



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**LAUREA IN CHIMICA**

**TESI DI LAUREA**

REATTIVITÀ DI SISTEMI POLINUCLEARI A BASE  
DI CARBOSSILATI DI Cu(II) NEI CONFRONTI DI ACIDI.  
SINTESI DI NUOVI POLIMERI DI COORDINAZIONE.

**RELATORE: PROF. LUCIANO PANDOLFO**

**CONTRORELATORE: DOTT. LEONARD J. PRINS**

**LAUREANDO: DARIO ZANFORLIN**

**ANNO ACCADEMICO 2006-2007**

*Alla mia dolce fidanzata, ai miei genitori,  
a mio fratello, a mia nonna,  
a Don Girolamo e Clelia  
un grazie di cuore.*

*A Colui che mi ha guidato a questo traguardo,  
che mi ha sostenuto ed aiutato col Suo amore,  
la mia eterna riconoscenza.*

# INDICE

---

<b>1. INTRODUZIONE</b>	1
<b>2. FINALITÀ DEL LAVORO</b>	19
<b>3. PARTE SPERIMENTALE</b>	23
3.1. Generalità	23
3.2. Strumentazione	23
3.3. Sintesi dei complessi trinucleari di rame(II) di partenza	25
3.3.1. Reazione tra rame formiato e pirazolo	25
i Reazione in soluzione acquosa	25
ii Reazione in soluzione di metanolo	26
3.3.2. Reazione tra rame acetato e pirazolo	26
3.4. Reazione fra il composto <b>2</b> ed acidi forti	28
3.4.1. Reazione tra <b>2</b> ed acido cloridrico	28
3.4.2. Reazione tra <b>2</b> ed acido solforico	31
3.4.3. Reazione tra <b>2</b> ed acido perclorico	34
3.4.4. Reazione tra <b>2</b> ed acido trifluoroacetico	36
3.4.5. Reazione tra <b>2</b> ed acido trifluorometansolfonico	40
3.5. Reazioni tra i complessi trinucleari <b>1</b> e <b>2</b> ed ac. succinico	43
3.5.1. Reazione con <b>1</b> in metanolo a temperatura ambiente	43
3.5.2. Reazione con <b>2</b> in metanolo a temperatura ambiente	44
<b>4. DISCUSSIONE</b>	45
4.1. Descrizione comune delle specie mononucleari	45
4.2. Descrizione comune delle specie trinucleari	45
4.3. Prodotti da reazione di <b>2</b> con HClO <sub>4</sub>	45
4.3.1. Mononucleare	46
4.3.2. Esanucleare	48
4.4. Prodotti da reazione di <b>2</b> con CF <sub>3</sub> COOH	51
4.4.1. Mononucleare	51
4.4.2. Trinucleare	54

4.5. Prodotti da reazione di <b>2</b> con $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	58
4.5.1. Mononucleare	58
4.5.2. Trinucleare	60
4.5.3. Esanucleare	62
4.6. Prodotti da reazione di <b>2</b> con $\text{H}_2\text{SO}_4$	65
4.6.1. Trinucleare	66
<b>5. CONCLUSIONI</b>	69
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b>	77
<b>APPENDICI</b>	
Appendice 1	A1
Appendice 2	A5



# 1. INTRODUZIONE

---

Sino a circa dieci anni fa, quando si parlava di cristalli porosi, era naturale pensare immediatamente alle zeoliti, allumino-silicati a struttura aperta con canali e cavità che le rendono permeabili a piccole molecole.

La principale caratteristica delle zeoliti sta nell'averne uno scheletro rigido, per cui il sistema non collassa nel momento in cui vengono rimosse le molecole ospitate in canali e cavità. [1]

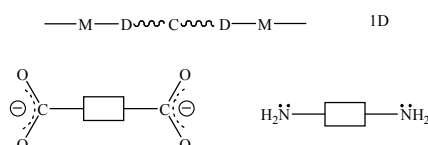
L'importanza delle zeoliti nasce dai diversi ambiti d'impiego in cui possono essere utilizzate: cracking di idrocarburi, scambio ionico, separazione ed estrazione di gas e/o solventi, setacci molecolari, purificazione ed anidificazione di solventi, etc. Tenendo conto di questi molteplici impieghi, si è cercato di produrre zeoliti sintetiche o materiali dalle analoghe proprietà con elementi diversi, da utilizzare anche in ulteriori ambiti, quali l'utilizzo come sensori molecolari, catalisi e stoccaggio di gas.

Dai primi anni '90, ad opera di alcuni pionieri quali Robson, [2] Moore, [3] Yaghi, [4] Zaworotko, [5] e Kitagawa [6] si è iniziata a studiare una nuova classe di sostanze: i cosiddetti polimeri di coordinazione (CP) o "Metal-Organic Frameworks" (MOF).

Si tratta di entità formate da una rete di unità strutturali interconnesse ed estese indefinitamente in una o più dimensioni, costituite da centri metallici legati tra loro attraverso frammenti organici (Ligandi o Leganti).

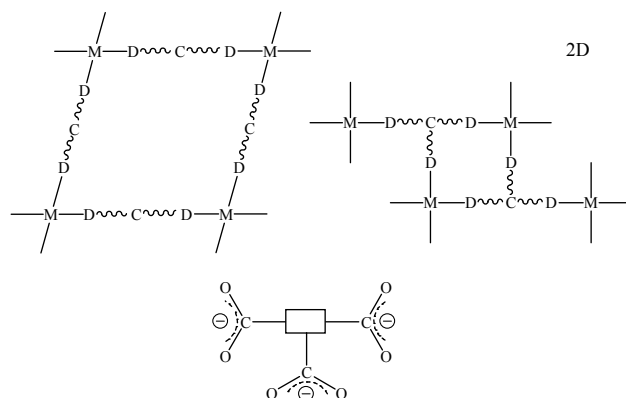
Per poter parlare di MOF è necessario che il frammento organico sia disposto a ponte fra due centri metallici e che i denti dei ligandi siano separati da almeno un atomo di carbonio, escludendo così gruppi alcolato ( $RO^-$ ), organofosfonato ( $RPO_3^{2-}$ ) ed organosolfonato ( $RSO_3^-$ ). [7]

La struttura più semplice di un MOF è quella lineare o quasi-lineare (monodimensionale, 1D) ed i ligandi in grado di dare tale tipo di struttura sono ad esempio gli acidi bicarbossilici (anione bicarbossilato) od analoghi ligandi bidentati (**figura 1.1**).



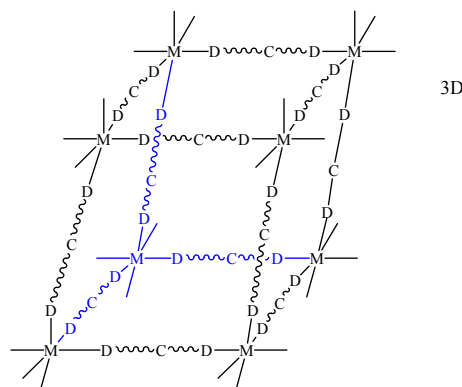
**Figura 1.1** – Schematizzazione di un MOF lineare ed esempio di ligandi che possono formare questi MOF.

Una struttura bidimensionale può essere rappresentata come in **figura 1.2**. In tal caso ligandi in grado di dare strutture di questo tipo possono essere ioni tricarbossilato oppure analoghi ligandi tridentati, ma pure dei bidentati, in quanto l'evoluzione della struttura dipende anche dal sito metallico (più precisamente da quale posizione nella sfera di coordinazione del metallo va ad occupare il ligando nel coordinarsi).



**Figura 1.2** – Schematizzazione di MOF bidimensionali ed esempio di ligando che può formarli.

Le strutture più complesse sono quelle tridimensionali, un esempio delle quali è schematizzato nella **figura 1.3**.



**Figura 1.3** – Schematizzazione di un MOF tridimensionale.

I ligandi interessati a dare queste strutture possono essere sia tridentati od anche bidentati per i motivi citati in precedenza.

Risulta evidente che la struttura finale di un MOF [6a,7-9] è regolata, oltre che dall'apicità del ligando, anche dalle caratteristiche del metallo e che l'interconnessione di tali parametri produce generalmente una notevole indeterminazione sulla struttura del prodotto finale. Infatti un ligando [6a,9] (almeno bidentato) può contribuire a dare al MOF tutte e tre le tipologie di struttura prima indicate, poiché il tipo

di evoluzione del “polimero” in crescita dipende appunto sia dal sito di attacco del ligando sul centro metallico, sia dalla flessibilità coordinativa del ligando stesso. [8,10]

In sostanza, la determinazione a priori della struttura finale di un MOF non è sempre possibile, anche se l'utilizzo di ligandi a struttura rigida rende possibile l'ottenimento di MOF a struttura più ordinata e prevedibile. [7,8]

Per quanto riguarda la possibile porosità, è da ricordare che il requisito necessario per avere una permeabilità a scala molecolare è la presenza di canali con diametro almeno pari a 3 Å (nelle zeoliti i diametri sono compresi nell'intervallo 3-10 Å [11]), e considerando che nei cristalli le molecole tendono ad impaccarsi il più possibile massimizzando le interazioni intermolecolari da contatto, trovare cristalli con canali aperti è abbastanza raro. [7,11,12]

Malgrado ciò si sono ottenuti e si continuano ad ottenere MOF aventi cavità di dimensioni analoghe a quelle che si riscontrano nelle zeoliti, di conseguenza atte a contenere molecole di solvente o di altre entità.

È opportuno, a questo punto, cercare di chiarire il concetto di “porosità”.

Secondo Kitagawa, ad esempio, il termine “porosità” comporta direttamente “avere pori”, pertanto la sua definizione va a precisare che cosa sono i “pori”. Li descrive come “piccole aperture attraverso le quali possono passare fluidi o gas”. Questa definizione è piuttosto ampia, ma ben si adatta alle tre categorie (“I generazione”, “II generazione” e “III generazione”) in cui Kitagawa ha suddiviso i MOF “porosi”. [6a,9,13]

La sua suddivisione in categorie si basa sul comportamento del MOF in seguito allo svuotamento dei “pori” od al tentativo di sostituire le molecole ivi ospitate. Se avviene il collasso della struttura reticolare, che però si ricostituisce una volta che il sistema distrutto viene posto a contatto con le molecole estratte, allora si tratta di un MOF di “I generazione”. Se invece la struttura rimane intatta ed il MOF viene a comportarsi come una zeolite, si è in presenza di uno di “II generazione”. Infine nel caso in cui la struttura non collassi, ma modifichi le dimensioni dei “pori” a seconda che siano vuoti o contengano molecole, si tratta di un MOF di “III generazione”.

Basandosi sulle caratteristiche appena descritte, le tre tipologie possono ben essere definite rispettivamente come MOF “reversibili”, MOF “zeolitici” e MOF “elastici”.

Secondo Barbour [11,14] si possono definire tre tipi di porosità: convenzionale, “senza pori” e “virtuale”.

La porosità convenzionale di Barbour corrisponde a quella dei MOF di “II generazione” di Kitagawa, pertanto la spiegazione è analoga.

Con il termine porosità “senza pori”, Barbour intende riferirsi a quei materiali non porosi che però possiedono cavità accessibili a molecole ospiti, come dimostrano vari esperimenti di adsorbimento. [14]

La porosità “virtuale” di cui Barbour parla, non è un vero tipo di porosità, ma si riferisce alla spiacevole tendenza di alcuni autori a presentare strutture cristalline “porose”, cancellando molecole ospiti e/o controioni coordinati dalle cavità nei disegni dei cristalli oppure presentando diagrammi utilizzando le modalità stick o ball-and-stick.

Infine, secondo Bernstein, [15] per avere porosità il sistema ospitante deve rimanere sostanzialmente inalterato dall'assorbimento e dalla rimozione della molecola ospite. Quindi, secondo questa definizione, gli unici MOF “porosi” sarebbero solo i “II generazione”.

Rimanendo nel campo dei MOF con cavità, questi possono essere essenzialmente distinti in due grandi tipologie: MOF con cavità “piene” e MOF con cavità “vuote”.

Nei primi il processo di formazione del polimero viene sì a creare il reticolo di cavità, però quest'ultime contengono delle molecole ospite (di solito di solvente, ma può trattarsi anche di controioni o di ligandi liberi).

Nei secondi invece il processo di formazione del polimero porta all'ottenimento di una struttura che presenta un reticolo di canali vuoti, ma di dimensioni adatte a contenere specie di interesse. [16]

Focalizzando l'attenzione sui MOF con cavità “piene”, come accennato in precedenza parlando di porosità in generale, si possono avere diversi comportamenti al tentativo svuotare i pori dalle molecole contenute: l'eliminazione non riesce, riesce ma la struttura collassa, riesce e la struttura rimane inalterata.

