligono energie di circa 20 kJ/mol ottenibili impedendo le interazioni tra orbitali che porterebbero a legami forti e favorendo, invece, le sole interazioni tipo dipolo-dipolo indotto. I centri metallici più adatti a tale scopo sono Cu²⁺ e Ni²⁺.^{33,38}

Ai fini di un elevato immagazzinamento sono inoltre fondamentali strutture altamente porose con pori relativamente piccoli. Il diametro ottimale di questi ultimi sarebbe di circa 6 Å, cioè approssimativamente il doppio del diametro cinetico della molecola di idrogeno, per massimizzare le interazioni con il materiale adsorbente. Il fenomeno della catenazione (Fig. 23) è, talvolta, necessario al fine di ottenere strutture dalla porosità adeguata per gli scopi proposti; si prediligono spesso *network* interpenetrati piuttosto che intrecciati così si evita di bloccare i siti di adsorbimento.^{30,38}

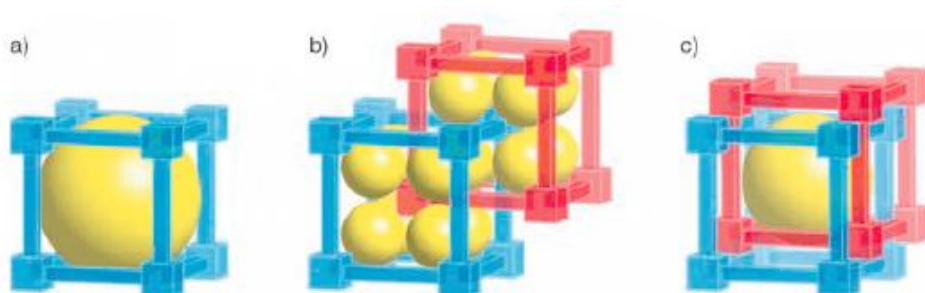


Figura 23: Variazione della dimensione del poro a) in assenza di interpenetrazione, b) con interpenetrazione, c) con intreccio.³⁸

L'importanza della catenazione è stata confermata, in particolare, da Zhou et al.³⁹⁻⁴² con prove su PCN-6 [Cu₃(TATB)₂(H₂O)₃·3DMSO·11H₂O] e PCN-6' [Cu₆(H₂O)₆(TATB)₄·DMA·12H₂O], CP rispettivamente interpenetrato e non-interpenetrato (Fig. 24). In Figura 25 si riportano le isoterme di adsorbimento che evidenziano la miglior performance del PCN-6.⁴⁰

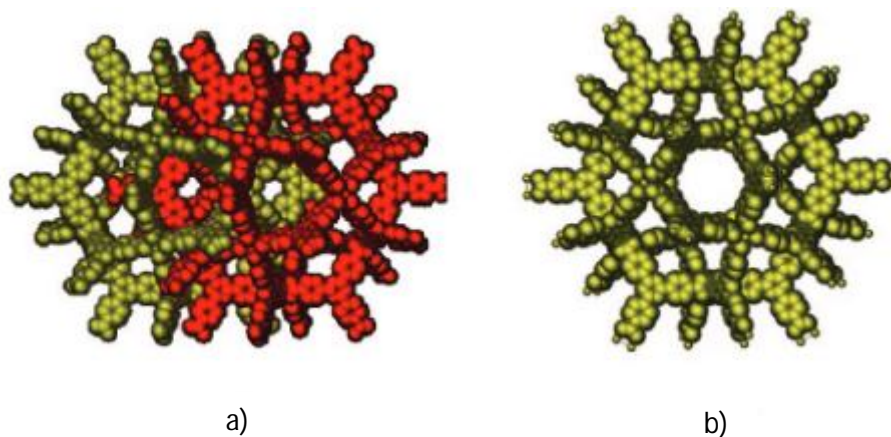


Figura 24: Rappresentazione della struttura di a) PCN-6 interpenetrato e b) PCN-6' non interpenetrato.⁴¹

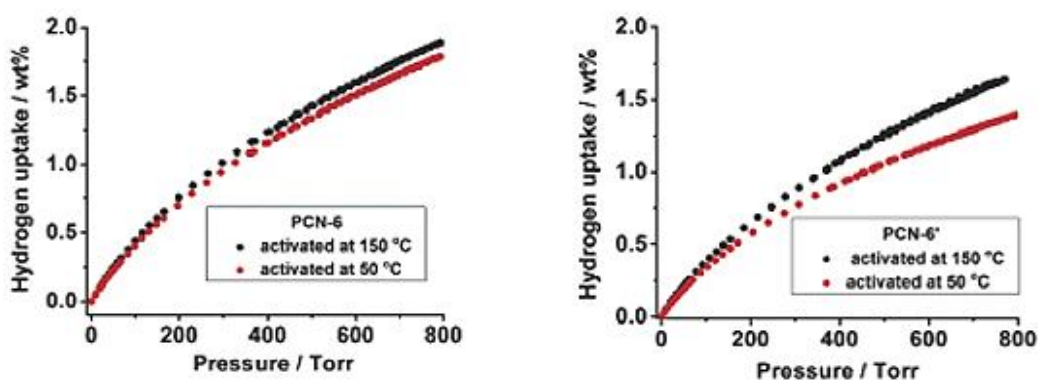


Figura 25: Isotherme di adsorbimento di H₂ da parte di PCN-6, a sinistra, e PCN-6', a destra, attivati a 50°C e 150°C.⁴⁰

Del resto, non tutti i sistemi rispondono in egual modo: a temperatura ambiente, infatti, la serie degli IRMOF non mostra significativi benefici con la catenazione, mentre a temperature criogeniche solo le basse pressioni portano a miglioramenti nell'adsorbimento.⁴³

Anche il metano è considerato una valida alternativa ai classici carburanti di origine fossile. A differenza dell'idrogeno però il metano ha un'entalpia di adsorbimento già adatta per usi pratici e materiali a base di carbonio, come i carboni attivi, hanno già raggiunto gli obiettivi imposti dal DoE (180 v/v a temperatura ambiente e pressione massima di 35 bar), ma peccano in densità di impaccamento.^{30,44,45} Ci si è quindi focalizzati sull'incremento dell'area superficiale del materiale poroso adsorbente indirizzandosi verso MOF che si sono dimostrati più performanti dei sistemi convenzionali (Fig. 26).³⁰

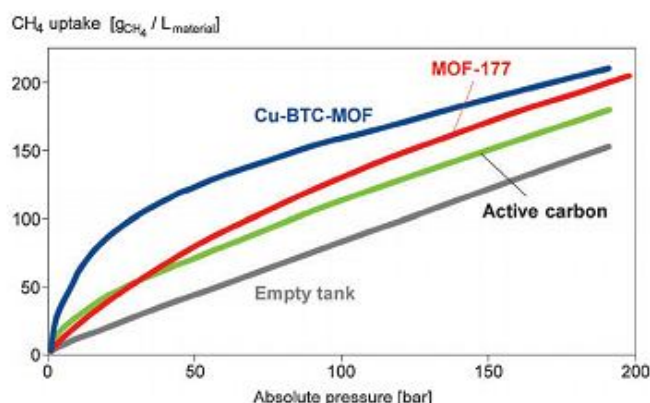


Figura 26: Stoccaggio di CH₄, a temperatura ambiente, in contenitori riempiti con differenti materiali adsorbenti e confronto con contenitore vuoto.⁸

Lo stoccaggio dei gas è importante anche per applicazioni ambientali. In tale campo ciò che si desidera è la riduzione della quantità dei gas serra dall'atmosfera per prevenire gli effetti indesiderati connessi ad un aumento eccessivo della loro presenza. La crescente frazione di CO₂, ad esempio, sta contribuendo sensibilmente al riscaldamento globale e sono in atto già da tempo nuove tecnologie per ridurre le emissioni. Numerosi studi sono stati effettuati per valutare metodi di fisisorbimento utilizzando solidi nanoporosi come carboni attivi, polimeri e zeoliti, ma i migliori risultati sono stati ottenuti con i MOF. Il primo MOF studiato è stato il MOF-2, [Zn(Bdc)(DMF)(H₂O)], ma successivamente anche altri MOF hanno dimostrato di avere capacità di adsorbimento di CO₂ notevoli.⁴⁶

La serie dei *breathing* MIL-*n* (*Materials Institute Lavoisier*)¹⁸ è, però, la più interessante. La possibilità di modificare la struttura, a seconda che molecole ospiti vengano inserite o rimosse (Fig. 27), ha una forte influenza sulla capacità di adsorbimento. Ad esempio, i MIL-53, di formula generica [M(OH)(Bdc)] dove M è Cr³⁺ o Al³⁺, se idrati hanno una struttura più compatta che consente l'instaurarsi di legami H tra le molecole d'acqua e gli ossigeni dei gruppi carbossilato e dell'OH. L'eliminazione dell'acqua, per semplice riscaldamento, permette di ottenere una struttura con pori di dimensioni maggiori che consente l'ingresso di CO₂. L'adsorbimento è accompagnato, però, da un particolare fenomeno come evidenziano le isoterme relative alla specie disidratata in Fig.28. Il processo di adsorbimento in due *step* può essere spiegato soltanto ammettendo un'iniziale chiusura del *framework* che si riapre solo in seguito ad un aumento della pressione (fenomeno del *breathing*).^{18,46,47}

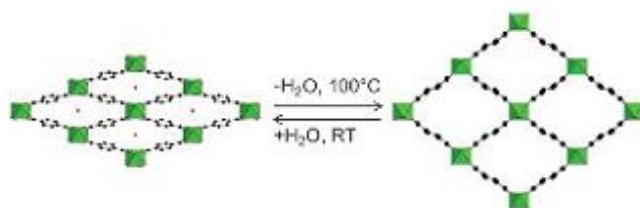


Figura 26: Processi di disidratazione e di idratazione nel MIL-53.⁴⁷

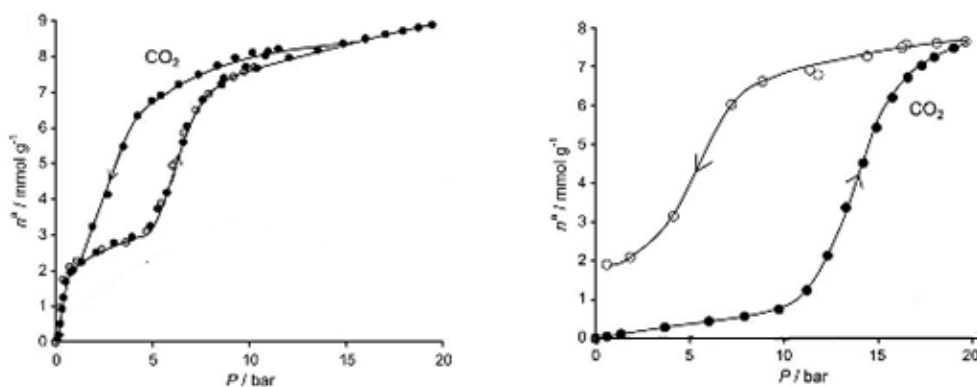


Figura 27: MIL-53(Cr): isoterme di adsorbimento ● /desorbimento ○ di CO₂ da parte della forma disidratata (sinistra) e idrata (destra).⁴⁷

1.4 Metodologie di Sintesi

La sintesi dei polimeri di coordinazione prevede generalmente il trattamento di un sale di un metallo di transizione, preferibilmente dotato di buona solubilità in vari solventi, con uno o più leganti organici nel rapporto stechiometrico opportuno. La reazione viene normalmente condotta in mezzi polari protici, specialmente acqua od alcoli, in cui solitamente i reagenti si sciolgono oppure in miscele di più solventi così da modulare la polarità della soluzione stessa. Il *mixing* dei componenti organici e inorganici porta, solitamente, all'auto-assemblaggio di strutture metallorganiche spesso insolubili, quindi difficilmente ricristalizzabili, come conseguenza della formazione di legami forti. L'entità di tali interazioni è difficilmente prevedibile e da ciò deriva la complessità nel progettare o nell'intuire a priori quale prodotto si otterrà.⁴⁸

L'obiettivo che si cerca sempre di raggiungere con la sintesi di nuovi CP è la realizzazione di specie cristalline di alta qualità, desiderabilmente dotate di pori e/o canali larghi, regolari ed accessibili. Per ottenere cavità di tale genere le strategie seguite si possono distinguere in:

1. imitazione della topologia zeolitica;
2. utilizzo di sistemi polinucleari metallici che espandono le dimensioni della SBU e, di conseguenza, del *network* portando, almeno in via teorica, alla realizzazione di un'alta porosità e soprattutto di pori grandi;
3. utilizzo di leganti organici con *spacer* lunghi al fine di aumentare la distanza tra centri inorganici e favorire, anche in questo caso, diametri di pori di buone dimensioni ed alta porosità.

Quest'ultima tecnica è risultata essere la più efficace e la più semplice da realizzare anche se la formazione di una struttura porosa è comunque spesso *serendipitous*.³⁶ Molto spesso, infatti, anche piccole modificazioni a livello dei reagenti possono portare a strutture differenti e, di conseguenza, a proprietà chimiche e fisiche svariate.

Ottenere specie in forma di cristalli di buone dimensioni adatti per analisi SC-XRD, fondamentale per individuare l'eventuale presenza di pori, non è così scontato. Giocano un ruolo fondamentale le condizioni operative che vanno quindi studiate e sperimentate caso per caso al fine di trovare quelle più consone per ottenere i risultati sperati in tempi ragionevoli e con bassi consumi energetici, fattori rilevanti soprattutto in ambito industriale.

I metodi tradizionalmente utilizzati per favorire la crescita dei cristalli si differenziano in metodi di saturazione, metodi di diffusione, metodi solvotermiche e metodi basati sull'uso di microonde o ultrasuoni. I primi prevedono la formazione di un prodotto cristallino a partire da una soluzione di reagenti ed avvengono per lenta evaporazione del solvente o per raffreddamento della soluzione stessa. I metodi di diffusione consistono nel portare in contatto lentamente le specie reagenti. Un primo approccio prevede diffusione liquido-solvente oppure liquido-gas, cioè, nella soluzione del prodotto, diffonde lentamente un solvente od un gas precipitante e la formazione di cristalli avviene all'interfaccia, mentre un secondo approccio vede i reagenti disciolti in due solventi differenti suddivisi o da due strati di tali solventi puri o da una barriera fisica. Talvolta si usa un gel, utile soprattutto per rallentare maggiormente la diffusione e per evitare la precipitazione in massa di prodotto. Una tecnica largamente sfruttata è la sintesi solvotermica che sfrutta l'auto-assemblaggio dei prodotti a partire da precursori possibilmente solubili nel solvente scelto. Le reazioni vengono condotte in appositi dispositivi (*Parr Teflon-lined acid digestion vessels*, Fig. 29) che vengono inseriti in contenitori di acciaio

compatibili con sistemi di riscaldamento convenzionali, come, ad esempio, forno e bagno ad olio, acqua o sabbia, ed adatti a sopportare le pressioni che si generano all'interno. Limiti di temperatura e pressione sono rispettivamente di 250°C e 1200 psi (circa 80 atm) e sono assolutamente da rispettare per operare in sicurezza. L'importanza di questa metodologia sintetica risiede nel fatto che a temperature relativamente alte ed alle pressioni autogene, la viscosità del solvente viene notevolmente ridotta e, grazie a ciò, si ovvia spesso al problema della solubilità di reagenti e prodotti rendendo più probabile la formazione di cristalli. L'uso di microonde è adatto per effettuare sintesi in tempi molto brevi. I reattori utilizzati sono del tutto simili a quelli tipici per la sintesi solvotermale ad eccezione del contenitore esterno che deve essere realizzato in materiale polimerico. Nonostante spesso i cristalli ottenuti non siano di grandezza sufficiente per analisi *single crystal* XRD e quindi di scarsa utilità per una caratterizzazione strutturale, all'interno del reattore si creano delle condizioni adatte per un efficace controllo della forma e della grandezza delle particelle prodotte che ha come conseguenza una più omogenea distribuzione dimensionale.⁴⁹



Figura 28: Contenitori per digestione acida di varia capacità a) per sistemi di riscaldamento convenzionali e b) per riscaldamento mediante microonde. c) Sezione di reattore Parr per digestione acida 4744 GENERAL PURPOSE BOMB.

Si deve ai ricercatori della BASF la prima sintesi elettrochimica dei MOF la cui novità è stata nell'assenza di anioni nell'ambiente di reazioni che avrebbero potuto ostacolare l'accesso ai siti liberi soprattutto nel caso di strutture con *open metal sites*.⁸ Piuttosto che utilizzare sali metallici come fonti di ioni positivi, questi vengono prodotti in continuazione dalla dissoluzione di un anodo sacrificale, costituito dal metallo di interesse o da un materiale inerte rivestito del metallo stesso, a contatto con una soluzione elettrolitica contenente i leganti organici. L'applicazione del potenziale opportuno porta alla formazione di polveri microcristalline e talvolta di film come trovato, ad esempio, per $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$.⁵⁰ La deposizione del metallo sul catodo si evita con solventi protici, producendo però H_2 , oppure utilizzando composti con maggior tendenza a ridursi rispetto allo ione metallico, come gli esteri acrilici e maleici.⁵¹

Un vantaggio ulteriore di tale tipologia di sintesi è la possibilità di ottenere quantitativi maggiori di prodotto, dal momento che è più semplice operare in continuo, rispetto alle usuali reazioni in *batch*.⁵¹

1.5 CP a base di Cu^{II}, Ioni Carbossilato e Pirazolo/Pirazolato

Il gruppo di ricerca, presso cui ho svolto l'internato di tesi, si occupa da vari anni della sintesi di nuovi polimeri di coordinazione a base di Cu^{II}, ione dotato di buona flessibilità coordinativa, e notevoli risultati sono stati ottenuti nello studio di sistemi ottenuti per reazione di carbossilati di rame (Schema 2) e pirazolo in solventi protici, come H₂O, MeOH o EtOH.^{5,52-58}

Le specie sintetizzate presentano strutture costituite da unità trinucleari [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃]²⁺ (Fig. 30) in cui tre centri metallici risultano interconnessi a due a due da pirazolati disposti a ponte, mentre al centro si colloca l'ossidrile che coordina μ₃ gli ioni Cu^{II}. Questi sono ai vertici di un triangolo situato su un piano al di fuori del quale si trovano l'OH e, frequentemente, anche gli azoti dei pirazolati. La distanza tra l'ossidrile ed il piano è generalmente compresa tra 0.3 e 0.6 Å, mentre le distanze tra Cu – O(H) e Cu – N sono, rispettivamente, circa 2.0 Å e tra 1.95 e 2.02 Å.

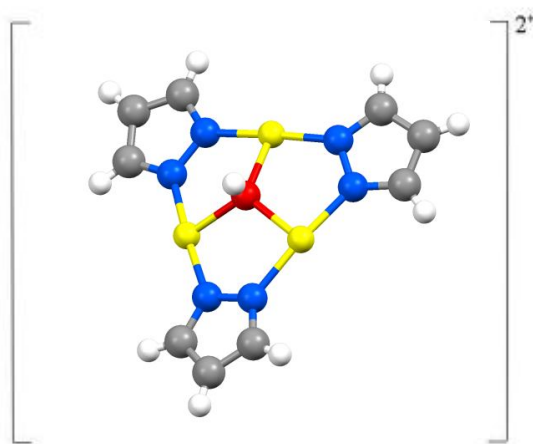
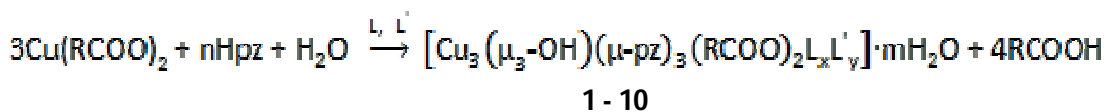


Figura 30: Struttura dell'unità trinucleare [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃]²⁺.

Schema 2: Reazione di carbossilati di Cu^{II} con Hpz ed elenco delle specie ottenute.



L, L' = solvente o Hpz

| | | | | | | | |
|-----------|--|-------|----------------------|-----------------------|-------|-------|-------|
| 1 | R = H | n = 5 | L = Hpz | L' = Hpz | x = 1 | y = 1 | m = 1 |
| 2 | R = CH ₃ | n = 4 | L = Hpz | - | x = 1 | y = 0 | m = 0 |
| 3a | R = CH ₃ CH ₂ | n = 3 | L = EtOH | - | x = 1 | y = 0 | m = 0 |
| 3b | R = CH ₃ CH ₂ | n = 3 | L = H ₂ O | - | x = 1 | y = 0 | m = 0 |
| 3c | R = CH ₃ CH ₂ | n = 3 | L = H ₂ O | - | x = 1 | y = 0 | m = 1 |
| 4 | R = CH ₃ (CH ₂) ₂ | n = 3 | L = MeOH | L' = H ₂ O | x = 1 | y = 1 | m = 0 |
| 5 | R = CH ₃ (CH ₂) ₃ | n = 3 | L = H ₂ O | - | x = 1 | y = 0 | m = 0 |
| 6 | R = CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃) | n = 3 | L = EtOH | L' = EtOH | x = 1 | y = 1 | m = 0 |
| 7 | R = CH ₃ (CH ₂) ₄ | n = 3 | L = EtOH | - | x = 1 | y = 0 | m = 0 |
| 8 | R = CH ₃ (CH ₂) ₅ | n = 3 | L = EtOH | - | x = 1 | y = 0 | m = 0 |
| 9a | R = CH ₂ =CH | n = 4 | L = Hpz | L' = H ₂ O | x = 1 | y = 2 | m = 0 |
| 9b | R = CH ₂ =CH | n = 3 | L = MeOH | - | x = 1 | y = 0 | m = 0 |
| 10 | R = CH ₂ =C(CH ₃) | n = 3 | - | - | x = 0 | y = 0 | m = 0 |

Il sistema trinucleare risulta carico 2+ e necessita di controioni per raggiungere la condizione di neutralità; tali anioni sono, nei casi in esame, dei carbossilati che possono coordinarsi in modi differenti ai centri metallici consentendo, spesso, l'unione tra unità trinucleari e l'espansione polimerica che può avvenire in una o due dimensioni. Non è da escludere l'ulteriore coordinazione di molecole neutre, quali solvente o pirazolo, che completano la sfera di coordinazione dei Cu permettendo di raggiungere anche geometrie ottaedriche. Di frequente, comunque, due cationi metallici hanno una geometria piramidale distorta a base quadrata ed uno ha geometria quadrato planare anch'essa più o meno distorta.

L'assemblaggio trinucleare gode di buona stabilità termica, con punti di fusione generalmente superiori ai 200°C,^{5,54,55} e discreta stabilità chimica. A tal proposito, si è osservato che il trattamento di [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(CH₃COO)₂(Hpz)] con acidi forti produce, con discreta resa, specie in cui il *core* [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃]²⁺ risulta stabile, con gli anioni acetato sostituiti sia parzialmente che totalmente da anioni Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, CF₃COO⁻ e CF₃SO₃⁻.⁵⁷⁻⁵⁹ La procedura per ottenere derivati monocarbossilati trinucleari a base di rame bivalente prevede semplicemente il trattamento del carbossilato di rame con pirazolo, nel rapporto stechiometrico più opportuno, ed in presenza di acqua, almeno in tracce, in accordo con la reazione riportata nello Schema 2. La deprotonazione di pirazolo e acqua è necessaria per ottenere il *core* trinucleare ed il compito di favorire la formazione delle rispettive specie anioniche è svolto dal carbossilato stesso che deve essere sufficientemente basico. La basicità del carbossilato è un fattore determinante, come confermato dal

fatto che utilizzando il trifluoroacetato di Cu^{II} non si ottiene la specie trinucleare, ma solo il derivato mononucleare [Cu(CF₃COO)₂(Hpz)₂].⁵²

La realizzazione di SBU trinucleari con anioni diversi dai carbossilati, come Cl⁻ e NO₃⁻, è possibile, direttamente, solo grazie all'intervento di una base esogena, generalmente KOH o NaOH oppure un'ammina, che provvede alla deprotonazione di pirazolo ed acqua.⁶⁰⁻⁶² La reazione sopra riportata procede, invece, senza l'aggiunta di ulteriori specie basiche ed i prodotti sintetizzati, pur presentando la medesima unità trinucleare, si differenziano, oltre che per l'arrangiamento dei leganti attorno ai centri metallici, anche per l'autoassemblaggio delle SBU che talvolta si appaiano formando *cluster* esanucleari e/o CP. Ad esempio, nella specie [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(HCOO)₂(Hpz)₂·H₂O le unità trinucleari interagiscono tramite ponti carbossilato formando un CP bidimensionale (Fig.31a), mentre nel composto [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(CH₃COO)₂(Hpz)] le unità trinucleari si appaiano tramite due ponti acetato andando a costituire i *clusters* esanucleari. Questi a loro volta interagiscono, generando anelli a 28 atomi, formando così un CP bidimensionale (Fig. 31c). Con l'anione butirrato, invece, l'arrangiamento delle unità trinucleari si ferma ai sistemi esanucleari senza ottenere un CP (Fig. 31b).^{5,56}

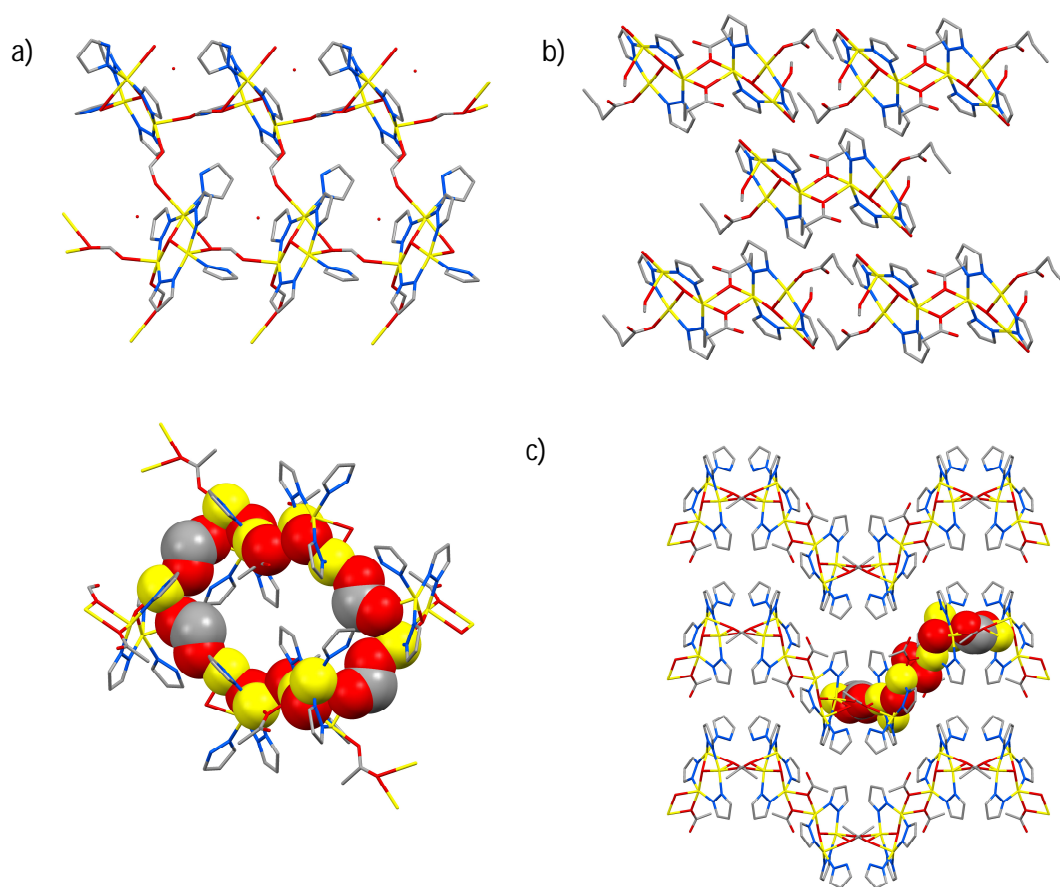


Figura 31: a) CP bidimensionale di [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(HCOO)₂(Hpz)₂·H₂O. b) Assemblaggio esanucleare di [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(CH₃CH₂CH₂COO)₂(MeOH)(H₂O)]. c) Macrocielo a 28 membri e *packing* delle catene bidimensionali in [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(CH₃COO)₂(Hpz)].^{5,56}

La natura dei prodotti dipende da svariati fattori. Non solo è fondamentale la scelta del carbossilato, ma anche il solvente e la temperatura da utilizzare sono da valutare, in quanto gli stessi reagenti, in condizioni sperimentali differenti, possono restituire specie diverse come accade col propionato di rame (**3a/b/c**) e con l'acrilato (**9a/b**) (Fig. 32).^{5,53,54}

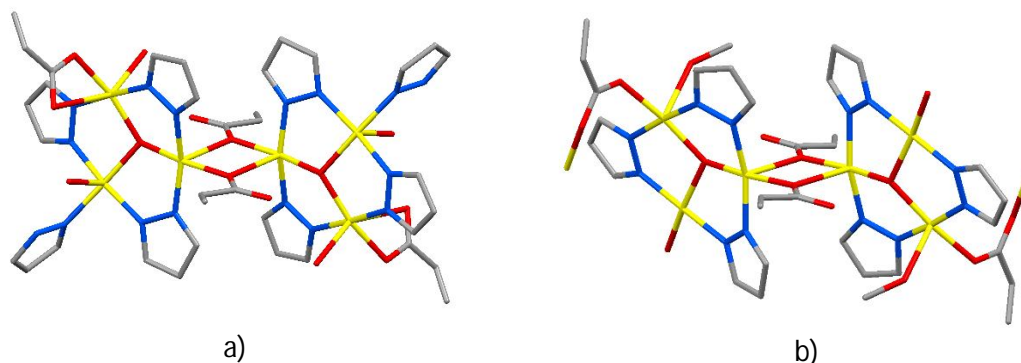
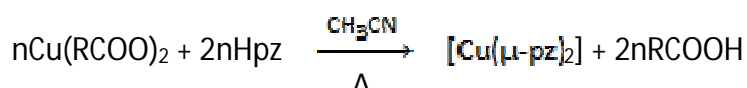


Figura 32: Unità di base di a) 9a e b) 9b che evidenziano la formazione di sistemi esanucleari e le differenti sfere di coordinazione dei centri metallici.⁵⁴

L'importanza del solvente è confermata dalla reazione tra carbossilati di rame e Hpz condotta in un solvente aprotico come CH₃CN (Schema 3). In questo caso si ottiene il polimero monodimensionale beige β-[Cu(μ-pz)₂]^{63,64} che evidenzia una notevole differenza strutturale con le specie trinucleari. Ogni Cu è coordinato, secondo una geometria quadrato planare, a quattro ioni pirazolato disposti a ponte con modalità N, N'-esobidentata e l'espansione polimerica è permessa dai pirazolati senza l'intervento di carbossilato alcuno.

Schema 3: Reazione tra carbossilati di Cu^{II} e Hpz in CH₃CN.



La peculiarità di questo prodotto è la capacità di sottostare a cicli di adsorbimento - desorbimento di piccole molecole aventi carattere di base di Lewis: l'esposizione all'umidità dell'aria e, ad esempio, a vapori di NH₃, MeOH o piridina genera la corrispondente forma idratata/solvatata del bispirazolato di rame, riconoscibile

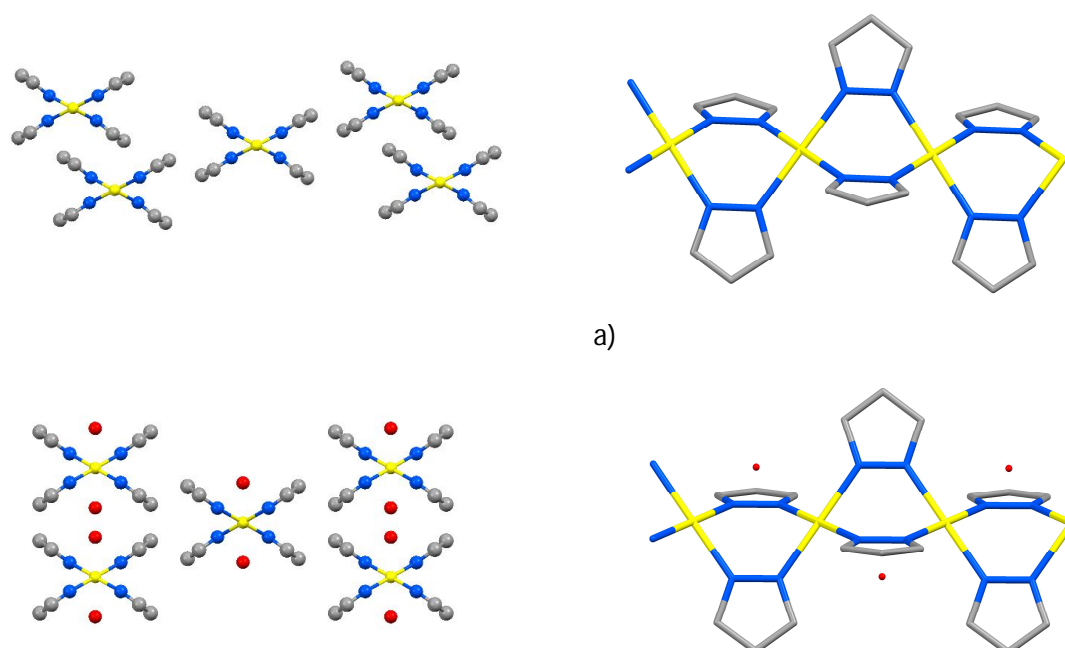
dalla modificazione del colore iniziale (Tabella 2). Il ripristino della specie β -[Cu(μ -pz)₂] può avvenire per semplice riscaldamento oppure per pompaggio sotto vuoto.^{63,64}

Tabella 1: Bispirazolati di rame con relativi colori osservati.

| | |
|---------------------------------------|-------------|
| β -Cu(pz) ₂ | beige |
| Cu(pz) ₂ ·H ₂ O | rosa chiaro |
| Cu(pz) ₂ ·NH ₃ | blu |
| Cu(pz) ₂ ·MeOH | rosa |
| Cu(pz) ₂ ·piridina | blu |

L'assenza di pori o canali evidenti nel *crystal packing* della fase β ha indotto a ritenere che il polimero di coordinazione sintetizzato mostri un esempio di "porosità senza pori", fenomeno citato in precedenza. Lo slittamento reversibile, in stato solido, delle catene polimeriche consente la formazione di pori di dimensioni adatte per l'adsorbimento di molecole di dimensioni contenute, come conferma il fatto che dimetilammina e trimetilammina, più ingombrate stericamente, non vengono adsorbite.⁶³

La differenza sostanziale tra composto desolvato e solvatato sta nella struttura che, dall'analisi a raggi X su polveri (XRPD), appare rispettivamente monoclinica e ortorombica.^{63,64} Il primo tipo di cella porta ad una struttura compatta in cui molecole, seppur piccole, non riescono ad accomodarsi e diventa, quindi, necessaria una modifica della cella stessa per poterle assorbire. Tale trasformazione è indotta proprio dalle molecole entranti che favoriscono lo slittamento delle catene così da generare un sistema monoclinico avente una struttura più aperta in cui è permessa la presenza di molecole di ridotte dimensioni, come mostra la Fig. 33.



b)

Figura 33: *Packing* e porzione di catena di a) β -Cu(pz)₂ e b) Cu(pz)₂·H₂O.

Di recente l'attenzione del gruppo di ricerca si è concentrata sull'utilizzo di anioni bicarbossilato che dovrebbero permettere, assieme agli ioni Cu^{II} ed a Hpz, la formazione di strutture polimeriche più complesse, con una maggior probabilità di essere estese nelle tre dimensioni e porose. CP basati su unità trinucleari si sono ottenuti con i dianioni malonato (Mal),⁶⁵ succinato (Suc),^{65,66,69} glutarato (Glu),⁶⁶ adipato (Ad),^{65,66} pimelato (Pim),^{65,67} fumarato (Fum) e metil-fumarato (Mef)^{66,68} e si sono isolate anche le specie mononucleari. Dalla reazione dello ftalato di rame col pirazolo si sono ottenute solo frazioni mono- e dinucleari.⁶⁵

Mediante SC-XRD si sono ricavate alcune strutture che, analogamente alle specie ottenute con i monocarbossilati, si differenziano per le molecole coordinate ai centri metallici, per la modalità di coordinazione dell'anione bicarbossilato stesso e per l'arrangiamento supramolecolare (Tabella 3).