I casi più semplici (il primo ed il terzo) portano a delle elementari considerazioni. Difatti, se l'eliminazione non riesce, significa che le molecole contenute nelle cavità sono legate alla struttura e ne fanno parte integrante (e qui potrebbe entrare in gioco la “porosità virtuale” di Barbour [11]) e quindi il MOF in questione non è poroso. Se

invece l'eliminazione riesce e la struttura rimane intatta, tale MOF è effettivamente poroso e di "II generazione". [13]

Il caso più complicato è quello in cui lo svuotamento delle cavità riesce, ma causa il collasso dell'intera struttura. Si potrebbe pensare che sia la cosa peggiore, quella da evitare, ma è sempre necessario vedere il comportamento della costruzione collassata qualora la si rimetta a contatto con le molecole estratte, prima di valutare il caso. Se si tratta di un MOF di "I generazione", [13] la molecola viene riassorbita e la struttura si ricostruisce [17] (di conseguenza questi MOF di "I generazione" potrebbero funzionare come sensori molecolari od adsorbitori per quella particolare molecola). Qualora la struttura collassata non interagisca più con le molecole estratte, il MOF di partenza non può essere considerato poroso.

Le continue ricerche nell'ambito dei MOF di "II generazione" hanno avuto come effetto l'aumento del numero di sistemi con la necessaria rigidità per sopravvivere all'eliminazione del solvente, originando una robusta struttura porosa.

Un caso importante di MOF "porosi" è quello dei MOF di "III generazione". [13]

In questa situazione le molecole ospitate nel reticolo sono "mobili", ovvero è possibile rimuoverle sostituendole con altre, senza una sostanziale alterazione della struttura polimerica [18] oppure con una variazione della stessa, ma mantenendo cristallinità. Questo secondo caso si verifica sfruttando l'elasticità dell'intera struttura polimerica oppure la flessibilità spaziale del ligando, ottenendo talvolta i cosiddetti "MOF che respirano" (breathing MOFs) o MOF "elastici". [19]

In quanto polimeri di coordinazione, i MOF possono essere considerati delle "macromolecole" metallo-organiche e quindi rientrano nel campo della chimica supramolecolare.

Una delle caratteristiche delle supramolecole è la molteplicità delle interazioni intermolecolari di tipo non covalente (interazioni coulombiane, legami ad idrogeno, interazioni di van der Waals) all'interno di una definita architettura molecolare, interazioni che vanno oltre i normali legami covalenti.

Si può affermare, citando Lehn, che "le supermolecole stanno alle molecole, come i legami intermolecolari tra molecole stanno ai legami covalenti tra atomi". Ovvero che queste entità organizzate supramolecolari hanno "caratteristiche tali da poter essere definite molecole esse stesse". [20]

Il senso dell'affermazione può sembrare oscuro, ma se si considera una semplice molecola (es.  $H_2O$ ), il suo reticolo cristallino solido (il ghiaccio) è semplicemente dato dall'unione di diverse molecole d'acqua a formare un aggregato esagonale e lo sviluppo reticolare è dato dalla ripetizione di questo aggregato. Pertanto è possibile assumere quest'ultimo, con le sue proprie interazioni, come "molecola" base per costruire il sistema.

Una cosa analoga si verifica anche in molti MOF che, essendo delle supramolecole, presentano tutta quella varietà di interazioni intermolecolari citate, oltre ai legami di coordinazione.

Va pure sottolineato che sono proprio questi deboli legami secondari ad essere, molto spesso, i responsabili dell'architettura supramolecolare di un MOF e che inoltre possono contribuire decisamente alla stabilità della struttura reticolare. [7] Tuttavia la scarsa direzionalità della maggior parte delle interazioni non covalenti è anche una delle cause che non permettono un'accurata previsione della completa struttura cristallina del MOF stesso. [7]

Nei MOF è spesso possibile identificare un motivo strutturale ricorrente [8] all'interno del reticolo polimerico, ovvero sia un insieme che si ripete sempre uguale all'interno della struttura, costituito da entità molecolari più semplici (un certo numero di ioni metallici e ligandi). Quando si riscontra una data unità strutturale, si parla di MOF costituiti dall'aggregazione di Secondary Building Units (SBU), [10a,21,22] considerando i ligandi, gli ioni metallici e gli anioni quali Primary Building Units (PBU).

Le SBU hanno una loro struttura ed un loro proprio sistema di "cristallizzazione" dovuto al loro parco di interazioni "intermolecolari". E sono queste caratteristiche a costruire la geometria reticolare di un MOF.

È infine da ricordare che i MOF sono diventati oggetto di ricerca, oltre che accademica, anche industriale.

Ricercatori della BASF [23] hanno recentemente riportato alcuni esempi di possibile utilizzo industriale di MOF ottenuti dal gruppo di Férey (i MIL-x, quali ad es. i MIL-53 [19a-b] e MIL-100 [24]), dal gruppo Yaghi (i MOF-x, ad es. il MOF-5 [25]) o sintetizzati dalla BASF stessa.

I vari MOF sono stati testati in diversi ambiti, quali catalisi (esterificazione), purificazione di gas (es. eliminazione dei composti solforati dal gas naturale), separazio-

ne di gas (es. miscele di gas nobili) e stoccaggio di gas. In tutti i casi i risultati ottenuti sono stati soddisfacenti e migliori rispetto alle tradizionali metodiche operative. Ad esempio, nel caso dello stoccaggio di gas, un contenitore riempito di MOF-5 riesce a contenere circa il triplo di propano rispetto allo stesso recipiente vuoto (a parità di temperatura e di pressione).

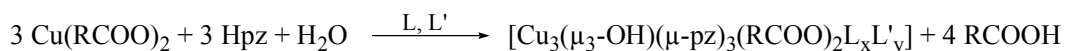
Tale proprietà potrà essere importante per lo stoccaggio di idrogeno e per il suo utilizzo nei futuri veicoli ad idrogeno. [24b,26]

L'elemento metallico presente nei MOF è quasi esclusivamente un metallo di transizione, poiché questi metalli hanno una grande varietà di numeri di coordinazione e di stati di ossidazione ed inoltre formano legami prevalentemente covalenti con i vari ligandi organici. Inoltre il campo prodotto dai ligandi o lo stato di ossidazione del metallo possono giocare un ruolo importante nello stabilire il numero di coordinazione del centro metallico.

Specie interessante per la sua notevole flessibilità coordinativa è il rame(II), che è in grado di formare, assieme ad opportuni ligandi organici, aggregati polinucleari di vari genere e complessità.

Nel laboratorio nel quale ho svolto questo lavoro di Tesi, da alcuni anni sono in corso studi sulla reattività dei carbossilati di rame(II) con azoli allo scopo, da una parte di determinare i fattori in grado di orientare l'andamento della reazione verso la formazione di sistemi oligo- o polinucleari, e dall'altra di ottenere dei MOF a varia dimensionalità e dotati di proprietà funzionali.

Una reazione che è stata studiata in maniera approfondita [27] è quella fra carbossilati di rame(II) ed il pirazolo (Hpz) in vari solventi (acqua, etanolo, metanolo). Per semplice mescolamento di questi due composti si ha la spontanea deprotonazione sia dell'acqua sia di Hpz, con la rapida e, quasi sempre, pressoché quantitativa formazione di un derivato trinucleare triangolare (**schemi 1.1 ed 1.2**).



1 - 4

1 R = H; L = L' = Hpz; x = y = 1

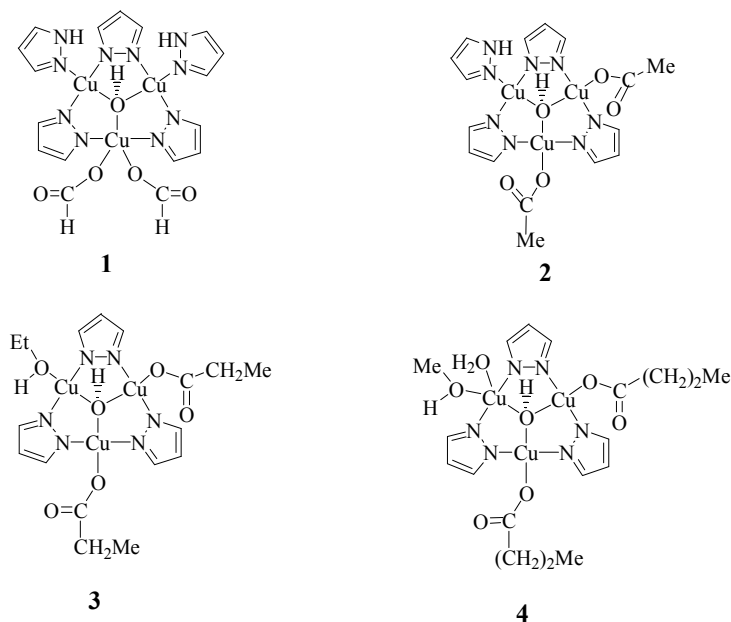
2 R = CH<sub>3</sub>; L = Hpz; x = 1; y = 0

3 R = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>; L = EtOH; x = 1; y = 0

4 R = CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; L = MeOH; x = 1; L' = H<sub>2</sub>O; y = 1

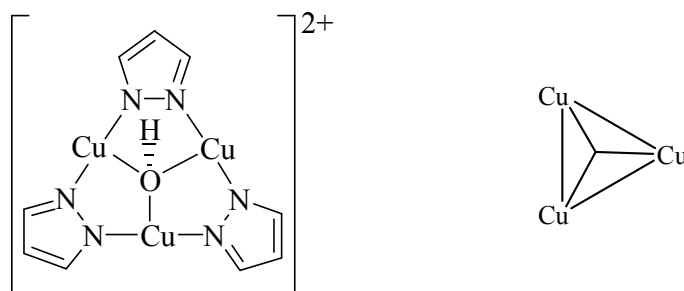
**Schema 1.1** – Reazione generale fra carbossilati di rame e pirazolo.

Tutti i carbossilati utilizzati (formiato, acetato, propionato e butirrato) si comportano in maniera analoga e si ottengono complessi trinucleari triangolari neutri (**1**, **2**, **3** e **4** rispettivamente).



**Schema 1.2** – Strutture dei cluster triangolari trinucleari ottenuti.

In ogni caso nei composti **1-4** è sempre presente l'unità  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$  (**figura 1.4**) alla quale si coordinano, in modo diverso a seconda dei casi, i ligandi anionici e neutri (**schema 1.2**).

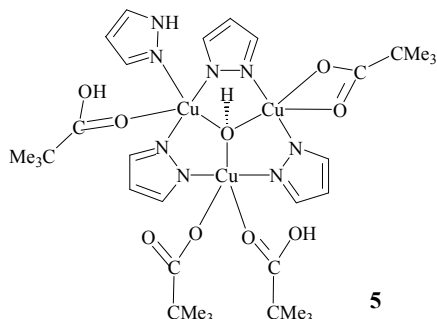


**Figura 1.4** – Struttura di base nei cluster trinucleari ottenuti. A destra è riportata una schematizzazione di tale struttura, che verrà utilizzata successivamente.

La reazione è stata condotta impiegando anche altri carbossilati di rame (pentanoato, 2-metilbutanoato, esanoato ed eptanoato), ottenendo composti che prove preliminari mostrano essere complessi trinucleari triangolari di cui, però, non è ancora stata ottenuta la struttura mediante diffrazione dei raggi X.



Anche la reazione di  $\text{Cu}(\text{Me}_3\text{CCOO})_2$  con Hpz ha portato all'ottenimento di  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Me}_3\text{CCOO})_2(\text{Hpz})](\text{Me}_3\text{CCOOH})_2$  (**schema 1.3**), precedentemente ottenuto per altra via. [28]



**Schema 1.3** – Struttura del cluster ottenuto fra pivalato di rame e pirazolo.

Negli ultimi anni si è assistito ad un moltiplicarsi di studi e ricerche in questo campo, pertanto in letteratura esiste ormai una vasta documentazione a riguardo dei cluster trinucleari triangolari di  $\text{Cu}(\text{II})$  con sistemi di ponti più o meno complessi. Sovente si tratta di composti ottenuti per ossidazione dei corrispondenti complessi trinucleari di rame(I) oppure dove la formazione degli anioni, disposti poi a ponte tra gli ioni  $\text{Cu}(\text{II})$ , avviene grazie all'uso di basi esogene (sodio idrossido, ammoniaca, ammine, etc.). [29]

A questo proposito, una considerazione importante da fare riguarda la basicità dell'anione carbossilato. Difatti nel caso dei composti **1–4** (e degli altri cui si è accennato) è la basicità dell'anione carbossilato (i valori di  $\text{pK}_a$  delle varie specie in gioco sono riportati nella **Tabella 1.1**) a consentire la deprotonazione sia dell'acqua sia di Hpz, così da formare le specie  $\text{OH}^-$  e  $\text{pz}^-$  che si autoassemblano a creare le specie trinucleari.

Ciò è comprovato dalla reazione di Hpz con trifluoroacetato di rame(II) che porta alla formazione del solo derivato mononucleare  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})_2]$ , proprio a causa della minore basicità dello ione  $\text{CF}_3\text{COO}^{(-)}$  [30] che non riesce a deprotonare efficacemente Hpz.

**Tabella 1.1** – Valori di pK<sub>a</sub> dei vari acidi utilizzati nelle reazioni con Hpz.

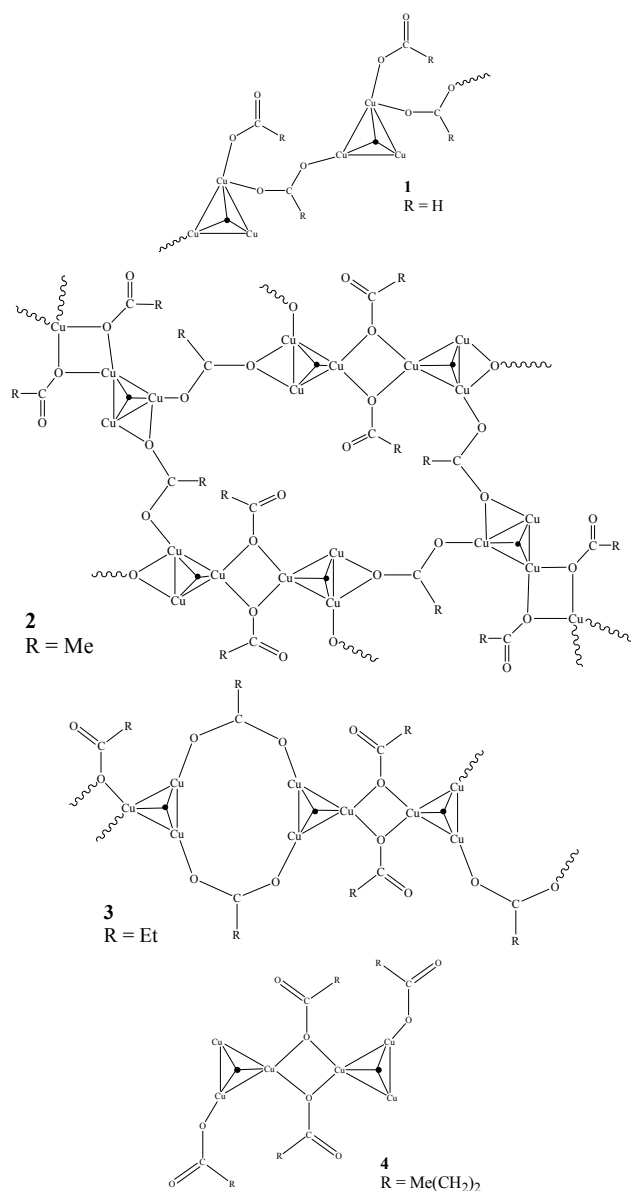
Acido	pK <sub>a</sub>	Acido	pK <sub>a</sub>
Ac. formico	3,75	Ac. esanoico	4,85
Ac. acetico	4,76	Ac. eptanoico	4,89
Ac. propanoico	4,87		
Ac. butanoico	4,83	Ac. butandioico	4,21; 5,64
Ac. pentanoico	4,83	Ac. trifluoroacetico	0,52
Ac. 2 metil butanoico	4,80	Pirazolo	2,49

È da aggiungere che questo processo spontaneo di formazione dei cluster trinucleari triangolari in questione, sembra avvenire solo con il pirazolo, infatti analoghe reazioni effettuate utilizzando carbossilati di rame(II) e pirazoli sostituiti (con pK<sub>a</sub> simile a quella del pirazolo) [27,30] hanno portato alla formazione di complessi di rame(II) mono- o binucleari, in cui gli azoli sono coordinati al metallo nella loro forma neutra.

Determinazioni strutturali mediante diffrazione di raggi X sui composti **1-4** rivelano che le diverse unità trinucleari triangolari si assemblano in raggruppamenti supramolecolari polimerici, tramite legami ad idrogeno e ponti a carbossilato.

Questi cluster trinucleari possono, di conseguenza, considerarsi le unità strutturali secondarie (SBU) di sistemi polimerici estesi, unità che perciò possono essere ritenute i “monomeri” del polimero di coordinazione organo-metallico.

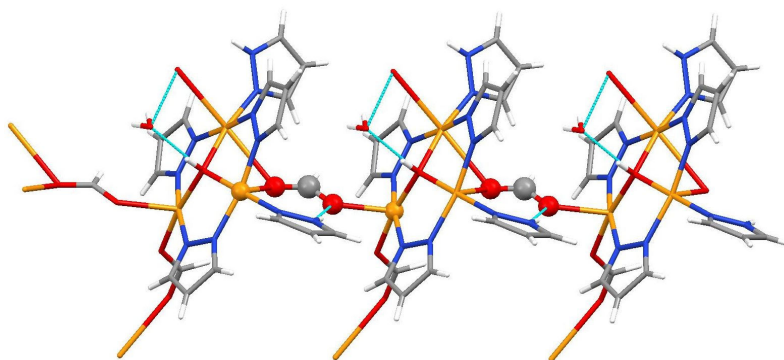
Malgrado le SBU **1-4** siano tra loro molto simili (tutte contengono il cluster trinucleare triangolare di base  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$ , due ligandi carbossilato e diversi ligandi neutri atti a completare la sfera coordinativa degli ioni rame), si osservano differenze significative negli arrangiamenti dei ligandi attorno ai centri metallici e soprattutto nelle interazioni intermolecolari in stato solido, responsabili di diverse “architetture” a livello supramolecolare, come schematizzato nella **figura 1.5**.



**Figura 1.5** – Sviluppi reticolari dei composti **1-4** ottenuti esclusivamente attraverso ponti a carbossilato. Altri leganti neutri (H<sub>2</sub>O, ROH, Hpz) non vengono indicati.

La figura riporta solamente i legami intermolecolari più importanti derivanti da interazioni Cu-O<sub>(carbossilato)</sub>, che in ogni modo possono dare un'idea della ricchezza di combinazioni strutturali data da questi composti.

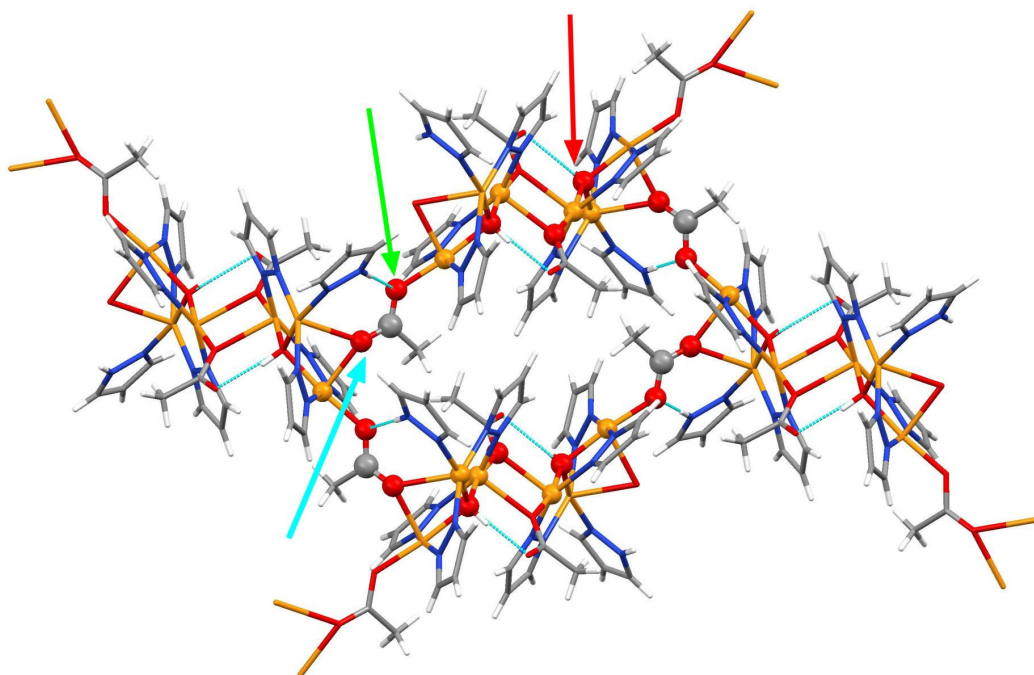
In particolare nel composto **1** le unità trinucleari sono legate tra loro tramite ponti a carbossilato (**figura 1.6**): la struttura mette in evidenza che i cluster trinucleari si assemblano a formare un polimero di coordinazione monodimensionale per mezzo di singoli anioni formiato disposti a ponte *sin-anti*.



**Figura 1.6** – Crystal packing di **1**<sup>1</sup>.

Nel caso dei composti **2**, **3** e **4** le unità trinucleari si assemblano in sistemi esanucleari (schematizzate in **figura 1.5** dai due triangoli affacciati, legati assieme da due ponti carbossilato).

Più in dettaglio, nel caso del composto **2** (**figura 1.7**) le unità trinucleari si connettono tra loro in due modi diversi: due unità formano cluster esanucleari (freccia rossa); ciascuna unità è inoltre legata ad un'altra da un singolo gruppo acetato, per mezzo degli ossigeni che si pongono nello stesso tempo a ponte *sin-sin* (freccia verde) ed a ponte monoatomico (freccia azzurra).

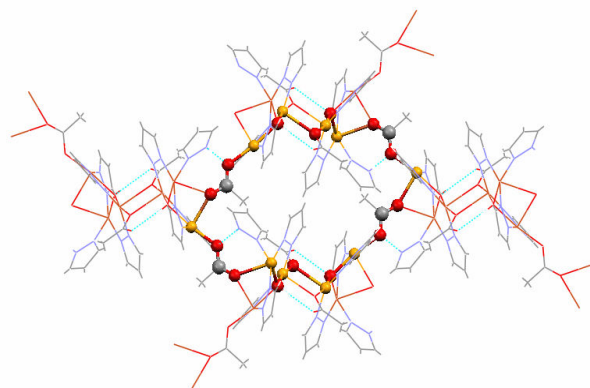


**Figura 1.7** – Crystal packing di **2**.

Il tal modo si generano dei macrocicli a 28 membri (**figura 1.8**), macrocicli che possono considerarsi delle “unità strutturali terziarie” (Tertiary Building Units, TBU)

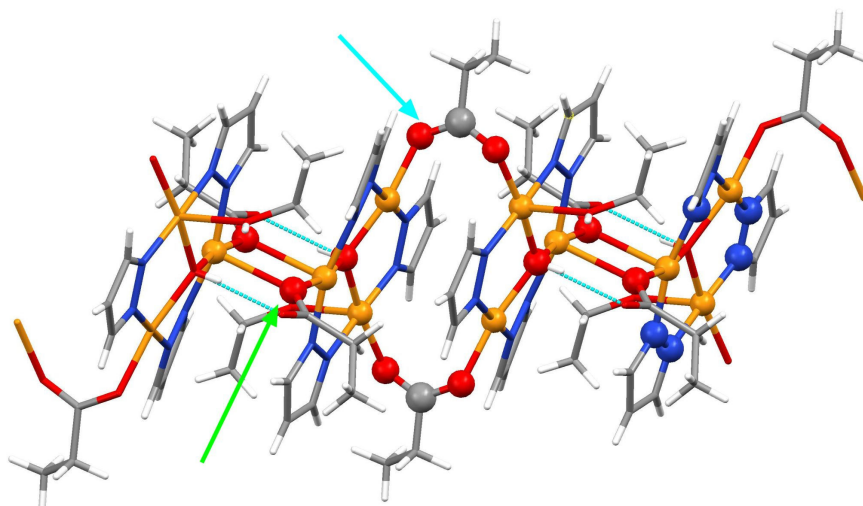
<sup>1</sup> Tutte le immagini riportate sono state ottenute tramite il programma Mercury (C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler e J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, **39**, 453).

le quali si autoassemblano ulteriormente a dar forma ad un polimero di coordinazione bidimensionale.