Tabella 2: Specie ottenute con bicarbossilati, di cui si è risolta la struttura.

| | | |
|-----------|--|----------|
| Succinato | [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(μ-pz) ₃ (Suc)] | CP 3D |
| | [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Suc)(H₂O)_{2.5}]·xH₂O·yMeOH | CP 3D |
| | [Cu(Suc)(Hpz) ₂] | CP 1D |
| | [Cu(HSuc) ₂ (Hpz) ₄] | Non è CP |
| Glutarato | [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Glu)(DMF)_{0.5}] | CP 3D |
| | [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Glu)(Hpz)(H₂O)₂]·0.5H₂O | CP 3D |
| | [Cu(HGlu) ₂ (Hpz) ₄] | Non è CP |
| Adipato | [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Ad)] | CP 3D |
| | [{Cu ₃ (μ ₃ -OH)(μ-pz) ₃ (H ₂ O)} ₂ Cu ₃ (μ ₃ -OH)(μ-pz) ₃ (Ad) ₄] ₂ ·2H ₂ O | CP 3D |
| | [Cu(Ad)(Hpz) ₄]·H ₂ Ad | CP 1D |
| Pimelato | [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(μ-pz) ₃ (Pim)(H ₂ O)(DMF)] | CP 3D |
| | [Cu(HPim) ₂ (Hpz) ₄]·2Hpz | Non è CP |
| Fumarato | [Cu ₃ (μ ₃ -OH)(μ-pz) ₃ (Fum)(Hpz)] | CP 2D |

| | | |
|---------------|--|-------|
| Metilfumarato | $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Mef})(\text{Hpz})]$ | CP 2D |
| | $[\text{Cu}(\text{Mef})(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | CP 1D |
| Ftalato | $[\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_2] \cdot \text{DCM}$ | CP 2D |
| | $[\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_2]$ | CP 2D |
| | $\{[\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_2]\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | CP 1D |
| | $\{[\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_4]\}_3 \cdot 3.5\text{Hpz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | CP 1D |

Framework con canali monodimensionali (Fig. 34), generati da un particolare assemblaggio delle unità trinucleari, si sono osservati per i composti riportati in grassetto in Tabella 3, mentre pori non comunicanti si ritrovano nella struttura trinucleare ottenuta con il dianione pimelato.⁶⁷

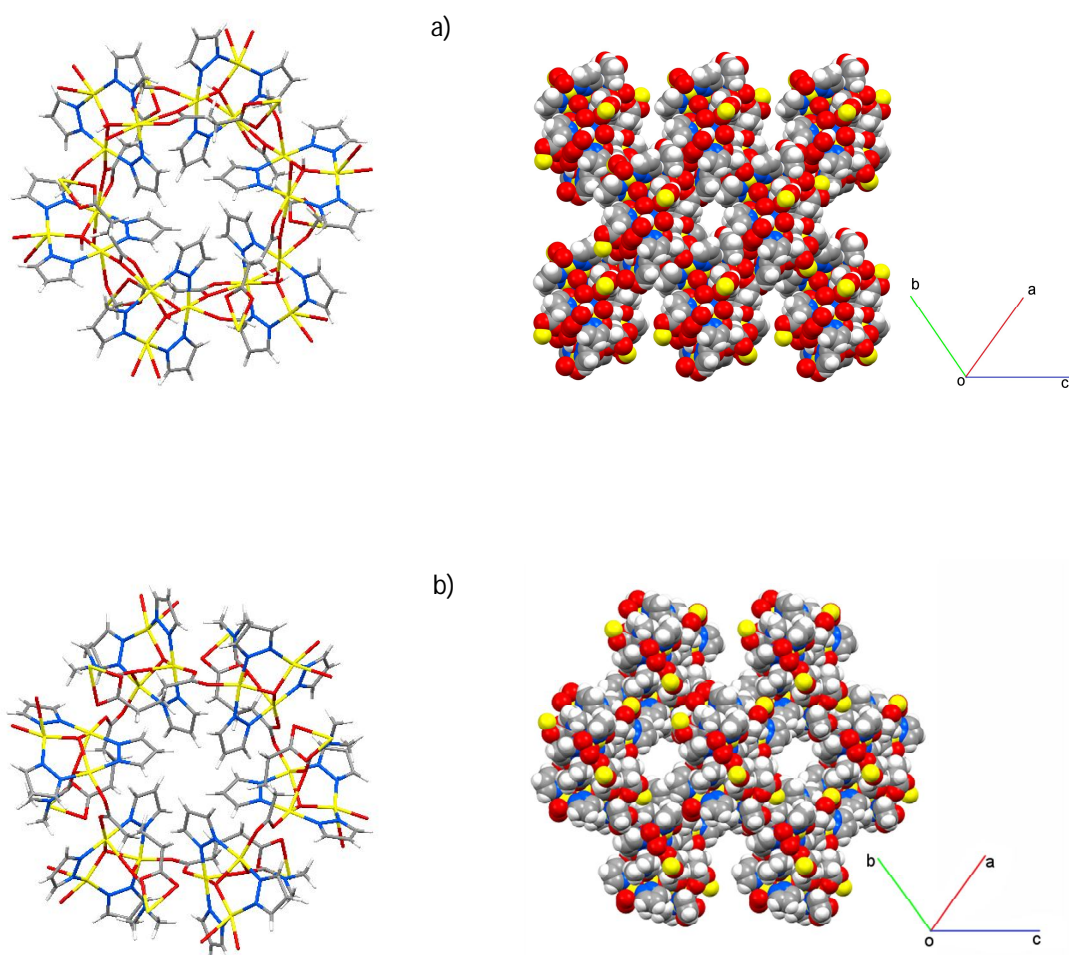


Figura 34: Esempi di polimeri di coordinazione con leganti bicarbossilato; unità di base a rosone ed estensione 3D del *framework (spacefill)* per evidenziare le cavità della specie trinucleare con anioni a) succinato $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Suc})(\text{H}_2\text{O})_{2.5}] \cdot x(\text{H}_2\text{O}) \cdot y(\text{MeOH})$ ^{66,69} e b) glutarato $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Glu})(\text{DMF})_{0.5}]$.⁶⁶

2. SCOPO

L'intenzione di continuare ed ampliare lo studio iniziato nel gruppo di ricerca del Prof. Pandolfo, mi ha condotto alla sintesi ed alla caratterizzazione di CP aventi, quindi, come *node* il rame bivalente e come leganti carbossilati e pirazolo nella speranza di ottenere specie trinucleari, in forma cristallina e dotate di porosità, caratteristica molto utile per gli usi pratici già precedentemente trattati.

Il mio lavoro è consistito, inizialmente, nel tentativo di realizzare CP costituiti dalle note unità trinucleari $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$ connesse da monocarbossilati meno comuni, per poi inoltrarsi nello studio di sistemi con bicarbossilati al fine di sfruttare i due *linker* per ottenere *framework* pluridimensionali caratterizzati da legami più forti rispetto a quelli tipici delle strutture ottenute a partire da monocarbossilati.

Sono stati utilizzati gli anioni benzoato (Bnz), fenilacetato (Phac) e 3-fenilpropanoato (Phpr) accomunati dalla presenza del gruppo fenilico, ma con un numero crescente di metileni al fine di valutare somiglianze o diversità tra i diversi prodotti. Inoltre si sono usati l'anione vinilacetato (Vnac) ed il 3-*trans*-fenilacrilato (Phar), corrispettivi insaturi del propionato e del 3-fenilpropanoato rispettivamente.

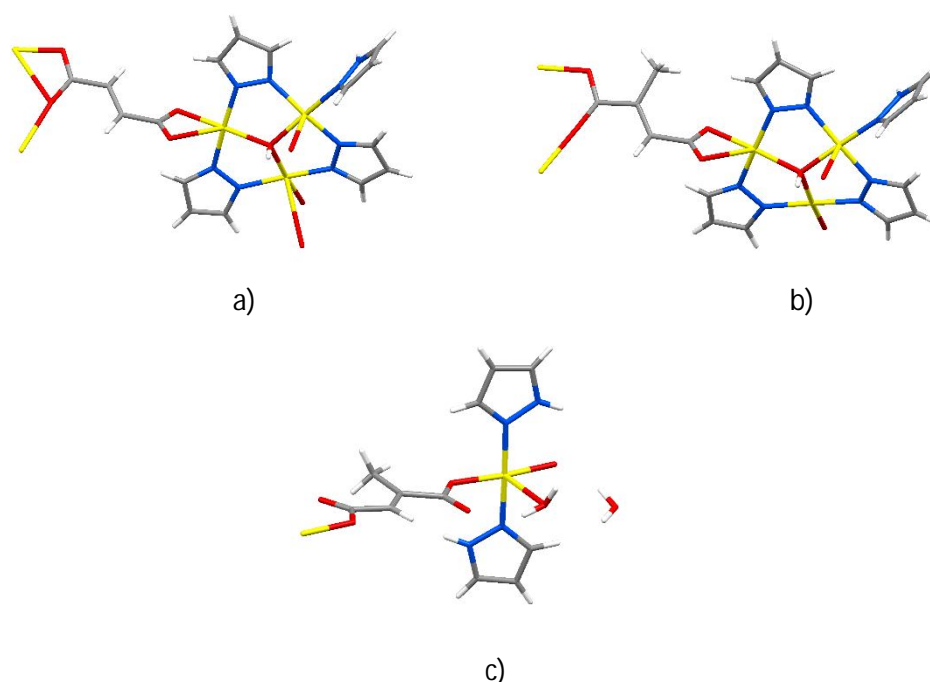


Figura 35: SBU di a) $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Fum})(\text{Hpz})]$, b) $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Mef})(\text{Hpz})]$ e c) $[\text{Cu}(\text{Mef})(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.^{66,68}

Ho proseguito, inoltre, i lavori iniziati da E. Forlin^{66,68} e A. Zorzi⁶⁵ con i bicarbossilati a catena rigida, come il fumarato, il metil-fumarato (Fig. 35) e lo ftalato (Fig. 36). Ho ripreso in particolare lo studio su sistemi aromatici concentrandomi sull'isomero para dell'acido ftalico, l'acido tereftalico, per valutare se la differente disposizione dei gruppi carbossilici, a cui consegue un minor ingombro sterico, può portare alla formazione del *core* trinucleare. Nel lavoro di A. Zorzi,⁶⁵ infatti, sono state sintetizzate e caratterizzate strutturalmente specie mono- e dinucleari del tipo $[\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_2] \cdot \text{DCM}$, $[\{\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_2]$, e $[\{\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_4\}_3] \cdot 3.5\text{Hpz} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 36), ma nessuna struttura trinucleare è risultata dalla reazione col pirazolo a causa, molto probabilmente, dell'eccessiva vicinanza dei *linker*.⁶⁵

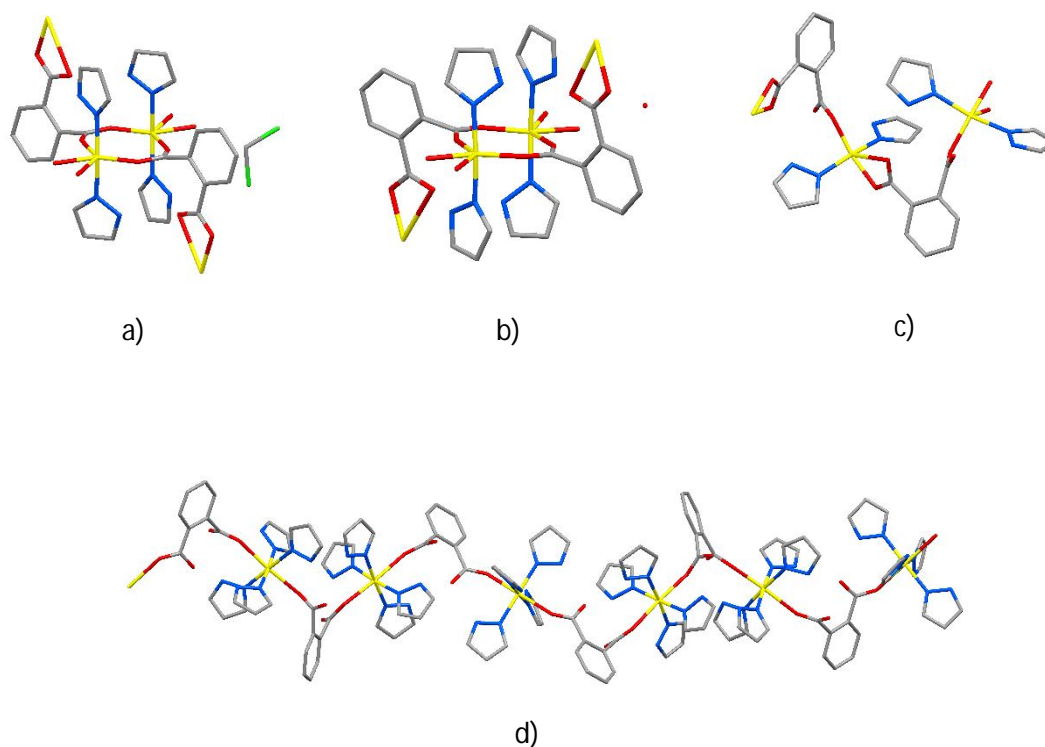


Figura 36: Specie mono- e dinucleari ottenute con l'anione ftalato: a) $[\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_2] \cdot \text{DCM}$, b) $[\{\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_2\}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, c) $[\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_2]$ e d) $[\{\text{Cu}(\text{Pht})(\text{Hpz})_4\}_3] \cdot 3.5\text{Hpz} \cdot \text{H}_2\text{O}$.⁶⁵

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 Materiali e Metodi

Reagenti e solventi, qualora commercialmente disponibili, sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich e sono stati utilizzati senza purificazione ulteriore. Reazioni e trattamenti vari sono stati effettuati all'aria.

I carbossilati di rame non commercialmente disponibili sono stati sintetizzati secondo procedure standard, opportunamente modificate, riassunte da Yoder et al.⁷⁰

I composti trinucleari $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ e $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ sono stati ottenuti seguendo le relative sintesi riportate in letteratura.^{5,52}

Le analisi elementari (C, H, N) sono state eseguite dal Dott. Loris Calore con lo strumento *Fisons Instrument 1108 CHNS-O Elemental Analyser* presso il Laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova.

Gli spettri IR sono stati raccolti nel *range* 4000-600 cm^{-1} servendosi dello spettrofotometro *Jasco FT/IR-4100* anche in modalità ATR.

Le misure di suscettività magnetica sono state ottenute a temperatura ambiente (T tra 19.0 e 30.5°C) con la bilancia *Sherwood Scientific MSB-Auto* secondo il metodo di Gouy, utilizzando come standard per la calibrazione $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$. I momenti magnetici sono stati calcolati dall'equazione $\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi_{\text{M}}^{\text{corr}} T}$ dove $\chi_{\text{M}}^{\text{corr}}$ è la suscettività magnetica molare corretta per i contributi diamagnetici degli atomi dei leganti e degli elettroni del guscio interno dello ione metallico in esame, facendo riferimento alla formula molecolare trovata per ciascuna specie.

Le raccolte di diffrazione di RX su cristallo singolo (SC-XRD) sono state eseguite dal prof. Fabrizio Nestola presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova e le risoluzioni strutturali sono state effettuate dalla Dott.ssa Arianna Lanza presso il *Department of Chemistry and Biochemistry* dell'Università di Berna (CH). Nelle Appendici A e B sono riportati i dati strutturali, i dettagli dei vari raffinamenti strutturali e le tabelle con distanze (in Å) ed angoli di legame (in °) dei composti analizzati.

I dati di diffrazione di RX su polveri (XRPD) sono stati raccolti ed elaborati dal Dott. Federico Zorzi, presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università degli Studi di Padova, e dalla Dott.ssa Silvia Gross, dell'Istituto IENI-CNR di Padova.

3.2 Carbossilati di Cu^{II}: Sintesi dei Reagenti

[Cu(Bnz)₂(H₂O)₂] \cdot H₂O⁷¹

Il benzoato di rame è stato preparato sospendendo acido benzoico (13.600 g, 111.36 mmol) in 100 mL di H₂O e trattandolo prima con 112 mL di una soluzione acquosa di NaOH 1M (112.00 mmol) e poi con CuSO₄ \cdot 5H₂O (13.200 g, 52.87 mmol), sciolto in 60 mL del medesimo solvente. Si è formato un precipitato azzurro chiaro che è stato filtrato, lavato con H₂O e poi essiccato. Si sono così ottenuti 16.370 g di prodotto che corrisponde a [Cu(Bnz)₂(H₂O)₂] \cdot H₂O per una resa dell'86%. Analisi elementare calcolata per C₁₄H₁₆CuO₇: C, 46.73; H, 4.48. Trovata: C, 46.66; H, 4.60. IR (in cm⁻¹): 3198 b, 3057w, 1678w, 1590s, 1542s, 1508s, 1437s, 1392s. μ_{eff} (293.65 K): 2.29 μ_{B} .

[Cu(Phac)₂]

Il fenilacetato di rame è stato sintetizzato a partire da Cu(OH)₂ \cdot CuCO₃ (6.830 g, 30.89 mmol) e acido fenilacetico (19.030 g, 139.78 mmol) in ambiente acquoso a 50°C. Si è formato un precipitato verde azzurro che è stato filtrato, lavato, asciugato sotto vuoto ed infine estratto con MeOH. Al termine dell'estrazione, si è ottenuta una soluzione blu-verde, che è stata lasciata evaporare, ed un solido polverulento, che è stato eliminato. Dalla soluzione si sono ottenuti dei cristalli verde smeraldo che sono stati separati, lavati ed essiccati così da isolare 8.550 g (25.60 mmol) di prodotto corrispondente a [Cu(Phac)₂] per una resa totale del 42%. Analisi elementare calcolata per C₁₆H₁₄CuO₄: C, 57.57; H, 4.23. Trovata: C, 57.37; H, 4.29. IR (in cm⁻¹): 3455b, 3061w, 3035w, 2964w, 1591s, 1581s, 1411m, 1388m, 1281w. μ_{eff} (293.65 K): 1.72 μ_{B} .

[Cu(Phpr)₂]

Il 3-fenilpropanoato di rame è stato sintetizzato sospendendo in 100 mL di H₂O l'acido 3-fenilpropanoico (5.294 g, 35.25 mmol) trattato con 34.50 mL di una soluzione acquosa di NaOH 1M (34.50 mmol) e, successivamente, si è aggiunta sotto agitazione una soluzione di Cu(NO₃)₂ \cdot 2.5H₂O (4.015 g, 17.26 mmol) sciolto in 40 mL di H₂O. Si ottiene un precipitato azzurro-verde che, dopo filtrazione e lavaggio, è stato asciugato sotto vuoto. Si sono ottenuti 3.979 g di prodotto, che corrisponde alla formula [Cu(Phpr)₂], per una resa del 64%. Analisi calcolata per C₁₈H₁₈CuO₄: C, 59.74; H, 5.01. Trovata: C, 59.58; H, 4.97. IR (in cm⁻¹): 3415b, 3028w, 2930w, 1588s, 1496w, 1428s. μ_{eff} (298.15 K): 1.86 μ_{B} .

[Cu(Phar)₂]

Il 3-*trans*-fenilacrilato di rame è stato preparato sospendendo l'acido 3-*trans*-fenilacrilico (9.920 g, 66.96 mmol) in 80 mL di H₂O e trattandolo con 70 mL di una soluzione acquosa di NaOH 1M (70.00 mmol). Si è successivamente aggiunto CuSO₄·5H₂O (8.020 g, 32.12 mmol), sciolto in 40 mL di H₂O, e si è osservata la formazione di un precipitato azzurro che è stato filtrato, lavato con H₂O ed asciugato sotto vuoto. Si sono ottenuti 10.350 g di [Cu(Phar)₂] per una resa del 90%. Analisi elementare calcolata per C₁₈H₁₄CuO₄: C, 60.41; H, 3.94. Trovata: C, 59.15; H, 3.94. IR (in cm⁻¹): 3423b, 3083w, 3059w, 3025w, 1686w, 1639s, 1561s, 1553s, 1404s. μ_{eff} (293.65 K): 1.79 μ_B.

[Cu(Vnac)₂(H₂O)]

Il vinilacetato di rame si è ottenuto dalla reazione tra Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (2.737 g, 11.77 mmol) sciolto in 50 mL di MeOH e vinilacetato di sodio, ottenuto per aggiunta di acido vinilacetico (2.2 mL, δ=1.01, 2.220 g, 25.81 mmol) a 23.5 mL di una soluzione acquosa di NaOH 1M (23.50 mmol). Si sono formati dei cristalli verdi brillanti che sono stati conservati umidi per l'analisi SC-XRD.

Il prodotto è stato successivamente lavato ed essiccato. Si sono ottenuti 0.687 g (2.73 mmol) di [Cu(Vnac)₂(H₂O)] per una resa del 23%. Analisi calcolata per C₈H₁₂CuO₅: C, 38.17; H, 4.80. Trovata: C, 38.24; H, 4.77. IR (in cm⁻¹): 3554w, 3399b, 3082w, 2983w, 1611s, 1517w, 1416s, 1385m, 1275w. μ_{eff} (303.65 K): 2.29 μ_B.

[Cu(Bdc)(H₂O)₂·H₂O]⁷²

Il tereftalato di rame è stato preparato a partire da una soluzione acquosa di CuSO₄·5H₂O (12.227 g, 48.97) a cui ne è stata aggiunta una di tereftalato di sodio, ottenuto trattando l'acido tereftalico (9.198 g, 55.37 mmol) con NaOH 1M (100 mL, 100.00 mmol), sempre in acqua. Si sono isolati 13.629 g (48.38 mmol) di prodotto blu chiaro che corrisponde a [Cu(Bdc)(H₂O)₂·H₂O] per una resa del 99%. Analisi calcolata per C₈H₁₀CuO₇: C, 34.11; H, 3.58. Trovata: C, 34.55; H, 3.57. IR (in cm⁻¹): 3164b, 3033b, 1543s, 1502s, 1430s, 1395s, 1016m. μ_{eff} (294 K): 1.80 μ_B.⁷³

3.3 Sintesi di Polimeri di Coordinazione

3.3.1 CP con Anioni Monocarbossilato

Per la sintesi di CP a base di anioni monocarbossilato la metodologia utilizzata prevede il trattamento sotto agitazione del carbossilato di rame sciolto, totalmente o parzialmente, in MeOH o EtOH con una soluzione di pirazolo nel medesimo solvente. Il rapporto molare tra Cu e Hpz è, nella gran parte dei casi, 1:1.5, ma per la sintesi dei CP col benzoato di rame si sono utilizzati anche rapporti di 1:1 e 1:4. L'agitazione è stata mantenuta fino a totale scomparsa dei solidi reagenti ed in seguito la soluzione è stata lasciata evaporare a temperatura ambiente ottenendo così la formazione dei prodotti in tempi ed in frazioni differenti.

Reazione tra $[\text{Cu}(\text{Bnz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e Hpz

In 200 mL di MeOH è stato parzialmente sciolto $[\text{Cu}(\text{Bnz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.332 g, 0.92 mmol) a cui è stata aggiunta, sotto agitazione, una soluzione di Hpz (0.097 g, 1.42 mmol). La soluzione color petrolio ottenuta è stata lasciata evaporare. Si sono così isolati 0.080 g (0.12 mmol) di microcristalli blu scuro che essiccati diventano di colore grigio. Il prodotto asciutto corrisponde alla formula $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bnz})_2]$ (**CuBnz_{tr}**) per una resa del 38%. Analisi calcolata per $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Cu}_3\text{N}_6\text{O}_5$: C, 42.43; H, 3.10; N, 12.91. Trovata: C, 42.73; H, 3.00; N, 12.71. IR (in cm^{-1}): 3423b, 3067w, 1567s, 1560s, 1543s, 1491w, 1400s, 1382s, 1280w, 1177m, 1059s. μ_{eff} (299.15 K): 2.49 μ_{B} .

Dalle acque madri della reazione precedente si è ottenuta una seconda frazione cristallina viola che è stata identificata come $[\text{Cu}(\text{Bnz})_2(\text{Hpz})_2]$ (**CuBnz_m**): si sono ottenuti 0.005 g (0.01 mmol) per una resa dell'1%. Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_4$: C, 54.36; H, 4.11; N, 12.68. Trovata: C, 54,72; H, 4.22; N, 13.17.

Il composto è stato analizzato anche mediante SC-XRD.

Reazioni analoghe sono state effettuate utilizzando rapporti Cu:Hpz di 1:1 e 1:4. Nel primo caso $[\text{Cu}(\text{Bnz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.904 g, 2.51 mmol) ha reagito con Hpz (0.173 g, 2.54 mmol) e si sono ottenuti solo cristalli blu di **CuBnz_{tr}** che sono stati decantati, lavati con MeOH e conservati umidi. Nessuna specie mononucleare è cristallizzata in tempi successivi. Del prodotto ottenuto si sono effettuate raccolte SC-XRD e XRPD in varie condizioni, che verranno descritte in seguito.

Con un rapporto 1:4 tra $[\text{Cu}(\text{Bnz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1.765 g, 4.88 mmol) e Hpz (1.334 g, 19.59 mmol) si sono ottenute sia la frazione trinucleare **CuBnz_{tr}** sia la mononucleare **CuBnz_m**, identificate tramite AE e spettri IR. Della specie **CuBnz_m** si sono isolati 0.613

g (1.39 mmol) che corrispondono ad una resa del 28%. Analisi elementare calcolata per $C_{20}H_{18}CuN_4O_4$: C, 54.36; H, 4.11; N, 12.68. Trovata: C, 54,32; H, 4.12; N, 12.24. IR (in cm^{-1}): 3286b, 1599m, 1567m, 1517w, 1467m, 1370s, 1253w, 1167w, 1113m, 1065m. μ_{eff} (291.15 K): 1.84 μ_B .

Reazione tra [Cu(Phac)₂] e Hpz

In 190 mL di MeOH si è sospeso [Cu(Phac)₂] (1.126 g, 3.37 mmol) e si è aggiunta, sotto agitazione, una soluzione di Hpz (0.346 g, 5.08 mmol) nel medesimo solvente. La soluzione blu elettrico è stata lasciata evaporare. Si sono ottenuti 0.541 g (0.80 mmol) di cristalli blu della specie [Cu₃(μ_3 -OH)(μ -pz)₃(Phac)₂] (**CuPhac_{tr}**) per una resa del 71%. Analisi elementare calcolata per $C_{25}H_{24}Cu_3N_6O_5$: C, 44.21; H, 3.56; N, 12.37. Trovata: C, 44.32; H, 3.53; N, 12.15. IR (in cm^{-1}): 3401m, 3111w, 3030w, 2950w, 2892w, 1583m, 1552s, 1498m, 1488m, 1418m, 1394m, 1379s, 1277m, 1178m, 1053s.

μ_{eff} (296 K): 2.14 μ_B .

La dimensione dei cristalli ha permesso la caratterizzazione mediante SC-XRD.

Reazione tra [Cu(Phpr)₂] e Hpz

Ad una soluzione di Hpz (0.112 g, 1.65 mmol) in MeOH, si è aggiunto [Cu(Phpr)₂] (0.284 g, 0.79 mmol) sciolto nel medesimo solvente. Dopo aver mantenuto l'agitazione per circa un minuto, la soluzione blu è stata lasciata evaporare per il tempo necessario alla cristallizzazione di un prodotto blu corrispondente alla formula [Cu₃(μ_3 -OH)(μ -pz)₃(Phpr)₂(Hpz)(H₂O)]·(H₂O)_x(MeOH)_y (**CuPhpr_{tr}**). Si sono isolati 0.351 g di composto **CuPhpr_{tr}**. Analisi elementare trovata: C, 46.65; H, 4.32; N, 13.59. IR (in cm^{-1}): 3127w, 1573s, 1400s, 1381s, 1279w, 1177w, 1064s.

I cristalli sono stati caratterizzati mediante SC-XRD.

Reazione tra [Cu(Phar)₂] e Hpz

A 1.001 g di [Cu(Phar)₂] (2.80 mmol) parzialmente sciolto in 200 mL di MeOH è stata aggiunta, sotto agitazione, una soluzione di Hpz (0.287 g, 4.21 mmol) nel medesimo solvente. La soluzione blu scuro è stata lasciata evaporare e sono stati così ottenuti 0.231 g (0.33 mmol) di cristalli blu di [Cu₃(μ_3 -OH)(μ -pz)₃(Phar)₂] (**CuPhar_{tr}**) per una resa del 35%. Analisi elementare calcolata per $C_{27}H_{24}Cu_3N_6O_5$: C, 46.12; H, 3.11; N,

11.95. Trovata: C, 46.16; H, 3.42; N, 11.31. IR (in cm^{-1}): 3429w, 2980m, 2888m, 1638m, 1526s, 1491w, 1450w, 1399s, 1381s, 1280w, 1250w, 1179m, 1058m.

La qualità dei cristalli non è risultata sufficiente per ricavare una struttura del composto mediante SC-XRD, ma se n'è potuta ottenere la cella elementare (Tab. 3).

Tabella 3: Parametri di cella di CuPhar_{tr}.

| | | | |
|---|------------|------------------------|-------------|
| a | 14.52(2) Å | α | 90° |
| b | 4.808(9) Å | β | 103.92(10)° |
| c | 20.65(2) Å | γ | 90° |
| V | | 1400(3) Å ³ | |

Reazione tra [Cu(Vnac)₂(H₂O)] e Hpz

In 150 mL di MeOH si è sciolto [Cu(Vnac)₂(H₂O)] (0.625 g, 2.65 mmol) e si è aggiunta una soluzione di Hpz (0.272 g, 4.00 mmol) nel medesimo solvente. Dopo aver mantenuto l'agitazione per un minuto, la soluzione blu scuro è stata posta ad evaporare. Si sono isolati 0.399 g (0.67 mmol) di prodotto cristallino blu, molto solubile in MeOH, che corrisponde alla formula [Cu₃(μ_3 -OH)(μ -pz)₃(Vnac)₂(Hpz)_{0.25}] (**CuVnac_{tr}**) per una resa del 76%. Analisi elementare calcolata per C_{17.75}H₂₁Cu₃N_{6.5}O₅: C, 35.77; H, 3.55; N, 15.27. Trovata: C, 36.60; H, 3.54; N, 14.95. IR (in cm^{-1}): 3428w, 3218w, 3146w, 3118w, 2979w, 2936w, 1557s, 1489w, 1382s, 1278m, 1179m, 1062s. μ_{eff} (294.15 K): 2.69 μ_B .

L'analisi SC-XRD ha permesso di ottenere i parametri di cella (Tab. 4).

Tabella 4: Parametri di cella di CuVnac_{tr}.

| | | | |
|---|-------------|---------------------------|-----------|
| a | 11.517(4) Å | α | 95.91(3)° |
| b | 12.144(4) Å | β | 98.76(3)° |
| c | 18.545(5) Å | γ | 90° |
| V | | 2549.6(14) Å ³ | |

3.3.2 CP con Anione Tereftalato

Per le reazioni coinvolgenti lo ione tereftalato si sono adottate essenzialmente tre metodologie.

Una prima via (metodo A) prevede la reazione tra $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e Hpz in vari solventi ed in condizioni differenti.

La seconda metodica (metodo B) consiste nella reazione tra $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ con Hpz e H_2Bdc in condizioni solvotermiche in EtOH ed in una miscela di $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ in rapporto 6:2:0.5.

Si è tentata inoltre la sostituzione degli anioni carbossilato con lo ione tereftalato in specie trinucleari già note, quali $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ e $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})]$, sia a temperatura ambiente sia in condizioni solvotermiche in EtOH e DMF (metodo C).

Per ogni tipologia di sintesi i prodotti se polverulenti o microcristallini sono stati separati dalla soluzione per filtrazione, decantazione o centrifugazione, lavati ed infine essiccati sotto vuoto per le varie caratterizzazioni; le acque madri sono state conservate per possibili precipitazioni successive. I prodotti cristallini sono stati conservati in presenza delle proprie acque madri al fine di effettuarne l'analisi SC-XRD e, solo successivamente, sono stati lavati ed essiccati per analisi elementare, IR ed eventuali magnetismo e resa.

• Metodo A

$[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{Hpz})_2]$ CuBdc_m

In 30 mL di EtOH si è sospeso $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.503 g, 1.79 mmol) e, sotto agitazione, si è aggiunta una soluzione di Hpz (0.493 g, 7.24 mmol) nello stesso solvente a temperatura ambiente. Si è notata l'immediata formazione di un solido fine viola che, lavato ed opportunamente essiccato, è stato identificato come il composto già noto $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{Hpz})_2]$ (**CuBdc_m**).⁷⁴ Si sono isolati 0.595 g di prodotto per una resa del 92%. Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CuN}_4\text{O}_4$: C, 46.22; H, 3.32; N, 15.40. Trovata: C, 46.13; H, 3.38; N, 14.17. IR (in cm^{-1}): 3302w, 3142w, 3126w, 1596s, 1467m, 1365s, 1344s, 1109m, 1068m, 1051m, 776s. μ_{eff} (300 K): 1.92 μ_{B} .⁷⁴

Il composto è stato analizzato mediante diffrazione XRPD.

La stessa sintesi condotta a caldo o in condizioni solvotermiche non ha portato a risultati interessanti in quanto i prodotti, sempre viola e polverulenti, appaiono impuri.

Il composto **CuBdc_m** è stato ottenuto anche dalla reazione di [Cu(Bdc)(H₂O)₂]**·**H₂O (0.511 g, 1.82 mmol) e Hpz (0.3768 g, 5.53 mmol), in CH₃CN, con una resa del 93% (0.615 g, 1.69 mmol). Nemmeno in queste condizioni, è stato isolato alcun cristallo.

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Bdc)(DMF)_{0.5}(Hpz)_{0.25}(H₂Bdc)_{0.25}]

CuBdc_{tr}1

Ad una sospensione di [Cu(Bdc)(H₂O)₂]**·**H₂O (0.504 g, 1.79 mmol) in 50 mL di DMF e 0.5 mL di H₂O si aggiunge, sotto agitazione, una soluzione di Hpz (0.366 g, 5.38 mmol) nella stessa miscela di solventi. Si osserva una variazione cromatica da azzurro ad azzurro-grigio e la contemporanea formazione di un solido del medesimo colore. In seguito a centrifugazione, lavaggio ed essiccazione, si sono isolati 0.172 g (0.25 mmol) di prodotto [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Bdc)(DMF)_{0.5}(Hpz)_{0.25}(H₂Bdc)_{0.25}] (**CuBdc_{tr}1**) per una resa del 43%. Analisi elementare calcolata per C_{21.25}H₂₀Cu₃N₇O_{6.5}: C, 38.20; H, 3.02; N, 14.68. Trovata: C, 38.74; H, 3.75; N, 14.62. IR (in cm⁻¹): 3529w, 3503w, 3449w, 3115w, 2927w, 1662s, 1649s, 1589s, 1568s, 1497m, 1492m, 1387s, 1278m, 1063m.

Dalle acque madri, leggermente colorate, non è cristallizzato nulla.

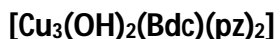
I tentativi di sostituire il solvente utilizzato con altre miscele (DCM/H₂O, THF/H₂O e DMSO/H₂O) non hanno restituito risultati migliori. Dalle analisi elementari, i prodotti ottenuti possono corrispondere a specie trinucleari, ma pare vi siano molecole coordinate non sempre esattamente quantificabili.

[Cu(pz)₂·0.5NH₃·0.5H₂O]

Lin

In 15 mL di NH_{3(aq)} si fa sciogliere [Cu(Bdc)(H₂O)₂]**·**H₂O (0.205 g, 0.73 mmol) ottenendo una soluzione blu elettrico a cui viene aggiunta una seconda soluzione di Hpz (0.049 g, 0.73 mmol) nel medesimo solvente. Si ottiene un prodotto microcristallino viola [Cu(pz)₂·0.5NH₃·0.5H₂O] (**Lin**), già noto.⁶⁴ Analisi elementare calcolata per C₆H_{8.5}CuN_{4.5}O_{0.5}: C, 33.49; H, 3.98; N, 29.29. Trovata: C, 34.59; H, 4.00; N, 29.21. IR (in cm⁻¹): 3546w, 3345b, 3125w, 3115w, 3106w, 1612m, 1571m, 1486m, 1414m, 1381s, 1276m, 1256m, 1176m, 1167m, 1065s, 1053s, 786s.

La specie non è stata ulteriormente caratterizzata.



In 45 mL di MeOH si è sospeso [Cu(Bdc)(H₂O)₂]-H₂O (0.324 g, 1.15 mmol). Si è aggiunta, sotto agitazione, una soluzione acquosa di Napz, ottenuto dalla reazione tra Hpz (0.078 g, 1.15 mmol) e NaOH 0.1M (10.7 mL, 1.07 mmol). La miscela è diventata blu-viola con un precipitato grigio che è stato separato, lavato ed essiccato. Si sono isolati 0.191 g (0.37 mmol) di prodotto, la cui analisi elementare corrisponde a [Cu₃(OH)₂(Bdc)(pz)₂] (**CuBdc_{tr}2**), per una resa del 97%. Analisi elementare calcolata per C₁₄H₁₂Cu₃N₄O₆: C, 32.16; H, 2.31; N, 10.71. Trovata: C, 33.12; H, 2.98; N, 9.91. IR (in cm⁻¹): 3449m, 3179m, 2996m, 1573s, 1544s, 1501m, 1492m, 1388s, 1179m. μ_{eff} (289.15 K): 2.84 μ_{B} .

- **Metodo B**

Reazione tra Cu(NO₃)₂·2.5H₂O, H₂Bdc e Hpz 1:1:2 in EtOH

0.1199 g di Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (0.52 mmol), 0.0830 g di H₂Bdc (0.50 mmol) e 0.0685 g di Hpz (1.01 mmol) sono stati posti in un reattore Parr assieme a 10.0 mL di EtOH. Il contenitore sigillato è stato messo in stufa per 35 ore alla temperatura di 100°C. Si è ottenuto un solido microcristallino verde petrolio impuro che non è stato analizzato.

Reazione tra Cu(NO₃)₂·2.5H₂O, H₂Bdc e Hpz 1:1:4 in CH₃CN/NH₃/H₂O

0.0233 g di Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (0.10 mmol), 0.0184 g di H₂Bdc (0.11 mmol) e 0.0288 g di Hpz (0.42 mmol) sono stati posti in un reattore Parr con 6.0 mL di CH₃CN, 2.0 mL di NH_{3(aq)} e 0.5 mL di H₂O. Il contenitore sigillato e messo in stufa è stato sottoposto ad un riscaldamento a 140°C per 37 ore. Si sono ottenuti cristalli bianchi di (NH₄)₂Bdc. Analisi elementare calcolata per C₈H₁₂N₂O₄: C, 48.00; H, 6.04; N, 13.99. Trovata: C, 47.69; H, 6.07; N, 13.90.

Dalle acque madri lasciate evaporare sono precipitati microcristalli bordeaux che non sono stati analizzati a causa della scarsa quantità ottenuta.

- **Metodo C**

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Bdc)(H₂O)_{1.5}(EtOH)_{0.5}] CuBdc_{tr}3

In 25 mL di EtOH è stato parzialmente sciolto [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(CH₃COO)₂(Hpz)] (0.596 g, 1.00 mmol) e si è aggiunta, sotto agitazione, una soluzione di Na₂Bdc, ottenuta dalla reazione tra H₂Bdc (0.168 g, 1.01 mmol) e NaOH 0.1M (20.0 mL, 2.00 mmol). Si è osservata la formazione istantanea di un prodotto grigio scuro polverulento che è stato filtrato e lavato prima di essiccarlo. Si sono ottenuti 0.584 g (0.94 mmol) di [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(C₆H₄(COO)₂)(H₂O)_{1.5}(EtOH)_{0.5}] (**CuBdc_{tr}3**) per una resa del 94%. Analisi elementare calcolata per C₁₈H₂₀Cu₃N₆O₇: C, 34.70; H, 3.24; N, 13.49. Trovata: C, 34.77; H, 3.00; N, 13.48. IR (cm⁻¹): 3414m, 3145w, 3122w, 2971w, 2926w, 1572s, 1492w, 1381s, 1179m. μ_{eff} (289.15 K): 3.95 μ_B.

Della specie è stato raccolto il diffrattogramma XRPD.

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Bdc)(EtOH)(Hpz)_{0.25}] CuBdc_{tr}4

La reazione di cui sopra è stata riproposta aggiungendo a 0.598 g di [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(CH₃COO)₂(Hpz)] (1.00 mmol), parzialmente sciolto in 15 mL di EtOH, una sospensione di H₂Bdc (0.167 g, 1.01 mmol) sempre in EtOH. Dopo due giorni, si è formato un precipitato polverulento grigio chiaro che è stato filtrato, lavato ed essiccato. Si sono isolati 0.604 g (0.95 mmol) di [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Bdc)(EtOH)(Hpz)_{0.25}] (**CuBdc_{tr}4**) per una resa del 95%. Analisi elementare calcolata per C_{19,75}H₂₁Cu₃N_{6,5}O₆: C, 37.29; H, 3.33; N, 14.31. Trovata: C, 37.40; H, 3.23; N, 14.86. IR (in cm⁻¹): 3440b, 3304m, 3142w, 3125w, 2982w, 2919w, 1604s, 1575s, 1501w, 1467m, 1384s, 1366s, 1278m, 1178w, 1112m, 1064s. μ_{eff} (292.15 K): 3.29 μ_B.

Il composto è stato analizzato mediante XRPD.

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Bdc)(Hpz)_x(EtOH)_y(H₂O)_z] CuBdc_{tr}5

In 50 mL di EtOH è stato sciolto [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(HCOO)₂(Hpz)₂(H₂O)] (0.2262 g, 0.38 mmol) e si è aggiunta, sotto agitazione, una soluzione acquosa di Na₂Bdc, ottenuta dalla reazione tra H₂Bdc (0.1661 g, 1.0 mmol) e NaOH 0.1M (20.0 mL, 2.00 mmol). La miscela è diventata immediatamente grigia e si è notata la formazione di un solido del medesimo colore che è stato separato per decantazione e centrifugazione, lavato ed essiccato.