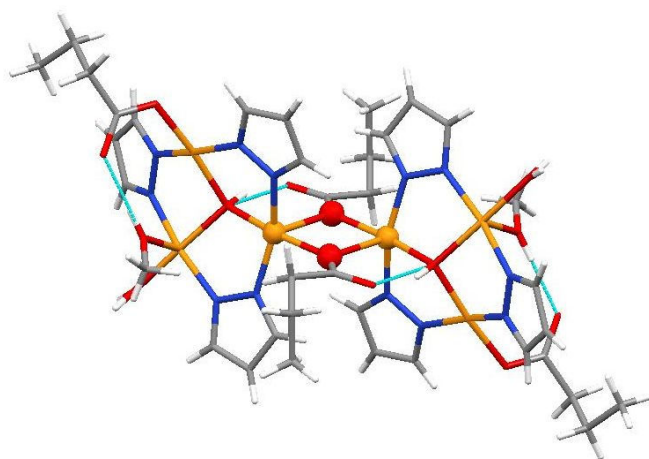
**Figura 1.8** – Crystal packing di **2** con evidenziato l’anello a 28 membri.

Anche nella struttura di **3** (**figura 1.9**) si osservano due tipi di cluster esanucleari: il primo è ancora quello con i due gruppi  $-\text{COO}$  che legano in maniera bidentata con un solo ossigeno (freccia verde), formando sistemi esanucleari i quali sono ulteriormente legati l’uno all’altro tramite due ioni propionato bidentati a ponte *sin-sin* (freccia azzurra), formando un anello a 12 membri.



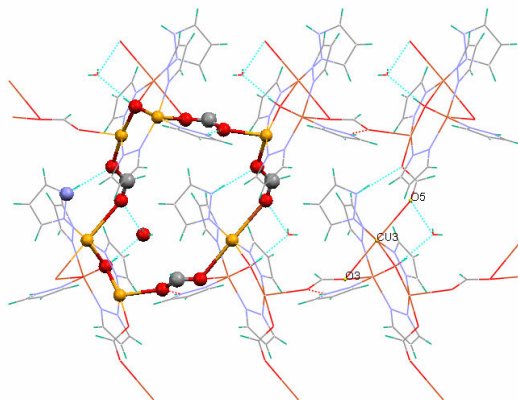
**Figura 1.9** – Crystal packing di **3**.

La struttura supramolecolare di **4** è più semplice (**figura 1.10**): si osservano solo interazioni tra coppie di unità trinucleari, legate attraverso due ioni butirrato a ponte monoatomico tra due atomi di rame. Le interazioni attraverso questi ponti generano dei sistemi esanucleari che non si connettono ulteriormente tra loro attraverso altri legami  $\text{Cu-O}_{(\text{carbossilato})}$ .



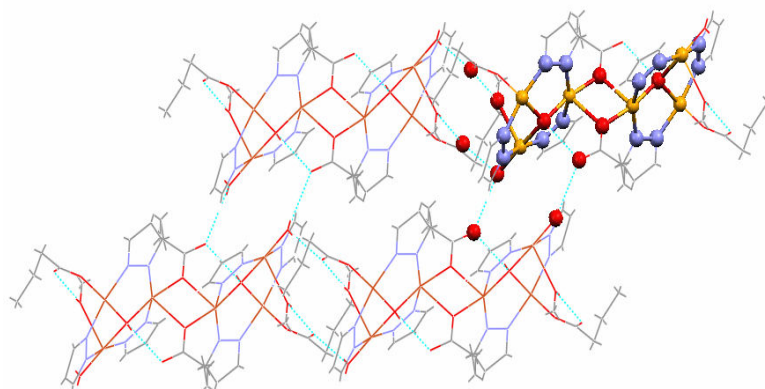
**Figura 1.10** – Crystal packing di **4**.

In tutte le descrizioni precedenti sono stati tralasciati taluni contributi di legame (quali i numerosi legami idrogeno od altre interazioni Cu-O deboli) che concorrono alla stabilizzazione sia dei cluster trinucleari sia dell'intera struttura polimerica. Per esempio si notano precise architetture supramolecolari bi- e tri-dimensionali anche nei casi descritti come “più semplici”. Ad esempio si può osservare, come nel caso di **1**, i polimeri monodimensionali siano interconnessi tra loro anche attraverso interazioni Cu-O relativamente deboli (distanze Cu3-O3 e Cu3-O5 superiori ai 2,7 Å), a formare un reticolo bidimensionale (sottostante **figura 1.11** e **schema 1.2** al n. 1).



**Figura 1.11** – Architettura supramolecolare bidimensionale di **1**.  
Gli H sono colorati in verde per evidenziare meglio i legami ad idrogeno.

Un network bidimensionale analogo si osserva anche per **4**, dove i numerosi legami ad idrogeno (tratteggio azzurro) (sotto **figura 1.12** e **schema 1.2** al n. 4), consentono alle unità esanucleari di costruire una struttura bidimensionale.

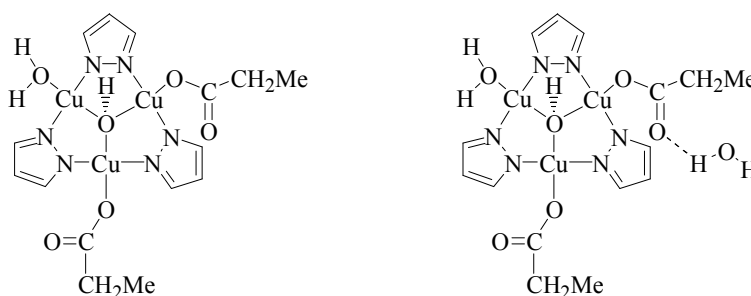


**Figura 1.12** – Architettura supramolecolare bidimensionale di **4**.

Nella formazione di queste unità trinucleari e del loro assemblaggio in MOF diversi è risultato importante il ruolo sia della temperatura di reazione sia del solvente.

Un esempio dell'effetto della temperatura (oltre che del solvente) si è osservato nel caso della reazione tra propionato di rame e pirazolo. [27,31]

Come già detto, la reazione in etanolo porta al composto **3**, mentre l'analoga reazione condotta in acqua, comporta l'ottenimento di due sistemi trinucleari triangolari differenti da **3** e diversi tra loro a seconda della temperatura di cristallizzazione. Operando ad una temperatura attorno ai 18 °C, si ottiene il composto **3a** (schema 1.4) che è analogo al **3**; se invece la temperatura è nell'intervallo 10-14 °C, il network che si ottiene **3b** (schema 1.4) presenta anche una molecola d'acqua di cristallizzazione e colore ed abito cristallino diversi. Anche i corrispondenti MOF che si formano per autoassemblaggio delle due diverse SBU sono notevolmente diversi tra loro e diversi dal MOF del composto **3**. [31]

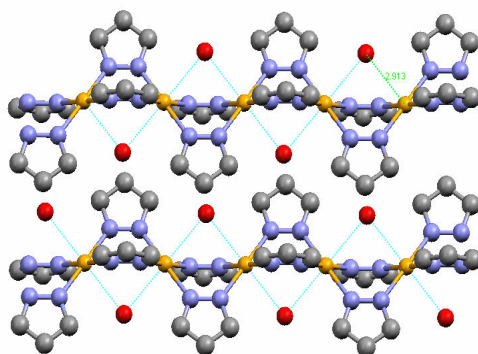


**3a**

**3b**

**Schema 1.4** – Struttura dei clusters ottenuti nella reazione fra Cu-propionato e pirazolo in acqua a 18 °C (**3a**) ed a 14 °C (**3b**).

L'importanza del solvente in questo genere di reazioni si è riscontrata in modo più rilevante quando la reazione tra diversi carbossilati di rame(II) (formiato, acetato, propionato e butirato) e pirazolo è stata condotta in MeCN. In questo caso si è osservata la precipitazione quantitativa di un solido insolubile di colore rosa chiaro. La struttura, determinata tramite diffrazione RX di polveri, ha messo in evidenza trattarsi di un polimero monodimensionale  $[\{Cu(pz)_2 \cdot H_2O\}_n]$  costruito da catene di ioni di Cu legati insieme da doppi ponti pirazolato [16] (**figura 1.13**), ottenuto in accordo con la reazione riportata nello **schema 1.5**.

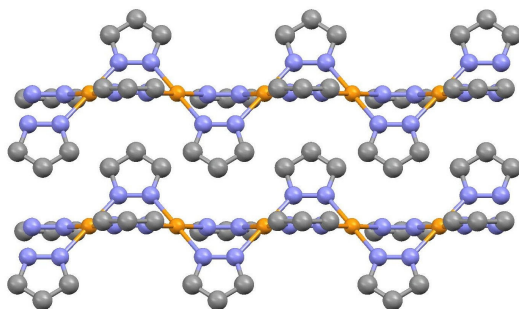


**Figura 1.13** – Catene monodimensionali formate da  $[Cu(pz)_2]$ . Gli atomi di ossigeno delle molecole di  $H_2O$  sono indicati in rosso, le distanze  $Cu \cdots O$  (2,91 Å) sono indicate dai tratteggi azzurri.



**Schema 1.5** – Schema della reazione Cu-carbossilati e pirazolo in MeCN.

Ciascun atomo di rame risulta in un intorno quadrato planare descritto dai quattro atomi di azoto dei pirazolati, mentre le molecole di  $H_2O$  giacciono lungo la perpendicolare al piano, coinvolte in un'interazione relativamente debole col centro metallico (la distanza  $Cu \cdots O$  è di 2,91 Å). Per leggero riscaldamento (ad 80 °C) e pompaggio sotto vuoto,  $[\{Cu(pz)_2 \cdot H_2O\}_n]$  perde l'acqua formando un composto anidro di colore beige  $[\{Cu(pz)_2\}_n]$ , avente una diversa struttura cristallina (**figura 1.14**)



**Figura 1.14** – Catene monodimensionali formate da  $[Cu(pz)_2]$  dopo la perdita di  $H_2O$ .



Il composto anidro, in presenza di umidità, riassorbe acqua e si ricolore di rosa. Inoltre, ha dimostrato di poter adsorbire reversibilmente anche alcune altre piccole molecole, assumendo di volta in volta diverse colorazioni [NH<sub>3</sub> (blu), MeNH<sub>2</sub> (blu), MeCN (rosa), piridina (blu), MeOH (rosa), EtOH (marrone)].

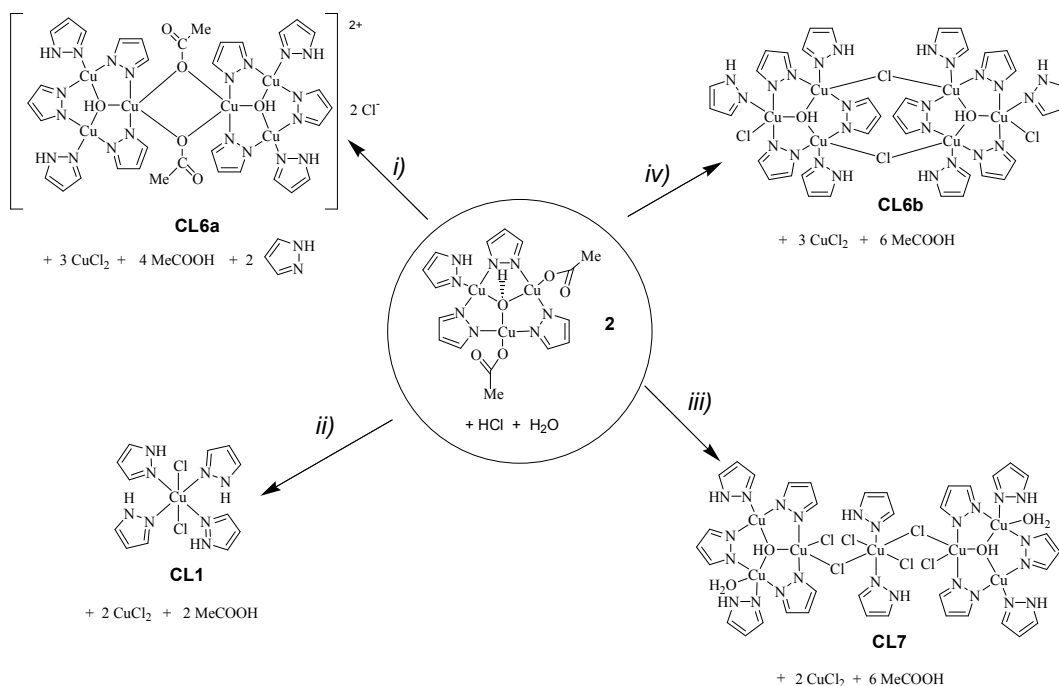
I meccanismi che influenzano sia la sintesi che le proprietà di questo materiale sono ancora in fase di studio. Rimane il fatto che l'utilizzo di MeCN muta del tutto il decorso della reazione, rispetto all'impiego di solventi protici quali acqua ed alcoli.