Si sono isolati 0.1956 g di $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{Hpz})_x(\text{EtOH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]$ (**CuBdc_{tr}5**). Analisi elementare trovata: C, 38.47; H, 3.01; N, 14.42. IR (in cm^{-1}): 3423b, 3145w, 3122w, 2975w, 1573s, 1492m, 1380s, 1279m, 1179s, 1062s.

Il composto è stato caratterizzato mediante XRPD.

La reazione è stata riproposta aggiungendo H_2Bdc (0.0672 g, 0.40 mmol) alla soluzione, in EtOH, della specie trinucleare $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (0.2601 g, 0.40 mmol). Si è osservata l'immediata formazione di prodotto grigio scuro che è stato separato per decantazione e centrifugazione, lavato ed essiccato. Si sono ottenuti 0.2395 g di **CuBdc_{tr}5**. Analisi elementare trovata: C, 38.08; H, 2.88; N, 13.29. IR (in cm^{-1}): 3410b, 3143w, 3122w, 2971w, 1573s, 1492w, 1381s, 1279m, 1179m, 1063m.

Il composto è stato analizzato mediante diffrazione XRPD.

Reazione tra $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ e H_2Bdc in condizioni solvotermiche

in EtOH

In un reattore Parr si sono trasferiti 52 mL di una soluzione di $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ (0.1578 g, 0.27 mmol) in EtOH. Si è quindi aggiunto H_2Bdc (0.0455 g, 0.27 mmol) e, dopo aver sigillato il contenitore, lo si è posto in stufa a 100°C per 60 ore. Si è ottenuta una miscela di prodotti polverulenti che non è stata ulteriormente caratterizzata.

in DMF

In un reattore Parr si sono posti 0.1483 g di $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ (0.25 mmol), 0.0435 g di H_2Bdc (0.26 mmol) e 13 mL di DMF. Il contenitore sigillato è stato posto in stufa a 180°C per 32 ore. Si è ottenuto un precipitato rosso mattone di $\text{Cu}_{(s)}$, che è stato separato per decantazione, lavato ed asciugato (0.0297 g, 0.47 mmol, resa del 62%), ed una soluzione incolore. Dalle acque madri, divenute blu chiaro per esposizione all'aria, sono precipitati pochi microcristalli blu che non sono stati analizzati.

Reazione tra $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})]$ e H_2Bdc in condizioni solvotermiche

Dalla medesima reazione tra 0.1434 g di $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (0.22 mmol) e 0.1077 g di H_2Bdc (0.65 mmol) in 12 mL di DMF, nelle stesse condizioni solvotermiche, si è ottenuto ancora $\text{Cu}_{(s)}$ ed una soluzione incolore. Dalle acque madri, divenute blu chiaro per esposizione all'aria, precipitano microcristalli blu chiaro che corrispondono alla specie $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{DMF})]$ (**CuBdc_{tr6}**). Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{Cu}_3\text{N}_7\text{O}_6$: C, 37.18; H, 3.28; N, 15.18. Trovata: 37.91; H, 3.59; N, 14.59.

$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bdc})(\text{DMF})_2]$

CuBdc_{tr7}

In una provetta si sono creati quattro strati rispettivamente di un soluzione acquosa di Na_2Bdc , ottenuta dalla reazione tra H_2Bdc (0.017 g, 0.10 mmol) e NaOH 0.1M (2.1 mL, 0.21 mmol), H_2O , DMF e, infine, di una soluzione in DMF di $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ (0.049 g, 0.08 mmol). Dopo circa un mese, all'interfaccia H_2O -DMF si è osservata la formazione di pochi cristalli blu della specie $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{DMF})_2]$ (**CuBdc_{tr7}**), analizzata tramite diffrazione SC-XRD.

Dalla prova di stratificazione con Na_2Bdc in soluzione acquosa e $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ sciolto in EtOH non si sono ottenuti cristalli di dimensioni idonee per essere analizzati tramite SC-XRD. Cristalli di piccole dimensioni, che non sono stati caratterizzati, si sono ottenuti anche con $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})]$ in DMF e Na_2Bdc in acqua, mentre se la reazione viene condotta in EtOH/ H_2O si forma soltanto un precipitato viola sul fondo, che non è stato analizzato.

$[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bdc})(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

CuBdc_{tr8}

La reazione tra $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ e Na_2Bdc , di cui sopra, è stata tentata anche in massa. In 200 mL di DMF, si è sciolto $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ (0.731 g, 1.23 mmol) e si è aggiunta, sotto agitazione, una soluzione acquosa di Na_2Bdc , ottenuta dalla reazione tra H_2Bdc (0.205 g, 1.26 mmol) e NaOH 1M (2.8 mL, 2.80 mmol). La miscela violacea è stata lasciata evaporare. Il giorno successivo si è osservata la formazione di microcristalli blu che sono stati lavati ed essiccati.

Si sono così isolati 0.195 g (0.26 mmol) di prodotto $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**CuBdc_{tr}8**) che corrispondono ad una resa del 21%. Analisi elementare calcolata per $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{Cu}_3\text{N}_8\text{O}_9$: C, 36.58; H, 4.27; N, 14.84. Trovata: C, 36.82; H, 3.49; N, 14.87. IR (in cm^{-1}): 3286b, 3129w, 3027w, 1573s, 1494w, 1400s, 1381s, 1279w, 1177w, 1125w, 1064s, 755s.

Del composto ottenuto è stata effettuata un'analisi XRPD.

4. DISCUSSIONE

Durante la mia attività di tesi, ho sintetizzato vari composti costituiti da ioni Cu^{II} , quali centri metallici, e da ioni mono/bicarbossilato e pirazolato, quali leganti organici. Scopo del lavoro è stato l'ottenimento di CP basati sul sistema trinucleare $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$ in forma cristallina e questo ha indotto a seguire metodologie differenti, sfruttando in particolar modo le vie che hanno portato, in precedenza, a risultati positivi con anioni simili.^{5,52-58,68,69}

4.1 CP Trinucleari da Monocarbossilati

Per quanto riguarda l'ottenimento di composti con anioni monocarbossilato, la metodologia di sintesi scelta, dimostratasi finora la più efficiente, prevede il semplice trattamento dei carbossilati di rame con un'adeguata quantità di Hpz, in solventi protici ed in presenza di H_2O .^{5,52-58}

A tal proposito, si è reso necessario sintetizzare, in precedenza, alcuni carbossilati secondo le modalità riportate da Yoder et al.,⁷⁰ opportunamente modificate, che comportano il trattamento di sali di Cu^{II} , quali solfato, nitrato o carbonato basico, con acidi carbossilici o carbossilati di Na. Nello specifico sono stati utilizzati l'acido benzoico, fenilacetico, fenilpropanoico, fenilacrilico e vinilacetico, ottenendo rispettivamente $[\text{Cu}(\text{Bnz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{Phac})_2]$, $[\text{Cu}(\text{Phpr})_2]$, $[\text{Cu}(\text{Phar})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{Vnac})_2(\text{H}_2\text{O})]$.

Tutte le specie sono precipitate in forma microcristallina, escluso $[\text{Cu}(\text{Vnac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ di cui si sono ottenuti anche cristalli di dimensioni sufficienti per la diffrazione SC-XRD, che ne ha permesso la determinazione strutturale.

L'unità di base del vinilacetato di rame (Fig. 37) è costituita da due dimeri indipendenti che presentano la tipica struttura *paddle-wheel*, già evidenziata in altri monocarbossilati di Cu^{II} , in cui due centri metallici sono connessi da quattro gruppi carbossilato disposti a ponte *syn-syn*. I due dimeri presentano parziale disordine strutturale nei gruppi vinilici evidenziati in Fig. 37. Ogni Cu è pentacoordinato con quattro posizioni occupate da ossigeni di altrettanti anioni carbossilato, mentre nell'ultima posizione si colloca una molecola d'acqua così da generare una geometria piramidale a base quadrata.

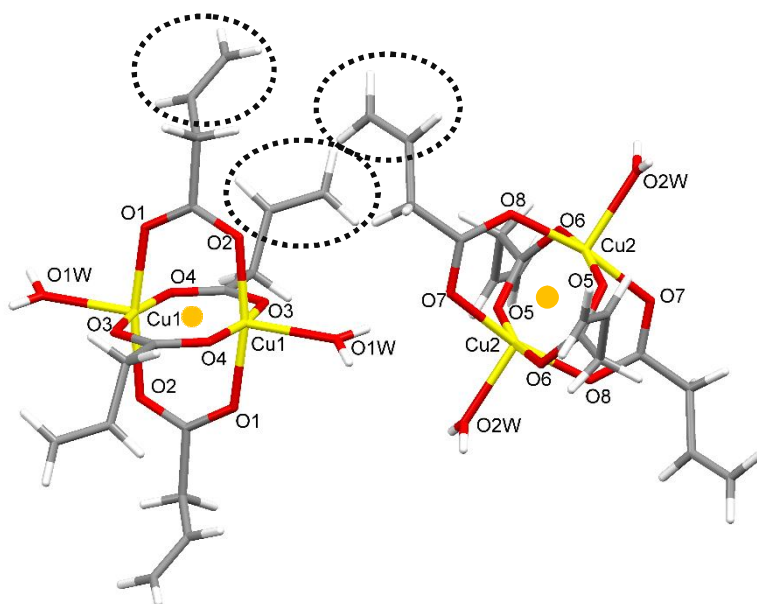


Figura 37: Struttura di $[\text{Cu}(\text{Vnac})_2(\text{H}_2\text{O})]$. I gruppi vinilici cerchiati sono disordinati strutturalmente.

Da notare che, in generale, i carbossilati di Cu^{II} sono costituiti da catene polimeriche che si generano grazie alla possibilità dei leganti di disporsi anche a ponte monoatomico tra due dimeri (Fig. 38).

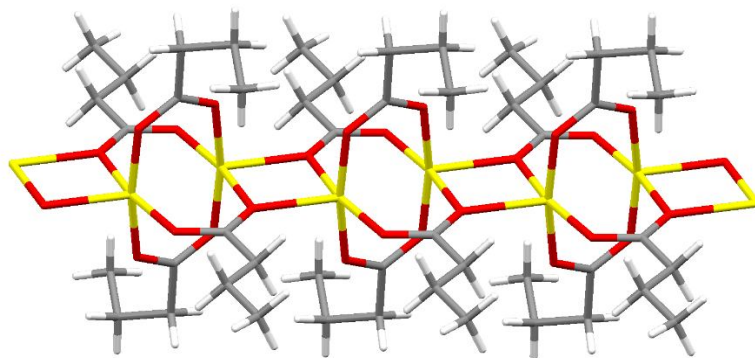


Figura 38: Espansione polimerica di $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2]$.⁷⁵

Non sono, però, rari i casi in cui due molecole neutre, spesso di solvente, completano la sfera di coordinazione dei Cu di ciascun *paddle-wheel* impedendone l'espansione polimerica e formando, quindi, semplicemente unità dimeriche non interconnesse. Della maggior parte dei monocarbossilati di Cu^{II} si hanno esempi per entrambi i tipi di strutture, mentre per l'acetato è conosciuta solo la struttura cappata, che si è trovata anche per il vinilacetato di Cu^{II} . Non è da escludere la possibilità che si riesca ad ottenere l'analoga specie polimerica in condizioni sperimentali differenti, ad esempio evitando l'utilizzo di solventi con buone capacità coordinanti.

La struttura, già nota,⁷¹ del benzoato di Cu^{II}, di formula [Cu(Bnz)₂(H₂O)₂] \cdot H₂O, non presenta, invece, l'usuale struttura *paddle-wheel* (Fig. 39). In tale CP ogni Cu è esacoordinato, con i due vertici dell'ottaedro, in posizione trans, occupati da due O appartenenti a due benzoati differenti, mentre le altre quattro posizioni sono occupate da molecole d'acqua. L'espansione polimerica coinvolge sia le molecole d'acqua sia i gruppi –COO⁻ dei benzoati, in quanto le prime si dispongono a ponte μ tra due centri metallici che sono, inoltre, coordinati a ponte *syn-syn* da un carbossilato. Un'altra molecola d'acqua non viene coinvolta nella formazione del polimero monodimensionale, ma è connessa tramite legame H all'O di una molecola d'acqua coordinata ai centri metallici (Fig. 39).

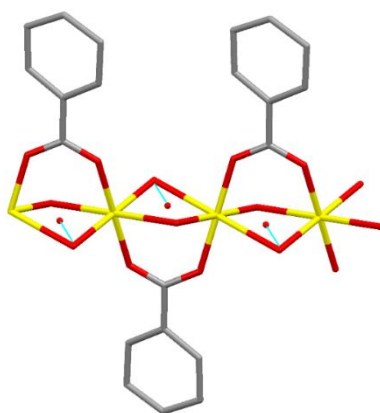


Figura 39: Espansione polimerica di [Cu(Bnz)₂(H₂O)₂] \cdot H₂O con evidenziati i legami idrogeno tra molecole di H₂O coordinate e di cristallizzazione.

Tentativi di ricristallizzazione di [Cu(Phac)₂], e [Cu(Phpr)₂], le cui strutture non sono ancora note, e di [Cu(Phar)₂], di cui è nota solo la struttura della specie diidrata, sono stati effettuati in vari solventi, ma i cristalli ottenuti non sono risultati di dimensioni sufficienti per una raccolta SC-XRD.

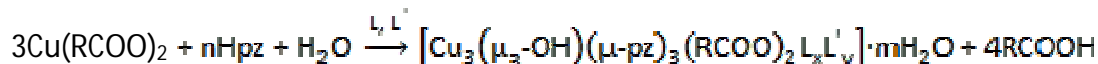
Sui carbossilati di Cu^{II} sintetizzati sono state effettuate le usuali caratterizzazioni. Gli spettri IR hanno confermato la presenza di anioni carbossilato, i cui stretching asimmetrico e simmetrico sono responsabili dei segnali nei range 1611/1542 cm⁻¹ e 1428/1381 cm⁻¹ rispettivamente. Dalle prove di magnetismo, i valori di μ_{eff} ottenuti sono generalmente prossimi a quello dei sistemi basati su un solo Cu, eccezion fatta per [Cu(Bnz)₂(H₂O)₂] \cdot H₂O il cui valore risultato è 2.29 BM contro il valore di letteratura di 1.87 BM a 291 K.⁷⁶

La scelta dei monocarbossilati di Cu^{II} utilizzati è stata dettata dalla volontà di verificare come la lunghezza di catena e la sua eventuale rigidità, dovuta alla presenza di doppi legami, possano influire sul tipo di prodotti ottenuti.

Le reazioni coinvolgenti i monocarbossilati di Cu^{II} sintetizzati ed il pirazolo sono state condotte seguendo un'unica metodologia sintetica, già sperimentata nella sintesi di specie trinucleari con anioni del medesimo tipo (si veda lo Schema 2), che

prevede il trattamento dei carbossilati stessi con un'adeguata quantità di Hpz (Schema 4).^{5,52-58}

Schema 4: Reazione dei carbossilati di Cu^I con Hpz.



Le reazioni sono state svolte a temperatura ambiente e, al fine di favorire la formazione del sistema trinucleare, i rapporti Cu:Hpz sono stati scelti appositamente per utilizzare quantità prossime a quelle stechiometriche. In sintesi, si sono così ottenuti i composti trinucleari **CuBnz_{tr}**, **CuPhac_{tr}**, **CuPhpr_{tr}**, **CuPhar_{tr}**, e **CuVnac_{tr}** in forma cristallina di dimensioni idonee per la diffrazione SC-XRD. Inoltre, dalle acque madri della sintesi di **CuBnz_{tr}** è cristallizzata la specie mononucleare **CuBnz_m**, a differenza degli altri monocarbossilati le cui acque madri sono evaporate completamente senza ulteriori precipitazioni.

Dalla reazione tra $[\text{Cu}(\text{Bnz})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e Hpz, condotta con rapporto molare Cu:Hpz 1:1.5 o 1:4, si sono ottenuti, in tempi differenti, $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bnz})_2]$ (**CuBnz_{tr}**), specie microcristallina trinucleare, e $[\text{Cu}(\text{Bnz})_2(\text{Hpz})_2]$ (**CuBnz_m**), composto cristallino mononucleare. In quest'ultimo caso, le dimensioni dei cristalli ed una buona qualità degli stessi hanno permesso la caratterizzazione SC-XRD grazie alla quale è stato possibile risolvere la struttura.

L'unità di base è costituita da uno ione Cu, due benzoati e due molecole di pirazolo (Fig. 40).

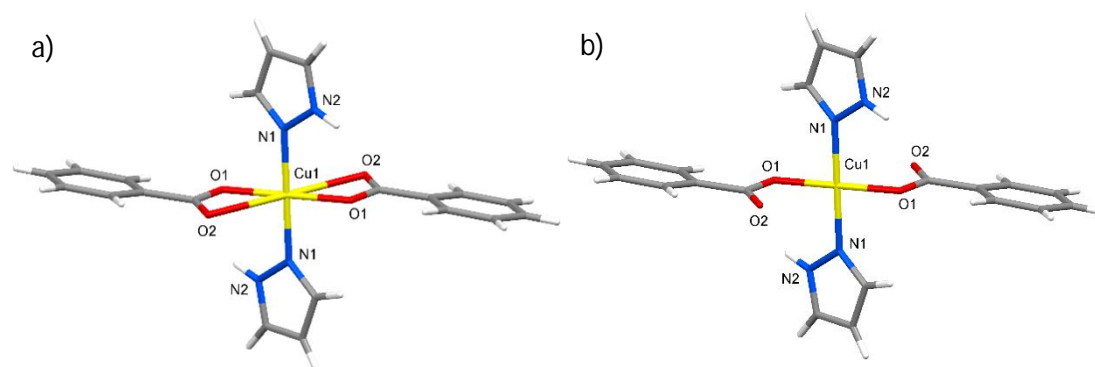


Figura 40: Unità asimmetrica di CuBnz_m con Cu a) in geometria ottaedrica e b) in geometria quadrato planare.

Il rame è esacoordinato, in geometria ottaedrica distorta, con due posizioni *trans* occupate dagli azoti N1 dei pirazoli, mentre nelle restanti quattro posizioni si trovano gli ossigeni O1 e O2 dei due gruppi carbossilato che coordinano il centro metallico in modalità chelante asimmetrica (Fig. 40a). Le distanze di legame Cu-O1 e Cu-O2 misurano rispettivamente 1.942 e 2.676 Å, da cui si evince che l'interazione chelante è molto debole. Ne consegue che, per il centro metallico, sarebbe più opportuno considerare una geometria quadrato planare (Fig. 40b).

Entrambi i fenili giacciono al di fuori dal piano definito dai quattro ossigeni di circa 13° (Fig. 41).

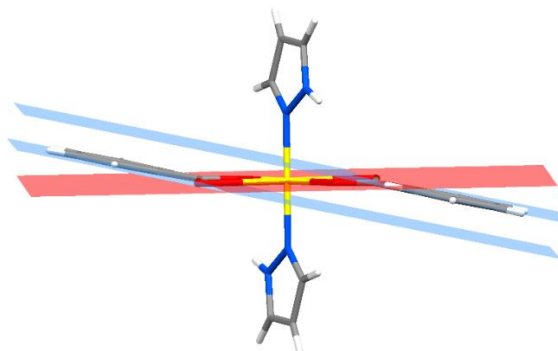


Figura 41: Piani formati dagli anelli aromatici (in azzurro) e dai quattro O dei due gruppi carbossilato (in rosso).

La specie **CuBnz_m** non è un CP ed il *packing* cristallino evidenzia la particolare disposizione delle unità mononucleari che sono connesse tra loro da legami idrogeno intermolecolari del tipo N-H...O (N2...O2 2.792 Å e N2-H2...O2 142.65°) a formare un *network* bidimensionale (Fig. 42).

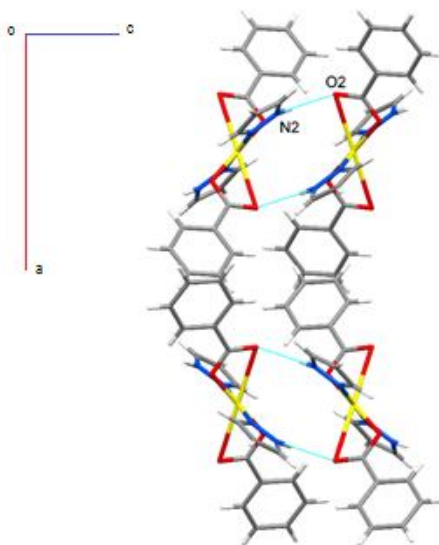


Figura 42: CuBnz_m: vista lungo l'asse b con evidenziati i legami idrogeno intermolecolari.

L'analisi elementare per [Cu(Bnz)₂(Hpz)₂] è in buon accordo con quella calcolata. Nello spettro IR, in Fig. 43, si distinguono il segnale dovuto ai pirazoli, che si presenta come una banda a 3286 cm⁻¹, ed i picchi attribuibili allo stretching C=C (1599 cm⁻¹) ed allo stretching asimmetrico (1567 cm⁻¹) e simmetrico (1370 cm⁻¹) dei carbossilati. Il valore di μ_{eff} , 1.84 BM, rientra nel range di sistemi analoghi.^{5,52-58}

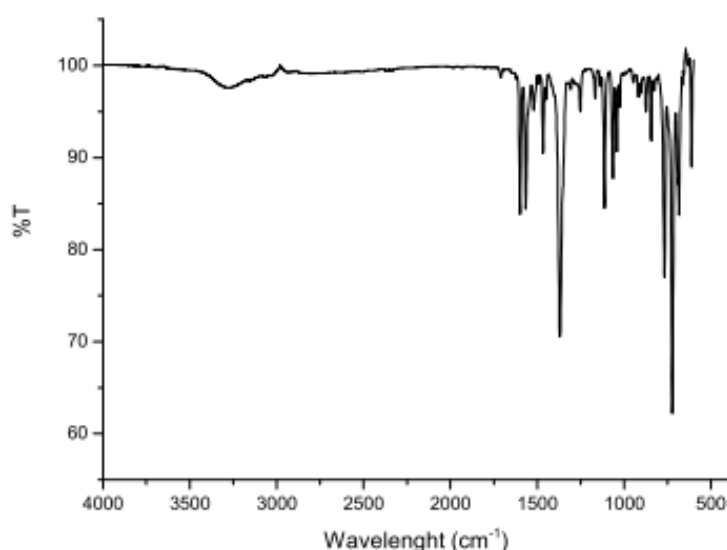


Figura 43: Spettro IR di CuBnz_m.

Degno di nota è il composto **CuBnz_{tr}**. La reazione in MeOH tra benzoato di Cu^{II} triidrato e Hpz ha restituito un prodotto microcristallino blu che, asciugato per le idonee caratterizzazioni, è diventato grigio scuro. L'aggiunta di MeOH a questo prodotto riportava al colore originale. Il particolare comportamento ha indotto a pensare che potessero avvenire modifiche a livello strutturale qualora la specie venisse privata del solvente. Si sono quindi effettuate analisi XRPD sul prodotto umido sigillato in capillare e si è osservata la variazione dei diffrattogrammi in seguito all'apertura del capillare stesso, per permettere una lenta evaporazione del solvente. Per il composto sigillato in capillare in presenza di MeOH (**A**), si sono ottenuti i dati di cella e, al termine delle 24 ore di durata della misura, si è notata solo una piccola variazione delle dimensioni di due lati della cella [meno di 0.1 Å] (**A'**), probabilmente a causa di una iniziale perdita di solvente (Tab. 5).

Tabella 5: Dati di cella ottenuti per il composto in MeOH all'inizio (**A**) ed al termine delle 24 ore di misura (**A'**).

| A | | | |
|----------|-------------|---------------------------|------------|
| a | 13.132(6) Å | α | 97.06(6)° |
| b | 10.920(4) Å | β | 104.99(6)° |
| c | 10.640(5) Å | γ | 86.65(3)° |
| V | | 1462.3(12) Å ³ | |

| A' | | | |
|-----------|--------------|--------------------------|------------|
| a | 13.128 (3) Å | α | 96.97(2)° |
| b | 10.853(2) Å | β | 104.99(4)° |
| c | 10.709(4) Å | γ | 86.65(3)° |
| V | | 1462.4(8) Å ³ | |

La lieve modifica del composto si osserva anche dal confronto dei diffrattogrammi, riportati in Fig. 44.

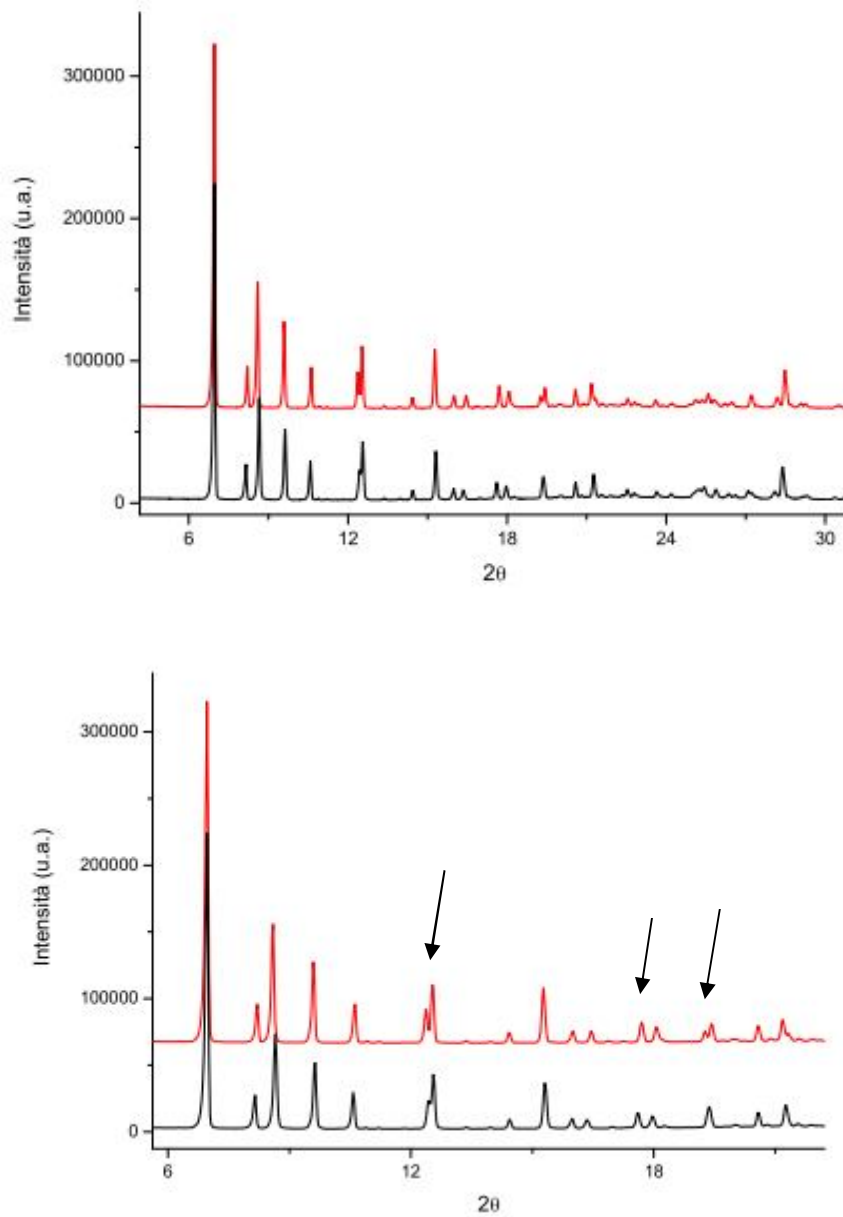


Figura 44: Diffrattogramma della specie in presenza di MeOH all'inizio (A, in nero) ed al termine della misura (A', in rosso). Sotto, zoom nel range di interesse con i picchi differenti indicati dalle frecce.

All'apertura del capillare, l'esposizione all'aria provoca la comparsa di un nuovo sistema **(B)**, che pare costituito a sua volta da almeno due fasi molto probabilmente generate dalla graduale perdita di MeOH. Nel diffrattogramma in Fig. 45 si nota infatti, rispetto al diffrattogramma precedente, la formazione di picchi a scapito di altri che risultano diminuiti, anche notevolmente, in intensità o del tutto scomparsi.

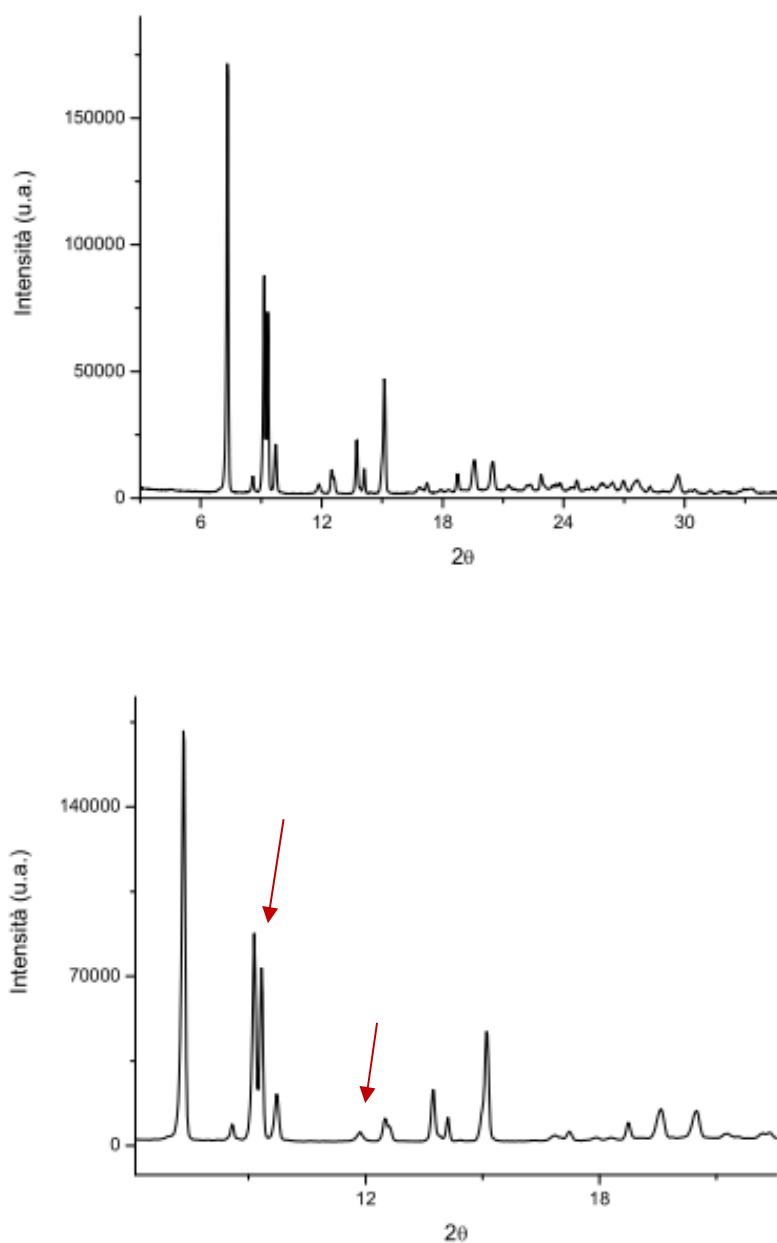


Figura 45: Diffrattogramma in cui si nota la formazione del sistema multifasico B, sopra. Sotto, ingrandimento nel range di interesse con evidenziati dei picchi di nuova formazione.

I picchi del diffrattogramma di **B** vengono giustificati ammettendo la contemporanea presenza di almeno due composti i cui parametri di cella sono riportati in Tab. 6.

Tabella 6: Parametri delle celle ottenute per il sistema multifasico B.

| B_1 | | | |
|------------|--------------|---------------------------|------------|
| a | 13.2369(8) Å | α | 93.632(8)° |
| b | 10.494(1) Å | β | 112.53(1)° |
| c | 10.428(1) Å | γ | 78.83(1)° |
| V | | 1312.48(1) Å ³ | |

| B_2 | | | |
|------------|--------------|---------------------------|-------------|
| a | 13.520(1) Å | α | 95.88(1)° |
| b | 10.7125(7) Å | β | 112.770(5)° |
| c | 10.4719(6) Å | γ | 73.706(8)° |
| V | | 1342.23(1) Å ³ | |

Proseguendo l'esposizione all'aria si osserva, infine, la formazione di un'ulteriore fase, il cui diffrattogramma è riportato in Fig. 46. Tale composto dovrebbe corrispondere alla specie completamente desolvata grigio scuro **CuBnz_{tr}**, di cui ho potuto effettuare le usuali caratterizzazioni. L'analisi elementare corrisponde abbastanza bene alla formula $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bnz})_2]$ ed il valore di μ_{eff} , pari a 2.49 BM, è coerente con la presenza di interazioni antiferromagnetiche tra i centri metallici, come osservato in composti trinucleari triangolari analoghi.^{5,52-58} I segnali IR sono riconducibili al gruppo OH centrale (3423 cm⁻¹), ai CH aromatici (3067 cm⁻¹), allo stretching C — C (1567 cm⁻¹) ed agli stretching asimmetrico e simmetrico dei gruppi carbossilato (1560/1543 e 1400/1382 cm⁻¹). La struttura larga della banda attribuita all'ossidrilico è indice della presenza di legami idrogeno.

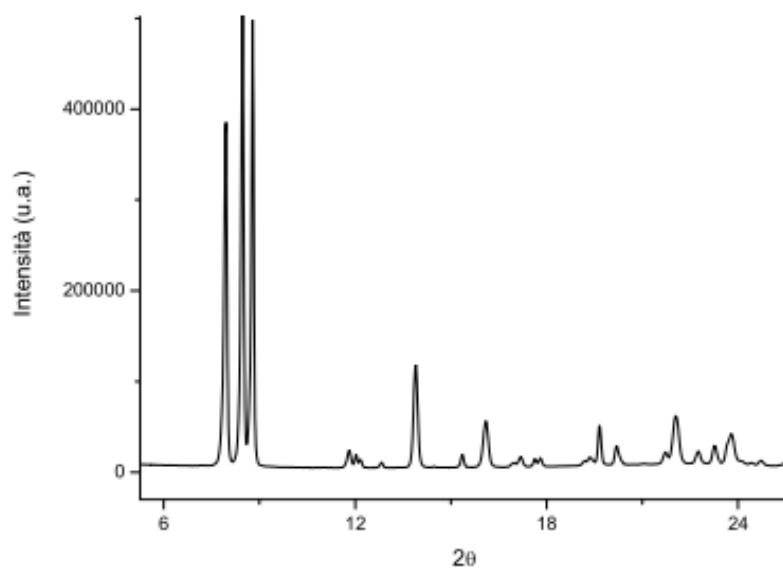
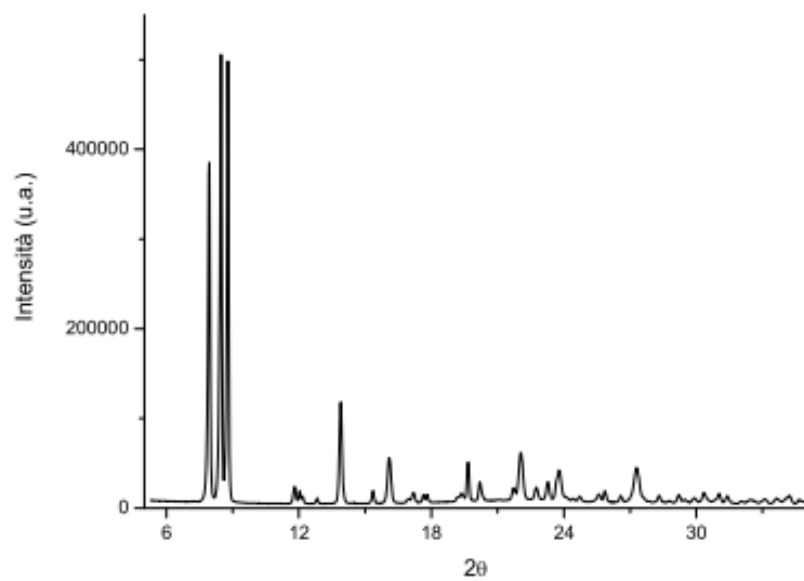


Figura 46: Diffrattogramma della specie CuBnz_{tr}, sopra. Sotto, ingrandimento nel range di interesse.

Le variazioni nei diffrattogrammi delle specie **A**, **B** e **CuBnz_{tr}** risultano maggiormente evidenti nella Fig. 47.

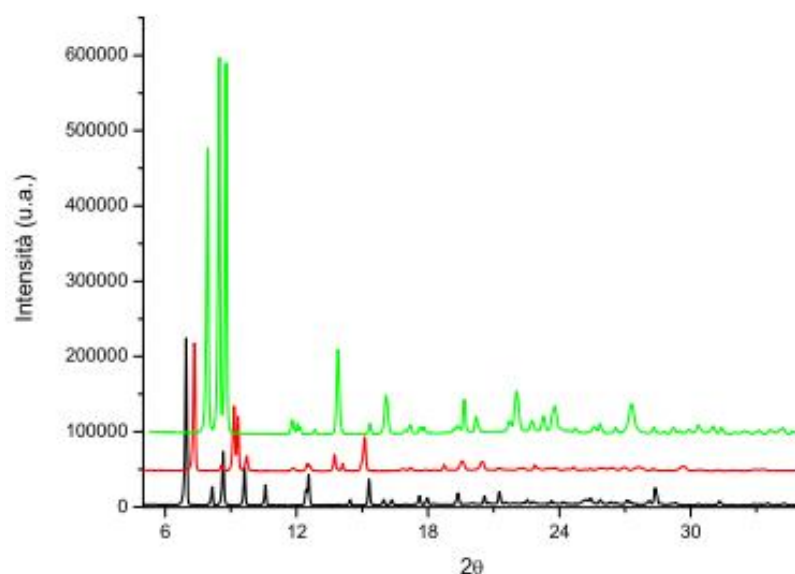


Figura 47: Diffrattogrammi di **A** (in nero), **B** (in rosso) e **CuBnz_{tr}** (in verde) ottenuti durante il processo di desolvatazione.

Anche i dati di cella di **CuBnz_{tr}** risultano notevolmente differenti rispetto sia a quelli del composto **A** che di **B** (Tab. 7).

Tabella 7: Parametri di cella del composto **CuBnz_{tr}**.

| CuBnz_{tr} | | | |
|---------------------------|--------------|----------------------------|------------|
| a | 12.3024(6) Å | α | 94.049(9)° |
| b | 11.5658(5) Å | β | 90.772(9)° |
| c | 9.9851(7) Å | γ | 64.660(3)° |
| V | | 1280.628(1) Å ³ | |

Infine, il fatto più interessante è che l'aggiunta di MeOH restituisce il prodotto iniziale, anche se parzialmente decomposto (**C**) data la presenza di una parte di materiale amorfo (Fig. 48). I dati della cella ottenuta, riportati in Tab. 8, sono del tutto confrontabili con quelli della cella di **A**. Da notare, inoltre, che la cella di **C** subisce una modifica nel corso delle 36 ore di misura (**C'**), come accaduto inizialmente anche con la cella di **A**.