## 2. FINALITÀ DEL LAVORO

Questo lavoro di tesi trae spunto dall'osservazione della relativa stabilità dei sistemi trinucleari a base di carbossilati di rame(II) descritti in precedenza. In particolare si è cercato di modificare il reticolo per ottenere cavità e canali di maggiori dimensioni rimuovendo l'anione acetato dal composto **2** e sostituendo i carbossilati con anioni diversi, mediante l'uso di un acido più forte.

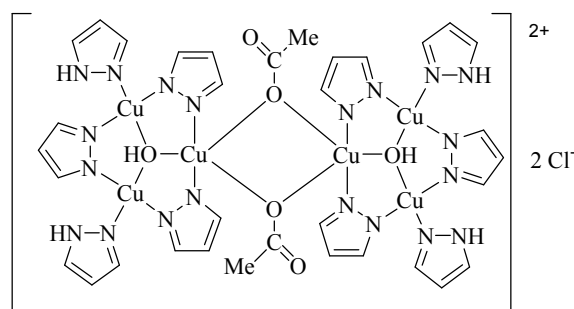
La reazione pilota in questo senso è stata quella, in ambiente acquoso, fra **2** ed acido cloridrico diluito (0,1 M) riportata in precedenza, [16] che ha permesso di ottenere una parziale rottura dei cluster trinucleari di **2** e il loro riarrangiamento a formare quattro composti diversi. Più precisamente si sono ottenuti i composti: **CL6a**, una specie esanucleare a ponti d'acetato; **CL6b**, una specie esanucleare a ponti di cloro; **CL1**, una specie mononucleare e **CL7**, una specie eptanucleare a ponti di cloro. Le strutture schematiche sono riportate nella **figura 2.1**.



**Figura 2.1** – Schema delle reazioni fra **2** ed HCl 0,2 M.

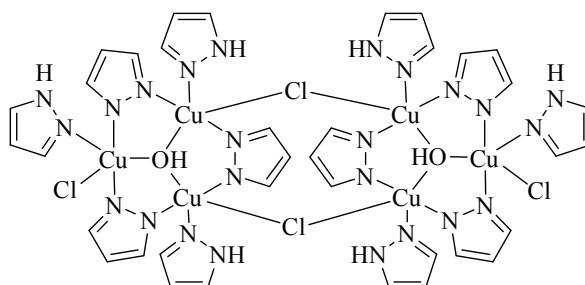
Il composto  $[\text{CuCl}_2(\text{Hpz})_4]$  (**CL1**) corrisponde alla completa distruzione del cluster triangolare di partenza, per attacco con HCl, con formazione di acido acetico, Hpz e ioni Cu(II) e riarrangiamento dei frammenti così ottenuti.

La formazione di  $[\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Hpz})_2\}_2(\mu\text{-MeCOO})_2](\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**CL6a**) è il riarrangiamento meno invasivo. In seguito all'attacco di HCl si ha la fuoruscita di uno ione acetato dai due cluster che compongono la specie esanucleare di partenza. La lacuna coordinativa di ciascun cluster viene colmata da Hpz proveniente dalla decomposizione di un terzo cluster, mentre la neutralità del sistema viene fornita da due ioni cloruro (**figura 2.2**).



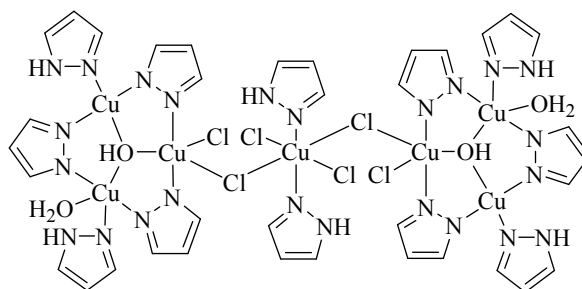
**Figura 2.2** – Esanucleare a ponti di acetato (**CL6a**).

La specie esanucleare  $[\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Cl})(\text{Hpz})_3\}_2(\mu\text{-Cl})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**CL6b**) si forma dal riarrangiamento di due cluster trinucleari a seguito della completa perdita dei carbossilati. Il sistema viene reso neutro da altrettanti anioni cloruro e due di questi  $\text{Cl}^-$  ricostituiscono il ponte, formando un nuovo sistema esanucleare (**figura 2.3**).



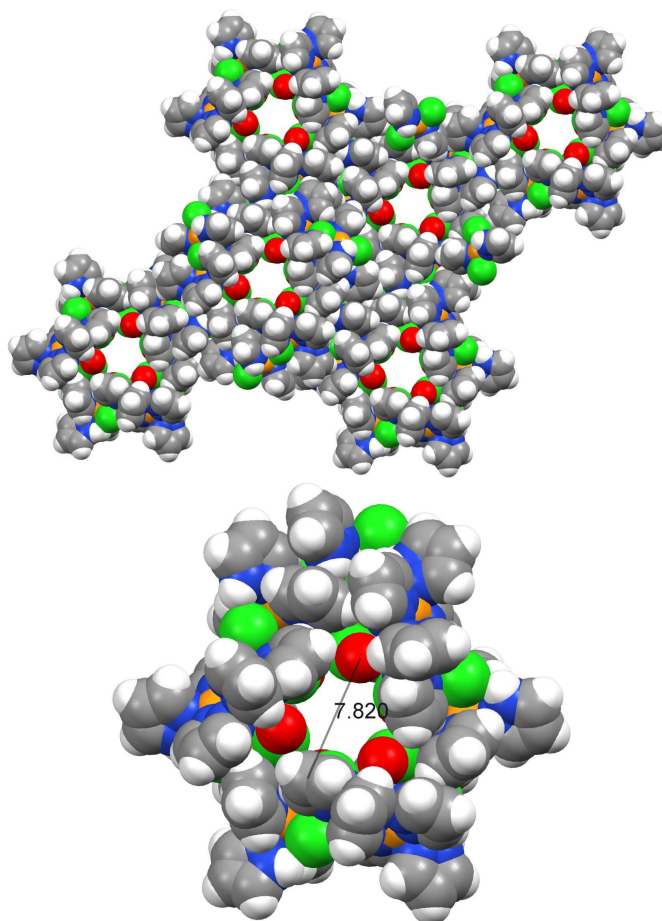
**Figura 2.3** – Esanucleare a ponti di cloro (**CL6b**).

Anche per  $[\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Cl})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{CuCl}_2(\text{Hpz})_2\}]$  (**CL7**), si ha la totale eliminazione dei carbossilati, ma in questo caso i due cluster trinucleari sono connessi tramite un'unità mononucleare,  $[\text{CuCl}_2(\text{Hpz})_2]$ , in cui la coordinazione di Cu(II) è planare quadrata con due Hpz e due cloruri. Tale frammento mononucleare si dispone tra due cluster trinucleari, creando un ponte simmetrico tramite un Cl di ciascuna unità trinucleare. Ciascun cluster è reso neutro da un altro ione cloruro e lega a sé globalmente una molecola d'acqua (**figura 2.4**).



**Figura 2.4** – Eptanucleare a ponti cloro (CL7).

Il più interessante dei quattro riarrangiamenti è il **CL7**, in quanto il MOF risultante presenta un reale reticolo poroso permanente costituito da una serie di cavità esagonali parallele e vuote (**figura 2.5**). È da notare che questi canali sono piuttosto stabili e perciò, citando Kitagawa [13], questo composto presenta “una permanente porosità senza nessuna molecola ospite nei pori”: è un composto di coordinazione poroso di “seconda generazione”. [6a] Poiché però sul composto non sono state ancora effettuate prove di assorbimento e di desorbimento, è prudente considerare le raccomandazioni di Barbour [11] e dire che **CL7** è “al momento” potenzialmente poroso. [16]



**Figura 2.5** – Diagramma space-fill di **CL7** in cui si evidenziano i canali che generano la porosità in stato solido. Sotto, in dettaglio, un singolo canale (diametro libero accessibile circa 4,3 Å).

Nel corrente lavoro di tesi si è operato per cercare di ottimizzare le condizioni di reazione così da migliorare le rese in **CL7**. Inoltre si è analizzato il comportamento di **2** per trattamento con altri acidi forti per ottenere network polimerici a porosità diverse. Infine si è cercato di ottenere anche reticoli tridimensionali mediante sostituzione dei carbossilati con ioni policarbossilato.

In sostanza, si è cercato di soddisfare i seguenti obiettivi:

- a) verifica della riproducibilità della sintesi dei trinucleari da carbossilati di Cu(II), in particolare da formiato (**1**) e da acetato (**2**).
- b) sintesi degli stessi in solventi diversi (metanolo).
- c) verifica della riproducibilità della reazione fra **2** ed acido cloridrico, e sua ottimizzazione variando le condizioni operative.
- d) reazione tra **2** ed altri acidi forti.
- e) analisi del comportamento di **2** in reazione con acidi bicarbossilici.

### 3. PARTE SPERIMENTALE

---

#### 3.1 GENERALITÀ

Tutti i reagenti ed i solventi sotto indicati, disponibili commercialmente, sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni:

Pirazolo	Rame(II) acetato·H <sub>2</sub> O
Rame(II) formiato·2H <sub>2</sub> O	
Acido succinico	Acido solforico 0,17 M **
Acido cloridrico 0,2 M*	Acido trifluorometansolfonico 0,38 M **
Acido trifluoroacetico 0,41 M**	Metanolo
Acido perclorico 0,41 M **	Etanolo

\* Preparato per opportuna diluizione della Normex 1 M.

\*\* Preparati per diluizione di soluzioni concentrate e titolati con NaOH 0,2 M

#### 3.2 STRUMENTAZIONE

I dati analitici necessari per la caratterizzazione dei composti, sono stati ottenuti mediante diverse tecniche sperimentali: analisi elementare (Carbonio, Azoto, Idrogeno e Zolfo), spettroscopia IR, electrospray ionization mass spectrometry (ESI MS), spettroscopia UV-vis in soluzione, suscettività magnetica e diffrazione RX (su polveri e su cristallo singolo).

Le analisi elementari sono state eseguite dal Laboratorio di Microanalisi presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova utilizzando lo strumento Finson Instrument 1108 C,H,N,S,O.

Per ottenere gli spettri IR è stato utilizzato uno spettrofotometro NICOLET A-VATAR 320 FT-IR, nell'intervallo 4000-500 cm<sup>-1</sup>, usando pastiglie di KBr.

Sono stati registrati spettri ESI-MS positivi utilizzando uno spettrometro HP con rivelatore MSI 1100, introducendo il campione in soluzione di MeOH/MeCN. I dati ottenuti (masse ed intensità relative) sono stati confrontati con quelli calcolati con il programma di simulazione di abbondanza isotopica IsoPro 2.1. [32]

Le misure di suscettività magnetica sono state eseguite a temperatura ambiente (22-25 °C) usando il metodo Gouy, con una bilancia magnetica Sherwood Scientific MSB-Auto, utilizzando HgCo(NCS)<sub>4</sub> per calibrazioni e correzioni diamagnetiche con

le costanti Pascal appropriate. I momenti magnetici ( $\mu_B$ ) sono stati ricavati dall'equazione  $\mu_{\text{eff}} = (X_m^{\text{corr}} T)^{1/2}$ .

La conducibilità è stata misurata utilizzando il conducimetro CRISON Conductimeter 522, su soluzioni a conc. circa  $10^{-3}$  M in MeOH.

Gli spettri UV-visibile sono stati eseguiti su campioni in soluzione di MeOH, utilizzando uno spettrofotometro Varian Cary 5E nell'intervallo 300-800 nm.

Le misure di suscettività magnetica, di conducibilità e gli spettri ESI-MS sono stati effettuati presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Camerino.

La raccolta dei dati di diffrazione RX e la risoluzione delle strutture sono stati effettuati presso il Dipartimento G. Ciamician dell'Università di Bologna, con l'impiego di un diffrattometro Bruker SMART 2000 CCD area detector (per il cristallo singolo), mentre per l'analisi delle polveri si è usato il diffrattometro PANalytical X'Pert Pro diffractometer corredato di un rivelatore X'Celeraton fast detector ed utilizzando la radiazione  $\text{CuK}\alpha$ .