Tabella 8: Parametri di cella del composto risolvatato all'inizio della misura (C) e dopo 36 ore (C').

| C | | | |
|---|--------------|----------------------------|-------------|
| a | 13.1309(3) Å | α | 97.782(3)° |
| b | 11.0547(4) Å | β | 105.136(3)° |
| c | 10.5652(3) Å | γ | 85.758(4)° |
| V | | 1465.595(1) Å ³ | |

| C' | | | |
|----|--------------|----------------------------|-------------|
| a | 13.1329(5) Å | α | 97.648(6)° |
| b | 11.0028(7) Å | β | 105.037(4)° |
| c | 10.6023(4) Å | γ | 85.812(7)° |
| V | | 1465.203(1) Å ³ | |

Il diffrattogramma ottenuto per il composto risolvatato è riportato in Fig. 48, mentre un confronto tra i diffrattogrammi della specie in presenza di solvente originaria e post-ciclo di desolvatazione/risolvatazione è riportato in Fig. 49.

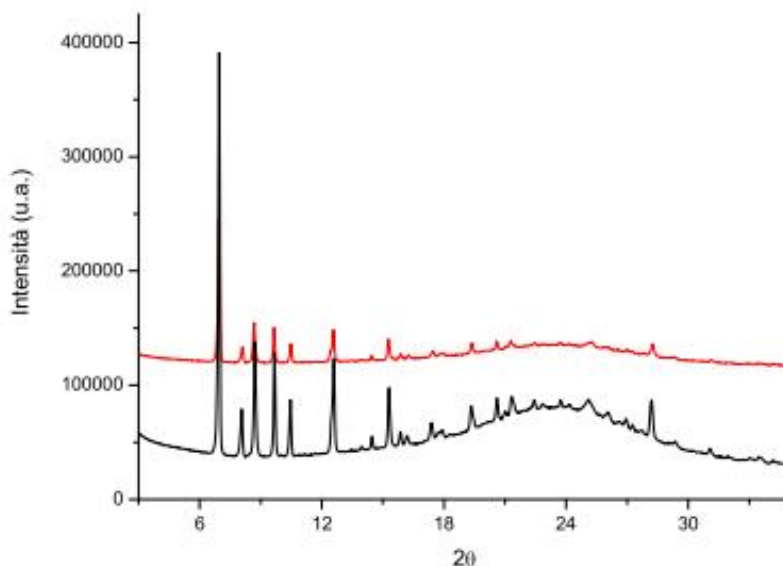


Figura 48: Diffrattogrammi per il composto risolvatato all'inizio (C, in nero) ed alla fine (C', in rosso) della misura.

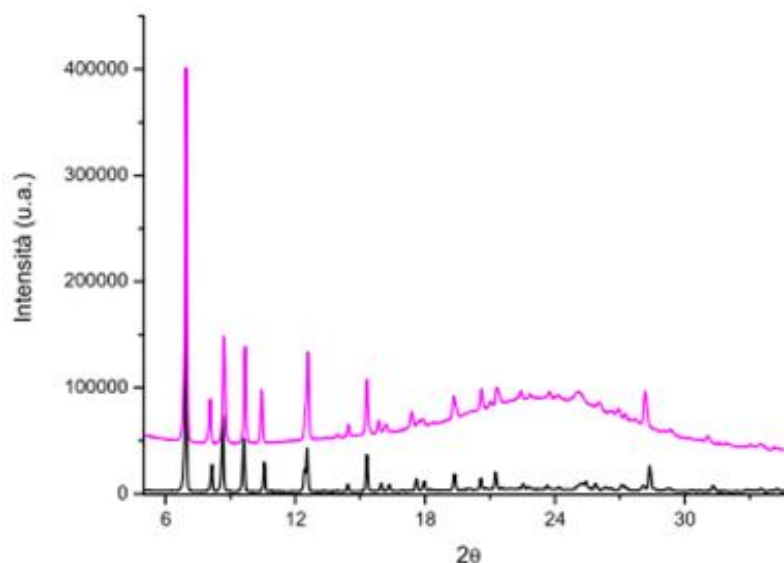


Figura 49: Confronto tra diffrattogrammi del composto **A** in capillare sigillato con MeOH (in nero) e dopo un ciclo di desolvatazione e risolvatazione **C** (in violetto).

Su un cristallo blu del composto **A**, di dimensioni sufficienti, è stata eseguita anche un'analisi SC-XRD, in capillare sigillato ed in presenza di MeOH, nella speranza di ricavare dati di qualità ottimale per la risoluzione strutturale. Non essendo risultato soddisfacente il valore del parametro di controllo R_{int} , è conseguita l'impossibilità di determinare la struttura. Si sono comunque ottenuti i dati di cella (Tab. 8) che sono praticamente coincidenti con quelli ricavati dall'analisi XRPD sul composto sigillato in capillare (**A**).

Tabella 8: Parametri di cella, ottenuti da SC-XRD, del composto in MeOH prima del processo di desolvatazione.

| | | | |
|---|--------------|---------------------------|------------|
| a | 13.122(7) Å | α | 97.67(6)° |
| b | 11.201(10) Å | β | 105.49(5)° |
| c | 10.409(6) Å | γ | 86.27(6)° |
| V | | 1460.5(17) Å ³ | |

Ulteriori studi e la determinazione strutturale potrebbero supportare l'ipotesi che il composto sia poroso e che sottostia ad un ciclo di adsorbimento/desorbimento tipo quello in Fig. 50.

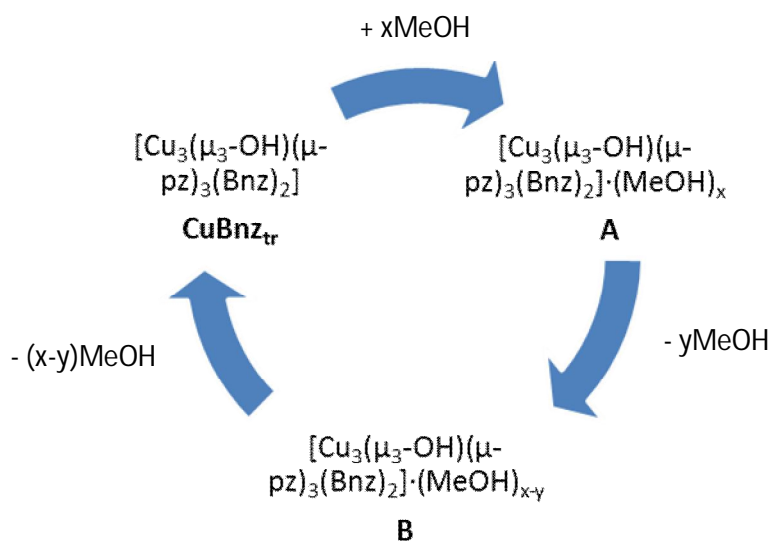


Figura 50: Possibile ciclo di solvatazione/desolvatazione di CuBnz_{tr}.

Dalla reazione tra [Cu(Phac)₂] e Hpz si è ottenuto il composto [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Phac)₂] (**CuPhac_{tr}**) in forma di cristalli idonei per l'analisi SC-XRD, permettendo la risoluzione strutturale. L'unità di base è costituita da un *cluster* trinucleare e da due anioni fenilacetato (Fig. 51).

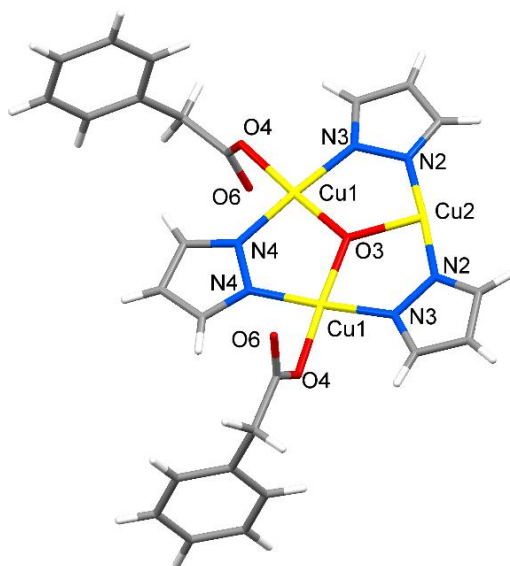


Figura 51: Unità asimmetrica di [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Phac)₂].

Gli ioni rame giacciono ai vertici di un triangolo quasi equilatero e sono connessi tramite pirazolati a ponte e tramite un ossigeno μ₃. Quest'ultimo appare coplanare

ai tre Cu, fatto solitamente indicativo della presenza di un ossido centrale piuttosto che di un gruppo OH, come già osservato in alcuni composti ottenuti da R. G. Raptis et al.^{61,62,77,78} Nel caso di **CuPhac_{tr}** si può invece affermare che il gruppo centrale sia un ossidrile dal momento che sono presenti nell'unità di base due fenilacetati al fine di neutralizzare la carica bivalente del sistema trinucleare. Un esame approfondito della struttura rivela inoltre che l'O in causa ha un ellissoide termico molto pronunciato e ciò potrebbe essere indice di una localizzazione statisticamente al 50 % sopra e al 50% sotto il piano definito dagli ioni rame. Mediamente quindi l'O risulterebbe giacere nel piano e l'H, già di difficile individuazione, non risulta visibile. Un confronto con l'O centrale della specie $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-pz})_3\text{Cl}_3]\cdot[\text{PPN}]_2$,⁷⁷ in cui è presente un vero ossido μ_3 , evidenzia la diversità degli ellissoidi termici, confermando l'ipotesi che in **CuPhac_{tr}** l'O sia, in realtà, un OH (Fig. 52).

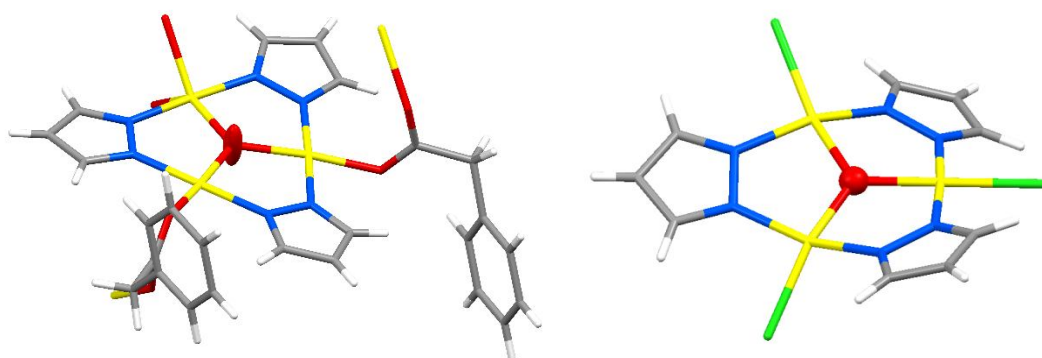


Figura 52: Ellissoidi termici degli atomi di O centrali in **CuPhac_{tr}** e in $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-pz})_3\text{Cl}_3]^{2-}$.

Nel composto **CuPhac_{tr}**, i due ioni Cu1 sono coordinati a due anioni fenilacetato risultando così tetracoordinati con geometria quadrato-planare. Oltre agli ossigeni dei gruppi carbossilato, completano la sfera di coordinazione N3 e N4 di due diversi pirazolati e l'O dell'ossidrile centrale. La coordinazione di Cu2 è una bipiramide trigonale con gli N2 nelle posizioni assiali, mentre il piano trigonale è definito, oltre che da O3, da due O6 equivalenti appartenenti a due anioni carbossilato di altre due unità trinucleari. I pirazolati che connettono a ponte Cu1 e Cu2 sono di poco fuori dal piano definito dagli ioni rame, mentre il pirazolato a ponte tra i Cu1 è praticamente coplanare ai centri metallici. Le distanze Cu-N sono comprese tra 1.926 e 1.941 Å, mentre le distanze Cu1-O(H) misurano 1.965 Å e per Cu2 la distanza è 1.945 Å.

Ogni unità trinucleare interagisce con altre due tramite gli anioni fenilacetato che coordinano in modalità *syn-syn* Cu1 e Cu2 di due *cluster* vicini, rendendo possibile

l'espansione polimerica monodimensionale. In particolare si formano metallacicli a 12 atomi, evidenziati in Fig. 53, che permettono la generazione del CP. Come si può notare, sempre in Fig. 53, le unità trinucleari giacciono su piani medi paralleli.

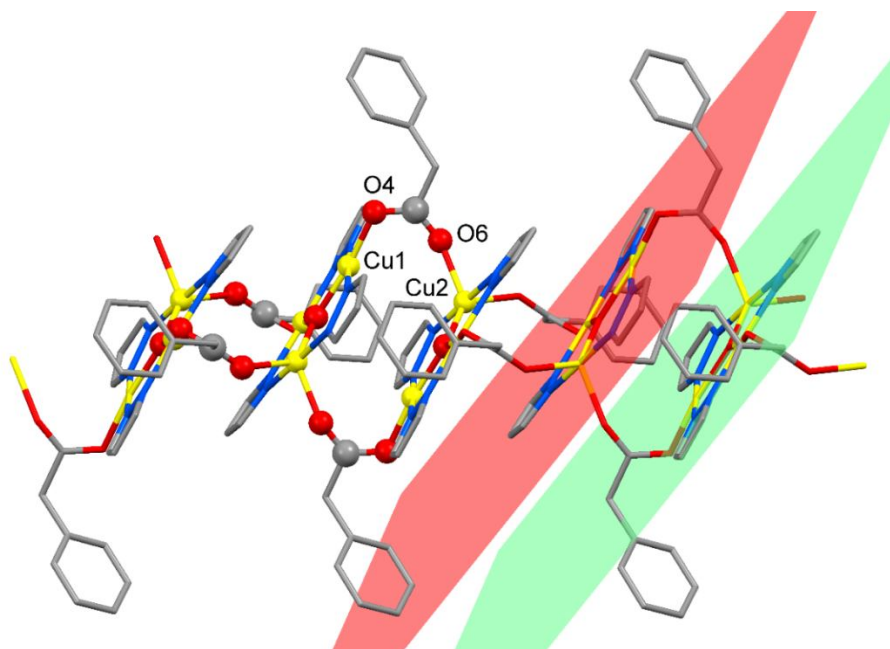


Figura 53: Macroцици (ball-and-stick) in $\text{CuPhac}_{\text{tr}}$, generati per coordinazione a ponte *syn-syn* dei carbossilati, e piani medi paralleli passanti per le unità trinucleari.

Da notare che un motivo simile è stato osservato anche nel CP $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Meacr})_2]$, ma in tal caso nella formazione dei dodecacicli sono coinvolti, alternativamente, due ponti carbossilato *syn-syn* e due *syn-anti* (Fig. 54).⁵⁴

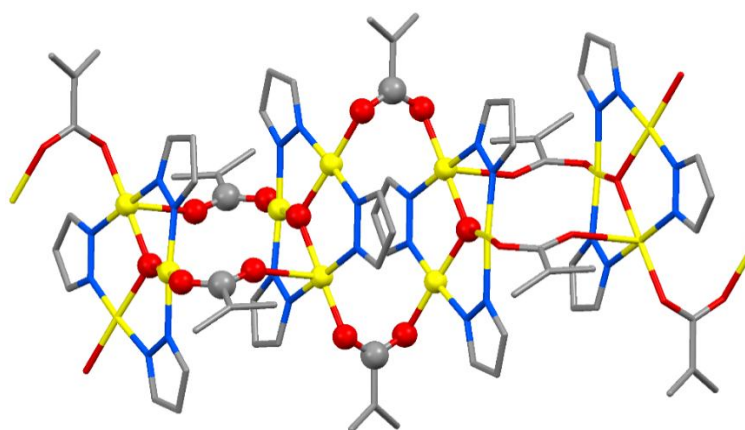


Figura 54: Macroцици in $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Meacr})_2]$.

Come per la specie trinucleare ottenuta con l'anione metacrilato,⁵⁴ anche nel caso del composto con l'anione fenilacetato il *packing* cristallino mostra l'impaccamento

tra catene monodimensionali parallele ed evidenzia l'assenza di canali o aperture (Fig. 55). Nella struttura, infine, non sono presenti legami idrogeno né intramolecolari né intermolecolari tra catene parallele.

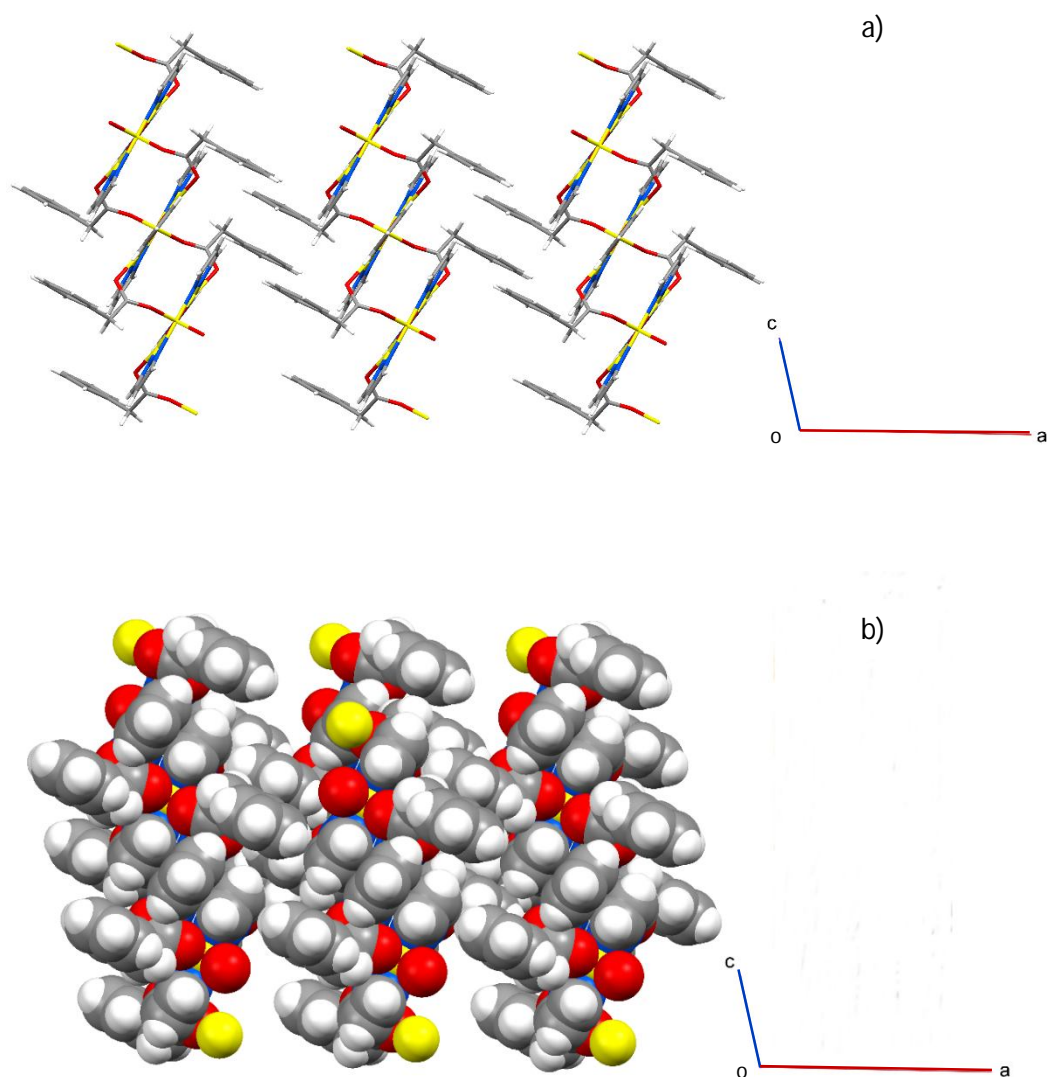


Figura 55: Packing lungo l'asse cristallografico b di CuPhac_{Ir}, a) capped-stick e b) ball-and-stick.

L'analisi elementare della specie **CuPhac_{Ir}** corrisponde bene alla formula $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Phac})_2]$. Nello spettro IR si notano il picco a 3401 cm^{-1} , dovuto all'OH, i segnali tra 3111 e 2892 cm^{-1} dei CH aromatici, i picchi a 1638 cm^{-1} , dovuto allo stretching $\text{C}=\text{C}$, e a 1552 e 1379 cm^{-1} , relativi agli stretching asimmetrico e simmetrico dei gruppi carbossilato. La misura del momento magnetico ha restituito un valore di μ_{eff} pari a 2.14 BM a temperatura ambiente, del tutto confrontabile con

altre specie trinucleari formate da anioni monocarbossilato, che indica la presenza di interazioni antiferromagnetiche tra i tre centri metallici.^{5,52-58}

La reazione riportata nello Schema 4 è stata riproposta anche utilizzando come reagente il fenilpropionato di Cu^{II}, [Cu(Phpr)₂]. Si è così ottenuto il nuovo composto [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Phpr)₂(Hpz)(H₂O)]·(H₂O)_x(MeOH)_y (**CuPhpr_{tr}**) sotto forma di cristalli di buone dimensioni di cui si è risolta la struttura, grazie alla caratterizzazione mediante SC-XRD.

L'unità asimmetrica (Fig. 56) è costituita da due diversi *cluster* trinucleari, quattro anioni fenilpropionato, due molecole di Hpz e tre molecole di solvente, indicate come H₂O, ma non esattamente identificate a causa di una scarsa qualità della diffrazione ed una modesta quantità di dati.

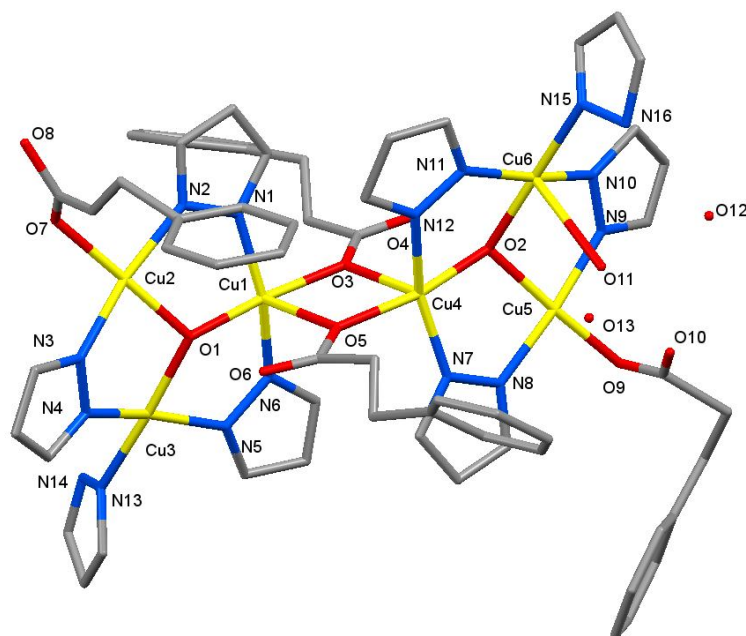


Figura 56: Unità asimmetrica di CuPhpr_{tr}.

Ciascun sistema trinucleare vede la classica disposizione dei centri metallici ai vertici di un triangolo. Gli ioni rame sono connessi a ponte da tre pirazolati e da OH centrali μ₃, di cui uno fuori dal piano Cu1-Cu2-Cu3 di 0.475 Å, mentre il secondo è collocato a 0.531 Å dal piano passante per Cu4, Cu5 e Cu6. Grazie ai gruppi carbossilati di due fenilacetati, i cui O3 e O5 coordinano con modalità monoatomica Cu1 e Cu4, i *cluster* risultano connessi tra loro e si osserva la formazione di un ciclo a 4 atomi già riscontrato in altre specie.^{5,52-54} I due ossigeni O4 e O6, dei medesimi carbossilati, non sono invece coinvolti in alcun tipo di coordinazione (Fig. 57).

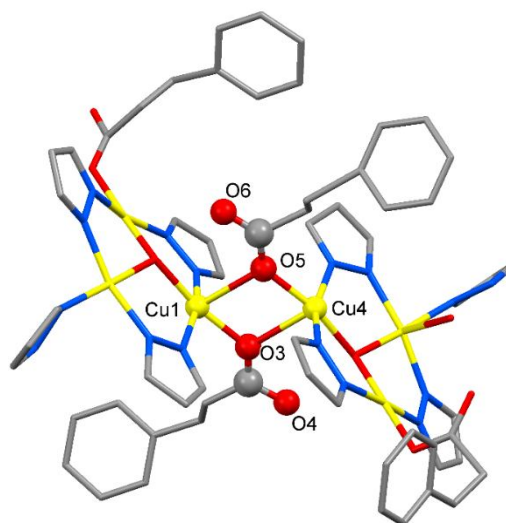


Figura 57: Ciclo a 4 tra i due cluster trinucleari dell'unità asimmetrica.

Due unità asimmetriche esanucleari sono connesse tra loro tramite O7 e O8 dei carbossilati di fenilacetati appartenenti a due SBU differenti. Tali carbossilati coordinano a ponte *syn-syn* e monoatomico Cu2 di una unità con Cu2 e Cu3 dell'altro *cluster* formando due cicli a 6 atomi ed un ciclo a 4, al centro del quale a 4 è presente un centro di inversione (Fig. 58).

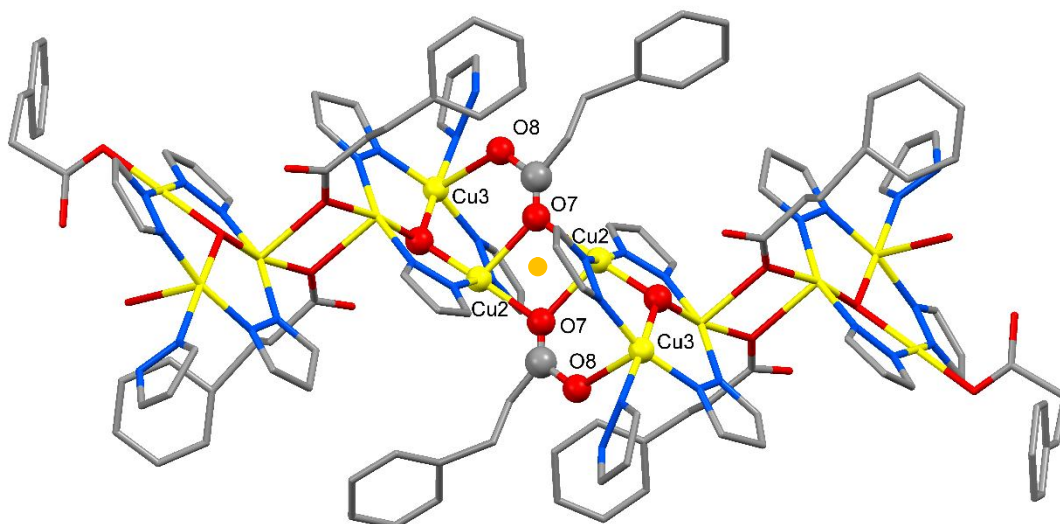


Figura 58: Ciclo a 4 e cicli a 6 (ball-and-stick) formati per connessione di due cluster esanucleari. Le molecole di solvente di cristallizzazione sono state omesse.

Considerando entrambe le unità asimmetriche, si nota che i centri metallici sono tutti pentacoordinati, in geometria piramidale a base quadrata, eccezion fatta per

Cu5 che è tetracoordinato, con geometria quadrato planare. Esaminando singolarmente gli ioni rame, Cu1 e Cu4 vedono coordinati i fenilacetati impegnati nella formazione del *cluster* esanucleare. A Cu2 ed a Cu5 sono coordinati gli altri due fenilacetati, ma l'anione legato a Cu2 partecipa anche alla formazione del sistema dodecanucleare. Due molecole di pirazolo sono connesse a Cu3 e Cu6 ed inoltre a quest'ultimo è coordinato O11 appartenente ad una molecola di solvente. Dal momento che gli H non sono stati localizzati, si può solo supporre che sia l'ossigeno di una molecola d'acqua a causa, come suddetto, della scarsa qualità della diffrazione.

La specie **CuPhpr_{tr}** non è un CP dal momento che gli ossigeni O4, O6 e O10, non coinvolti in coordinazioni all'interno del sistema dodecanucleare, restano "liberi". Questa è una struttura unica tra quelle fino ad ora ottenute, basate sul sistema $[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-pz)_3(RCOO)_2L_xL'_y]$. Infatti, ad oggi si sono sintetizzati esclusivamente CP mono- o bidimensionali e, in un solo caso, si è ottenuta una specie esanucleare isolata⁵. Nel composto **CuPhpr_{tr}**, invece, due sistemi esanucleari si legano a formare un'unità costituita da quattro *cluster* trinucleari connessi tra loro.

Il *packing* cristallino, visto lungo l'asse *a*, evidenzia la disposizione affiancata dei sistemi dodecanucleari connessi tramite legami idrogeno intermolecolari del tipo O-H...O tra O10, ossigeno di un gruppo carbossilato, e O12(H)/O13(H), ossigeni di molecole di solvente. Le distanze O10...O12 e O10...O13 misurano rispettivamente 2.646 e 2.944 Å. Nella struttura sono inoltre presenti legami idrogeno intramolecolari O-H...O [O2(H)...O4 2.612 Å e O2-H...O4 162.19°; O1(H)...O6 2.648 Å e O1-H...O6 165.45°; O10...O11 2.784 Å; O11...O13 2.517 Å] e N-H...O [N16...O12 2.775 Å e N16-H...O12 148.157°] (Fig. 59).

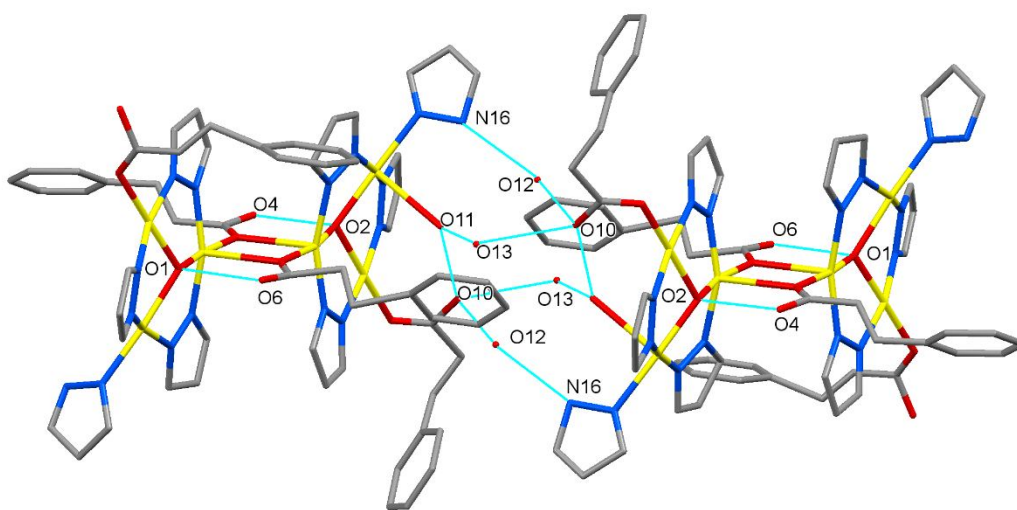


Figura 59: Legami idrogeno intra e intermolecolari tra due cluster esanucleari appartenenti a due sistemi dodecanucleari adiacenti.

I legami idrogeno intermolecolari permettono la formazione di *network* supramolecolari monodimensionali che si impaccano, come illustrato in Fig. 60.

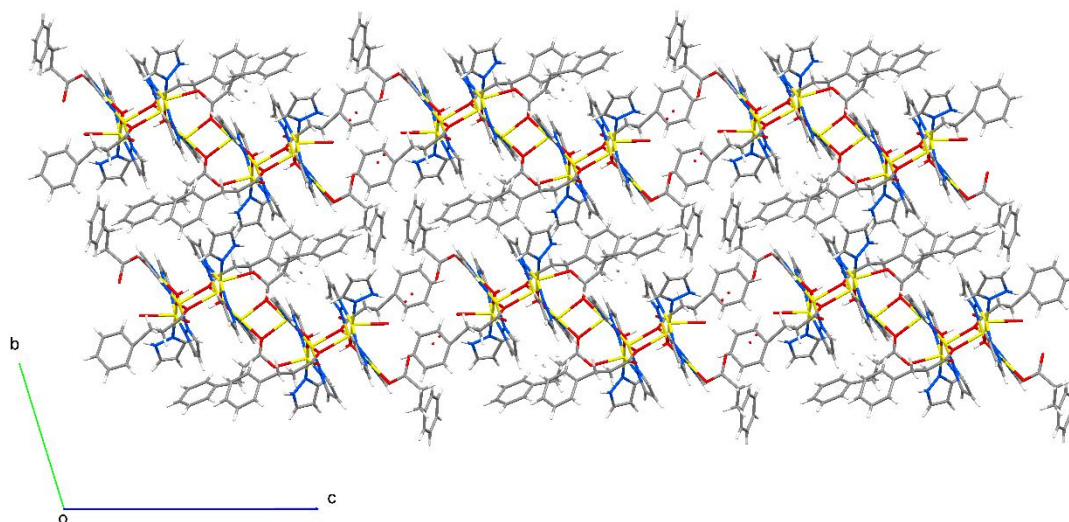


Figura 60: Packing cristallino di CuPhpr_{tr} lungo l'asse a.

Essendo il composto nuovo e dato che specie basate su *cluster* di questo tipo non sono, come già detto, ancora state riportate in letteratura, sarebbe opportuno effettuare un'analisi SC-XRD su un cristallo differente nella speranza di ricavare dati di qualità migliore oppure tentare la sintesi con altre metodologie al fine di ottenere cristalli più adeguati. La caratterizzazione mediante spettroscopia IR ha confermato la presenza dei CH aromatici, responsabili del debole segnale a 3127 cm⁻¹, e dei carbossilati, a cui si attribuiscono i picchi a 1573 cm⁻¹ e 1400/1381 cm⁻¹ rispettivamente per lo stretching asimmetrico e simmetrico. L'analisi, eseguita in modalità ATR, non ha permesso di assegnare con precisione i segnali dovuti agli OH centrali ed agli NH dei pirazoli: si nota solo una leggera curva compresa tra i 3500 ed i 3250 cm⁻¹ che con molta probabilità racchiude entrambi i segnali. Non è stato possibile effettuare altre caratterizzazioni data la mancanza di una formula molecolare certa.

Dalle reazioni tra [Cu(Phar)₂] e [Cu(Vnac)₂(H₂O)] con Hpz, si sono ottenuti i composti [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Phar)₂] (**CuPhar_{tr}**) e [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Vnac)₂] (**CuVnac_{tr}**) in forma cristallina di dimensioni idonee per la caratterizzazione mediante SC-XRD. La diffrattometria ha, però, permesso di ricavare soltanto i valori delle celle elementari, come nel caso di **CuBnz_{tr}**, senza poter determinare le strutture. Questo perché, in entrambi i casi, la qualità dei cristalli scelti si è rivelata assai scarsa. Infatti, la particolare disposizione degli *spot* di diffrazione lungo anelli, come accade

tipicamente per materiali policristallini, è indice di una elevata mosaicità del cristallo che ha determinato un valore del parametro di controllo di qualità R_{int} , mediato su tutti i riflessi, per nulla soddisfacente. Per i composti ottenuti, R_{int} è risultato essere pari a 0.42 e 0.33 per **CuPhar_{tr}** e **CuVnac_{tr}**, rispettivamente, e con tali valori è praticamente impossibile risolvere una struttura. Nel caso di **CuVnac_{tr}**, inoltre, il parametro R_{int} risulta ulteriormente peggiorato dal fatto che il cristallo scelto per l'analisi SC-XRD è, con molta probabilità, geminato.

Le specie sono state comunque successivamente caratterizzate mediante analisi elementare, magnetismo e spettroscopia IR. I dati ottenuti da analisi elementari e magnetismo sono congruenti con quelli solitamente trovati per altri composti trinucleari.^{5,52-58} Gli spettri IR di **CuPhar_{tr}** e **CuVnac_{tr}** presentano i segnali relativi allo stretching dell'OH (3429 e 3428 cm^{-1} rispettivamente) ed agli stretching asimmetrico (1526 e 1557 cm^{-1}) e simmetrico (1399/1381 e 1382 cm^{-1}) dei gruppi carbossilato. Nel caso del composto col fenilacrilato, si notano inoltre picchi a 2980 e 2888 cm^{-1} , attribuibili ai CH metinici, e a 1638 cm^{-1} , dovuto allo stretching del gruppo C=C. Lo spettro di **CuVnac_{tr}** mostra invece i segnali dei CH aromatici e dei gruppi CH₂ e CH in catena collocati tra 3146 e 2936 cm^{-1} . Dalle acque madri della reazione tra il fenilacrilato di Cu^{II} e Hpz, completamente evaporate, si è ottenuto un prodotto biancastro che, in accordo allo Schema 4, dovrebbe essere l'acido fenilacrilico. Questo è stato confermato dall'analisi IR in cui sono visibili i picchi relativi allo stretching asimmetrico del gruppo carbossilico a 1676 e 1630 cm^{-1} , lunghezze d'onda del tutto confrontabili con quelle riportate nel *database* SDBS (*Spectra Database for Organic Compounds*)⁷⁹ collocate a 1680 e 1628 cm^{-1} .

4.2 CP Trinucleari da Tereftalato

La scelta di operare con lo ione tereftalato è stata dettata dalla volontà di proseguire il lavoro intrapreso da A. Zorzi⁶⁵ con lo ione ftalato per valutare se la disposizione dei gruppi carbossilato in para favorisca la formazione di SBU trinucleari. Come già detto nello Scopo, dalla reazione tra lo ftalato di Cu^{II} e Hpz, tentata in varie condizioni, non si ottengono specie trinucleari. La causa più probabile è la vicinanza tra i -COO⁻ che impedisce l'assemblaggio della sistema [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃]²⁺ per l'eccessivo ingombro sterico che si creerebbe. Lo studio iniziato da A. Zorzi⁶⁵ sugli anioni bicarbossilato è già stato proseguito sia da E. Forlin⁶⁶ che da C. M. Zizzola,⁶⁷ che non si sono però concentrati sui bicarbossilati aromatici, ma hanno indagato gli effetti della diversa lunghezza e rigidità dello *spacer* carbonioso.

Per quanto riguarda le reazioni coinvolgenti lo ione tereftalato si è scelto di utilizzare tre diversi approcci sintetici.

Dal momento che gran parte delle precedenti sintesi di composti trinucleari con ioni bicarbossilato è stata effettuata trattando direttamente il bicarbossilato di rame con Hpz a temperatura ambiente,⁶⁵⁻⁶⁹ si è provata questa metodologia anche con il tereftalato di rame [Cu(Bdc)(H₂O)₂][·]H₂O.

In primis ho sintetizzato il reagente secondo la procedura, opportunamente modificata, indicata da S. Cueto.⁷² La struttura polimerica (Fig. 61), già nota in letteratura, evidenzia la geometria ottaedrica degli atomi di Cu, coordinati a quattro molecole d'acqua ed a due O appartenenti a due gruppi carbossilato di tereftalati differenti, a formare catene monodimensionali. Da notare, inoltre, che l'unità di base non presenta la struttura *paddle-wheel*, ma ricalca piuttosto quella di [Cu(Bnz)₂(H₂O)₂][·]H₂O.⁷¹

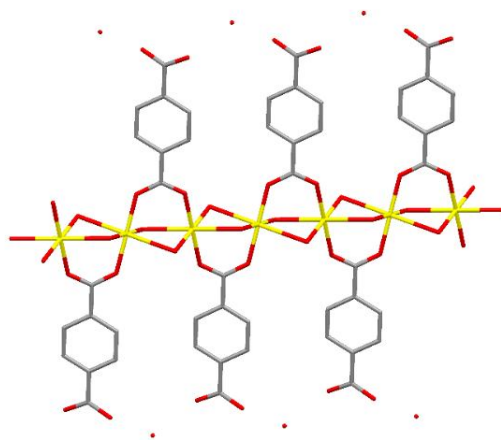
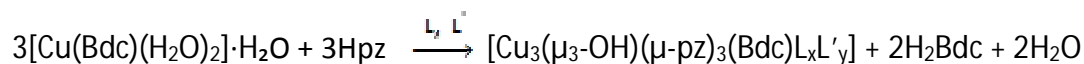


Figura 61: Espansione polimerica di [Cu(Bdc)(H₂O)₂][·]H₂O.

La reazione tra [Cu(Bdc)(H₂O)₂][·]H₂O e Hpz (Schema 5) dovrebbe sfruttare la basicità dell'anione tereftalato per favorire la deprotonazione del pirazolo e dell'acqua

coordinata, al fine di generare ioni pirazolato ed ione ossidrile indirizzando il prodotto verso l'assemblaggio trinucleare.

Schema 5: Reazione tra tereftalato di Cu^{II} triidrato e Hpz.



Come nel caso dei monocarbossilati, la formazione del sistema trinucleare sarebbe favorita da rapporti molari Cu:Hpz 1:1, ma praticamente tutte le specie trinucleari già sintetizzate si sono ottenute da reazioni in cui il rapporto è minore.⁶⁵⁻⁶⁹ Questa scelta era stata dettata anche dalla scarsa solubilità dei bicarbossilati di rame nei solventi protici frequentemente usati e, per assicurare che buona parte dei sali di rame reagisse, si era deciso quindi di lavorare in eccesso di Hpz.

L'insolubilità di $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ha portato ad adottare questo accorgimento anche per le reazioni svolte durante la mia attività di tesi. Si sono così ottenuti i prodotti microcristallini $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{Hpz})_2]$ (**CuBdc_m**) e $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bdc})(\text{DMF})_{0.5}(\text{Hpz})_{0.25}(\text{H}_2\text{Bdc})_{0.25}]$ (**CuBdc_{tr}1**) utilizzando rapporti molari Cu:Hpz di 1:4 e 1:3. Analisi elementare, spettroscopia IR e diffrazione XRPD hanno confermato che il prodotto **CuBdc_m**, ottenuto sia in EtOH che in CH₃CN, corrisponde al composto mononucleare sintetizzato in precedenza da C. S. Hong, seppur in condizioni differenti.⁷⁴

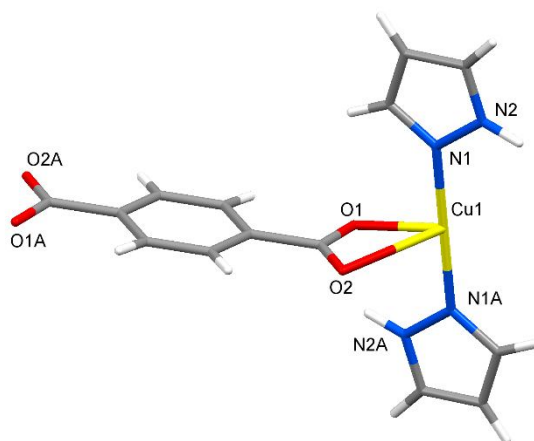


Figura 62: Unità asimmetrica di $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{Hpz})_2]$.

Il composto $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{Hpz})_2]$ (Fig. 62) è un CP lineare costituito da unità mononucleari in cui lo ione Cu^{II} presenta una geometria ottaedrica distorta con due posizioni *trans* occupate da atomi di azoto dei pirazoli e le restanti quattro da ossigeni di due tereftalati i cui gruppi carbossilato coordinano in modo chelante il centro metallico (Fig. 63). La distanza tra Cu1 e O2 misura 2.797 Å, da cui si deduce che l'interazione chelante è molto debole. L'assemblaggio, tramite legami idrogeno

intermolecolari del tipo $\text{NH}\cdots\text{O}$, di varie catene porta alla formazione di *network* bidimensionali.

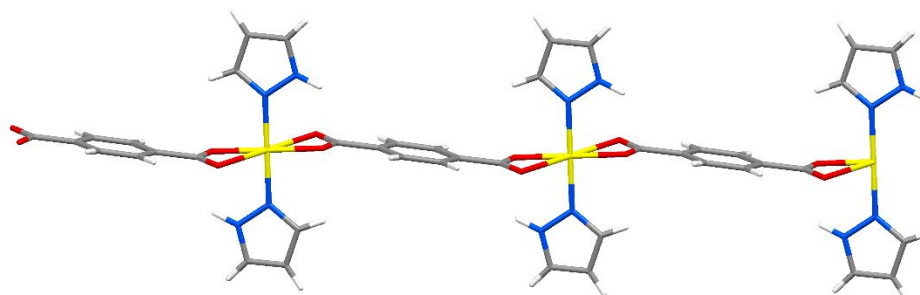


Figura 63: Espansione polimerica monodimensionale di $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{Hpz})_2]$.

I segnali IR relativi agli stretching asimmetrico e simmetrico dei carbossilati si trovano a 1596 e $1365/1344\text{ cm}^{-1}$, praticamente coincidenti con i dati di letteratura (1601 e $1363/1345\text{ cm}^{-1}$), ed anche il confronto tra il diffrattogramma ottenuto e quello calcolato⁷⁴ evidenzia che c'è buona corrispondenza tra le specie in esame (Fig. 64).

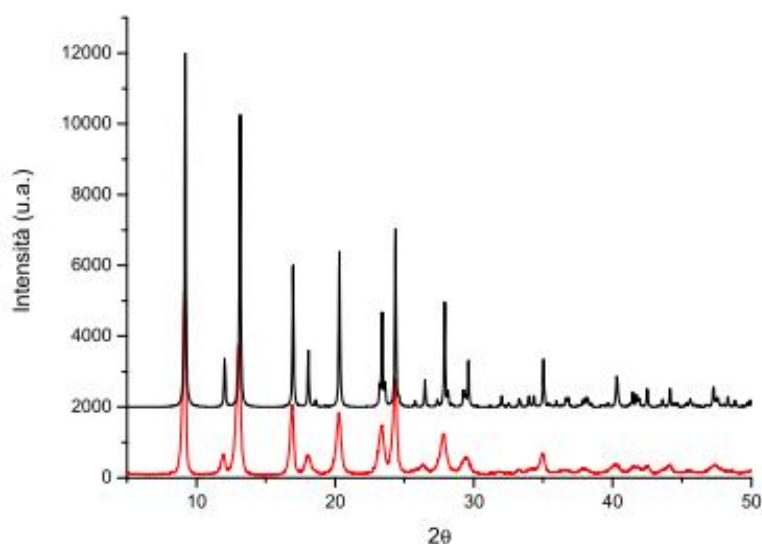


Figura 64: Confronto tra il diffrattogramma calcolato della specie riportata in letteratura⁷⁴ (in nero) e quello di CuBdc_m (in rosso).

Per quanto riguarda il composto **CuBdc_{tr}1**, i dati ottenuti dall'analisi elementare sono tipici delle specie trinucleari⁶⁵⁻⁶⁹ e la caratterizzazione mediante spettroscopia IR (Fig. 65) ha evidenziato l'effettiva presenza del pirazolo (3529 cm^{-1}), del gruppo OH (3449 cm^{-1}) e dei carbossilati ($1589/1568\text{ cm}^{-1}$) e ha confermato la presenza di H_2Bdc , a cui sono attribuibili i segnali a $1688/1649\text{ cm}^{-1}$, e di DMF i cui metili sono

responsabili dei picchi nel range 2970-2869 cm^{-1} . Di quest'ultima specie non si riesce a distinguere il picco dovuto allo stretching asimmetrico carbonilico (1687 cm^{-1} nella DMF pura)⁷⁹ in quanto, probabilmente, coperto dal segnale vicino dell'acido carbossilico di maggior intensità. I tentativi di purificazione del composto per eliminare il H_2Bdc , probabilmente presente come impurezza, hanno causato perdita del prodotto e la quantità residua non ha permesso di effettuare caratterizzazioni ulteriori.

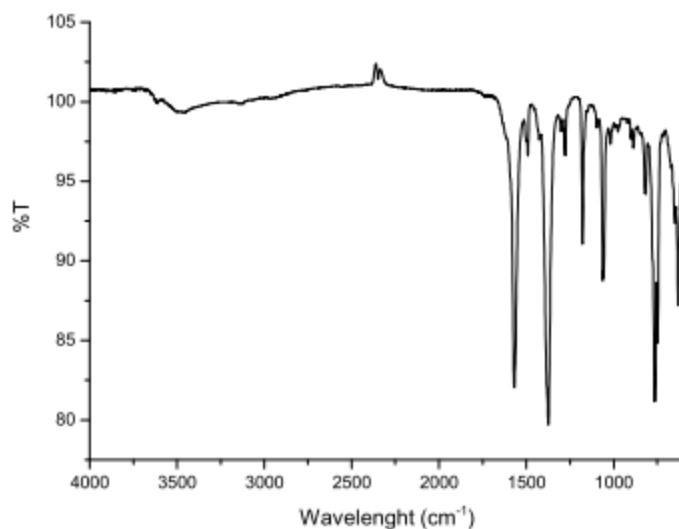


Figura 65: Spettro IR di $\text{CuBdc}_{\text{Tr}1}$.

Dalla reazione tra $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e Hpz, con un rapporto molare $\text{Cu}:\text{Hpz}$ 1:1, si sono isolate le specie $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{Bdc})(\text{pz})_2]$ (**CuBdc_{Tr}2**), in forma pulverulenta, e $[\text{Cu}(\text{pz})_2 \cdot 0.5\text{NH}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$ ⁶⁴ (**Lin**), microcristallina. Nel primo caso si è modificata la procedura sintetica, aggiungendo $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ alla soluzione di Hpz per favorirne la deprotonazione e generare Napz. La spettroscopia IR conferma la presenza di gruppi pirazolato ed ossidrilico, con i segnali a 3449 e 3179 cm^{-1} rispettivamente, e di gruppi carbossilato, con i picchi a 1544/1501 e 1388 cm^{-1} . La misura del momento magnetico ha restituito un valore di μ_{eff} del tutto congruente con quelli ottenuti per altre specie trinucleari basate sul sistema $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$ a conferma di interazioni antiferromagnetiche tra i tre Cu^{II} .⁶⁵⁻⁶⁹

Il prodotto **Lin** si è ottenuto effettuando la reazione tra $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e Hpz in $\text{NH}_3(\text{aq})$, solvente che porta alla formazione di complessi stabili con il catione Cu^{2+} , sperando quindi di trattenere il più possibile il rame in soluzione impedendo la precipitazione immediata di specie pulverulente. La cristallizzazione è stata effettivamente più lenta, ma il prodotto ottenuto corrisponde al già noto $[\text{Cu}(\text{pz})_2 \cdot 0.5\text{NH}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]$,⁶⁴ come provato dall'analisi elementare e dalla prova di desorbimento in atmosfera di N_2 che ha causato il cambiamento di colore da viola a beige. Il composto non è stato ulteriormente caratterizzato. Ritengo interessante

notare come la scelta del solvente abbia determinato il tipo di prodotto, causando la formazione di una specie in cui l'anione tereftalato non risulta essere presente. Per ovviare al problema dell'insolubilità del reagente, si è inoltre tentata la reazione tra $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e Hpz in condizioni solvotermiche. Generalmente l'alta temperatura dovrebbe favorire la solubilità dei reagenti ed il successivo raffreddamento graduale dovrebbe consentire una lenta crescita di cristalli. Utilizzando come solvente EtOH si ottiene nuovamente il composto noto **CuBdc_m**,⁷⁴ mentre con una miscela di $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NH}_3(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$ si formano un solido blu, che resta sospeso, e dei microcristalli bianchi depositati sul fondo del reattore Parr. Questi due prodotti non sono stati ulteriormente analizzati. La scelta della particolare miscela di solventi è stata guidata dal fatto che in sintesi precedenti, coinvolgenti Cu^{II} ed un legante azotato con funzione carbossilica (benzotriazolo-5-carbossilato), abbinando un solvente aprotico (CH_3CN) con $\text{NH}_3(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$, si sono ottenuti cristalli di buone dimensioni per analisi SC-XRD.⁸⁰ Purtroppo, nel mio caso, questi risultati non si sono avuti.

Dal momento che le condizioni solvotermiche non hanno prodotto risultati utili ai fini della sintesi di CP, è stata tentata una seconda metodologia per far fronte al problema dell'insolubilità di $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Si è deciso di utilizzare un sale di Cu^{II} solubile, come $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, tecnica riportata in letteratura in quanto, per ottenere cristalli singoli di buona qualità, pare sia requisito fondamentale sfruttare precursori altamente solubili.^{48,49}

Le reazioni tra $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, H_2Bdc e Hpz sono state effettuate in condizioni solvotermiche sia in EtOH sia nella miscela $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ sperando, con l'aiuto dell'alta temperatura, di riuscire ad evitare la veloce precipitazione di prodotti polverulenti. La procedura, però, non si è rivelata efficace dato che, dalla reazione in EtOH, si è ottenuto un solido microcristallino verde petrolio con impurità azzurro-blu. Dalla reazione nella miscela di solventi si sono isolati, invece, cristalli bianchi di $(\text{NH}_4)_2\text{Bdc}$. In questo secondo caso, la soluzione incolore ottenuta è diventata blu per esposizione all'aria, come probabile conseguenza dell'ossidazione di qualche specie di Cu^{I} a Cu^{II} , analogamente a quanto osservato per le acque madri della sintesi solvotermica tra $[\text{Cu}(\text{Bdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ e Hpz sempre in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$. Da ciò si può dedurre che, con molta probabilità, anche i cristalli bianchi formati in quell'occasione corrispondessero a $(\text{NH}_4)_2\text{Bdc}$. Ad ogni modo, la specie non è stata ulteriormente caratterizzata.

L'ultima metodologia sintetica prevede la sostituzione dei monocarbossilati presenti in composti trinucleari noti, quali $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ e $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, con lo ione Bdc. Dal momento che era stata provata la buona stabilità delle SBU $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$ per trattamento con acidi,⁵⁷⁻⁵⁹ la

procedura era già stata impiegata all'interno del gruppo di ricerca, ma non si era rivelata utile in quanto si erano ottenute le specie di partenza oppure si era osservata la veloce precipitazione di polveri insolubili, da cui l'impossibilità di eventuali ricristallizzazioni.⁸¹ Riprese da C. M. Zizzola⁶⁷ per la sintesi di composti trinucleari cristallini con l'anione pimelato (Pim), le reazioni di sostituzione hanno, invece, dato risultati positivi portando alla formazione di $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Pim})(\text{H}_2\text{O})(\text{DMF})]$.

Su questa base, si sono quindi tentate reazioni in varie condizioni. In primo luogo la reazione tra $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ e Na_2Bdc in EtOH a temperatura ambiente ha portato alla precipitazione di $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bdc})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{EtOH})_{0.5}]$ (**CuBdc_{tr}3**), solido microcristallino. L'analisi elementare corrisponde alla formula e la spettroscopia IR conferma la presenza dell'OH, a cui si deve il segnale a 3414 cm^{-1} , e dei gruppi carbossilato, responsabili dei picchi intensi a 1572 e 1381 cm^{-1} . Si notano inoltre deboli segnali nel range $3145\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$ attribuibili ai CH aromatici ed ai CH_3 e CH_2 dell'etanolo coordinato. Il valore di μ_{eff} , anche se superiore rispetto alle attese per una specie trinucleare,⁶⁵⁻⁶⁹ è in ogni caso indice di interazioni tra gli spin spaiati dei centri metallici. Il composto è stato analizzato anche mediante XRPD ed il diffrattogramma ottenuto è riportato in Fig.66.

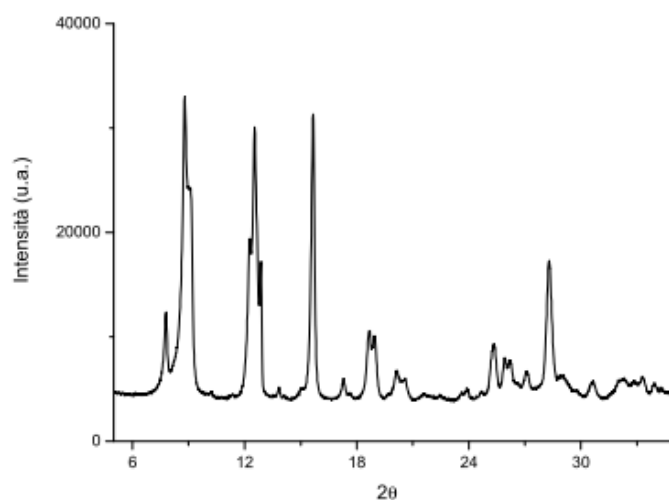


Figura 66: Diaffrattogramma di **CuBdc_{tr}3**.

Dalla reazione tra $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ e H_2Bdc , in EtOH, si è isolata, invece, la specie $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bdc})(\text{EtOH})(\text{Hpz})_{0.25}]$ (**CuBdc_{tr}4**), in forma microcristallina. I dati dell'analisi elementare sono tipici per i composti trinucleari⁶⁵⁻⁶⁹ e la spettroscopia IR evidenzia la presenza di gruppi carbossilato, a cui sono attribuibili i segnali a 1575 e $1384/1366\text{ cm}^{-1}$, nonché la presenza di CH aromatici e di gruppi CH_3 e CH_2 , con i picchi tra 3142 e 2919 cm^{-1} . Una banda a 3440 cm^{-1} ed un segnale di debole intensità a 3304 cm^{-1} sono associati al pirazolo ed all'OH, rispettivamente. La misura di magnetismo ha evidenziato la presenza di interazioni

antiferromagnetiche anche se il valore calcolato è risultato superiore a quello tipico per composti trinucleari.^{65,69} Il diffrattogramma XRPD è riportato in Fig. 67.

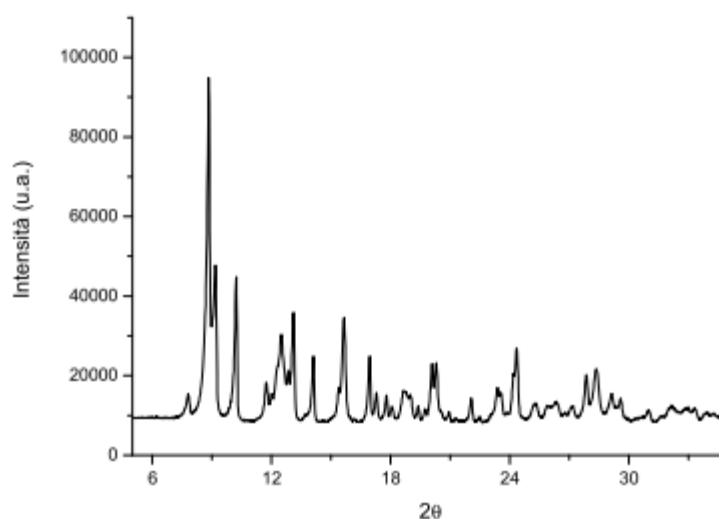


Figura 67: Diffrattogramma di CuBdc_{tr4}.

Da un confronto (Fig. 68) con il diffrattogramma ottenuto per **CuBdc_{tr3}**, si nota la presenza di picchi in comune, mentre altri compaiono solo nel caso della specie **CuBdc_{tr4}**, indicando che presumibilmente in **CuBdc_{tr4}** è presente **CuBdc_{tr3}** oltre a qualche altra specie.

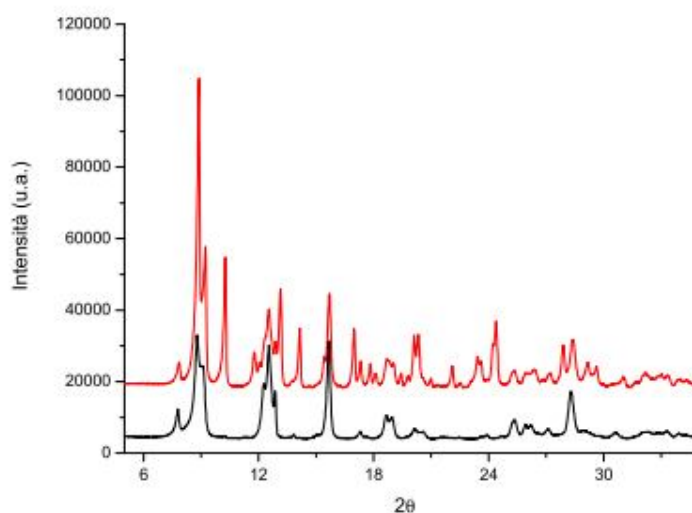


Figura 68: Confronto tra diffrattogrammi di CuBdc_{tr3} (in nero) e CuBdc_{tr4} (in rosso).

Le reazioni tra $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ e Na_2Bdc o H_2Bdc , in EtOH, sono state riproposte anche a partire da $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. In entrambi i casi si è osservata l'immediata precipitazione della stessa specie $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bdc})(\text{Hpz})_x(\text{EtOH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]$ (**CuBdc_{tr5}**), come solido microcristallino. Le analisi elementari non hanno permesso di determinare con esattezza le quantità di

Hpz, EtOH e H₂O coordinate, che sembrano presenti in percentuali differenti nei due composti. Gli spettri IR coincidono e si distinguono i segnali dell'OH e del pirazolo a circa 3145 e 3415 cm⁻¹, rispettivamente, dei CH aromatici a 3122 cm⁻¹, dei gruppi CH₃ e CH₂ dell'etanolo coordinato a circa 2973 cm⁻¹ e dei gruppi carbossilato a circa 1573 e 1380 cm⁻¹.

È interessante notare la buona corrispondenza anche con lo spettro IR relativo alla specie **CuBdc_{tr}3**, come si nota in Fig. 69.

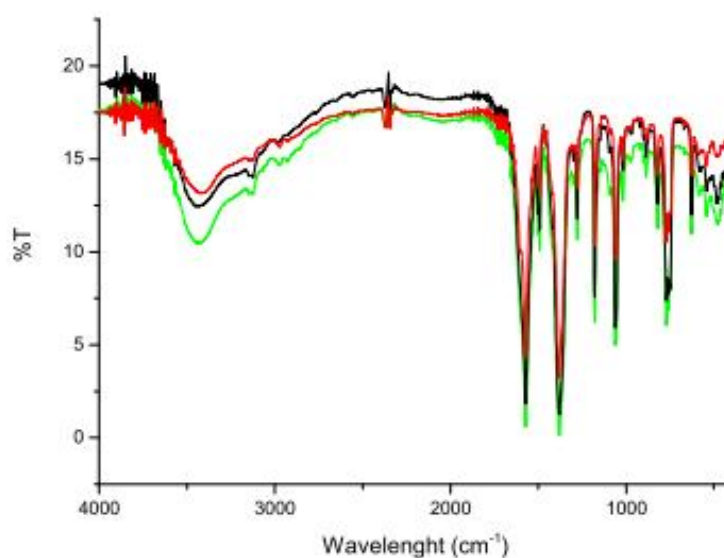


Figura 69: Spettri IR di CuBdc_{tr}5, ottenuto dalla reazione con Na₂Bdc (in rosso) e con H₂Bdc (in nero), e di CuBdc_{tr}3 (in verde).

Anche i diffrattogrammi ottenuti tramite analisi XRPD per i composti **CuBdc_{tr}3** e **CuBdc_{tr}5** coincidono, come evidenzia la Fig. 70.

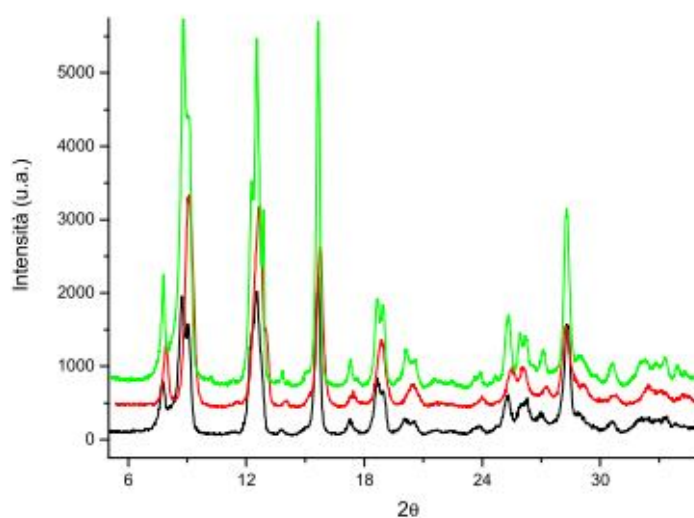


Figura 70: Diffrattogrammi di CuBdc_{tr}5, ottenuto da Na₂Bdc (in nero) e da H₂Bdc (in rosso), e di CuBdc_{tr}3 (in verde).

Le analisi elementari di **CuBdc_{tr3}** e **CuBdc_{tr5}**, pur non essendo identiche, suggeriscono la presenza in tutti i casi della specie trinucleare $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bdc})]$, con quantità variabili di impurezze. Gli spettri IR e i diffrattogrammi indicano, comunque, che tali specie corrispondono effettivamente allo stesso composto.

È stato anche provato l'impiego delle condizioni solvotermiche per cercare di superare le problematiche relative all'insolubilità dei prodotti che favorisce la precipitazione in massa. La reazione tra $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ e H_2Bdc in EtOH non ha dato risultati migliori, in quanto si è ottenuta una miscela di specie che non è stata ulteriormente caratterizzata.

Degne di nota, invece, si sono rivelate le reazioni tra $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ o $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ con H_2Bdc in DMF. In ambedue i casi si sono ottenuti una soluzione incolore ed un solido rosso mattone, che è stato identificato come Cu_2O . Dalla soluzione incolore, che all'aria era diventata in poco tempo blu chiaro, probabilmente come conseguenza dell'ossidazione di un qualche composto di Cu^{I} a Cu^{II} , è precipitato qualche microcristallo blu. Utilizzando come reagente la specie $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, dalle acque madri si è ottenuta una quantità superiore di microcristalli che sono stati caratterizzati solo mediante analisi elementare. I dati corrispondono abbastanza bene alla formula $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bdc})(\text{DMF})]$ (**CuBdc_{tr6}**). Da notare che la variazione da incolore a blu delle acque madri si era già verificato con le sintesi solvotermiche nella miscela $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$, precedentemente descritte.

Le reazioni di sostituzione sono state, infine, tentate con il metodo diffusivo. Questa tecnica è indicata per l'ottenimento di cristalli singoli di dimensioni adatte per l'analisi SC-XRD, soprattutto se è prevista una scarsa solubilità dei prodotti.^{36,49} In particolare si è adottato l'approccio che prevede la diffusione dei reagenti sciolti in due solventi differenti e separati da due strati dei solventi puri. In tal modo il contatto tra i reagenti avviene lentamente, favorendo la formazione di cristalli all'interfaccia. Per entrambe le specie trinucleari, le reazioni sono state effettuate sciogliendo $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ o $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ in EtOH o in DMF, mentre si è scelto che la soluzione di Na_2Bdc fosse, in ogni caso, acquosa. In questo modo si è sfruttata la diversa densità dei solventi utilizzati per favorire ancor più una graduale diffusione.

Le prove a partire da $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ non si sono rivelate particolarmente efficaci. Dalla diffusione in EtOH e H_2O non si è ottenuto nulla di cristallino, ma è precipitato un solido viola che potrebbe corrispondere ad una specie mononucleare tipo **CuBdc_m**.⁷⁴ Ad ogni modo, non si sono effettuate altre caratterizzazioni. Dalla reazione in DMF e H_2O si sono formati almeno tre prodotti,

di cui due non cristallini. Quello all'interfaccia era, invece, cristallino, ma le dimensioni non erano però adatte per analisi SC-XRD. Le prove a partire da $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ hanno fornito i risultati migliori. In particolare, la reazione in DMF e H_2O si è rivelata molto efficace. Si sono formati all'interfaccia tra i due solventi cristalli blu di $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bdc})(\text{DMF})_2]$ (**CuBdc_{tr}7**), la cui caratterizzazione mediante SC-XRD ha reso possibile la determinazione della struttura. La scarsa quantità di prodotto non ha permesso di effettuare ulteriori caratterizzazioni e si è deciso di riproporre la medesima reazione in massa sia con $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ che con $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ in DMF/ H_2O . Nel primo caso si è ottenuta una miscela di prodotti, che non è stata analizzata, mentre nel secondo caso si sono formati microcristalli blu, la cui analisi elementare ben corrisponde alla formula $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Bdc})(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**CuBdc_{tr}8**). Lo spettro IR evidenzia la presenza di OH (3286 cm^{-1}), dei CH aromatici ($3129/3027 \text{ cm}^{-1}$) e dei carbossilati (1573 e $1400/1381 \text{ cm}^{-1}$). Non si riesce a distinguere il picco dovuto allo stretching asimmetrico carbonilico della DMF (1687 cm^{-1} nella DMF pura)⁷⁹ in quanto, probabilmente, sovrapposto dal segnale vicino dell'anione carbossilato di maggior intensità. La caratterizzazione mediante XRPD ha confermato che **CuBdc_{tr}7** e **CuBdc_{tr}8** sono, però, differenti come evidenziato dai diffrattogrammi in Fig. 71.

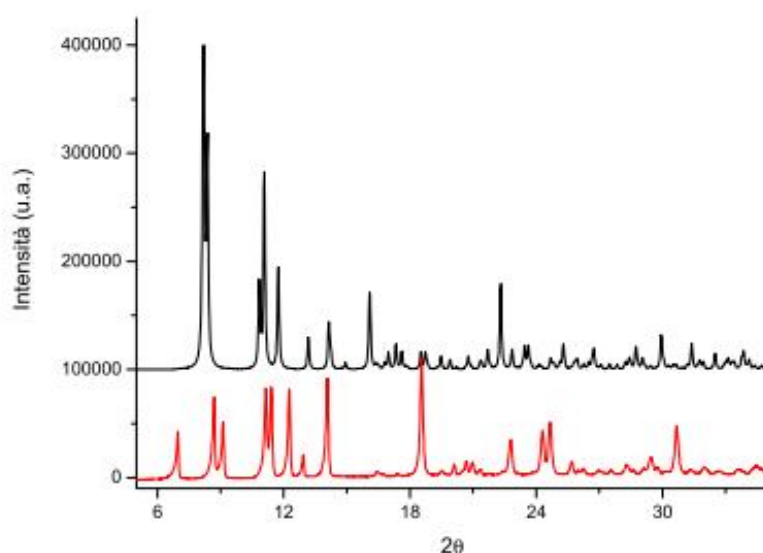


Figura 71: Confronto tra diffrattogrammi di CuBdc_{tr}7 (calcolato, in rosso) e CuBdc_{tr}8 (in nero).

Tornando alla struttura di **CuBdc_{tr}7**, [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Bdc)(DMF)₂] (Fig. 72), l'unità asimmetrica è costituita da un sistema trinucleare [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃]²⁺ a cui sono coordinati un anione tereftalato e due molecole di DMF.

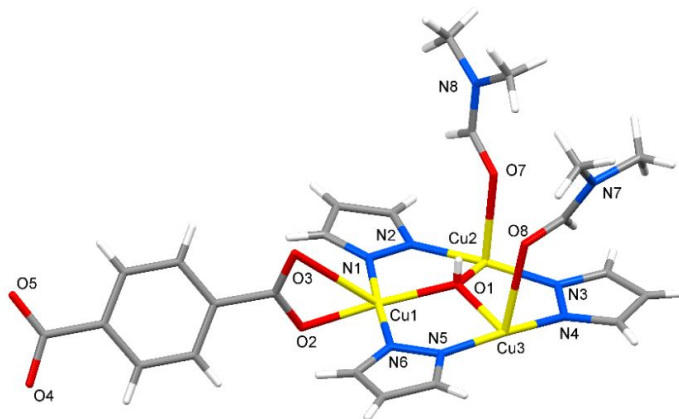


Figura 72: Unità asimmetrica di CuBdc_{tr}7.

Il *cluster* trinucleare evidenzia la consueta disposizione ai vertici di un triangolo dei tre ioni Cu²⁺ che definiscono un piano, al di fuori del quale si colloca l'OH ad una distanza di 0.432 Å. Gli anioni pirazolato completano il *core* trinucleare, disponendosi a ponte tra i centri metallici, e risultano leggermente fuori dal piano di cui sopra. La carica 2+ dell'unità trinucleare è neutralizzata dall'anione tereftalato che ha un comportamento tritopico, dal momento che i carbossilati legano tre cationi differenti appartenenti ad altrettanti sistemi trinucleari. In particolare si ha che la coordinazione del gruppo carbossilato a Cu1 è sempre di tipo chelante, mentre il secondo carbossilato si coordina in modalità ditopica a ponte *syn-syn* a Cu2 e Cu3 di due diverse unità trinucleari. La geometria di coordinazione degli ioni rame è piramidale a base quadrata, ma nel caso di Cu1 sarebbe più corretto considerare una geometria quadrato planare, essendo l'interazione con O3 piuttosto debole (Fig. 73).

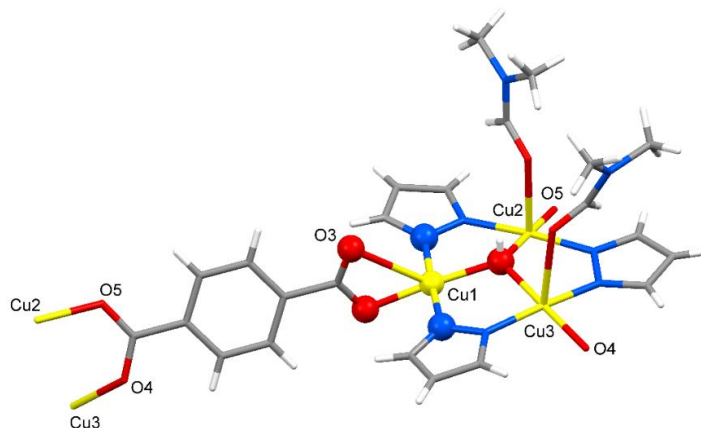


Figura 73: Coordinazione di Cu1 con evidenziata la distorsione della piramide a base quadrata.

Gli ioni Cu2 e Cu3 raggiungono la pentacoordinazione grazie ad una molecola di DMF ciascuno e, rispettivamente, a O5 e O4 di due tereftalati appartenenti a SBU differenti. L'espansione polimerica attraverso questi ossigeni permette l'unione di due unità asimmetriche, i cui piani passanti per i Cu sono paralleli, e la conseguente formazione di un *cluster* esanucleare (Fig. 74a). I gruppi carbossilato coinvolti coordinano a ponte *syn-syn* Cu2 e Cu3, appartenenti a due SBU differenti, generando così un macrociclo a 12 atomi (Fig. 74b), in cui si nota la presenza di un centro di inversione posizionato al centro dei segmenti che connettono gli atomi corrispondenti di unità asimmetriche vicine (Fig. 74c).

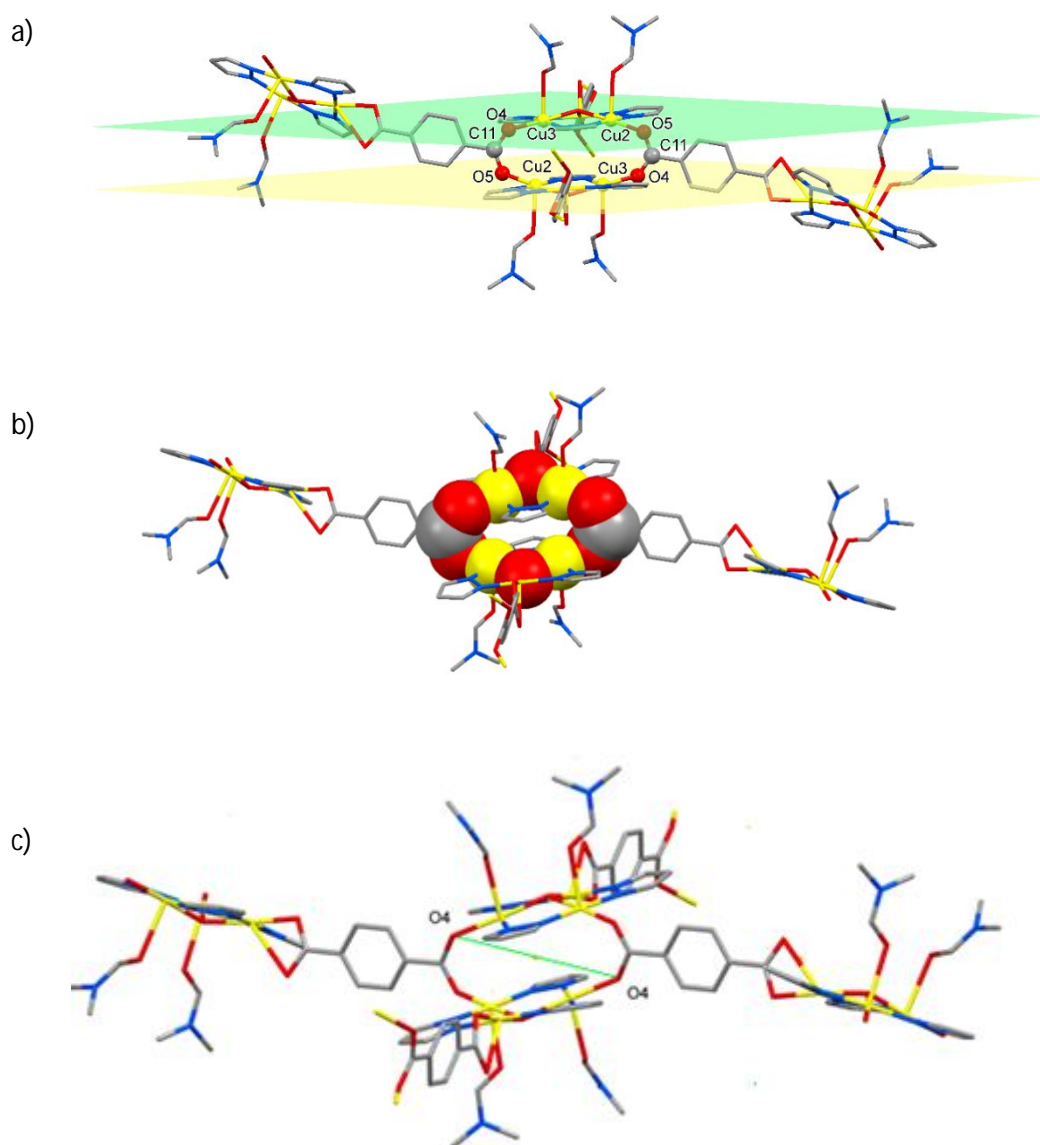


Figura 74: a) Macrocielo a 12 atomi, formazione di cluster esanucleare e piani paralleli passanti per i Cu. b) Macrocielo evidenziato in spacefill. c) Centro di inversione a metà del segmento che congiunge atomi corrispondenti di unità vicine (come esempio O4...O4).