### 3.3 SINTESI DEI COMPLESSI TRINUCLEARI DI RAME(II) DI BASE

I complessi trinucleari di rame di partenza, usati nelle successive reazioni, sono stati sintetizzati tramite la reazione fra pirazolo e carbossilati di rame(II) (formiato, acetato) in acqua o metanolo.

Eccetto dove specificato diversamente, ogni frazione ottenuta è stata separata, lavata col solvente usato nella reazione ed opportunamente asciugata e caratterizzata.

#### 3.3.1 Reazione tra rame formiato e pirazolo

##### i) Reazione in soluzione acquosa [27]

Sintesi di  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , **1**

A 3,204 g di  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (16,90 mmol) completamente disciolti in circa 100 mL di acqua sono stati aggiunti, lentamente e sotto agitazione, 1,917 g (28,16 mmol) di pirazolo sciolto in circa 10 mL d'acqua. Terminata l'aggiunta del pirazolo, ha iniziato a separarsi un solido blu microcristallino.

Sono state ottenute cinque frazioni. Le prime tre, per un totale di 1,860 g sono risultate essere il composto **1**.

Quantità ottenuta: 1,860 g (2,85 mmol)

Massa Molecolare: 653,06 uma

Resa: circa 51%.

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<i>% calcolate per 1</i>	31,27	3,40	21,45
<i>% trovate</i>	31,75	3,51	21,40

Le frazioni IV (1,002 g) e V (0,184 g) si sono rivelate essere un nuovo composto mononucleare  $[\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]$ , **FM1**, non riportato in precedenza.

Quantità ottenuta: 1,186 g (4,09 mmol)

Massa Molecolare: 289,74 uma

Resa: circa 24 %

Analisi elementare:

	C (%)	H (%)	N (%)
<i>% calcolate per FM1</i>	33,16	3,48	19,34
<i>% trovate</i>	33,38	3,45	19,64

## ii) Reazione in soluzione di metanolo

A 3,201 g di  $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (16,88 mmol) parzialmente disciolti in circa 100 mL di metanolo, lentamente e sotto agitazione, sono stati aggiunti 1,915 g (28,13 mmol) di pirazolo sciolto in circa 10 mL di MeOH.

Terminata l'aggiunta del pirazolo, si è separato un solido microcristallino non identificato (0,774 g), che è stato eliminato.

Dalla soluzione sono state ottenute tre frazioni di un solido blu scuro, per un totale di 2,05 g del composto **1**.

Quantità ottenuta: 2,050 g (3,14 mmol)

Massa Molecolare: 653,06 uma

Resa: circa 56%.

Analisi elementare:

	C (%)	H (%)	N (%)
<i>% calcolate per 1</i>	31,27	3,40	21,45
<i>% trovate</i>	31,58	3,24	21,45

### 3.3.2 REAZIONE TRA RAME ACETATO E PIRAZOLO [30]

#### Reazione in soluzione acquosa

Sintesi di  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ , **2**

A 5,003 g di  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (25,06 mmol), completamente disciolti in circa 100 mL di acqua, lentamente e sotto agitazione sono stati aggiunti 2,846 g (41,81 mmol) di pirazolo sciolto in circa 10 mL d'acqua. Dalla soluzione si è separata una sola frazione solida blu, identificata come il composto **2**.

Quantità ottenuta: 3,830 g (6,25 mmol)

Massa Molecolare: 595,02 uma

Resa: circa 77%

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<i>% calcolate per 2</i>	32,29	3,39	18,83
<i>% trovate</i>	32,26	3,13	18,82

### 3.4 REAZIONI FRA IL COMPOSTO 2 ED ACIDI FORTI

Le abbreviazioni usate per descrivere i vari prodotti ottenuti sono riportati nella tabella seguente.

Acido usato	Abbreviazione
Ac. Trifluoroacetico	FU
Ac. Solforico	SF
Ac. Perclorico	PC
Ac. Triflico	TF
Ac. Cloridrico	CL

L'abbreviazione è seguita da un numero indicante la nuclearità del complesso, eventualmente seguito da una lettera minuscola, in presenza di differenti cluster ad eguale nuclearità.

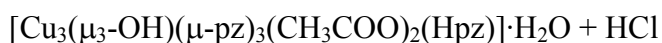
I vari prodotti sono stati identificati tramite diffrazione di raggi X su cristallo singolo (e/o polveri).

Tutte le reazioni sono state effettuate a temperatura ambiente (15-25°C) ed in ambiente acquoso.

I dati ed il sistema per il calcolo della suscettività magnetica sono riportati in *Appendice 1*. In *Appendice 2* sono riportate le tabelle riguardanti le determinazioni cristallografiche.

Dalle varie reazioni sono state ottenute numerose frazioni. Qui sono riportate solo quelle completamente o parzialmente caratterizzate, mentre quelle ottenute in quantità non significativa e/o utilizzabile, impure o non cristalline sono state eliminate.

#### 3.4.1 REAZIONE TRA 2 ED ACIDO CLORIDRICO [16]



Le varie prove sono state condotte analogamente a quanto riportato in letteratura per questa reazione, [16] ma variando le condizioni operative: aggiunta lenta e frazionata (1,5 mL ogni 15 minuti circa) o in un'unica soluzione dell'acido da aggiungere ed in solventi diversi.

Le due prove condotte in acqua (**A** e **B**) differivano fra loro essenzialmente per la diversa concentrazione di composto **2**, per il diverso rapporto di reazione aci-

do/composto **2** utilizzato (circa 10:3 e circa 1:1) e per la velocità di aggiunta del reagente.

Le tre prove condotte in metanolo (**C**, **D** ed **E**) erano analoghe a quelle in acqua, ad eccezione ovviamente del solvente usato.

Rispetto alla reazione riportata in letteratura, nella prova **A** si sono ottenuti solo i prodotti **CL7**, [ $\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Cl})_2(\text{Hpz})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{CuCl}_2(\text{Hpz})_2\}$ ], la specie epitanucleare a ponti di cloro, e **CL1**, la specie mononucleare  $[\text{CuCl}_2(\text{Hpz})_4]$ , senza variazioni apprezzabili nelle rispettive rese.

Nella prova **B** invece si è ottenuto solo il prodotto **CL6a** (la specie esanucleare a ponti di acetato di  $[\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Hpz})_2\}_2(\mu\text{-MeCOO})_2](\text{Cl})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), in una resa nettamente più elevata rispetto a quella riportata in precedenza. [16]

#### *Caratterizzazione di CL1* [33]

Concentrazione di **2** di partenza: 4,0 g/L (0,605 g, 1,02 mmol)

Quantità di HCl utilizzata: 20 mL di HCl 0,2 M (4,00 mmol)

Quantità ottenuta: 95,6 mg (0,235 mmol)

Massa Molecolare: 406,76 uma

Resa: 23,1%

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<i>% calcolate per CL1</i>	35,43	3,96	27,55
<i>% trovate</i>	34,95	3,98	28,11

#### *Caratterizzazione di CL7* [16]

Concentrazione di **2** di partenza: 4,0 g/L (0,605 g, 1,02 mmol)

Quantità di HCl utilizzata: 20 mL di HCl 0,2 M (4,00 mmol)

Quantità ottenuta: 53,8 mg (0,035 mmol)

Massa Molecolare: 1538,46 uma

Resa: 10,3%.

### Caratterizzazione di **CL6a** [16]

Concentrazione di **2** di partenza: 2,5 g/L (100,2 g, 0,17 mmol)

Quantità di HCl utilizzata: 0,90 mL di HCl 0,2 M (0,18 mmol)

Quantità ottenuta: 64,2 mg (0,049 mmol)

Massa Molecolare: 1315,04 uma

Resa: 86,5%

In tutte e tre le prove in metanolo è stato utilizzato un rapporto di reazione acido/composto **2** circa 1:1.

Le uniche frazioni utilizzabili sono state ottenute, una nella prova **C**, assieme all'iniziale riprecipitazione di circa il 70% di **2** utilizzato, e nella prova **E**.

#### Prova **C**

Concentrazione di **2** di partenza: 3,7 g/L (1,105 g, 1,86 mmol)

Quantità di HCl utilizzata: 10 mL di HCl 0,2 M (2,00 mmol)

Quantità di **2** che non ha reagito: 0,804 g

Quantità ottenuta: 13,4 mg

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<i>% calcolate per CL7</i>	28,11	3,14	21,85
<i>% trovate</i>	26,32	3,21	20,79

#### Prova **D**

Concentrazione di **2** di partenza: 3,7 g/L (100,3 mg, 0,17 mmol)

Quantità di HCl utilizzata: 0,90 mL di HCl 0,2 M (0,18 mmol)

Frazioni ottenute: inutilizzabili.

#### Prova **E**

Concentrazione di **2** di partenza: 5,4 g/L (0,541 g, 0,91 mmol)

Quantità di HCl utilizzata: 5,0 mL di HCl 0,2 M (1,00 mmol)

Frazioni ottenute: I di 0,382 g, II di 16,1 mg e III di 88,8 mg

Analisi elementare della I frazione:

	C (%)	H (%)	N (%)
<i>% trovate</i>	30,80	3,70	19,12

Analisi elementare della II frazione:

	C (%)	H (%)	N (%)
<i>% trovate</i>	26,36	3,43	17,40

Analisi elementare della III frazione:

	C (%)	H (%)	N (%)
<i>% calcolate per CL7</i>	28,18	3,14	21,85
<i>% trovate</i>	28,76	2,91	21,15

### 3.4.2 REAZIONE TRA 2 ED ACIDO SOLFORICO



Sono state effettuate due prove a concentrazioni simili di **2** (7,6 g/L la prima, **A** e 6,7 g/L la seconda, **B**).

**A**) Nella prima prova 0,915 g di composto **2** (1,54 mmol) sono stati parzialmente disciolti in circa 120 mL d'acqua e vi sono stati aggiunti 19 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,17 M (3,18 mmol = 6,36 meq) in aliquote di circa 3 mL intervallate da un'attesa di circa 15 minuti.

Dopo aver filtrato un piccolo residuo solido (65,7 mg), dall'evaporazione delle acque madri a temperatura ambiente sono state ottenute cinque diverse frazioni solide.

La prima frazione (0,143 g) è risultata essere il composto **2** che non ha reagito.

Le frazioni II e III (per un totale di 103,3 mg) sono risultate essere il composto mononucleare [Cu(SO<sub>4</sub>)(Hpz)<sub>4</sub>]-H<sub>2</sub>O (**SF1**) già noto in letteratura. [34]

Le frazioni IV e V (rispettivamente 0,578 g e 0,335 g) erano invece entrambe costituite da una miscela non separabile di **SF1** ed di rame(II) solfato pentaidrato.

**B**) La seconda prova (1,007 g di composto **2**, pari a 1,69 mmol in 150 mL d'acqua) è stata condotta in condizioni analoghe alla precedente, ma aggiungendo i

21 mL (3,51 mmol = 7,02 meq) necessari di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,17 M tutti in un'unica soluzione.

Si è separato un piccolo residuo solido (circa 50 mg) che è stato eliminato e la soluzione filtrata è stata concentrata sotto vuoto fino ad un volume di circa 70 ml.

Dall'evaporazione delle acque madri a temperatura ambiente, sono state ottenute nove diverse frazioni solide.

Le frazioni I e II (per un totale di 0,231 g) sono risultate essere il composto trinucleare **SF3**, [Cu<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)(μ-pz)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)(Hpz)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

Le frazioni III, IV, V e VI (per un totale di 0,251 g) corrispondevano invece al composto mononucleare [Cu(Hpz)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O (**SF1**). [34]

Altre frazioni, per un totale di ca. 0,660 g sono state eliminate perché costituite da miscele di cristalli non utilizzabili.

#### Caratterizzazione di **SF1** [34]

Massa Molecolare: 449,93 uma

	<i>1<sup>a</sup> prova</i>	<i>2<sup>a</sup> prova</i>
Quantità ottenuta:	0,103 mg (0,23 mmol)	0,251 mg (0,56 mmol)
Resa:	19,3%	35,7%

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>S%</b>
<i>% calcolate per SF1</i>	32,03	4,03	24,90	7,13
<i>% trovate</i>	31,09	4,49	24,94	9,74

Spettro UV-vis: λ<sub>max</sub>: 713 nm

Abs = 0,191 (soluz. MeOH 2,06 g/L): a = 0,093 L g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>;

ε = 42 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.



### Caratterizzazione di SF3

Massa Molecolare: 727,16 uma

2<sup>a</sup> prova

Quantità ottenuta: 0,231 g (0,32 mmol)

Resa: 40,8%

Analisi elementare:

	C (%)	H (%)	N (%)	S%
<i>% calcolate per SF3</i>	29,73	3,33	23,11	4,41
<i>% trovate</i>	28,04	2,62	22,14	5,22

Punto di fusione: > 210 °C

Spettro UV-vis:  $\lambda_{\max}$ : 639 nm

Abs = 0,180 (soluz. MeOH 2,12 g/L):  $a = 0,085 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;

$\epsilon = 62 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Spettro IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): broad 3450-3127m  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$  e  $\nu(\text{O-H})$ ; 1382m; 1111s  
 $\nu(\text{SO}_4^{2-})$ ; 766m; 620m  $\delta(\text{SO}_4^{2-})$ . [35]

Suscettività magnetica:  $\mu_B = 2,603 \text{ BM}$

ESI-MS (+) (MeOH):

I valori riportati sono riferiti al picco più elevato del cluster isotopico:  
picco (abbondanza relativa %) [frammento].

69,2 (46) [Hpz + H<sup>+</sup>]

199 (50) [Cu(Hpz)<sub>2</sub><sup>+</sup>]

234 (10) [Cu(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(Hpz)<sup>+</sup>]

295,9 (21) [Cu(SO<sub>4</sub>)(Hpz)<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>]

360 (14) [Cu(SO<sub>4</sub>)(Hpz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>3</sub> + H<sup>+</sup>]

e/o [Cu(SO<sub>4</sub>)(Hpz)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub> + H<sup>+</sup>]

392 (15) [Cu(SO<sub>4</sub>)(Hpz)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>3</sub> + H<sup>+</sup>]

424,9 (28) [Cu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(pz)(Hpz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(MeOH)<sup>+</sup>]

538,8 (22) [Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>]

556 (15) [Cu<sub>3</sub>(OH)(SO<sub>4</sub>)(pz)<sub>2</sub>(Hpz)(H<sub>2</sub>O)(MeOH)<sup>+</sup>]

e/o [Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(pz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub>(Hpz)<sup>+</sup>]

623,8 (100) [Cu<sub>3</sub>(OH)(pz)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)(Hpz)<sub>2</sub>(MeOH)(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>]

### 3.4.3 REAZIONE TRA 2 ED ACIDO PERCLORICO

I perclorati sono potenzialmente pericolosi e devono essere manipolati in piccole quantità, specialmente se in presenza di sostanze organiche. Nonostante ciò, noi non abbiamo avuto problemi. Comunque non abbiamo scaldato, né macinato vigorosamente nessuno dei composti isolati.



Sono state effettuate due prove a diversa concentrazione di **2** (6,7 g/L la prima, **A**, e 12,1 g/L la seconda, **B**).

**A)** Nella prima prova 1,001 g di composto **2** (1,68 mmol) sono stati parzialmente sciolti in circa 150 mL d'acqua. In seguito è stato aggiunto HClO<sub>4</sub> 0,41 M. (15,5 mL, 6,31 mmol) in aliquote di circa 5 mL intervallate da un'attesa di circa 15 minuti.

Si è filtrato un piccolo residuo insolubile di circa 100 mg e la soluzione è stata lasciata evaporare a temperatura ambiente ottenendo tre diverse frazioni.

La prima frazione è un solido blu/viola (0,212 g), che si è rivelato essere il composto mononucleare [Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(Hpz)<sub>4</sub>] (**PC1**).

La seconda frazione è un solido viola (0,184 g), che si è rivelato essere il composto esanucleare **PC6**, [ $\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{ClO}_4)(\text{Hpz})_3\}_2(\mu_2\text{-ClO}_4)_2$ ].

La terza frazione (0,660 g) era costituita invece da una miscela di cristalli diversi ed è stata eliminata.

**B)** Nella seconda prova 1,449 g di composto **2** (2,44 mmol) sono stati parzialmente disciolti in circa 120 mL d'acqua. Poi è stato aggiunto HClO<sub>4</sub> 0,41 M. (23,0 mL, ossia 9,36 mmol) in aliquote di circa 5 mL intervallate da un'attesa di circa 15 minuti.

Si è filtrato un piccolo residuo insolubile di circa 160 mg e la soluzione è stata lasciata evaporare a temperatura ambiente ottenendo nove frazioni.

Le frazioni I, II, IV, VII-a ed VIII (per un totale di circa 100 mg) sono state eliminate perché amorfe od impure.

Le frazioni III, V, e VI (per un totale di 0,314 g) sono risultate essere la specie **PC6**.

La VII frazione era costituita da due specie diverse di cristalli: è riuscita la separazione “a mano” della maggior parte dei cristalli viola (sottofrazione VII-b, 0,228 g), mentre il resto (sottofrazione VII-a), come già detto, è stato eliminato.

La frazione VII-b si è rivelata essere la specie mononucleare **PC1**.

#### Caratterizzazione di **PC1**

Massa Molecolare: 534,76 uma

	<i>1<sup>a</sup> prova</i>	<i>2<sup>a</sup> prova</i>
Quantità ottenuta:	0,212 g (0,40 mmol)	0,228 g (0,43 mmol)
Resa:	26,5%	19,8%

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<i>% calcolate per PC1</i>	26,95	3,02	20,95
<i>% trovate</i>	26,73	2,95	21,40

Punto di fusione: > 210 °C

Spettro UV-vis:  $\lambda_{\max}$ : 705 nm

Abs = 0,110 (soluz. MeOH 2,28 g/L):  $a = 0,048 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;

$\varepsilon = 26 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Spettro IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): broad 3365-3136m  $\nu(\text{N-H})$  e  $\nu(\text{C-H})$ ; sharp 1408m, 1382m, 1357m; broad 1144-1065s  $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ; 775s; 695m; 624s  $\delta(\text{ClO}_4^-)$ . [35]

Suscettività magnetica:  $\mu_B = 2,014 \text{ BM}$

#### Caratterizzazione di **PC6**

Massa Molecolare: 1623,97 uma (**PC6**)

	<i>1<sup>a</sup> prova</i>	<i>2<sup>a</sup> prova</i>
Quantità ottenuta:	0,184 g (0,11 mmol <b>PC6</b> )	0,314 g (0,19 mmol <b>PC6</b> )
Resa:	22,4%	26,3%

Analisi elementare:

	C (%)	H (%)	N (%)
<i>% calcolate per PC6</i>	26,63	2,73	20,70
<i>% trovate</i>	25,84	2,68	20,72

Punto di fusione: > 210 °C

Spettro UV-vis:  $\lambda_{\max}$ : 665 nm

Abs = 0,400 (soluz. MeOH 2,10 g/L):  $a = 0,190 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;

$\epsilon = 154 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (calcolato su **PC3**)

Spettro IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): broad 3362-3136m  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$  e  $\nu(\text{O-H})$ ; sharp 1475m, 1410m, 1358m; broad 1114-1048s  $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ; sharp 786s, 763s; 695m; 626s  $\delta(\text{ClO}_4^-)$ . [35]

Suscettività magnetica:  $\mu_B = 3,181 \text{ BM}$

Conducibilità: 402,0 mS (soluzione 0,001 M, in acqua)

360,0 mS (soluzione 0,001 M, in metanolo)

#### 3.4.4 REAZIONE TRA **2** ED ACIDO TRIFLUOROACETICO



Sono state effettuate due prove a diversa concentrazione di **2** (6,7 g/L la prima, **A**, e 20 g/L la seconda, **B**).

**A)** Nella prima prova 1,002 g di composto **2** (1,68 mmol) sono stati parzialmente sciolti in circa 150 mL d'acqua. È stato aggiunto  $\text{CF}_3\text{COOH}$  0,41 M. (15 mL, 6,14 mmol) in aliquote di circa 5 mL intervallate da un'attesa di 20 minuti.

Un piccolo residuo solido (circa 200 mg) è stato eliminato.

Per lenta evaporazione dalle acque madri a temperatura ambiente si sono separate sei frazioni cristalline.

La prima frazione (0,202 g) era un solido microcristallino blu che non è stato possibile identificare (**FUx**).

Le frazioni II, III e VI (per un totale di 0,115 g), cristalline blu, sono risultate essere il composto trinucleare  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Hpz})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ , **FU3**.

La IV frazione (di 0,302 g) è risultata essere la specie mononucleare **FU1a**,  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})_2]$ , già nota in precedenza. [36]

La V frazione (0,257 g), un solido di color turchese che non è stato possibile caratterizzare, è stata eliminata.

**B)** Il composto **2** (2,004 g, pari a 3,37 mmol) è stato parzialmente sciolto in circa 100 mL d'acqua. È stato aggiunto  $\text{CF}_3\text{COOH}$  0,41 M (30 mL, ossia 12,28 mmol) in aliquote di circa 5 mL intervallate da un'attesa di 15 minuti.

Un piccolo residuo solido di color blu (circa 360 mg) è stato filtrato, lavato ed eliminato.

Per lenta evaporazione dalle acque madri a temperatura ambiente si sono separate diverse frazioni.

Le frazioni I, II e V (per un totale di 0,304 g) sono risultate essere la specie trinucleare **FU3**.

La frazione VI era costituita da due serie diverse di cristalli (a forma di cubo ed aghiformi), che sono state separate "a mano", ottenendo le sottofrazioni VI-a e VI-b.

Le frazioni III e VI-a (per un totale di 0,278 g) sono risultate essere una specie mononucleare **FU1b**,  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})_4]$ , diversa da **FU1a**.

Le frazioni VI-b, VIII e X (0,609 g), tutte costituite da aghetti color azzurro, sono risultate essere la specie mononucleare **FU1a**,  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})_2]$ .

Le frazioni IV (5,7 mg), VII (41,5 mg) e IX (3,3 mg) sono state eliminate perché impure.

#### *Caratterizzazione di **FU1a***

Massa Molecolare: 425,73 uma

	<i>1<sup>a</sup> prova</i>	<i>2<sup>a</sup> prova</i>
Quantità ottenuta:	0,302 g (0,71 mmol)	0,609 g (1,43 mmol)
Resa:	52,6%	51,8%

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<i>% calcolate per <b>FU1a</b></i>	28,21	1,89	13,16
<i>% trovate</i>	27,81	2,30	12,06

Punto di fusione: 159-165 °C

Spettro UV-vis:  $\lambda_{\max}$ : 720 nm

Abs = 0,207 (soluz. MeOH 2,20 g/L):  $a = 0,094 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;

$\varepsilon = 40 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

### Caratterizzazione di **FU1b**

Massa Molecolare: 561,89 uma

*2<sup>a</sup> prova*

Quantità ottenuta: 0,278 (0,49 mmol)

Resa: 17,8%

Analisi elementare:

	C (%)	H (%)	N (%)
<i>% calcolate per FU1b</i>	34,20	2,87	19,94
<i>% trovate</i>	33,85	3,47	20,17

Punto di fusione: 168-170 °C

Spettro UV-vis:  $\lambda_{\max}$ : 708 nm

Abs = 0,158 (soluz. MeOH 2,20 g/L):  $a = 0,072 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;

$\varepsilon = 40 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Spettro IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): broad 3289-3061m  $\nu(\text{N-H})$  e  $\nu(\text{C-H})$ ; 1669s  $\nu(\text{COO})$ ; sharp 1463s con spalla a 1436s, 1406m, 1376s, 1358s; sharp 1206s, 1128s; 1067s; 945m; 842m; 769s; 722s. [35]

Suscettività magnetica:  $\mu_B = 1,827 \text{ BM}$

Conducibilità: 203,0 mS (soluzione 1,37 mM, in acqua)

96,0 mS (soluzione 1,37 mM, in metanolo)

ESI-MS (+) (MeOH):

I valori riportati sono riferiti al picco più elevato del cluster isotopico:

picco (abbondanza relativa %) [frammento].