Ogni *cluster* esanucleare può essere considerato una SBU che, attraverso gli ioni tereftalato, si connette ad altri *cluster* vicini. In tal modo, si genera un CP bidimensionale costituito da macrocicli praticamente quadrati, con lati di circa 15 Å, ai cui vertici si collocano i sistemi esanucleari. Un centro di inversione, presente in ogni macrociclo quadrato, lega a due a due i *cluster* stessi (Fig. 75a). Tali macrocicli quadrati possono essere considerati TBU (*Tertiary Building Unit*) che, per autoassemblaggio, generano un CP bidimensionale ondulato. Lo spessore del piano è di circa 3 Å, ma, considerando l'ingombro dato dalle molecole di DMF coordinate, che fuoriescono dal piano stesso, si raggiunge uno spessore di circa 13.7 Å. (Fig. 75b).

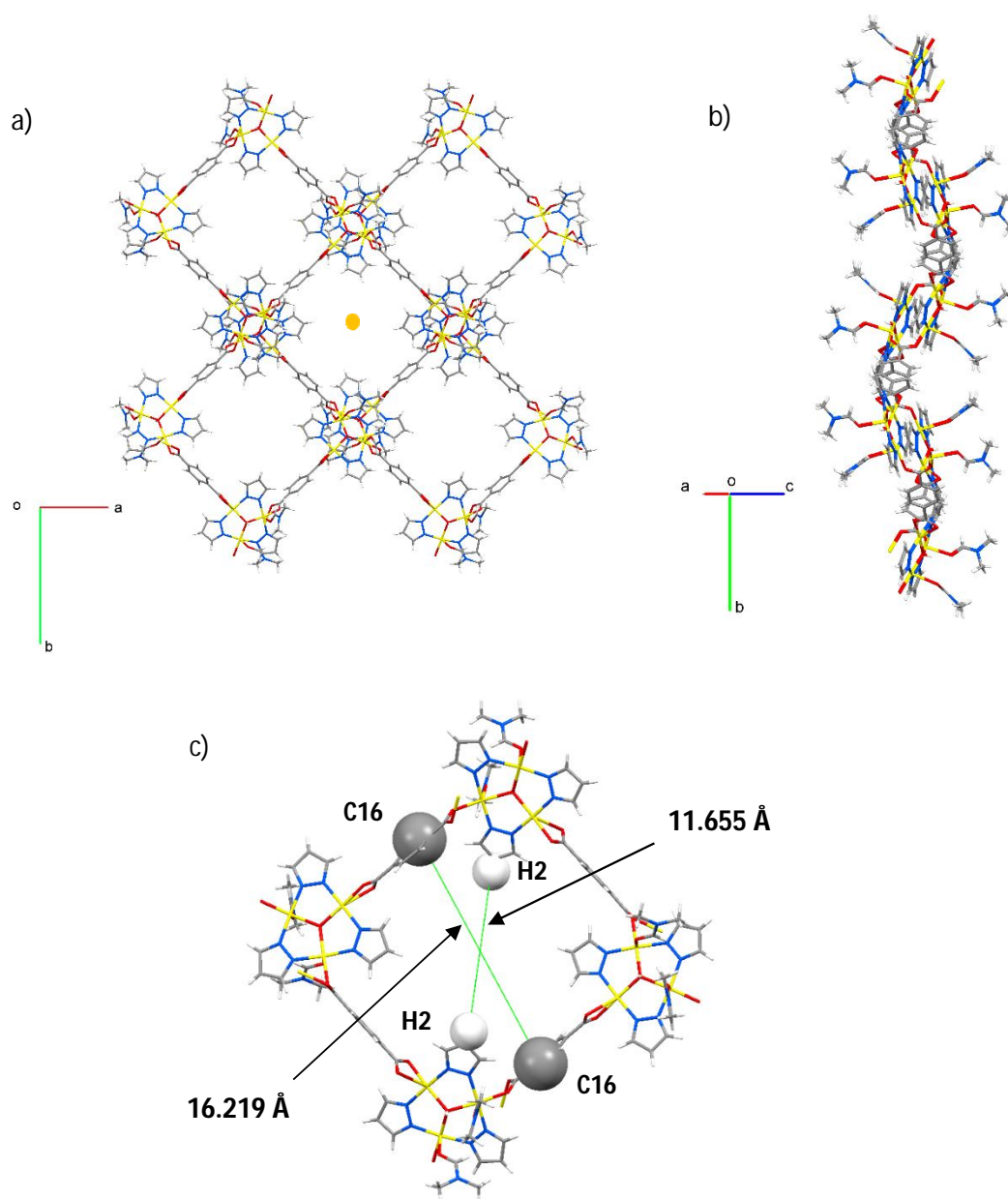


Figura 75: 2D CP formato da CuBdc_{tr}7. a) Centro di inversione nel macrociclo quadrato. b) Piano ondulato. c) Macrociclo con evidenziati gli atomi considerati per la misura della lunghezza del lato del quadrato e delle dimensioni del possibile poro.

Osservando l'assemblaggio in Fig. 75a, si potrebbe ritenere possibile la presenza di pori di dimensioni dell'ordine di circa $9 \times 9 \text{ \AA}$ (Fig. 75c) e si potrebbe, inoltre, essere indotti a pensare che un perfetto impilamento di *network* bidimensionali possa portare alla formazione di canali (Fig. 76a). Purtroppo, però, il *packing* cristallino evidenzia che piani consecutivi si dispongono *offset* ed i vuoti risultano così occupati (Fig. 76b).

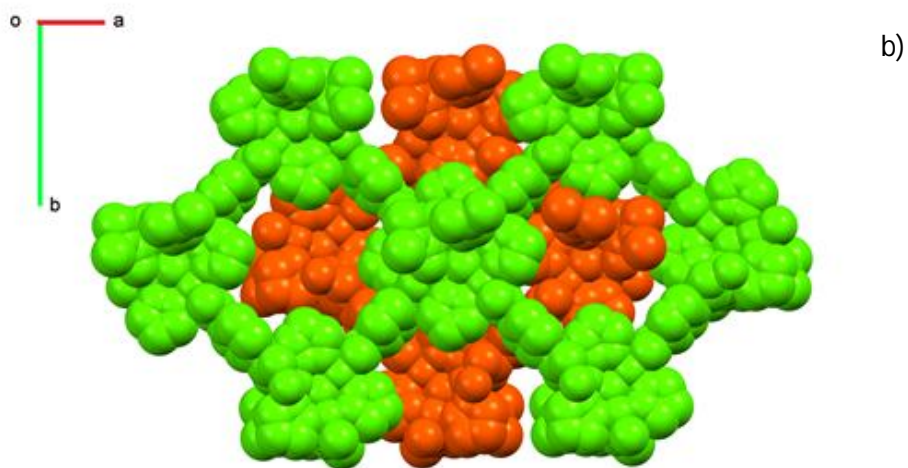
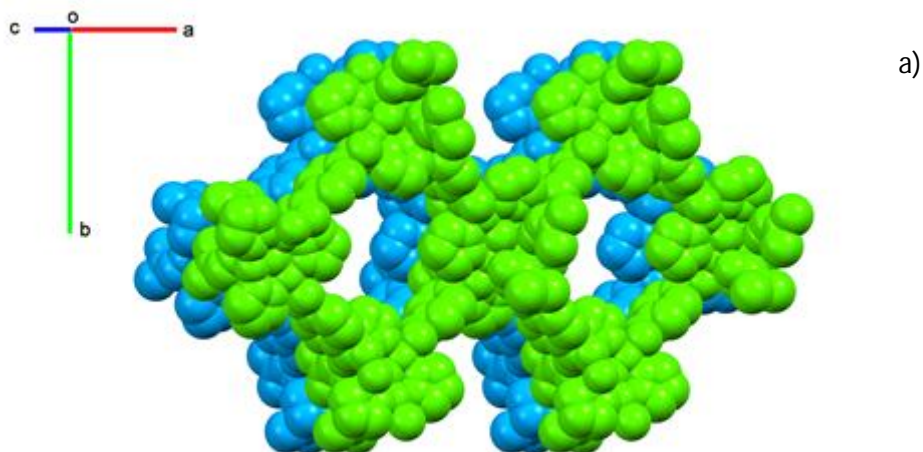


Figura 76: Impilamento (spacefill) di piani a) non adiacenti e b) adiacenti.

Dal momento che lo spessore massimo di un piano è circa 13.7 \AA , le molecole di DMF penetrano all'interno dei vuoti generati dai macrocicli quadrati degli strati

superiore ed inferiore ottenendo così uno stretto impaccamento dei piani, stabilizzato da interazioni deboli.

L'uso dell'anione tereftalato, così come la formazione di macrocicli quadrati, ricorda il MOF-5, $Zn_4O(BDC)_3$, ottenuto dal gruppo di O.Yaghi⁷ con la differenza che, in questo caso, ai vertici dei quadrati si collocano unità $[Zn_4O]^{6+}$. Da notare, inoltre, che il *framework* del MOF-5 è tridimensionale e poroso, mentre $[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-pz)_3(Bdc)(DMF)_2]$, oltre a svilupparsi solo in due dimensioni, non possiede, purtroppo, volume vuoto.

5. CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi sono state sintetizzate diverse nuove specie a base di mono- e bicarbossilati di Cu^{II} e Hpz, prevalentemente costituite dall'unità trinucleare $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$.

L'utilizzo di anioni monocarbossilato ha permesso di ottenere composti, in forma cristallina, per trattamento del carbossilato di Cu^{II} opportuno e una quantità praticamente stechiometrica di Hpz, in solvente alcolico a temperatura ambiente. Tutte le specie sintetizzate sono di natura trinucleare eccezion fatta per **CuBnz_m**, $[\text{Cu}(\text{Bnz})_2(\text{Hpz})_2]$, composto mononucleare di cui è stata determinata la struttura.

Tra le specie trinucleari, soltanto i cristalli di $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Phac})_2]$, **CuPhac_{tr}**, e $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Phpr})_2(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_x(\text{MeOH})_y$, **CuPhpr_{tr}**, sono risultati di qualità sufficiente per poter risolvere le strutture, che evidenziano assemblaggi differenti. In particolare, nel primo caso si è ottenuto un CP esteso monodimensionalmente, mentre con l'anione fenilpropionato i *cluster* trinucleari si sono auto-assemblati dando un sistema dodecanucleare. Tale tipologia di assemblaggio, per specie del tipo $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{RCOO})_2\text{L}_x\text{L}'_y]$, è stata isolata per la prima volta durante questo lavoro di tesi, mentre in precedenza si era osservata la formazione di sistemi esanucleari sia come unità a sé stanti⁵ che formanti CP.^{5,52,54} Da un confronto tra **CuPhac_{tr}** e **CuPhpr_{tr}** si evince che diverse lunghezze di catena portano a tipologie strutturali differenti anche con anioni contenenti un gruppo aromatico. Non è stato possibile indagare su ulteriori analogie o differenze a livello strutturale con i composti trinucleari sintetizzati **CuBnz_{tr}**, **CuPhar_{tr}** e **CuVnac_{tr}** per mancanza di dati di qualità sufficiente ai fini della determinazione delle relative strutture. Sarebbe opportuno, in tal senso, ritentare le sintesi in condizioni differenti sperando nell'ottenimento di cristalli di qualità migliore. In particolare sarebbe importante risolvere la struttura di **CuBnz_{tr}** di cui è, ad ora, solo supposta la porosità sulla base del comportamento in presenza di solvente e per successiva desolvatazione. Tale processo si è rivelato reversibile e l'aggiunta di MeOH ha portato alla rigenerazione del prodotto solvatato, seppur con la formazione di una parte amorfa. Potrebbe essere interessante, quindi, valutare la possibile porosità del composto e se questo possa sottostare ad un numero elevato di cicli di desorbimento/adsorbimento di solvente senza danneggiarsi con formazione di un prodotto totalmente amorfo.

Per la realizzazione di *framework* con l'anione tereftalato si sono adottate varie metodologie sintetiche. A differenza delle sintesi con anioni monocarbossilato, il trattamento del tereftalato di Cu^{II} con Hpz non ha dato risultati rilevanti. Vari

tentativi in EtOH e CH₃CN/NH₃/H₂O hanno condotto all'ottenimento del composto mononucleare **[Cu(Bdc)(Hpz)₂]**,⁷⁴ mentre in NH_{3(aq)} si è formato il CP **[Cu(pz)₂·0.5NH₃·0.5H₂O]**,⁶⁴ entrambi già noti.

Composti trinucleari sono stati ottenuti invece da reazioni in MeOH. In particolare si è isolato il composto **CuBdc_{tr}1**, dalla reazione tra [Cu(Bdc)(H₂O)₂]·H₂O e Hpz, mentre si forma **CuBdc_{tr}2**, per aggiunta di una soluzione di Napz al tereftalato di Cu^{II}.

Buoni risultati sono stati raggiunti con le reazioni di sostituzione, in specie trinucleari già note, di anioni monocarbossilato con Bdc. Tali reazioni hanno condotto a CP spesso con molecole di solvente coordinate (**CuBdc_{tr}3-8**), come confermano le caratterizzazioni effettuate, ed i prodotti ottenuti si sono rivelati insolubili in H₂O, EtOH, MeOH e DMF. L'insolubilità può essere dovuta alla struttura polimerica dei composti e conferma la buona stabilità dei *cluster* trinucleari nei solventi usualmente utilizzati per le sintesi di CP a base di carbossilati di Cu^{II} e pirazolo. In particolare, è da evidenziare l'ottenimento dello stesso composto a partire dalle specie trinucleari [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(CH₃COO)₂(Hpz)] e [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(HCOO)₂(Hpz)₂(H₂O)] ed in condizioni differenti. Dalla reazione tra il composto trinucleare con l'anione acetato e Na₂Bdc si è isolato **CuBdc_{tr}3** che, da un confronto tra spettri IR e diffrattogrammi XRPD, è risultato corrispondere a **CuBdc_{tr}5**, ottenuto, invece, dalla reazione di sostituzione tra la specie trinucleare con l'anione formiato e Na₂Bdc o H₂Bdc. Solo della specie [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Bdc)(DMF)₂], **CuBdc_{tr}7**, è stata determinata la struttura molecolare che evidenzia la formazione di un CP bidimensionale avente, quali TBU, macrocicli di forma quadrata. La struttura potrebbe suggerire la presenza di pori di dimensioni di circa 9x9 Å, ma la disposizione *offset* di piani contigui causa la non pervietà dei possibili vuoti. A tal proposito sarebbe interessante tentare nuovamente la sintesi in condizioni differenti nella speranza di ottenere un *framework* poroso, dal momento che fattori quali temperatura e solvente giocano spesso un ruolo fondamentale nell'assemblaggio strutturale e supramolecolare.⁵⁶

Data l'ulteriormente provata stabilità del frammento [Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃] rispetto alle reazioni di sostituzione sarebbe opportuno sfruttare tale metodologia per tentare la realizzazione di nuovi CP scambiando ioni monocarbossilato quali formiato, acetato o altri, con bicarbossilati aventi *spacer* di dimensioni maggiori di Bdc e/o funzionalizzati. In tal modo si potrebbe valutare la possibilità di generare pori accessibili, eventualmente dotati di gruppi idonei per favorire, ad esempio, l'adsorbimento di molecole, permettendo così un'evoluzione a livello applicativo. L'uso di leganti funzionalizzati potrebbe, inoltre, condurre all'ottenimento di CP che potrebbero rivelarsi importanti per utilizzi in catalisi.¹⁰

BIBLIOGRAFIA

- ¹ Hoskins, B. F.; Robson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962-5964.
- ² Janiak, C. *Dalton Trans.* **2003**, 2781-2804.
- ³ Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257-1283.
- ⁴ Edmondson, B. J.; Lever, A. B. P. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1608-1612.
- ⁵ Casarin, M.; Corvaja, C.; Di Nicola, C.; Falcomer, D.; Franco, L.; Monari, M.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Piccinelli, F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6265-6276.
- ⁶ Kovama, H.; Saito, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1954**, *27*, 112-114.
- ⁷ Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- ⁸ Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293.
- ⁹ Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- ¹⁰ Ma, Q.; Abney, C.; Wenbin, L. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248-1256.
- ¹¹ Xu, R.; Pang, W.; Yu, J.; Huo, Q.; Chen, J. *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: synthesis and structure*, John Wiley & Sons, Singapore, **2007**.
- ¹² Baelecher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th Revisited Edition, Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- ¹³ Duan, T. C.; Nakano, T.; Nozue, Y. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2007**, *5*, 6-11.
- ¹⁴ Yenisoy-Karakaş, S.; Aygün, A.; Güneş, M.; Tahtasakal, E. *Carbon* **2004**, *42*, 477-484.
- ¹⁵ Yaghi, O.M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474-484.
- ¹⁶ Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- ¹⁷ Kitagawa, S.; Kondo, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739-1753.
- ¹⁸ Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
- ¹⁹ Barbour, L. J. *Chem. Commun.* **2006**, 1163-1168.
- ²⁰ Tanaka, D.; Nakagawa, K.; Higuchi, M.; Horike, S.; Kubota, Y.; Kobayashi, T. C.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3914-3918.
- ²¹ Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- ²² Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81-88.
- ²³ Alaerts, L.; Séguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 7353-7363.
- ²⁴ De Rosa, S.; Giordano, G.; Granato, T.; Katovic, A.; Siciliano, A.; Tripicchio, F. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 8306-8309.
- ²⁵ Uemura, T.; Kitaura, R.; Ohta, Y.; Nagaoka M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4112-4116.
- ²⁶ Uemura, T.; Kitagawa, K.; Horike, S.; Kawamura, T.; Kitagawa, S.; Mizuno, M.; Endo, K. *Chem. Comm.* **2005**, 5968-5970.

- ²⁷ Matsuda, R.; Kitaura, R.; Kitagawa, S.; Kubota, Y.; Belosludov, R.V.; Kobayashi, T.C.; Sakamoto, H.; Chiba, T.; Takata, M.; Kawazoe, Y.; Mita, Y. *Nature* **2005**, *436*, 238-241.
- ²⁸ Lee, J. Y.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. B. T.; Hupp, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450-1459.
- ²⁹ Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
- ³⁰ Kuppler, R. J.; Timmons, D. J.; Fang, Q.; Li, J.; Trevor, A. M.; Young, M. D.; Yuan, D.; Zhao, D.; Zhuang, W.; Zhou, H.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 3042-3066.
- ³¹ Ma, S.; Wang, X. S.; Collier, C. D.; Manis, E. S.; Zhou, H.-C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8499-8501.
- ³² Chen, B.; Liang, C.; Yang, J.; Contreras, D. S.; Clancy, Y. L.; Lobkovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1390-1393.
- ³³ Murray, L. J.; Dincă, M.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.
- ³⁴ <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage.pdf>
- ³⁵ Suh, M. P.; Park, H. J.; Prasad, T.K.; Lim, D. W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782-835.
- ³⁶ Qiu, S.; Zhu, G. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2891-2911.
- ³⁷ Dincă, M.; Han, W. S.; Liu, Y.; Dailly, A.; Brown, C. M.; Long, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1419-1422.
- ³⁸ Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4670-4679.
- ³⁹ Sun, D.; Ma, S.; Yanxiong, K.; Collins, D. J.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3896-3897.
- ⁴⁰ Ma, S. Q.; Sun, D. F.; Ambrogio, M.; Fillinger, J. A.; Parkin, S.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1858-1859.
- ⁴¹ Ma, S.; Eckert, J.; Forster, P. M.; Yoon, J. W.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Collier, C. D.; Parise, J. B.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15896-15902.
- ⁴² Zhao, D.; Timmons, D. J.; Yuan, D.; Zhou, H.-C. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 123-133.
- ⁴³ Ryan, P.; Broadbelt, L. J.; Snurr, R. Q. *Chem. Comm.* **2008**, 4132-4134.
- ⁴⁴ Menon, V. C.; Komarneni, S. *J. Porous Mater.* **1998**, *5*, 43-58.
- ⁴⁵ Düren, T.; Sarkisov, L.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. *Langmuir* **2004**, *20*, 2683-2689.
- ⁴⁶ Morris, R. E.; Wheatley, P. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4966-4981.
- ⁴⁷ Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7751-7754.
- ⁴⁸ Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 3-14.
- ⁴⁹ Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127-2157.
- ⁵⁰ Ameloot, R.; Stappers, L.; Fransaeer, J.; Alaerts, L.; Sels, B. F.; De Vos, D. E. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2580-2582.
- ⁵¹ Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969.
- ⁵² Casarin, M.; Corvaja, C.; Di Nicola, C.; Falcomer, D.; Franco, L.; Monari, M.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Piccinelli, F.; Tagliatesta, P. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5865-5876.
- ⁵³ Di Nicola, C.; Karabach, Y. Y.; Kirillov, A. M.; Monari, M.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 221-230.

- ⁵⁴ Contaldi, S.; Di Nicola, C.; Garau, F.; Karabach, Y. Y.; Martins, L. M. D. R. S.; Monari, M.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Pombeiro, A. J. L. *Dalton Trans.* **2009**, 4928-4941.
- ⁵⁵ Di Nicola, C.; Garau, F.; Karabach, Y. Y.; Martins, L. M. D. R. S.; Monari, M.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Pombeiro, A. J. L. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 666-676.
- ⁵⁶ Pettinari, C.; Masciocchi, N.; Pandolfo, L.; Pucci, D. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 1106-1123.
- ⁵⁷ Di Nicola, C.; Garau, F.; Gazzano, M.; Monari, M.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Pettinari, R. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3120-3131.
- ⁵⁸ Casarin, M.; Cingolani, A.; Di Nicola, C.; Falcomer, D.; Monari, M.; Pandolfo, L.; Pettinari, C. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 676-685.
- ⁵⁹ Zanforlin, D. *Tesi di Laurea Magistrale*, A.A. **2006-2007**.
- ⁶⁰ Zangrando, E.; Casanova, M.; Alessio, E. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4979-5013.
- ⁶¹ Rivera-Carrillo, M.; Chakraborty, I.; Mezei, G.; Webster, R. D.; Raptis, R. G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7644-7650.
- ⁶² Zueva, E. M.; Petrova, M. M.; Herchel, R.; Trávníček, Z.; Raptis, R. G.; Mathivathanan, L.; McGrady, J. E. *Dalton Trans.* **2009**, 5924-5932.
- ⁶³ Cingolani, A.; Galli, S.; Masciocchi, N.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6144-6145.
- ⁶⁴ Bencini, A.; Casarin, M.; Forrer, D.; Franco, L.; Garau, F.; Masciocchi, N.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Ruzzi, M.; Vittadini, A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4044-4051.
- ⁶⁵ Zorzi, A. *Tesi di Laurea Magistrale*, A.A. **2009-2010**.
- ⁶⁶ Forlin, E. *Tesi di Laurea Magistrale*, A.A. **2010-2011**.
- ⁶⁷ Zizzola, C. M. *Tesi di Laurea Magistrale*, A.A. **2013-2014**.
- ⁶⁸ Di Nicola, C.; Forlin, E.; Garau, F.; Lanza, A.; Natile, M. M.; Nestola, F.; Pandolfo, L.; Pettinari, C. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *714*, 74-78.
- ⁶⁹ Di Nicola, C.; Forlin, E.; Garau, F.; Gazzano, M.; Lanza, A.; Monari, M.; Nestola, F.; Pandolfo, L.; Pettinari, C.; Zorzi, A.; Zorzi, F. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 126-135.
- ⁷⁰ Yoder, C. H.; Smith, W. D.; Katolik, V. L.; Hess, K. R.; Thomsen, M. W. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 267-269.
- ⁷¹ Koizumi, H.; Osaki, K.; Watanabé, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1963**, *18*, 117-124
- ⁷² Cueto, S.; Gramlich, V.; Petter, W.; Rys, F. S.; Rys, P. *Acta Cryst.* **1991**, *C47*, 75-78.
- ⁷³ Deakin, L.; Arif, A. M.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5072-5077.
- ⁷⁴ Hong, C. S.; You, Y. S. *Polyhedron* **2004**, *23*, 3043-3050.
- ⁷⁵ Campbell, G. C.; Haw, J. F. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3706-3709.
- ⁷⁶ Inoue, M.; Kishita, M.; Kubo, M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 239-242.
- ⁷⁷ Angaridis, P. A.; Baran, P.; Boča, R.; Cervantes-Lee, F.; Haase, W.; Mezei, G.; Raptis, R. G.; Werner, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2219-2228.
- ⁷⁸ Mezei, G.; McGrady, J. E.; Raptis, R. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7271-7273.
- ⁷⁹ http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/cre_index.cgi
- ⁸⁰ Xiao, J.; Liu, B. Y.; Wei, G.; Huang, X. C. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11032-11038.
- ⁸¹ Garau, F. *Tesi di Dottorato di Ricerca in Scienze Molecolari XXIII Ciclo*, **2010**.

APPENDICE A Dati Cristallografici e Raffinamento Strutturale

[Cu(Vnac)₂(H₂O)]

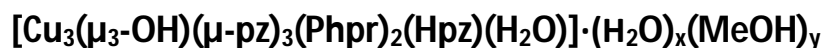
| | | |
|-----------------------------------|---|----------|
| Empirical formula | C ₁₆ H ₂₄ Cu ₂ O ₁₀ | |
| Formula weight | 688.46 g/mol | |
| Temperature | 297(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | C 2/c | |
| Unit cell dimensions | a = 16.875(2) Å | α = 90°. |
| | b = 21.125(2) Å | β = |
| | 123.984(17)°. | |
| | c = 14.656(2) Å | γ = 90°. |
| Volume | 4332.2(11) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.056 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 1.037 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1404 | |
| Crystal size | 0 x 0 x 0 mm ³ | |
| θ range for data collection | 2.911 to 25.496°. | |
| Index ranges | -20 ≤ h ≤ 20, -25 ≤ k ≤ 25, -17 ≤ l ≤ 17 | |
| Reflections collected | 41790 | |
| Independent reflections | 4033 [R _{int} = 0.0429] | |
| Completeness to θ = 25.242° | 99.8 % | |
| Absorption correction | None | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 4033 / 30 / 344 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.036 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0340, wR2 = 0.0583 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0680, wR2 = 0.0668 | |
| Extinction coefficient | n/a | |
| Largest diff. peak and hole | 0.345 and -0.310 e.Å ⁻³ | |

[Cu(Bnz)₂(Hpz)₂]**CuBnz_m**

| | | |
|-----------------------------------|---|----------|
| Empirical formula | C ₂₀ H ₁₈ CuN ₄ O ₄ | |
| Formula weight | 441.92 g/mol | |
| Temperature | 297(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Orthorhombic | |
| Space group | Pbcn | |
| Unit cell dimensions | a = 21.495(2) Å | a = 90°. |
| | b = 9.3209(9) Å | b = 90°. |
| | c = 9.8193(10) Å | g = 90°. |
| Volume | 1967.3(3) Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.492 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 1.145 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 908 | |
| Crystal size | ? x ? x ? mm ³ | |
| θ range for data collection | 3.159 to 25.991°. | |
| Index ranges | -26<=h<=26, -11<=k<=11, -12<=l<=12 | |
| Reflections collected | 36496 | |
| Independent reflections | 1933 [R _{int} = 0.0341] | |
| Completeness to θ = 25.242° | 99.8 % | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 1933 / 0 / 133 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.202 | |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1 = 0.0550, wR2 = 0.1336 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0762, wR2 = 0.1462 | |
| Extinction coefficient | n/a | |
| Largest diff. peak and hole | 0.329 and -0.359 e.Å ⁻³ | |

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Phac)₂]**CuPhac_{tr}**

| | | |
|-----------------------------------|---|------------------|
| Empirical formula | C ₂₅ H ₂₄ Cu ₃ N ₆ O ₅ | |
| Formula weight | 678.64 g/mol | |
| Temperature | 296(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Monoclinic | |
| Space group | C 2/c | |
| Unit cell dimensions | a = 23.551(3) Å | α = 90°. |
| | b = 11.4428(15) Å | β = 103.113(2)°. |
| | c = 9.5994(13) Å | γ = 90°. |
| Volume | 2519.48 Å ³ | |
| Z | 4 | |
| Density (calculated) | 1.965 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 2.569 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 1516 | |
| Crystal size | ? x ? x ? mm ³ | |
| θ range for data collection | 1.99 to 28.08°. | |
| Index ranges | -30 ≤ h ≤ 31, -15 ≤ k ≤ 15, -12 ≤ l ≤ 12 | |
| Reflections collected | 13284 | |
| Independent reflections | 2987 [R _{int} = 0.0446] | |
| Completeness to θ = 25.242° | 97.2 % | |
| Absorption correction | None | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 2987 / 0 / 178 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.106 | |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0446, wR2 = 0.1100 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.0623, wR2 = 0.1217 | |
| Extinction coefficient | n/a | |
| Largest diff. peak and hole | n/a | |



CuPhpr_{tr}

| | | |
|-----------------------------------|---|-------------------|
| Empirical formula | C ₁₂ H ₁₀ CuN ₈ O ₄ | |
| Formula weight | 393.82 g/mol | |
| Temperature | 297(2) K | |
| Wavelength | 0.71073 Å | |
| Crystal system | Triclinic | |
| Space group | P -1 | |
| Unit cell dimensions | a = 12.251(3) Å | α = 106.265(14)°. |
| | b = 13.330(2) Å | β = 95.504(16)°. |
| | c = 22.348(3) Å | γ = 93.683(18)°. |
| Volume | 3471.5(11) Å ³ | |
| Z | 18 | |
| Density (calculated) | 3.391 Mg/m ³ | |
| Absorption coefficient | 2.909 mm ⁻¹ | |
| F(000) | 3582 | |
| Crystal size | ? x ? x ? mm ³ | |
| θ range for data collection | 2.824 to 14.701°. | |
| Index ranges | -8<=h<=8, -9<=k<=9, -15<=l<=15 | |
| Reflections collected | 18940 | |
| Independent reflections | 2646 [R _{int} = 0.1167] | |
| Completeness to θ = 25.242° | 21.1 % | |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Data / restraints / parameters | 2646 / 11 / 391 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.269 | |
| Final R indices [I>2σ(I)] | R1 = 0.1033, wR2 = 0.1813 | |
| R indices (all data) | R1 = 0.1497, wR2 = 0.2047 | |
| Extinction coefficient | n/a | |
| Largest diff. peak and hole | 0.369 and -0.297 e.Å ⁻³ | |

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Bdc)(DMF)₂]**CuBdc_{tr}7**

| | |
|-----------------------------------|---|
| Empirical formula | C ₂₃ H ₂₈ Cu ₃ N ₈ O ₇ |
| Formula weight | 719.15 g/mol |
| Temperature | 297(2) K |
| Wavelength | 0.71073 Å |
| Crystal system | Monoclinic |
| Space group | P 21/c |
| Unit cell dimensions | a = 10.6227(11) Å α = 90°. b = 21.489(4) Å β = 97.038(10)°. c = 12.6038(17) Å γ = 90°. |
| Volume | 2855.4(7) Å ³ |
| Z | 4 |
| Density (calculated) | 1.673 Mg/m ³ |
| Absorption coefficient | 2.270 mm ⁻¹ |
| F(000) | 1460 |
| Crystal size | 0.180 x 0.100 x 0.060 mm ³ |
| θ range for data collection | 2.838 to 25.497°. |
| Index ranges | -12 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 26, -15 ≤ l ≤ 15 |
| Reflections collected | 55034 |
| Independent reflections | 5304 [R _{int} = 0.0980] |
| Completeness to θ = 25.242° | 99.8 % |
| Refinement method | Full-matrix least-squares on F ² |
| Data / restraints / parameters | 5304 / 0 / 377 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.234 |
| Final R indices [I > 2σ(I)] | R1 = 0.0726, wR2 = 0.0757 |
| R indices (all data) | R1 = 0.1257, wR2 = 0.0862 |
| Extinction coefficient | n/a |
| Largest diff. peak and hole | 0.326 and -0.330 e.Å ⁻³ |

Appendice B Distanze ed Angoli di Legame

[Cu(Vnac)₂(H₂O)]

| Legame | | | Legame | | | Legame | | |
|--------|------|-----------|--------|------|-----------|--------|------|----------|
| | | Å | | | Å | | | Å |
| Cu1 | O2 | 1.958(3) | C1 | C11A | 1.57(3) | C33 | H33A | 0.930(8) |
| Cu1 | O3 | 1.972(2) | C11A | H11A | 0.97(2) | C4 | C41A | 1.40(2) |
| Cu1 | O1W | 2.151(2) | C11A | H11B | 0.97(2) | C41A | H41B | 0.97(2) |
| Cu1 | Cu1 | 2.6259(8) | C11A | C12A | 1.47(2) | C41A | H41A | 0.97(2) |
| Cu1 | O1 | 1.970(3) | C12A | H12A | 0.93(1) | C41A | C42A | 1.45(2) |
| Cu1 | O4 | 1.950(2) | C12A | C13A | 1.22(2) | C42A | H42A | 0.93(2) |
| O1 | C1 | 1.265(5) | C13A | H13A | 0.93(1) | C42A | C43A | 1.28(2) |
| O1 | Cu1 | 1.970(3) | C13A | H13B | 0.930(7) | C43A | H43A | 0.93(3) |
| O2 | C1 | 1.258(3) | C2 | C21A | 1.56(2) | C43A | H43B | 0.93(3) |
| O3 | C2 | 1.270(4) | C21A | H21A | 0.97(2) | O2W | H2A | 0.66(6) |
| O4 | C2 | 1.244(4) | C21A | H21B | 0.97(2) | O2W | H2B | 0.83(4) |
| O4 | Cu1 | 1.950(2) | C21A | C22A | 1.45(4) | Cu2 | O5 | 1.961(2) |
| C1 | C11A | 1.57(3) | C22A | H22A | 0.93(2) | Cu2 | O7 | 1.977(2) |
| C11A | H11A | 0.97(2) | C22A | C23A | 1.28(3) | Cu2 | O2W | 2.133(5) |
| C11A | H11B | 0.97(2) | C23A | H23A | 0.93(2) | O5 | C3 | 1.263(5) |
| C11A | C12A | 1.47(2) | C23A | H23B | 0.93(3) | O6 | C3 | 1.252(6) |
| C12A | H12A | 0.93(1) | O1W | H1A | 0.78(4) | O7 | C4 | 1.253(6) |
| C12A | C13A | 1.22(2) | O1W | H1B | 0.71(4) | O8 | C4 | 1.255(5) |
| C13A | H13A | 0.93(1) | Cu2 | O5 | 1.961(2) | C3 | C31 | 1.511(4) |
| C13A | H13B | 0.930(7) | Cu2 | O7 | 1.977(2) | C31 | H31A | 0.969(3) |
| C2 | C21A | 1.56(2) | Cu2 | O2W | 2.133(5) | C31 | H31B | 0.970(4) |
| C21A | H21A | 0.97(2) | Cu2 | Cu2 | 2.6060(7) | C31 | C32 | 1.455(7) |
| C21A | H21B | 0.97(2) | Cu2 | O6 | 1.949(2) | C32 | H32 | 0.930(5) |
| C21A | C22A | 1.45(4) | Cu2 | O8 | 1.966(2) | C32 | C33 | 1.301(6) |
| C22A | H22A | 0.93(2) | O5 | C3 | 1.263(5) | C33 | H33B | 0.930(7) |
| C22A | C23A | 1.28(3) | O6 | C3 | 1.252(6) | C33 | H33A | 0.930(8) |
| C23A | H23A | 0.93(2) | O6 | Cu2 | 1.949(2) | C4 | C41A | 1.40(2) |
| C23A | H23B | 0.93(3) | O7 | C4 | 1.253(6) | C41A | H41B | 0.97(2) |
| O1W | H1A | 0.78(4) | O8 | C4 | 1.255(5) | C41A | H41A | 0.97(2) |
| O1W | H1B | 0.71(4) | O8 | Cu2 | 1.966(2) | C41A | C42A | 1.45(2) |
| Cu1 | O2 | 1.958(3) | C3 | C31 | 1.511(4) | C42A | H42A | 0.93(2) |
| Cu1 | O3 | 1.972(2) | C31 | H31A | 0.969(3) | C42A | C43A | 1.28(2) |
| Cu1 | O1W | 2.151(2) | C31 | H31B | 0.970(4) | C43A | H43A | 0.93(3) |
| O1 | C1 | 1.265(5) | C31 | C32 | 1.455(7) | C43A | H43B | 0.93(3) |
| O2 | C1 | 1.258(3) | C32 | H32 | 0.930(5) | O2W | H2A | 0.66(6) |
| O3 | C2 | 1.270(4) | C32 | C33 | 1.301(6) | O2W | H2B | 0.83(4) |
| O4 | C2 | 1.244(4) | C33 | H33B | 0.930(7) | | | |

| Atomi | | | Angolo (°) | Atomi | | | Angolo (°) |
|-------|------|------|------------|-------|------|------|------------|
| O2 | Cu1 | O3 | 89.66(9) | Cu1 | Cu1 | O2 | 85.29(7) |
| O2 | Cu1 | O1W | 100.0(1) | Cu1 | Cu1 | O3 | 82.76(7) |
| O2 | Cu1 | Cu1 | 85.29(7) | Cu1 | Cu1 | O1W | 173.75(9) |
| O2 | Cu1 | O1 | 168.56(9) | O1 | Cu1 | O4 | 88.6(1) |
| O2 | Cu1 | O4 | 89.6(1) | O1 | Cu1 | O2 | 168.56(9) |
| O3 | Cu1 | O1W | 93.9(1) | O1 | Cu1 | O3 | 89.87(9) |
| O3 | Cu1 | Cu1 | 82.76(7) | O1 | Cu1 | O1W | 91.4(1) |
| O3 | Cu1 | O1 | 89.87(9) | O4 | Cu1 | O2 | 89.6(1) |
| O3 | Cu1 | O4 | 168.6(1) | O4 | Cu1 | O3 | 168.6(1) |
| O1W | Cu1 | Cu1 | 173.75(9) | O4 | Cu1 | O1W | 97.4(1) |
| O1W | Cu1 | O1 | 91.4(1) | O2 | Cu1 | O3 | 89.66(9) |
| O1W | Cu1 | O4 | 97.4(1) | O2 | Cu1 | O1W | 100.0(1) |
| Cu1 | Cu1 | O1 | 83.32(7) | O3 | Cu1 | O1W | 93.9(1) |
| Cu1 | Cu1 | O4 | 85.84(7) | Cu1 | O1 | C1 | 124.1(2) |
| O1 | Cu1 | O4 | 88.6(1) | Cu1 | O2 | C1 | 122.5(2) |
| C1 | O1 | Cu1 | 124.1(2) | Cu1 | O3 | C2 | 123.8(2) |
| Cu1 | O2 | C1 | 122.5(2) | Cu1 | O4 | C2 | 121.9(2) |
| Cu1 | O3 | C2 | 123.8(2) | O1 | C1 | O2 | 124.8(3) |
| C2 | O4 | Cu1 | 121.9(2) | O1 | C1 | C11A | 119.5(8) |
| O1 | C1 | O2 | 124.8(3) | O2 | C1 | C11A | 115.7(8) |
| O1 | C1 | C11A | 119.5(8) | C1 | C11A | H11A | 109(2) |
| O2 | C1 | C11A | 115.7(8) | C1 | C11A | H11B | 109(2) |
| C1 | C11A | H11A | 109(2) | C1 | C11A | C12A | 114(2) |
| C1 | C11A | H11B | 109(2) | H11A | C11A | H11B | 108(2) |
| C1 | C11A | C12A | 114(2) | H11A | C11A | C12A | 109(2) |
| H11A | C11A | H11B | 108(2) | H11B | C11A | C12A | 109(2) |
| H11A | C11A | C12A | 109(2) | C11A | C12A | H12A | 119(2) |
| H11B | C11A | C12A | 109(2) | C11A | C12A | C13A | 122(2) |
| C11A | C12A | H12A | 119(2) | H12A | C12A | C13A | 119(2) |
| C11A | C12A | C13A | 122(2) | C12A | C13A | H13A | 120(1) |
| H12A | C12A | C13A | 119(2) | C12A | C13A | H13B | 120(1) |
| C12A | C13A | H13A | 120(1) | H13A | C13A | H13B | 120(1) |
| C12A | C13A | H13B | 120(1) | O3 | C2 | O4 | 125.6(3) |
| H13A | C13A | H13B | 120(1) | O3 | C2 | C21A | 114.3(9) |
| O3 | C2 | O4 | 125.6(3) | O4 | C2 | C21A | 120.1(9) |
| O3 | C2 | C21A | 114.3(9) | C2 | C21A | H21A | 109(2) |
| O4 | C2 | C21A | 120.1(9) | C2 | C21A | H21B | 109(2) |
| C2 | C21A | H21A | 109(2) | C2 | C21A | C22A | 112(2) |
| C2 | C21A | H21B | 109(2) | H21A | C21A | H21B | 108(2) |
| C2 | C21A | C22A | 112(2) | H21A | C21A | C22A | 109(2) |
| H21A | C21A | H21B | 108(2) | H21B | C21A | C22A | 109(2) |
| H21A | C21A | C22A | 109(2) | C21A | C22A | H22A | 119(2) |
| H21B | C21A | C22A | 109(2) | C21A | C22A | C23A | 122(2) |
| C21A | C22A | H22A | 119(2) | H22A | C22A | C23A | 119(2) |
| C21A | C22A | C23A | 122(2) | C22A | C23A | H23A | 120(2) |
| H22A | C22A | C23A | 119(2) | C22A | C23A | H23B | 120(2) |
| C22A | C23A | H23A | 120(2) | H23A | C23A | H23B | 120(2) |
| C22A | C23A | H23B | 120(2) | Cu1 | O1W | H1A | 129(3) |
| H23A | C23A | H23B | 120(2) | Cu1 | O1W | H1B | 129(4) |
| Cu1 | O1W | H1A | 129(3) | H1A | O1W | H1B | 100(5) |
| Cu1 | O1W | H1B | 129(4) | O5 | Cu2 | O7 | 87.3(1) |
| H1A | O1W | H1B | 100(5) | O5 | Cu2 | O2W | 93.7(1) |
| Cu1 | Cu1 | O1 | 83.32(7) | O5 | Cu2 | Cu2 | 84.31(7) |
| Cu1 | Cu1 | O4 | 85.84(7) | O5 | Cu2 | O6 | 168.8(1) |

| | | | | | | | |
|------|------|------|----------|------|------|------|----------|
| O5 | Cu2 | O8 | 91.3(1) | Cu2 | Cu2 | O5 | 84.31(7) |
| O7 | Cu2 | O2W | 97.8(1) | Cu2 | Cu2 | O7 | 86.85(7) |
| O7 | Cu2 | Cu2 | 86.85(7) | Cu2 | Cu2 | O2W | 174.8(1) |
| O7 | Cu2 | O6 | 90.2(1) | O6 | Cu2 | O8 | 89.1(1) |
| O7 | Cu2 | O8 | 169.1(1) | O6 | Cu2 | O5 | 168.8(1) |
| O2W | Cu2 | Cu2 | 174.8(1) | O6 | Cu2 | O7 | 90.2(1) |
| O2W | Cu2 | O6 | 97.4(1) | O6 | Cu2 | O2W | 97.4(1) |
| O2W | Cu2 | O8 | 93.0(1) | O8 | Cu2 | O5 | 91.3(1) |
| Cu2 | Cu2 | O6 | 84.70(7) | O8 | Cu2 | O7 | 169.1(1) |
| Cu2 | Cu2 | O8 | 82.24(7) | O8 | Cu2 | O2W | 93.0(1) |
| O6 | Cu2 | O8 | 89.1(1) | O5 | Cu2 | O7 | 87.3(1) |
| Cu2 | O5 | C3 | 122.6(2) | O5 | Cu2 | O2W | 93.7(1) |
| C3 | O6 | Cu2 | 123.0(2) | O7 | Cu2 | O2W | 97.8(1) |
| Cu2 | O7 | C4 | 119.6(2) | Cu2 | O5 | C3 | 122.6(2) |
| C4 | O8 | Cu2 | 125.5(2) | Cu2 | O6 | C3 | 123.0(2) |
| O5 | C3 | O6 | 125.1(3) | Cu2 | O7 | C4 | 119.6(2) |
| O5 | C3 | C31 | 117.5(3) | Cu2 | O8 | C4 | 125.5(2) |
| O6 | C3 | C31 | 117.4(3) | O5 | C3 | O6 | 125.1(3) |
| C3 | C31 | H31A | 108.5(3) | O5 | C3 | C31 | 117.5(3) |
| C3 | C31 | H31B | 108.4(3) | O6 | C3 | C31 | 117.4(3) |
| C3 | C31 | C32 | 115.3(3) | C3 | C31 | H31A | 108.5(3) |
| H31A | C31 | H31B | 107.5(4) | C3 | C31 | H31B | 108.4(3) |
| H31A | C31 | C32 | 108.4(4) | C3 | C31 | C32 | 115.3(3) |
| H31B | C31 | C32 | 108.5(4) | H31A | C31 | H31B | 107.5(4) |
| C31 | C32 | H32 | 117.9(4) | H31A | C31 | C32 | 108.4(4) |
| C31 | C32 | C33 | 124.4(4) | H31B | C31 | C32 | 108.5(4) |
| H32 | C32 | C33 | 117.7(5) | C31 | C32 | H32 | 117.9(4) |
| C32 | C33 | H33B | 120.1(6) | C31 | C32 | C33 | 124.4(4) |
| C32 | C33 | H33A | 119.9(6) | H32 | C32 | C33 | 117.7(5) |
| H33B | C33 | H33A | 120.0(6) | C32 | C33 | H33B | 120.1(6) |
| O7 | C4 | O8 | 125.7(3) | C32 | C33 | H33A | 119.9(6) |
| O7 | C4 | C41A | 116.4(9) | H33B | C33 | H33A | 120.0(6) |
| O8 | C4 | C41A | 117.8(9) | O7 | C4 | O8 | 125.7(3) |
| C4 | C41A | H41B | 107(2) | O7 | C4 | C41A | 116.4(9) |
| C4 | C41A | H41A | 107(2) | O8 | C4 | C41A | 117.8(9) |
| C4 | C41A | C42A | 121(2) | C4 | C41A | H41B | 107(2) |
| H41B | C41A | H41A | 107(2) | C4 | C41A | H41A | 107(2) |
| H41B | C41A | C42A | 107(2) | C4 | C41A | C42A | 121(2) |
| H41A | C41A | C42A | 107(2) | H41B | C41A | H41A | 107(2) |
| C41A | C42A | H42A | 118(1) | H41B | C41A | C42A | 107(2) |
| C41A | C42A | C43A | 123(2) | H41A | C41A | C42A | 107(2) |
| H42A | C42A | C43A | 119(2) | C41A | C42A | H42A | 118(1) |
| C42A | C43A | H43A | 120(3) | C41A | C42A | C43A | 123(2) |
| C42A | C43A | H43B | 120(3) | H42A | C42A | C43A | 119(2) |
| H43A | C43A | H43B | 120(3) | C42A | C43A | H43A | 120(3) |
| Cu2 | O2W | H2A | 127(6) | C42A | C43A | H43B | 120(3) |
| Cu2 | O2W | H2B | 118(3) | H43A | C43A | H43B | 120(3) |
| H2A | O2W | H2B | 114(6) | Cu2 | O2W | H2A | 127(6) |
| Cu2 | Cu2 | O6 | 84.70(7) | Cu2 | O2W | H2B | 118(3) |
| Cu2 | Cu2 | O8 | 82.24(7) | H2A | O2W | H2B | 114(6) |

Legami idrogeno in [Cu(Vnac)₂(H₂O)]

| D-H...A | d(D-H) Å | d(H...A) Å | d(D...A) Å | <(DHA) ° |
|--------------|----------|------------|------------|----------|
| O1W-H1A...O7 | 0.78(3) | 2.06(4) | 2.819(3) | 162(3) |
| O1W-H1B...O1 | 0.72(4) | 2.11(4) | 2.827(3) | 174(4) |
| O2W-H2A...O5 | 0.67(5) | 2.46(5) | 3.102(4) | 160(6) |
| O2W-H2B...O3 | 0.83(4) | 1.94(4) | 2.769(4) | 176(4) |

[Cu(Bnz)₂(Hpz)] CuBnz_m

| Legame | | Å | Legame | | Å | Legame | | Å |
|--------|----|----------|--------|-----|----------|--------|-----|----------|
| Cu1 | N1 | 1.977(3) | C6 | C7 | 1.376(5) | C4 | H4 | 0.930(4) |
| Cu1 | O1 | 1.942(2) | C7 | H7 | 0.930(3) | C4 | C5 | 1.374(5) |
| Cu1 | O2 | 2.676(2) | C8 | H8 | 0.928(4) | C5 | H5 | 0.930(4) |
| Cu1 | N1 | 1.977(3) | C8 | C9 | 1.342(6) | C5 | C6 | 1.374(6) |
| Cu1 | O1 | 1.942(2) | C8 | N2 | 1.321(5) | C6 | H6 | 0.929(4) |
| Cu1 | O2 | 2.676(2) | C9 | H9 | 0.930(4) | C6 | C7 | 1.376(5) |
| C1 | C2 | 1.499(4) | C9 | C10 | 1.376(6) | C7 | H7 | 0.930(3) |
| C1 | O1 | 1.281(4) | C10 | H10 | 0.930(3) | C8 | H8 | 0.928(4) |
| C1 | O2 | 1.239(4) | C10 | N1 | 1.325(5) | C8 | C9 | 1.342(6) |
| C2 | C3 | 1.383(4) | N1 | N2 | 1.341(4) | C8 | N2 | 1.321(5) |
| C2 | C7 | 1.375(4) | N2 | H2 | 0.860(3) | C9 | H9 | 0.930(4) |
| C3 | H3 | 0.931(3) | C1 | C2 | 1.499(4) | C9 | C10 | 1.376(6) |
| C3 | C4 | 1.381(5) | C1 | O1 | 1.281(4) | C10 | H10 | 0.930(3) |
| C4 | H4 | 0.930(4) | C1 | O2 | 1.239(4) | C10 | N1 | 1.325(5) |
| C4 | C5 | 1.374(5) | C2 | C3 | 1.383(4) | N1 | N2 | 1.341(4) |
| C5 | H5 | 0.930(4) | C2 | C7 | 1.375(4) | N2 | H2 | 0.860(3) |
| C5 | C6 | 1.374(6) | C3 | H3 | 0.931(3) | | | |
| C6 | H6 | 0.929(4) | C3 | C4 | 1.381(5) | | | |

| Atomi | | | | Angolo(°) | Atomi | | | | Angolo(°) |
|-------|-----|----|--|------------|-------|----|----|--|-----------|
| O1 | Cu1 | O1 | | 180.0 | O1 | C1 | C2 | | 116.5(3) |
| O1 | Cu1 | N1 | | 89.76(10) | C7 | C2 | C3 | | 119.2(3) |
| O1 | Cu1 | N1 | | 90.23(10) | C7 | C2 | C1 | | 120.2(3) |
| O1 | Cu1 | N1 | | 90.24(10) | C3 | C2 | C1 | | 120.6(3) |
| O1 | Cu1 | N1 | | 89.77(10) | C4 | C3 | C2 | | 119.9(3) |
| N1 | Cu1 | N1 | | 180.00(14) | C4 | C3 | H3 | | 120.1 |
| O1 | Cu1 | O2 | | 125.46(7) | C2 | C3 | H3 | | 120.1 |
| O1 | Cu1 | O2 | | 54.54(7) | C5 | C4 | C3 | | 120.7(3) |
| N1 | Cu1 | O2 | | 90.37(9) | C5 | C4 | H4 | | 119.6 |
| N1 | Cu1 | O2 | | 89.63(9) | C3 | C4 | H4 | | 119.6 |
| O2 | C1 | O1 | | 122.9(3) | C6 | C5 | C4 | | 119.3(3) |
| O2 | C1 | C2 | | 120.6(3) | C6 | C5 | H5 | | 120.4 |

| | | | | | | | |
|----|----|-----|----------|-----|-----|-----|------------|
| C4 | C5 | H5 | 120.4 | C10 | C9 | H9 | 127.2 |
| C5 | C6 | C7 | 120.4(3) | N1 | C10 | C9 | 110.2(3) |
| C5 | C6 | H6 | 119.8 | N1 | C10 | H10 | 124.9 |
| C7 | C6 | H6 | 119.8 | C9 | C10 | H10 | 124.9 |
| C2 | C7 | C6 | 120.6(3) | C10 | N1 | N2 | 105.1(3) |
| C2 | C7 | H7 | 119.7 | C10 | N1 | Cu1 | 130.3(2) |
| C6 | C7 | H7 | 119.7 | N2 | N1 | Cu1 | 124.3(2) |
| N2 | C8 | C9 | 107.8(3) | C8 | N2 | N1 | 111.2(3) |
| N2 | C8 | H8 | 126.1 | C8 | N2 | H2 | 124.4 |
| C9 | C8 | H8 | 126.1 | N1 | N2 | H2 | 124.4 |
| C8 | C9 | C10 | 105.7(3) | C1 | O1 | Cu1 | 107.78(18) |
| C8 | C9 | H9 | 127.2 | C1 | O2 | Cu1 | 74.58(17) |

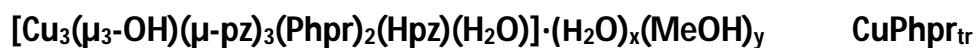
Legami idrogeno in CuBnz_m

| D-H...A | d(D-H) Å | d(H...A) Å | d(D...A) Å | <(DHA) ° |
|------------|----------|------------|------------|----------|
| N2-H2...O2 | 0.86 | 2.06 | 2.791(4) | 142.6 |

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Phac)₂] CuPhac_{tr}

| Legame | Å | Legame | Å | Legame | Å | | | |
|--------|-----|----------|-----|--------|----------|-----|------|----------|
| Cu1 | N4 | 1.926(3) | N3 | C6 | 1.342(5) | C5 | C13 | 1.372(7) |
| Cu1 | O4 | 1.939(3) | N2 | C8 | 1.323(6) | C1 | H1 | 0.929(6) |
| Cu1 | N3 | 1.941(3) | C6 | H6 | 0.929(4) | C1 | C2 | 1.382(8) |
| Cu1 | O3 | 1.965(2) | C6 | C7 | 1.378(6) | C1 | C13 | 1.376(7) |
| Cu2 | N2 | 1.930(3) | C7 | H7 | 0.930(4) | C2 | H2 | 0.930(6) |
| Cu2 | O3 | 1.945(5) | C7 | C8 | 1.373(6) | C2 | C3 | 1.362(8) |
| Cu2 | N2 | 1.930(3) | C8 | H8 | 0.930(5) | C3 | H3 | 0.932(6) |
| Cu2 | O6 | 2.119(4) | O3 | Cu1 | 1.965(2) | C3 | C4 | 1.364(8) |
| Cu2 | O6 | 2.119(4) | C9 | O6 | 1.245(7) | C4 | H4 | 0.930(6) |
| N4 | C11 | 1.341(6) | C9 | C10 | 1.529(7) | C13 | C10 | 1.510(8) |
| N4 | N4 | 1.373(5) | O6 | Cu2 | 2.119(4) | N3 | N2 | 1.396(5) |
| O4 | C9 | 1.256(7) | C10 | H10A | 0.970(5) | N3 | C6 | 1.342(5) |
| C5 | H5 | 0.931(5) | C10 | H10B | 0.968(6) | N2 | C8 | 1.323(6) |
| C5 | C4 | 1.384(8) | C11 | H11 | 0.930(6) | C6 | H6 | 0.929(4) |
| C5 | C13 | 1.372(7) | C11 | C12 | 1.352(7) | C6 | C7 | 1.378(6) |
| C1 | H1 | 0.929(6) | C12 | H12 | 0.930(7) | C7 | H7 | 0.930(4) |
| C1 | C2 | 1.382(8) | C12 | C11 | 1.352(7) | C7 | C8 | 1.373(6) |
| C1 | C13 | 1.376(7) | N4 | C11 | 1.341(6) | C8 | H8 | 0.930(5) |
| C2 | H2 | 0.930(6) | N4 | Cu1 | 1.926(3) | C9 | O6 | 1.245(7) |
| C2 | C3 | 1.362(8) | C11 | H11 | 0.930(6) | C9 | C10 | 1.529(7) |
| C3 | H3 | 0.932(6) | Cu1 | O4 | 1.939(3) | O6 | Cu2 | 2.119(4) |
| C3 | C4 | 1.364(8) | Cu1 | N3 | 1.941(3) | C10 | H10A | 0.970(5) |
| C4 | H4 | 0.930(6) | O4 | C9 | 1.256(7) | C10 | H10B | 0.968(6) |
| C13 | C10 | 1.510(8) | C5 | H5 | 0.931(5) | | | |
| N3 | N2 | 1.396(5) | C5 | C4 | 1.384(8) | | | |

| Atomi | | | | Angolo (°) | | | | Atomi | | | | Angolo (°) | | | |
|-------|-----|-----|----------|------------|-----|-----|----------|-------|--|--|--|------------|--|--|--|
| Cu1 | O3 | Cu2 | 120.9(2) | C7 | C6 | N3 | 109.7(4) | | | | | | | | |
| Cu1 | O3 | Cu1 | 118.2(2) | C6 | N3 | N2 | 107.2(3) | | | | | | | | |
| N4 | Cu1 | N3 | 176.7(2) | C6 | N3 | Cu1 | 131.5(3) | | | | | | | | |
| Cu1 | O4 | C9 | 116.6(3) | C8 | N2 | Cu2 | 131.8(3) | | | | | | | | |
| O4 | C9 | O6 | 125.3(5) | O4 | Cu1 | O3 | 173.4(2) | | | | | | | | |
| C9 | O6 | Cu2 | 144.9(4) | N3 | Cu1 | O4 | 92.1(2) | | | | | | | | |
| C9 | C10 | C13 | 116.7(4) | N4 | Cu1 | O4 | 90.7(2) | | | | | | | | |
| C10 | C13 | C5 | 120.9(4) | Cu1 | N4 | N4 | 121.2(3) | | | | | | | | |
| C13 | C5 | C4 | 120.8(5) | C11 | N4 | Cu1 | 131.8(3) | | | | | | | | |
| C5 | C4 | C3 | 120.2(5) | N4 | N4 | C11 | 106.9(4) | | | | | | | | |
| C4 | C3 | C2 | 119.7(5) | N4 | C11 | C12 | 110.4(5) | | | | | | | | |
| C3 | C2 | C1 | 120.2(5) | C11 | C12 | C11 | 105.4(6) | | | | | | | | |
| C2 | C1 | C13 | 120.8(5) | N2 | Cu2 | N2 | 177.0(2) | | | | | | | | |
| C1 | C13 | C5 | 118.3(5) | O3 | Cu2 | O6 | 134.3(2) | | | | | | | | |
| C1 | C13 | C10 | 120.8(4) | N2 | Cu2 | O6 | 89.8(2) | | | | | | | | |
| N3 | Cu1 | O3 | 87.9(2) | N2 | Cu2 | O6 | 92.3(2) | | | | | | | | |
| N4 | Cu1 | O3 | 89.6(2) | N2 | Cu2 | O3 | 88.5(2) | | | | | | | | |
| N2 | N3 | Cu1 | 121.2(3) | N3 | N2 | Cu2 | 121.0(3) | | | | | | | | |
| N3 | N2 | C8 | 107.2(4) | C8 | N2 | Cu2 | 131.8(3) | | | | | | | | |
| N2 | C8 | C7 | 110.8(4) | O6 | Cu2 | O6 | 91.4(2) | | | | | | | | |
| C8 | C7 | C6 | 105.0(4) | | | | | | | | | | | | |



| Legame | | | Legame | | | Legame | | |
|--------|-----|---------|--------|-----|---------|--------|-----|---------|
| | Å | | | Å | | | Å | |
| N1 | C1 | 1.39(5) | N4 | Cu3 | 1.95(3) | C12 | N8 | 1.36(6) |
| N1 | N2 | 1.33(4) | N5 | C7 | 1.42(5) | N8 | Cu5 | 1.93(3) |
| N1 | Cu1 | 1.94(3) | N5 | N6 | 1.38(3) | N9 | C13 | 1.42(5) |
| C1 | H1 | 0.93(4) | N5 | Cu3 | 1.94(3) | N9 | N10 | 1.34(4) |
| C1 | C2 | 1.35(6) | C7 | H7 | 0.93(4) | N9 | Cu5 | 1.94(3) |
| C2 | H2 | 0.93(4) | C7 | C8 | 1.36(5) | C13 | H13 | 0.93(4) |
| C2 | C3 | 1.33(5) | C8 | H8 | 0.93(4) | C13 | C14 | 1.29(6) |
| C3 | H3 | 0.94(4) | C8 | C9 | 1.32(6) | C14 | H14 | 0.93(4) |
| C3 | N2 | 1.30(5) | C9 | H9 | 0.93(4) | C14 | C15 | 1.41(6) |
| N2 | Cu2 | 1.96(2) | C9 | N6 | 1.35(5) | C15 | H15 | 0.93(4) |
| N3 | C4 | 1.36(4) | N6 | Cu1 | 1.93(3) | C15 | N10 | 1.36(4) |
| N3 | N4 | 1.35(4) | N7 | C10 | 1.35(5) | N10 | Cu6 | 1.95(3) |
| N3 | Cu2 | 1.98(2) | N7 | N8 | 1.37(4) | N11 | C16 | 1.31(5) |
| C4 | H4 | 0.93(4) | N7 | Cu4 | 1.93(3) | N11 | N12 | 1.34(4) |
| C4 | C5 | 1.35(6) | C10 | H10 | 0.93(4) | N11 | Cu6 | 1.94(3) |
| C5 | H5 | 0.93(4) | C10 | C11 | 1.38(6) | C16 | H16 | 0.93(4) |
| C5 | C6 | 1.30(6) | C11 | H11 | 0.94(4) | C16 | C17 | 1.38(5) |
| C6 | H6 | 0.94(4) | C11 | C12 | 1.38(5) | C17 | H17 | 0.93(4) |
| C6 | N4 | 1.35(4) | C12 | H12 | 0.93(4) | C17 | C18 | 1.45(6) |

| | | | | | | | | |
|-----|------|---------|------|------|---------|-----|------|---------|
| C18 | H18 | 0.93(4) | C31 | H31B | 0.97(5) | C54 | H54 | 0.92(3) |
| C18 | N12 | 1.34(5) | C31 | C32 | 1.24(8) | C54 | C55 | 1.40(5) |
| N12 | Cu4 | 1.99(3) | C32 | H32A | 0.98(7) | C55 | H55 | 0.93(3) |
| N13 | C60 | 1.35(5) | C32 | H32B | 0.96(7) | C55 | C56 | 1.39(5) |
| N13 | N14 | 1.41(3) | C32 | C33 | 1.79(6) | C56 | H56 | 0.93(2) |
| N13 | Cu3 | 2.01(3) | C34 | H34 | 0.93(3) | C56 | C57 | 1.39(4) |
| C60 | H60 | 0.93(3) | C34 | C35 | 1.39(3) | C57 | H57 | 0.93(3) |
| C60 | C61 | 1.36(5) | C34 | C33 | 1.39(5) | C57 | C58 | 1.40(5) |
| C61 | H61 | 0.93(4) | C35 | H35 | 0.93(4) | C58 | H58 | 0.93(3) |
| C61 | C62 | 1.39(5) | C35 | C36 | 1.39(5) | Cu1 | O1 | 1.97(2) |
| C62 | H62 | 0.93(3) | C36 | H36 | 0.93(2) | Cu2 | O1 | 1.93(3) |
| C62 | N14 | 1.29(5) | C36 | C37 | 1.39(5) | Cu2 | O7 | 2.28(2) |
| N14 | H14A | 0.86(3) | C37 | H37 | 0.93(3) | Cu3 | O1 | 2.01(2) |
| N15 | C63 | 1.27(6) | C37 | C38 | 1.39(3) | Cu3 | O8 | 2.49(2) |
| N15 | N16 | 1.34(5) | C38 | H38 | 0.92(4) | Cu4 | O2 | 2.00(2) |
| N15 | Cu6 | 2.09(3) | C38 | C33 | 1.40(5) | Cu6 | O2 | 1.96(2) |
| C65 | H65 | 0.93(5) | O7 | C40 | 1.08(6) | Cu6 | O11 | 2.54(3) |
| C65 | C64 | 1.17(8) | O7 | Cu2 | 2.04(3) | Cu5 | O2 | 2.02(3) |
| C65 | N16 | 1.44(7) | O7 | Cu2 | 2.28(2) | O1 | H100 | 0.85(8) |
| C64 | H64 | 0.93(5) | O8 | C40 | 1.34(6) | O2 | H200 | 0.8(1) |
| C64 | C63 | 1.41(6) | O8 | Cu3 | 2.49(2) | N1 | C1 | 1.39(5) |
| C63 | H63 | 0.94(4) | C40 | C41A | 1.41(6) | N1 | N2 | 1.33(4) |
| N16 | H16A | 0.85(4) | C41A | H41A | 1.0(1) | N1 | Cu1 | 1.94(3) |
| O3 | C20 | 1.25(5) | C41A | H41B | 0.97(9) | C1 | H1 | 0.93(4) |
| O3 | Cu1 | 1.96(2) | C41A | C42A | 1.2(1) | C1 | C2 | 1.35(6) |
| O3 | Cu4 | 2.42(2) | C42A | H42A | 0.97(6) | C2 | H2 | 0.93(4) |
| O4 | C20 | 1.28(5) | C42A | H42B | 0.97(6) | C2 | C3 | 1.33(5) |
| C20 | C21 | 1.48(5) | C42A | C43 | 1.65(5) | C3 | H3 | 0.94(4) |
| C21 | H21A | 0.97(4) | C43 | C44 | 1.39(5) | C3 | N2 | 1.30(5) |
| C21 | H21B | 0.97(4) | C43 | C48 | 1.40(4) | N2 | Cu2 | 1.96(2) |
| C21 | C22 | 1.42(5) | C44 | H44 | 0.93(2) | N3 | C4 | 1.36(4) |
| C22 | H22A | 0.98(4) | C44 | C45 | 1.39(5) | N3 | N4 | 1.35(4) |
| C22 | H22B | 0.97(4) | C45 | H45 | 0.93(3) | N3 | Cu2 | 1.98(2) |
| C22 | C23 | 1.50(4) | C45 | C46 | 1.40(4) | C4 | H4 | 0.93(4) |
| C23 | C28 | 1.39(2) | C46 | H46 | 0.93(2) | C4 | C5 | 1.35(6) |
| C23 | C24 | 1.39(3) | C46 | C47 | 1.39(5) | C5 | H5 | 0.93(4) |
| C28 | H28 | 0.93(2) | C47 | H47 | 0.93(2) | C5 | C6 | 1.30(6) |
| C28 | C27 | 1.39(2) | C47 | C48 | 1.39(5) | C6 | H6 | 0.94(4) |
| C27 | H27 | 0.93(2) | C48 | H48 | 0.93(3) | C6 | N4 | 1.35(4) |
| C27 | C26 | 1.39(3) | O9 | C50 | 1.22(5) | N4 | Cu3 | 1.95(3) |
| C26 | H26 | 0.93(2) | O9 | Cu5 | 1.93(3) | N5 | C7 | 1.42(5) |
| C26 | C25 | 1.39(2) | O10 | C50 | 1.33(4) | N5 | N6 | 1.38(3) |
| C25 | H25 | 0.93(2) | C50 | C51 | 1.66(7) | N5 | Cu3 | 1.94(3) |
| C25 | C24 | 1.39(2) | C51 | H51A | 0.97(4) | C7 | H7 | 0.93(4) |
| C24 | H24 | 0.93(2) | C51 | H51B | 0.97(4) | C7 | C8 | 1.36(5) |
| O5 | C30 | 1.27(5) | C51 | C52 | 1.42(5) | C8 | H8 | 0.93(4) |
| O5 | Cu1 | 2.40(2) | C52 | H52A | 0.97(4) | C8 | C9 | 1.32(6) |
| O5 | Cu4 | 1.96(3) | C52 | H52B | 0.97(4) | C9 | H9 | 0.93(4) |
| O6 | C30 | 1.20(5) | C52 | C53 | 1.42(5) | C9 | N6 | 1.35(5) |
| C30 | C31 | 1.61(6) | C53 | C54 | 1.39(4) | N6 | Cu1 | 1.93(3) |
| C31 | H31A | 0.97(5) | C53 | C58 | 1.39(5) | N7 | C10 | 1.35(5) |

| | | | | | | | | |
|-----|------|---------|-----|------|---------|------|------|---------|
| N7 | N8 | 1.37(4) | N16 | H16A | 0.85(4) | C40 | C41A | 1.41(6) |
| N7 | Cu4 | 1.93(3) | O3 | C20 | 1.25(5) | C41A | H41A | 1.0(1) |
| C10 | H10 | 0.93(4) | O3 | Cu1 | 1.96(2) | C41A | H41B | 0.97(9) |
| C10 | C11 | 1.38(6) | O3 | Cu4 | 2.42(2) | C41A | C42A | 1.2(1) |
| C11 | H11 | 0.94(4) | O4 | C20 | 1.28(5) | C42A | H42A | 0.97(6) |
| C11 | C12 | 1.38(5) | C20 | C21 | 1.48(5) | C42A | H42B | 0.97(6) |
| C12 | H12 | 0.93(4) | C21 | H21A | 0.97(4) | C42A | C43 | 1.65(5) |
| C12 | N8 | 1.36(6) | C21 | H21B | 0.97(4) | C43 | C44 | 1.39(5) |
| N8 | Cu5 | 1.93(3) | C21 | C22 | 1.42(5) | C43 | C48 | 1.40(4) |
| N9 | C13 | 1.42(5) | C22 | H22A | 0.98(4) | C44 | H44 | 0.93(2) |
| N9 | N10 | 1.34(4) | C22 | H22B | 0.97(4) | C44 | C45 | 1.39(5) |
| N9 | Cu5 | 1.94(3) | C22 | C23 | 1.50(4) | C45 | H45 | 0.93(3) |
| C13 | H13 | 0.93(4) | C23 | C28 | 1.39(2) | C45 | C46 | 1.40(4) |
| C13 | C14 | 1.29(6) | C23 | C24 | 1.39(3) | C46 | H46 | 0.93(2) |
| C14 | H14 | 0.93(4) | C28 | H28 | 0.93(2) | C46 | C47 | 1.39(5) |
| C14 | C15 | 1.41(6) | C28 | C27 | 1.39(2) | C47 | H47 | 0.93(2) |
| C15 | H15 | 0.93(4) | C27 | H27 | 0.93(2) | C47 | C48 | 1.39(5) |
| C15 | N10 | 1.36(4) | C27 | C26 | 1.39(3) | C48 | H48 | 0.93(3) |
| N10 | Cu6 | 1.95(3) | C26 | H26 | 0.93(2) | O9 | C50 | 1.22(5) |
| N11 | C16 | 1.31(5) | C26 | C25 | 1.39(2) | O9 | Cu5 | 1.93(3) |
| N11 | N12 | 1.34(4) | C25 | H25 | 0.93(2) | O10 | C50 | 1.33(4) |
| N11 | Cu6 | 1.94(3) | C25 | C24 | 1.39(2) | C50 | C51 | 1.66(7) |
| C16 | H16 | 0.93(4) | C24 | H24 | 0.93(2) | C51 | H51A | 0.97(4) |
| C16 | C17 | 1.38(5) | O5 | C30 | 1.27(5) | C51 | H51B | 0.97(4) |
| C17 | H17 | 0.93(4) | O5 | Cu1 | 2.40(2) | C51 | C52 | 1.42(5) |
| C17 | C18 | 1.45(6) | O5 | Cu4 | 1.96(3) | C52 | H52A | 0.97(4) |
| C18 | H18 | 0.93(4) | O6 | C30 | 1.20(5) | C52 | H52B | 0.97(4) |
| C18 | N12 | 1.34(5) | C30 | C31 | 1.61(6) | C52 | C53 | 1.42(5) |
| N12 | Cu4 | 1.99(3) | C31 | H31A | 0.97(5) | C53 | C54 | 1.39(4) |
| N13 | C60 | 1.35(5) | C31 | H31B | 0.97(5) | C53 | C58 | 1.39(5) |
| N13 | N14 | 1.41(3) | C31 | C32 | 1.24(8) | C54 | H54 | 0.92(3) |
| N13 | Cu3 | 2.01(3) | C32 | H32A | 0.98(7) | C54 | C55 | 1.40(5) |
| C60 | H60 | 0.93(3) | C32 | H32B | 0.96(7) | C55 | H55 | 0.93(3) |
| C60 | C61 | 1.36(5) | C32 | C33 | 1.79(6) | C55 | C56 | 1.39(5) |
| C61 | H61 | 0.93(4) | C34 | H34 | 0.93(3) | C56 | H56 | 0.93(2) |
| C61 | C62 | 1.39(5) | C34 | C35 | 1.39(3) | C56 | C57 | 1.39(4) |
| C62 | H62 | 0.93(3) | C34 | C33 | 1.39(5) | C57 | H57 | 0.93(3) |
| C62 | N14 | 1.29(5) | C35 | H35 | 0.93(4) | C57 | C58 | 1.40(5) |
| N14 | H14A | 0.86(3) | C35 | C36 | 1.39(5) | C58 | H58 | 0.93(3) |
| N15 | C63 | 1.27(6) | C36 | H36 | 0.93(2) | Cu1 | O1 | 1.97(2) |
| N15 | N16 | 1.34(5) | C36 | C37 | 1.39(5) | Cu2 | O1 | 1.93(3) |
| N15 | Cu6 | 2.09(3) | C37 | H37 | 0.93(3) | Cu3 | O1 | 2.01(2) |
| C65 | H65 | 0.93(5) | C37 | C38 | 1.39(3) | Cu4 | O2 | 2.00(2) |
| C65 | C64 | 1.17(8) | C38 | H38 | 0.92(4) | Cu6 | O2 | 1.96(2) |
| C65 | N16 | 1.44(7) | C38 | C33 | 1.40(5) | Cu6 | O11 | 2.54(3) |
| C64 | H64 | 0.93(5) | O7 | C40 | 1.08(6) | Cu5 | O2 | 2.02(3) |
| C64 | C63 | 1.41(6) | O7 | Cu2 | 2.04(3) | O1 | H100 | 0.85(8) |
| C63 | H63 | 0.94(4) | O8 | C40 | 1.34(6) | O2 | H200 | 0.8(1) |

| Atomi | | | Angolo (°) | Atomi | | | Angolo (°) |
|-------|-----|-----|------------|-------|-----|------|------------|
| C1 | N1 | N2 | 107(3) | C11 | C12 | H12 | 128(4) |
| C1 | N1 | Cu1 | 132(2) | C11 | C12 | N8 | 105(3) |
| N2 | N1 | Cu1 | 122(2) | H12 | C12 | N8 | 127(4) |
| N1 | C1 | H1 | 125(4) | N7 | N8 | C12 | 111(3) |
| N1 | C1 | C2 | 109(3) | N7 | N8 | Cu5 | 120(2) |
| H1 | C1 | C2 | 125(4) | C12 | N8 | Cu5 | 129(3) |
| C1 | C2 | H2 | 129(4) | C13 | N9 | N10 | 110(3) |
| C1 | C2 | C3 | 103(3) | C13 | N9 | Cu5 | 128(2) |
| H2 | C2 | C3 | 129(4) | N10 | N9 | Cu5 | 122(2) |
| C2 | C3 | H3 | 123(4) | N9 | C13 | H13 | 128(4) |
| C2 | C3 | N2 | 115(3) | N9 | C13 | C14 | 102(3) |
| H3 | C3 | N2 | 122(4) | H13 | C13 | C14 | 129(4) |
| N1 | N2 | C3 | 106(3) | C13 | C14 | H14 | 123(4) |
| N1 | N2 | Cu2 | 121(2) | C13 | C14 | C15 | 116(3) |
| C3 | N2 | Cu2 | 133(2) | H14 | C14 | C15 | 122(4) |
| C4 | N3 | N4 | 107(3) | C14 | C15 | H15 | 129(4) |
| C4 | N3 | Cu2 | 134(2) | C14 | C15 | N10 | 102(3) |
| N4 | N3 | Cu2 | 118(2) | H15 | C15 | N10 | 129(4) |
| N3 | C4 | H4 | 125(4) | N9 | N10 | C15 | 109(3) |
| N3 | C4 | C5 | 111(3) | N9 | N10 | Cu6 | 117(2) |
| H4 | C4 | C5 | 125(4) | C15 | N10 | Cu6 | 133(2) |
| C4 | C5 | H5 | 128(4) | C16 | N11 | N12 | 107(3) |
| C4 | C5 | C6 | 104(3) | C16 | N11 | Cu6 | 130(2) |
| H5 | C5 | C6 | 128(4) | N12 | N11 | Cu6 | 122(2) |
| C5 | C6 | H6 | 123(4) | N11 | C16 | H16 | 126(4) |
| C5 | C6 | N4 | 114(3) | N11 | C16 | C17 | 109(3) |
| H6 | C6 | N4 | 123(4) | H16 | C16 | C17 | 125(4) |
| N3 | N4 | C6 | 105(3) | C16 | C17 | H17 | 126(4) |
| N3 | N4 | Cu3 | 118(2) | C16 | C17 | C18 | 108(3) |
| C6 | N4 | Cu3 | 137(2) | H17 | C17 | C18 | 126(4) |
| C7 | N5 | N6 | 105(2) | C17 | C18 | H18 | 130(4) |
| C7 | N5 | Cu3 | 133(2) | C17 | C18 | N12 | 101(3) |
| N6 | N5 | Cu3 | 120(2) | H18 | C18 | N12 | 129(4) |
| N5 | C7 | H7 | 125(4) | N11 | N12 | C18 | 114(3) |
| N5 | C7 | C8 | 109(3) | N11 | N12 | Cu4 | 120(2) |
| H7 | C7 | C8 | 126(4) | C18 | N12 | Cu4 | 126(2) |
| C7 | C8 | H8 | 128(4) | C60 | N13 | N14 | 104(3) |
| C7 | C8 | C9 | 103(3) | C60 | N13 | Cu3 | 134(2) |
| H8 | C8 | C9 | 129(4) | N14 | N13 | Cu3 | 117(2) |
| C8 | C9 | H9 | 122(4) | N13 | C60 | H60 | 124(4) |
| C8 | C9 | N6 | 115(3) | N13 | C60 | C61 | 111(3) |
| H9 | C9 | N6 | 123(4) | H60 | C60 | C61 | 125(4) |
| N5 | N6 | C9 | 105(3) | C60 | C61 | H61 | 128(4) |
| N5 | N6 | Cu1 | 121(2) | C60 | C61 | C62 | 105(3) |
| C9 | N6 | Cu1 | 133(2) | H61 | C61 | C62 | 128(3) |
| C10 | N7 | N8 | 107(3) | C61 | C62 | H62 | 125(4) |
| C10 | N7 | Cu4 | 130(2) | C61 | C62 | N14 | 110(3) |
| N8 | N7 | Cu4 | 123(2) | H62 | C62 | N14 | 125(4) |
| N7 | C10 | H10 | 126(4) | N13 | N14 | C62 | 109(3) |
| N7 | C10 | C11 | 108(3) | N13 | N14 | H14A | 125(3) |
| H10 | C10 | C11 | 126(4) | C62 | N14 | H14A | 126(3) |
| C10 | C11 | H11 | 126(4) | C63 | N15 | N16 | 117(4) |
| C10 | C11 | C12 | 109(3) | C63 | N15 | Cu6 | 126(3) |
| H11 | C11 | C12 | 125(4) | N16 | N15 | Cu6 | 116(2) |

| | | | | | | | |
|------|-----|------|----------|------|------|------|----------|
| H65 | C65 | C64 | 122(6) | C30 | C31 | C32 | 102(5) |
| H65 | C65 | N16 | 123(5) | H31A | C31 | H31B | 109(5) |
| C64 | C65 | N16 | 115(5) | H31A | C31 | C32 | 111(5) |
| C65 | C64 | H64 | 126(5) | H31B | C31 | C32 | 111(5) |
| C65 | C64 | C63 | 109(5) | C31 | C32 | H32A | 112(6) |
| H64 | C64 | C63 | 126(5) | C31 | C32 | H32B | 112(6) |
| N15 | C63 | C64 | 103(4) | C31 | C32 | C33 | 99(5) |
| N15 | C63 | H63 | 128(5) | H32A | C32 | H32B | 110(6) |
| C64 | C63 | H63 | 129(5) | H32A | C32 | C33 | 111(5) |
| N15 | N16 | C65 | 96(4) | H32B | C32 | C33 | 112(5) |
| N15 | N16 | H16A | 132(4) | H34 | C34 | C35 | 120(3) |
| C65 | N16 | H16A | 132(5) | H34 | C34 | C33 | 120(3) |
| C20 | O3 | Cu1 | 132(3) | C35 | C34 | C33 | 120(3) |
| C20 | O3 | Cu4 | 127(2) | C34 | C35 | H35 | 120(3) |
| Cu1 | O3 | Cu4 | 100.8(9) | C34 | C35 | C36 | 120(3) |
| O3 | C20 | O4 | 121(4) | H35 | C35 | C36 | 120(3) |
| O3 | C20 | C21 | 123(4) | C35 | C36 | H36 | 120(3) |
| O4 | C20 | C21 | 116(4) | C35 | C36 | C37 | 120(3) |
| C20 | C21 | H21A | 107(3) | H36 | C36 | C37 | 119(3) |
| C20 | C21 | H21B | 107(3) | C36 | C37 | H37 | 120(3) |
| C20 | C21 | C22 | 124(4) | C36 | C37 | C38 | 120(3) |
| H21A | C21 | H21B | 106(4) | H37 | C37 | C38 | 120(3) |
| H21A | C21 | C22 | 107(3) | C37 | C38 | H38 | 120(3) |
| H21B | C21 | C22 | 106(3) | C37 | C38 | C33 | 120(3) |
| C21 | C22 | H22A | 108(3) | H38 | C38 | C33 | 120(3) |
| C21 | C22 | H22B | 108(3) | C32 | C33 | C34 | 96(3) |
| C21 | C22 | C23 | 117(3) | C32 | C33 | C38 | 143(3) |
| H22A | C22 | H22B | 107(4) | C34 | C33 | C38 | 120(3) |
| H22A | C22 | C23 | 108(3) | C40 | O7 | Cu2 | 125(3) |
| H22B | C22 | C23 | 108(3) | C40 | O7 | Cu2 | 133(3) |
| C22 | C23 | C28 | 119(2) | Cu2 | O7 | Cu2 | 100.0(9) |
| C22 | C23 | C24 | 121(2) | C40 | O8 | Cu3 | 124(2) |
| C28 | C23 | C24 | 120(2) | O7 | C40 | O8 | 125(4) |
| C23 | C28 | H28 | 120(2) | O7 | C40 | C41A | 133(5) |
| C23 | C28 | C27 | 120(2) | O8 | C40 | C41A | 101(5) |
| H28 | C28 | C27 | 120(2) | C40 | C41A | H41A | 103(7) |
| C28 | C27 | H27 | 120(2) | C40 | C41A | H41B | 103(7) |
| C28 | C27 | C26 | 120(2) | C40 | C41A | C42A | 138(8) |
| H27 | C27 | C26 | 120(2) | H41A | C41A | H41B | 105(9) |
| C27 | C26 | H26 | 120(2) | H41A | C41A | C42A | 102(8) |
| C27 | C26 | C25 | 120(2) | H41B | C41A | C42A | 103(8) |
| H26 | C26 | C25 | 120(2) | C41A | C42A | H42A | 108(6) |
| C26 | C25 | H25 | 120(2) | C41A | C42A | H42B | 108(6) |
| C26 | C25 | C24 | 120(2) | C41A | C42A | C43 | 118(6) |
| H25 | C25 | C24 | 120(2) | H42A | C42A | H42B | 107(5) |
| C23 | C24 | C25 | 120(2) | H42A | C42A | C43 | 108(4) |
| C23 | C24 | H24 | 120(2) | H42B | C42A | C43 | 107(4) |
| C25 | C24 | H24 | 120(2) | C42A | C43 | C44 | 118(3) |
| C30 | O5 | Cu1 | 122(2) | C42A | C43 | C48 | 120(3) |
| C30 | O5 | Cu4 | 137(3) | C44 | C43 | C48 | 120(3) |
| Cu1 | O5 | Cu4 | 101(1) | C43 | C44 | H44 | 120(3) |
| O5 | C30 | O6 | 126(4) | C43 | C44 | C45 | 120(3) |
| O5 | C30 | C31 | 111(4) | H44 | C44 | C45 | 120(3) |
| O6 | C30 | C31 | 120(4) | C44 | C45 | H45 | 120(3) |
| C30 | C31 | H31A | 111(4) | C44 | C45 | C46 | 120(3) |
| C30 | C31 | H31B | 112(4) | H45 | C45 | C46 | 120(3) |

| | | | | | | | |
|------|-----|------|----------|-----|-----|------|----------|
| C45 | C46 | H46 | 120(3) | N2 | Cu2 | O7 | 97(1) |
| C45 | C46 | C47 | 120(3) | N3 | Cu2 | O7 | 92(1) |
| H46 | C46 | C47 | 120(3) | N3 | Cu2 | O1 | 86(1) |
| C46 | C47 | H47 | 120(3) | N3 | Cu2 | O7 | 94.4(9) |
| C46 | C47 | C48 | 120(3) | O7 | Cu2 | O1 | 177.2(9) |
| H47 | C47 | C48 | 120(3) | O7 | Cu2 | O7 | 80.0(9) |
| C43 | C48 | C47 | 120(3) | O1 | Cu2 | O7 | 102.3(9) |
| C43 | C48 | H48 | 120(3) | N4 | Cu3 | N5 | 162(1) |
| C47 | C48 | H48 | 120(3) | N4 | Cu3 | N13 | 92(1) |
| C50 | O9 | Cu5 | 110(3) | N4 | Cu3 | O1 | 87(1) |
| O9 | C50 | O10 | 128(4) | N4 | Cu3 | O8 | 98.7(9) |
| O9 | C50 | C51 | 115(3) | N5 | Cu3 | N13 | 93(1) |
| O10 | C50 | C51 | 116(3) | N5 | Cu3 | O1 | 89(1) |
| C50 | C51 | H51A | 110(3) | N5 | Cu3 | O8 | 98.4(9) |
| C50 | C51 | H51B | 110(3) | N13 | Cu3 | O1 | 176(1) |
| C50 | C51 | C52 | 108(3) | N13 | Cu3 | O8 | 85.8(9) |
| H51A | C51 | H51B | 108(4) | O1 | Cu3 | O8 | 90.6(8) |
| H51A | C51 | C52 | 110(4) | N7 | Cu4 | N12 | 160(1) |
| H51B | C51 | C52 | 110(4) | N7 | Cu4 | O3 | 98(1) |
| C51 | C52 | H52A | 107(3) | N7 | Cu4 | O5 | 94(1) |
| C51 | C52 | H52B | 106(3) | N7 | Cu4 | O2 | 90(1) |
| C51 | C52 | C53 | 125(3) | N12 | Cu4 | O3 | 101(1) |
| H52A | C52 | H52B | 106(4) | N12 | Cu4 | O5 | 92(1) |
| H52A | C52 | C53 | 106(3) | N12 | Cu4 | O2 | 88(1) |
| H52B | C52 | C53 | 106(3) | O3 | Cu4 | O5 | 78.8(9) |
| C52 | C53 | C54 | 119(3) | O3 | Cu4 | O2 | 87.0(9) |
| C52 | C53 | C58 | 121(3) | O5 | Cu4 | O2 | 166(1) |
| C54 | C53 | C58 | 120(3) | N10 | Cu6 | N11 | 168(1) |
| C53 | C54 | H54 | 120(3) | N10 | Cu6 | N15 | 95(1) |
| C53 | C54 | C55 | 120(3) | N10 | Cu6 | O2 | 88(1) |
| H54 | C54 | C55 | 120(3) | N10 | Cu6 | O11 | 92(1) |
| C54 | C55 | H55 | 120(3) | N11 | Cu6 | N15 | 88(1) |
| C54 | C55 | C56 | 120(3) | N11 | Cu6 | O2 | 90(1) |
| H55 | C55 | C56 | 120(3) | N11 | Cu6 | O11 | 100(1) |
| C55 | C56 | H56 | 120(3) | N15 | Cu6 | O2 | 177(1) |
| C55 | C56 | C57 | 121(3) | N15 | Cu6 | O11 | 93(1) |
| H56 | C56 | C57 | 119(3) | O2 | Cu6 | O11 | 85.5(9) |
| C56 | C57 | H57 | 121(3) | N8 | Cu5 | N9 | 174(1) |
| C56 | C57 | C58 | 120(3) | N8 | Cu5 | O9 | 92(1) |
| H57 | C57 | C58 | 120(3) | N8 | Cu5 | O2 | 91(1) |
| C53 | C58 | C57 | 120(3) | N9 | Cu5 | O9 | 91(1) |
| C53 | C58 | H58 | 120(3) | N9 | Cu5 | O2 | 86(1) |
| C57 | C58 | H58 | 120(3) | O9 | Cu5 | O2 | 177(1) |
| N1 | Cu1 | N6 | 164(1) | Cu1 | O1 | Cu2 | 118(1) |
| N1 | Cu1 | O3 | 93(1) | Cu1 | O1 | Cu3 | 115(1) |
| N1 | Cu1 | O5 | 97.6(9) | Cu1 | O1 | H100 | 100(13) |
| N1 | Cu1 | O1 | 89(1) | Cu2 | O1 | Cu3 | 110(1) |
| N6 | Cu1 | O3 | 91(1) | Cu2 | O1 | H100 | 110(13) |
| N6 | Cu1 | O5 | 99(1) | Cu3 | O1 | H100 | 102(13) |
| N6 | Cu1 | O1 | 90(1) | Cu4 | O2 | Cu6 | 116(1) |
| O3 | Cu1 | O5 | 79.2(9) | Cu4 | O2 | Cu5 | 114(1) |
| O3 | Cu1 | O1 | 169.5(9) | Cu4 | O2 | H200 | 108(14) |
| O5 | Cu1 | O1 | 90.3(9) | Cu6 | O2 | Cu5 | 109(1) |
| N2 | Cu2 | N3 | 168(1) | Cu6 | O2 | H200 | 105(14) |
| N2 | Cu2 | O7 | 92(1) | Cu5 | O2 | H200 | 103(14) |
| N2 | Cu2 | O1 | 89(1) | C1 | N1 | N2 | 107(3) |

| | | | | | | | |
|-----|-----|-----|--------|-----|-----|------|--------|
| C1 | N1 | Cu1 | 132(2) | N7 | N8 | C12 | 111(3) |
| N2 | N1 | Cu1 | 122(2) | N7 | N8 | Cu5 | 120(2) |
| N1 | C1 | H1 | 125(4) | C12 | N8 | Cu5 | 129(3) |
| N1 | C1 | C2 | 109(3) | C13 | N9 | N10 | 110(3) |
| H1 | C1 | C2 | 125(4) | C13 | N9 | Cu5 | 128(2) |
| C1 | C2 | H2 | 129(4) | N10 | N9 | Cu5 | 122(2) |
| C1 | C2 | C3 | 103(3) | N9 | C13 | H13 | 128(4) |
| H2 | C2 | C3 | 129(4) | N9 | C13 | C14 | 102(3) |
| C2 | C3 | H3 | 123(4) | H13 | C13 | C14 | 129(4) |
| C2 | C3 | N2 | 115(3) | C13 | C14 | H14 | 123(4) |
| H3 | C3 | N2 | 122(4) | C13 | C14 | C15 | 116(3) |
| N1 | N2 | C3 | 106(3) | H14 | C14 | C15 | 122(4) |
| N1 | N2 | Cu2 | 121(2) | C14 | C15 | H15 | 129(4) |
| C3 | N2 | Cu2 | 133(2) | C14 | C15 | N10 | 102(3) |
| C4 | N3 | N4 | 107(3) | H15 | C15 | N10 | 129(4) |
| C4 | N3 | Cu2 | 134(2) | N9 | N10 | C15 | 109(3) |
| N4 | N3 | Cu2 | 118(2) | N9 | N10 | Cu6 | 117(2) |
| N3 | C4 | H4 | 125(4) | C15 | N10 | Cu6 | 133(2) |
| N3 | C4 | C5 | 111(3) | C16 | N11 | N12 | 107(3) |
| H4 | C4 | C5 | 125(4) | C16 | N11 | Cu6 | 130(2) |
| C4 | C5 | H5 | 128(4) | N12 | N11 | Cu6 | 122(2) |
| C4 | C5 | C6 | 104(3) | N11 | C16 | H16 | 126(4) |
| H5 | C5 | C6 | 128(4) | N11 | C16 | C17 | 109(3) |
| C5 | C6 | H6 | 123(4) | H16 | C16 | C17 | 125(4) |
| C5 | C6 | N4 | 114(3) | C16 | C17 | H17 | 126(4) |
| H6 | C6 | N4 | 123(4) | C16 | C17 | C18 | 108(3) |
| N3 | N4 | C6 | 105(3) | H17 | C17 | C18 | 126(4) |
| N3 | N4 | Cu3 | 118(2) | C17 | C18 | H18 | 130(4) |
| C6 | N4 | Cu3 | 137(2) | C17 | C18 | N12 | 101(3) |
| C7 | N5 | N6 | 105(2) | H18 | C18 | N12 | 129(4) |
| C7 | N5 | Cu3 | 133(2) | N11 | N12 | C18 | 114(3) |
| N6 | N5 | Cu3 | 120(2) | N11 | N12 | Cu4 | 120(2) |
| N5 | C7 | H7 | 125(4) | C18 | N12 | Cu4 | 126(2) |
| N5 | C7 | C8 | 109(3) | C60 | N13 | N14 | 104(3) |
| H7 | C7 | C8 | 126(4) | C60 | N13 | Cu3 | 134(2) |
| C7 | C8 | H8 | 128(4) | N14 | N13 | Cu3 | 117(2) |
| C7 | C8 | C9 | 103(3) | N13 | C60 | H60 | 124(4) |
| H8 | C8 | C9 | 129(4) | N13 | C60 | C61 | 111(3) |
| C8 | C9 | H9 | 122(4) | H60 | C60 | C61 | 125(4) |
| C8 | C9 | N6 | 115(3) | C60 | C61 | H61 | 128(4) |
| H9 | C9 | N6 | 123(4) | C60 | C61 | C62 | 105(3) |
| N5 | N6 | C9 | 105(3) | H61 | C61 | C62 | 128(3) |
| N5 | N6 | Cu1 | 121(2) | C61 | C62 | H62 | 125(4) |
| C9 | N6 | Cu1 | 133(2) | C61 | C62 | N14 | 110(3) |
| C10 | N7 | N8 | 107(3) | H62 | C62 | N14 | 125(4) |
| C10 | N7 | Cu4 | 130(2) | N13 | N14 | C62 | 109(3) |
| N8 | N7 | Cu4 | 123(2) | N13 | N14 | H14A | 125(3) |
| N7 | C10 | H10 | 126(4) | C62 | N14 | H14A | 126(3) |
| N7 | C10 | C11 | 108(3) | C63 | N15 | N16 | 117(4) |
| H10 | C10 | C11 | 126(4) | C63 | N15 | Cu6 | 126(3) |
| C10 | C11 | H11 | 126(4) | N16 | N15 | Cu6 | 116(2) |
| C10 | C11 | C12 | 109(3) | H65 | C65 | C64 | 122(6) |
| H11 | C11 | C12 | 125(4) | H65 | C65 | N16 | 123(5) |
| C11 | C12 | H12 | 128(4) | C64 | C65 | N16 | 115(5) |
| C11 | C12 | N8 | 105(3) | C65 | C64 | H64 | 126(5) |
| H12 | C12 | N8 | 127(4) | C65 | C64 | C63 | 109(5) |

| | | | | | | | |
|------|-----|------|----------|------|------|------|----------|
| H64 | C64 | C63 | 126(5) | C31 | C32 | H32B | 112(6) |
| N15 | C63 | C64 | 103(4) | C31 | C32 | C33 | 99(5) |
| N15 | C63 | H63 | 128(5) | H32A | C32 | H32B | 110(6) |
| C64 | C63 | H63 | 129(5) | H32A | C32 | C33 | 111(5) |
| N15 | N16 | C65 | 96(4) | H32B | C32 | C33 | 112(5) |
| N15 | N16 | H16A | 132(4) | H34 | C34 | C35 | 120(3) |
| C65 | N16 | H16A | 132(5) | H34 | C34 | C33 | 120(3) |
| C20 | O3 | Cu1 | 132(3) | C35 | C34 | C33 | 120(3) |
| C20 | O3 | Cu4 | 127(2) | C34 | C35 | H35 | 120(3) |
| Cu1 | O3 | Cu4 | 100.8(9) | C34 | C35 | C36 | 120(3) |
| O3 | C20 | O4 | 121(4) | H35 | C35 | C36 | 120(3) |
| O3 | C20 | C21 | 123(4) | C35 | C36 | H36 | 120(3) |
| O4 | C20 | C21 | 116(4) | C35 | C36 | C37 | 120(3) |
| C20 | C21 | H21A | 107(3) | H36 | C36 | C37 | 119(3) |
| C20 | C21 | H21B | 107(3) | C36 | C37 | H37 | 120(3) |
| C20 | C21 | C22 | 124(4) | C36 | C37 | C38 | 120(3) |
| H21A | C21 | H21B | 106(4) | H37 | C37 | C38 | 120(3) |
| H21A | C21 | C22 | 107(3) | C37 | C38 | H38 | 120(3) |
| H21B | C21 | C22 | 106(3) | C37 | C38 | C33 | 120(3) |
| C21 | C22 | H22A | 108(3) | H38 | C38 | C33 | 120(3) |
| C21 | C22 | H22B | 108(3) | C32 | C33 | C34 | 96(3) |
| C21 | C22 | C23 | 117(3) | C32 | C33 | C38 | 143(3) |
| H22A | C22 | H22B | 107(4) | C34 | C33 | C38 | 120(3) |
| H22A | C22 | C23 | 108(3) | Cu2 | O7 | C40 | 133(3) |
| H22B | C22 | C23 | 108(3) | Cu2 | O7 | Cu2 | 100.0(9) |
| C22 | C23 | C28 | 119(2) | C40 | O7 | Cu2 | 125(3) |
| C22 | C23 | C24 | 121(2) | Cu3 | O8 | C40 | 124(2) |
| C28 | C23 | C24 | 120(2) | O7 | C40 | O8 | 125(4) |
| C23 | C28 | H28 | 120(2) | O7 | C40 | C41A | 133(5) |
| C23 | C28 | C27 | 120(2) | O8 | C40 | C41A | 101(5) |
| H28 | C28 | C27 | 120(2) | C40 | C41A | H41A | 103(7) |
| C28 | C27 | H27 | 120(2) | C40 | C41A | H41B | 103(7) |
| C28 | C27 | C26 | 120(2) | C40 | C41A | C42A | 138(8) |
| H27 | C27 | C26 | 120(2) | H41A | C41A | H41B | 105(9) |
| C27 | C26 | H26 | 120(2) | H41A | C41A | C42A | 102(8) |
| C27 | C26 | C25 | 120(2) | H41B | C41A | C42A | 103(8) |
| H26 | C26 | C25 | 120(2) | C41A | C42A | H42A | 108(6) |
| C26 | C25 | H25 | 120(2) | C41A | C42A | H42B | 108(6) |
| C26 | C25 | C24 | 120(2) | C41A | C42A | C43 | 118(6) |
| H25 | C25 | C24 | 120(2) | H42A | C42A | H42B | 107(5) |
| C23 | C24 | C25 | 120(2) | H42A | C42A | C43 | 108(4) |
| C23 | C24 | H24 | 120(2) | H42B | C42A | C43 | 107(4) |
| C25 | C24 | H24 | 120(2) | C42A | C43 | C44 | 118(3) |
| C30 | O5 | Cu1 | 122(2) | C42A | C43 | C48 | 120(3) |
| C30 | O5 | Cu4 | 137(3) | C44 | C43 | C48 | 120(3) |
| Cu1 | O5 | Cu4 | 101(1) | C43 | C44 | H44 | 120(3) |
| O5 | C30 | O6 | 126(4) | C43 | C44 | C45 | 120(3) |
| O5 | C30 | C31 | 111(4) | H44 | C44 | C45 | 120(3) |
| O6 | C30 | C31 | 120(4) | C44 | C45 | H45 | 120(3) |
| C30 | C31 | H31A | 111(4) | C44 | C45 | C46 | 120(3) |
| C30 | C31 | H31B | 112(4) | H45 | C45 | C46 | 120(3) |
| C30 | C31 | C32 | 102(5) | C45 | C46 | H46 | 120(3) |
| H31A | C31 | H31B | 109(5) | C45 | C46 | C47 | 120(3) |
| H31A | C31 | C32 | 111(5) | H46 | C46 | C47 | 120(3) |
| H31B | C31 | C32 | 111(5) | C46 | C47 | H47 | 120(3) |
| C31 | C32 | H32A | 112(6) | C46 | C47 | C48 | 120(3) |

| | | | | | | | |
|------|-----|------|----------|-----|-----|------|----------|
| H47 | C47 | C48 | 120(3) | N2 | Cu2 | O7 | 92(1) |
| C43 | C48 | C47 | 120(3) | N2 | Cu2 | O1 | 89(1) |
| C43 | C48 | H48 | 120(3) | N3 | Cu2 | O7 | 92(1) |
| C47 | C48 | H48 | 120(3) | N3 | Cu2 | O1 | 86(1) |
| C50 | O9 | Cu5 | 110(3) | O7 | Cu2 | O1 | 177.2(9) |
| O9 | C50 | O10 | 128(4) | O8 | Cu3 | N4 | 98.7(9) |
| O9 | C50 | C51 | 115(3) | O8 | Cu3 | N5 | 98.4(9) |
| O10 | C50 | C51 | 116(3) | O8 | Cu3 | N13 | 85.8(9) |
| C50 | C51 | H51A | 110(3) | O8 | Cu3 | O1 | 90.6(8) |
| C50 | C51 | H51B | 110(3) | N4 | Cu3 | N5 | 162(1) |
| C50 | C51 | C52 | 108(3) | N4 | Cu3 | N13 | 92(1) |
| H51A | C51 | H51B | 108(4) | N4 | Cu3 | O1 | 87(1) |
| H51A | C51 | C52 | 110(4) | N5 | Cu3 | N13 | 93(1) |
| H51B | C51 | C52 | 110(4) | N5 | Cu3 | O1 | 89(1) |
| C51 | C52 | H52A | 107(3) | N13 | Cu3 | O1 | 176(1) |
| C51 | C52 | H52B | 106(3) | N7 | Cu4 | N12 | 160(1) |
| C51 | C52 | C53 | 125(3) | N7 | Cu4 | O3 | 98(1) |
| H52A | C52 | H52B | 106(4) | N7 | Cu4 | O5 | 94(1) |
| H52A | C52 | C53 | 106(3) | N7 | Cu4 | O2 | 90(1) |
| H52B | C52 | C53 | 106(3) | N12 | Cu4 | O3 | 101(1) |
| C52 | C53 | C54 | 119(3) | N12 | Cu4 | O5 | 92(1) |
| C52 | C53 | C58 | 121(3) | N12 | Cu4 | O2 | 88(1) |
| C54 | C53 | C58 | 120(3) | O3 | Cu4 | O5 | 78.8(9) |
| C53 | C54 | H54 | 120(3) | O3 | Cu4 | O2 | 87.0(9) |
| C53 | C54 | C55 | 120(3) | O5 | Cu4 | O2 | 166(1) |
| H54 | C54 | C55 | 120(3) | N10 | Cu6 | N11 | 168(1) |
| C54 | C55 | H55 | 120(3) | N10 | Cu6 | N15 | 95(1) |
| C54 | C55 | C56 | 120(3) | N10 | Cu6 | O2 | 88(1) |
| H55 | C55 | C56 | 120(3) | N10 | Cu6 | O11 | 92(1) |
| C55 | C56 | H56 | 120(3) | N11 | Cu6 | N15 | 88(1) |
| C55 | C56 | C57 | 121(3) | N11 | Cu6 | O2 | 90(1) |
| H56 | C56 | C57 | 119(3) | N11 | Cu6 | O11 | 100(1) |
| C56 | C57 | H57 | 121(3) | N15 | Cu6 | O2 | 177(1) |
| C56 | C57 | C58 | 120(3) | N15 | Cu6 | O11 | 93(1) |
| H57 | C57 | C58 | 120(3) | O2 | Cu6 | O11 | 85.5(9) |
| C53 | C58 | C57 | 120(3) | N8 | Cu5 | N9 | 174(1) |
| C53 | C58 | H58 | 120(3) | N8 | Cu5 | O9 | 92(1) |
| C57 | C58 | H58 | 120(3) | N8 | Cu5 | O2 | 91(1) |
| N1 | Cu1 | N6 | 164(1) | N9 | Cu5 | O9 | 91(1) |
| N1 | Cu1 | O3 | 93(1) | N9 | Cu5 | O2 | 86(1) |
| N1 | Cu1 | O5 | 97.6(9) | O9 | Cu5 | O2 | 177(1) |
| N1 | Cu1 | O1 | 89(1) | Cu1 | O1 | Cu2 | 118(1) |
| N6 | Cu1 | O3 | 91(1) | Cu1 | O1 | Cu3 | 115(1) |
| N6 | Cu1 | O5 | 99(1) | Cu1 | O1 | H100 | 100(13) |
| N6 | Cu1 | O1 | 90(1) | Cu2 | O1 | Cu3 | 110(1) |
| O3 | Cu1 | O5 | 79.2(9) | Cu2 | O1 | H100 | 110(13) |
| O3 | Cu1 | O1 | 169.5(9) | Cu3 | O1 | H100 | 102(13) |
| O5 | Cu1 | O1 | 90.3(9) | Cu4 | O2 | Cu6 | 116(1) |
| O7 | Cu2 | N2 | 97(1) | Cu4 | O2 | Cu5 | 114(1) |
| O7 | Cu2 | N3 | 94.4(9) | Cu4 | O2 | H200 | 108(14) |
| O7 | Cu2 | O7 | 80.0(9) | Cu6 | O2 | Cu5 | 109(1) |
| O7 | Cu2 | O1 | 102.3(9) | Cu6 | O2 | H200 | 105(14) |
| N2 | Cu2 | N3 | 168(1) | Cu5 | O2 | H200 | 103(14) |

Legami idrogeno in CuPhpr_{tr}

| D-H...A | d(D-H) Å | d(H...A) Å | d(D...A) Å | <(DHA) ° |
|----------------|----------|------------|------------|----------|
| C6-H6...O4 | 0.93 | 2.47 | 3.37(4) | 164.0 |
| C15-H15...O6 | 0.93 | 2.42 | 3.33(4) | 166.0 |
| N14-H14A...O8 | 0.86 | 2.30 | 2.88(4) | 124.0 |
| N16-H16A...O11 | 0.86 | 2.55 | 3.11(5) | 123.8 |
| N16-H16A...O12 | 0.86 | 2.00 | 2.78(11) | 149.0 |
| C41B-H41C...N2 | 0.97 | 2.55 | 3.33(13) | 137.6 |
| O1-H100...O5 | 0.84(2) | 2.6(2) | 3.11(3) | 117(21) |
| O1-H100...O6 | 0.84(2) | 1.84(9) | 2.65(3) | 162(28) |
| O2-H200...O3 | 0.84(2) | 2.7(2) | 3.05(3) | 110(20) |
| O2-H200...O4 | 0.84(2) | 1.79(8) | 2.61(3) | 164(26) |

[Cu₃(μ₃-OH)(μ-pz)₃(Bdc)(DMF)₂]

CuBdc_{tr}7

| Legame | Å | Legame | Å | Legame | Å | | | |
|--------|-----|----------|-----|--------|----------|-----|------|----------|
| C1 | H1 | 0.930(5) | C12 | C13 | 1.364(8) | C20 | N8 | 1.448(9) |
| C1 | C2 | 1.363(8) | C12 | C17 | 1.377(7) | C19 | H19A | 0.960(6) |
| C1 | N1 | 1.336(6) | C13 | H13 | 0.929(5) | C19 | H19B | 0.959(7) |
| C2 | H2 | 0.929(5) | C13 | C14 | 1.387(7) | C19 | H19C | 0.960(6) |
| C2 | C3 | 1.385(7) | C14 | H14 | 0.930(5) | C19 | N8 | 1.451(9) |
| C3 | H3 | 0.931(5) | C14 | C15 | 1.380(7) | Cu1 | O1 | 1.999(4) |
| C3 | N2 | 1.343(6) | C15 | C16 | 1.370(8) | Cu1 | O2 | 1.978(3) |
| C4 | H4 | 0.930(5) | C16 | H16 | 0.929(5) | Cu1 | O3 | 2.671(4) |
| C4 | C5 | 1.378(6) | C16 | C17 | 1.393(7) | Cu1 | N1 | 1.937(4) |
| C4 | N3 | 1.334(6) | C17 | H17 | 0.929(5) | Cu1 | N6 | 1.932(4) |
| C5 | H5 | 0.930(5) | C21 | H21 | 0.930(6) | Cu2 | O1 | 2.003(4) |
| C5 | C6 | 1.365(7) | C21 | O8 | 1.235(8) | Cu2 | O7 | 2.424(4) |
| C6 | H6 | 0.930(5) | C21 | N7 | 1.303(8) | Cu2 | N2 | 1.946(4) |
| C6 | N4 | 1.345(6) | C18 | H18 | 0.929(7) | Cu2 | N3 | 1.953(4) |
| C7 | H7 | 0.929(6) | C18 | O7 | 1.224(8) | Cu2 | O5 | 1.984(3) |
| C7 | C8 | 1.370(8) | C18 | N8 | 1.310(9) | Cu3 | O1 | 1.996(4) |
| C7 | N5 | 1.343(7) | C23 | H23A | 0.960(7) | Cu3 | O8 | 2.499(4) |
| C8 | H8 | 0.930(6) | C23 | H23B | 0.961(7) | Cu3 | N4 | 1.944(4) |
| C8 | C9 | 1.371(9) | C23 | H23C | 0.959(8) | Cu3 | N5 | 1.949(4) |
| C9 | H9 | 0.930(6) | C23 | N7 | 1.453(8) | Cu3 | O4 | 1.978(3) |
| C9 | N6 | 1.332(7) | C22 | H22A | 0.960(6) | O1 | H100 | 0.63(7) |
| C10 | C12 | 1.517(7) | C22 | H22B | 0.961(6) | O4 | Cu3 | 1.978(3) |
| C10 | O2 | 1.281(7) | C22 | H22C | 0.960(7) | O5 | Cu2 | 1.984(3) |
| C10 | O3 | 1.225(7) | C22 | N7 | 1.457(8) | N1 | N2 | 1.360(6) |
| C11 | C15 | 1.496(7) | C20 | H20A | 0.959(7) | N3 | N4 | 1.375(6) |
| C11 | O4 | 1.261(7) | C20 | H20B | 0.959(6) | N5 | N6 | 1.355(6) |
| C11 | O5 | 1.265(7) | C20 | H20C | 0.961(7) | | | |

| Atomi | | | Angolo (°) | Atomi | | | Angolo (°) |
|-------|-----|-----|------------|-------|----|-----|------------|
| N1 | C1 | C2 | 110.7(5) | C11 | O5 | Cu2 | 121.4(3) |
| C1 | C2 | C3 | 104.1(5) | C18 | O7 | Cu2 | 125.2(4) |
| N2 | C3 | C2 | 110.2(5) | C1 | N1 | N2 | 107.9(4) |
| N3 | C4 | C5 | 110.1(5) | C1 | N1 | Cu1 | 131.2(4) |
| C6 | C5 | C4 | 104.7(4) | N2 | N1 | Cu1 | 120.9(3) |
| N4 | C6 | C5 | 110.6(4) | C3 | N2 | N1 | 107.1(4) |
| N5 | C7 | C8 | 110.3(5) | C3 | N2 | Cu2 | 131.2(4) |
| C7 | C8 | C9 | 103.9(5) | N1 | N2 | Cu2 | 121.1(3) |
| N6 | C9 | C8 | 110.8(5) | C4 | N3 | N4 | 107.8(4) |
| O3 | C10 | O2 | 124.9(5) | C4 | N3 | Cu2 | 131.1(3) |
| O3 | C10 | C12 | 119.6(5) | N4 | N3 | Cu2 | 121.0(3) |
| O2 | C10 | C12 | 115.5(5) | C6 | N4 | N3 | 106.8(4) |
| O4 | C11 | O5 | 125.3(5) | C6 | N4 | Cu3 | 130.4(3) |
| O4 | C11 | C15 | 116.7(5) | N3 | N4 | Cu3 | 121.4(3) |
| O5 | C11 | C15 | 117.9(5) | C7 | N5 | N6 | 107.4(4) |
| C13 | C12 | C17 | 119.3(5) | C7 | N5 | Cu3 | 131.8(4) |
| C13 | C12 | C10 | 120.4(5) | N6 | N5 | Cu3 | 119.8(3) |
| C17 | C12 | C10 | 120.3(5) | C9 | N6 | N5 | 107.5(4) |
| C12 | C13 | C14 | 120.7(5) | C9 | N6 | Cu1 | 130.1(4) |
| C15 | C14 | C13 | 120.6(5) | N5 | N6 | Cu1 | 122.3(3) |
| C16 | C15 | C14 | 118.4(5) | C21 | N7 | C23 | 120.1(6) |
| C16 | C15 | C11 | 121.5(5) | C21 | N7 | C22 | 121.4(6) |
| C14 | C15 | C11 | 120.0(5) | C23 | N7 | C22 | 118.5(5) |
| C15 | C16 | C17 | 121.2(5) | C18 | N8 | C20 | 121.1(6) |
| C12 | C17 | C16 | 119.9(5) | C18 | N8 | C19 | 121.5(6) |
| O8 | C21 | N7 | 126.6(6) | C20 | N8 | C19 | 117.4(6) |
| O7 | C18 | N8 | 127.1(6) | | | | |
| N6 | Cu1 | N1 | 176.98(18) | | | | |
| N6 | Cu1 | O2 | 91.22(16) | | | | |
| N1 | Cu1 | O2 | 91.59(15) | | | | |
| N6 | Cu1 | O1 | 88.97(16) | | | | |
| N1 | Cu1 | O1 | 88.33(16) | | | | |
| O2 | Cu1 | O1 | 175.09(14) | | | | |
| N2 | Cu2 | N3 | 175.58(17) | | | | |
| N2 | Cu2 | O5 | 88.44(15) | | | | |
| N3 | Cu2 | O5 | 93.64(14) | | | | |
| N2 | Cu2 | O1 | 88.69(16) | | | | |
| N3 | Cu2 | O1 | 88.92(16) | | | | |
| O5 | Cu2 | O1 | 174.69(14) | | | | |
| N2 | Cu2 | O7 | 90.47(15) | | | | |
| N3 | Cu2 | O7 | 92.91(15) | | | | |
| O5 | Cu2 | O7 | 101.69(15) | | | | |
| O1 | Cu2 | O7 | 82.80(14) | | | | |
| N4 | Cu3 | N5 | 173.08(16) | | | | |
| N4 | Cu3 | O4 | 91.10(15) | | | | |
| N5 | Cu3 | O4 | 90.83(16) | | | | |
| N4 | Cu3 | O1 | 89.54(15) | | | | |
| N5 | Cu3 | O1 | 88.70(16) | | | | |
| O4 | Cu3 | O1 | 178.43(14) | | | | |
| Cu3 | O1 | Cu1 | 115.25(18) | | | | |
| Cu3 | O1 | Cu2 | 116.52(18) | | | | |
| Cu1 | O1 | Cu2 | 114.66(18) | | | | |
| C10 | O2 | Cu1 | 105.6(3) | | | | |
| C11 | O4 | Cu3 | 128.1(3) | | | | |

Legami idrogeno in CuBdc_{tr}7

| D-H...A | d(D-H) Å | d(H...A) Å | d(D...A) Å | <(DHA) ° |
|-----------------|----------|------------|------------|----------|
| C21-H21...N(3) | 0.93 | 2.60 | 3.423(7) | 147.4 |
| C21-H21...N(4) | 0.93 | 2.45 | 3.057(7) | 122.6 |
| C22-H22C...O(3) | 0.96 | 2.40 | 3.214(8) | 142.9 |
| O1-H100...O(7) | 0.63(6) | 2.50(7) | 2.945(6) | 130(8) |
| O1-H100...O(8) | 0.63(6) | 2.59(6) | 2.957(5) | 120(7) |