69,2 (18) [ $\text{Hpz} + \text{H}^+$ ]

199,0 (27) [ $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Hpz})_2^+$ ]

312,0 (100) [ $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})(\text{Hpz})_2^+$ ]

476,0 (8,5) [ $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{pz})_3(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})^+$ ] e/o [ $\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_4^+$ ]

519,0 (5,6) [ $\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{OH})(\text{Hpz})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_2^+$ ]

521,9 (9,3) [Cu<sub>3</sub>(OH)(pz)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sup>+</sup>]  
 555,0 (9,3) [Cu<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(pz)(Hpz)(MeOH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+</sup>]  
     e/o [Cu<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(OH)(Hpz)(MeOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub><sup>+</sup>]  
     e/o [Cu<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(OH)(Hpz)<sub>2</sub>(MeOH)(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>]  
 589,9 (5,9) [Cu<sub>3</sub>(OH)(pz)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>COO)(Hpz)<sup>+</sup>]  
 604,0 (14,7) [Cu<sub>3</sub>(OH)(pz)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>COO)(MeOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>]  
     e/o [Cu<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(Hpz)<sub>2</sub><sup>+</sup>]  
 672,0 (23) [Cu<sub>3</sub>(OH)(pz)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>COO)(Hpz)(MeOH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>]  
     e/o [Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(Hpz)<sub>3</sub><sup>+</sup>]  
     e/o [Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(Hpz)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(MeOH)<sup>+</sup>]  
 892,8 (6,7) [Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(pz)(Hpz)(MeOH)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>]  
     e/o [Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>(Hpz)<sub>2</sub><sup>+</sup>]  
     e/o [Cu<sub>4</sub>(OH)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>(pz)(Hpz)(MeOH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>]

### Caratterizzazione di **FU3**

Massa Molecolare: 771,04 uma

	<i>1<sup>a</sup> prova</i>	<i>2<sup>a</sup> prova</i>
Quantità ottenuta:	0,115 g (0,15 mmol)	0,294 g (0,38 mmol)
Resa:	22,2%	27,5%

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<i>% calcolate per FU3</i>	29,60	2,35	18,17
<i>% trovate</i>	29,60	2,65	18,52

Punto di fusione: > 210 °C

Spettro UV-vis:  $\lambda_{\max}$ : 643 nm

Abs = 0,493 (soluz. MeOH 2,20 g/L): a = 0,224 L g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>;

$\epsilon$  = 173 L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

Spettro IR (cm<sup>-1</sup>): broad 3450-3139m  $\nu$ (N-H),  $\nu$ (C-H) e  $\nu$ (O-H); 1673s  $\nu$ (COO); sharp 1431m, 1405m, 1381m, 1357w; sharp 1204s, 1142s; 1604s; 768s; 723m; 626m. [35]

## Caratterizzazione del composto **FUx**

### *1<sup>a</sup> prova*

Quantità ottenuta: 0,202 g

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<b>% trovate</b>	31,08	2,43	18,70

Punto di fusione: > 210 °C

Spettro UV-vis:  $\lambda_{\max}$ : 640 nm

Abs = 0,479 (soluz. MeOH 2,10 g/L):  $a = 0,228 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;

Spettro IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): broad 3427-3140m  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$  e  $\nu(\text{O-H})$ ; 1678s  $\nu(\text{COO})$ ; 1572m; sharp 1431w, 1406m, 1381m, 1357w; sharp 1204s, 1180s, 1138s; 1604s; 762s; 721w; 626w. [35]

### 3.4.5 REAZIONE CON ACIDO TRIFLUOROMETANSOLFONICO



Il composto **2** (1,013 g, 1,70 mmol) è stato sciolto parzialmente in circa 100 mL d'acqua. Successivamente è stato aggiunto  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  0,38 M (17 mL, 6,38 mmol) in aliquote di circa 2 mL intervallate da un'attesa di 15 minuti.

Alla fine si è ottenuta una soluzione blu scuro limpida.

Dopo lenta evaporazione dalle acque madri si sono separate cinque frazioni cristalline di colore blu ed una sesta di colore azzurro. La VI frazione (0,960 g) amorfa e non cristallizzabile, è stata eliminata.

La prima frazione (51,4 mg) è costituita da materiale amorfo di color blu-scuro.

Quantità ottenuta: 51,4 mg

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>S%</b>
<b>% trovate</b>	21,93	2,50	14,66	5,48

Punto di fusione: 107-110 °C (parziale fusione) e 176-178 °C (fonde).



Spettro UV-vis:  $\lambda_{\max}$ : 672 nm

Abs = 0,201 (soluz. MeOH 1,50 g/L):  $a = 0,134 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Spettro IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): broad 3476-3135m  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$  e  $\nu(\text{O-H})$ ; 1275s  $\nu(\text{SO}_3^-)$ ;  
sharp 1170s, 1127m; sharp 1068s, 1033s; 765s; 642s.

Le frazioni II e III (per un totale di 0,168 g) sono risultate essere una specie trinucleare:  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{Hpz})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , **TF3**.

Quantità ottenuta: 0,168 g (0,18 mmol)

Massa Molecolare: 929,24 uma

Resa: 21,2%

Punto di fusione: > 210 °C

Spettro UV-vis:  $\lambda_{\max}$ : 672 nm

Abs = 0,250 (soluz. MeOH 1,62 g/L):  $a = 0,154 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;

$\epsilon = 143 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Spettro IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): broad 3497-3142m  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu(\text{C-H})$  e  $\nu(\text{O-H})$ ; 1276s  $\nu(\text{SO}_3^-)$ ;  
sharp 1171s, 1128m; sharp 1068s, 1033s; 765s; 641s. [35]

ESI-MS (+) (MeOH):

I valori riportati sono riferiti al picco più elevato del cluster isotopico:  
picco (abbondanza relativa %) [frammento].

69,2 (34)  $[\text{Hpz} + \text{H}^+]$ ;

279,5 (22)  $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)^+ + \text{H}^+]$  - ione doppiamente carico

313,5 (38)  $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2^+ + \text{H}^+]$  - ione doppiamente carico

360,0 (10,5)  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{pz})_4(\text{MeOH})_3(\text{Hpz})^{++}]$  - ione doppiamente carico;

475,9 (22,5)  $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{pz})_3(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})^+]$  e/o  $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_4^+]$

525,9 (6,5)  $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{pz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})^+]$

625,8 (32)  $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{Hpz})^+]$

e/o  $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})_2^+]$

671,9 (12,2)  $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{pz})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{MeOH})_3(\text{Hpz})^+]$

693,8 (10,6)  $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{SO}_3\text{CF}_3)(\text{Hpz})_2^+]$

707,8 (100)  $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{Hpz})(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})^+]$

739,8 (21)  $[\text{Cu}_3(\text{pz})_3(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})^+]$

775,9 (5,1)  $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_2(\text{Hpz})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})^+]$

800,8 (11,5)  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{pz})_4(\text{MeOH})_3^+]$

868,8 (8,1)  $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{pz})_4(\text{MeOH})_3(\text{Hpz})^+]$

La quarta frazione (32,7 mg) è risultata essere una specie esanucleare **TF6**,  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Hpz})_3\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-pz})_3(\text{Hpz})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ .

Quantità ottenuta: 32,7 mg (0,020 mmol)

Massa Molecolare: 1657,38 uma

Resa: 3,53%

Punto di fusione: 139-144 °C

La quinta frazione (0,259 g) è risultata essere una specie mononucleare **TF1**,  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{Hpz})_4]$ .

Quantità ottenuta: 0,259 g (0,41 mmol)

Massa Molecolare: 634,00 uma

Resa: 24,1%

Punto di fusione: 182-186 °C

Spettro UV-vis:  $\lambda_{\text{max}}$ : 708 nm

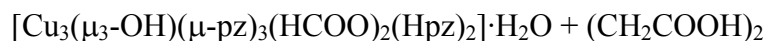
Abs = 0,0495 (soluz. MeOH 1,48 g/L):  $a = 0,0334 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;

$\varepsilon = 21 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Spettro IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): broad 3225-3103m  $\nu(\text{N-H})$  e  $\nu(\text{C-H})$ ; 1250s  $\nu(\text{SO}_3^-)$ ; sharp 1166s, 1127m; sharp 1066m, 1049s; sharp 791m, 775m; 654m. [35]

### 3.5 REAZIONI TRA I COMPLESSI TRINUCLEARI 1 E 2 ED ACIDO SUCCINICO

#### 3.5.1 REAZIONE CON 1 IN METANOLO A TEMPERATURA AMBIENTE



Il composto **1** (0,207 g, 0,32 mmol) è stato sciolto in circa 70 mL di metanolo, sono stati aggiunti 37,8 mg di ac. succinico (0,32 mmol) e si è lasciato sotto agitazione per circa 2,5 ore.

Per evaporazione a temperatura ambiente si sono ottenute due frazioni cristalline di color azzurro, la prima di 134,0 mg e la seconda di 85 mg con diversa analisi elementare. Purtroppo i due composti non sono stati caratterizzati oltre in quanto non presentavano diffrazione dei raggi X.

Analisi I frazione

Quantità ottenuta: 0,134 g

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<i>% trovate</i>	25,46	2,85	13,58

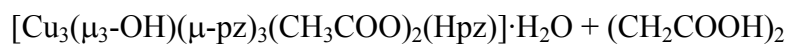
Analisi II frazione

Quantità ottenuta: 85,1 mg

Analisi elementare:

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<i>% trovate</i>	37,14	4,10	21,40

### 3.5.2 REAZIONE CON 2 IN METANOLO A TEMPERATURA AMBIENTE



Il composto **2** (0,203 mg, 0,34 mmol) è stato parzialmente sciolto in circa 50 mL di metanolo. Successivamente sono stati aggiunti 27,2 mg di ac. succinico e si è agitata la sospensione per tutta la notte.

È rimasto un corpo di fondo azzurro di 0,130 g, che è stato separato e si è rivelato insolubile nei comuni solventi.

Analisi elementare.

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<i>% trovate</i>	27,35	2,79	11,04

	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
<i>% trovate</i>	28,37	2,53	11,45

Dalle acque madri si ottiene esclusivamente il composto di partenza (50,6 mg).

## 4. DISCUSSIONE

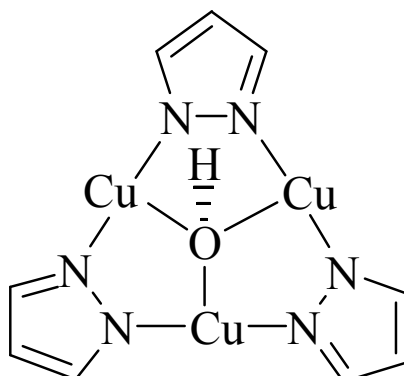
---

### 4.1 DESCRIZIONE COMUNE DELLE SPECIE MONONUCLEARI

Tutti i sistemi mononucleari isolati presentano geometria ottaedrica in cui l'atomo di Cu(II) centrale coordina due anioni (escluso il caso del solfato) e due Hpz. I restanti due siti liberi sono occupati da altri due pirazoli od utilizzati per legare anioni delle unità adiacenti.

### 4.2 DESCRIZIONE COMUNE DELLE SPECIE TRINUCLEARI

L'unità strutturale di base di tutti i sistemi trinucleari isolati è costituita da tre ioni rame, tre pirazolati (pz) e un gruppo ( $\mu_3$ -OH) legati in modo da formare l'anello a nove membri riportato in **figura 4.1**.



**Figura 4.1** – Unità strutturale di base di tutti i sistemi trinucleari ottenuti.

Il sistema, generalmente, è quasi planare escludendo l'atomo di ossigeno del gruppo OH, atomo che si trova fuori dal piano dei Cu di circa 0,5 Å.

### 4.3 PRODOTTI DA REAZIONE DI 2 CON HClO<sub>4</sub>

La reazione fra il composto **2** ed acido perclorico, come già scritto, ha portato ad ottenere le specie indicate come **PC1** e **PC6**, rispettivamente mononucleare  $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{Hpz})_4]$  ed esanucleare  $[\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{ClO}_4)(\text{Hpz})_3\}_2(\mu_2\text{-ClO}_4)_2]$ .

### 4.3.1 Mononucleare

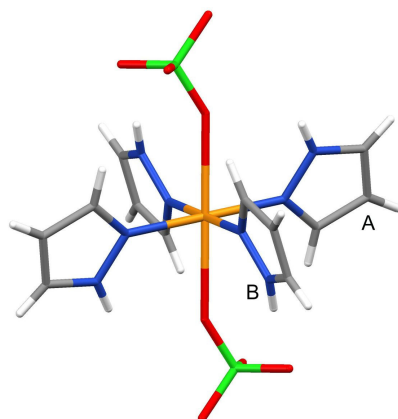
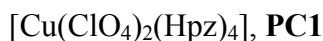


Figura 4.2 – Unità strutturale di **PC1**.

Nell'unità strutturale di base del composto **PC1** lo ione Cu è esacoordinato, avendo come ligandi equatoriali quattro pirazoli ed apicali i due perclorati (**figura 4.2**).

L'ottaedro risultante è leggermente distorto, infatti tutti gli angoli si discostano poco dai  $90^\circ$  ad eccezione di due [ $\text{O}(1)\text{-Cu}(1)\text{-N}(3)$  = circa  $98^\circ$  ed  $\text{N}(3)\text{-Cu}(1)\text{-O}(1)$  =  $82^\circ$  circa].

Vi sono anche differenze nelle distanze di legame Cu-N. Infatti per due Hpz (denominati A) le distanze Cu-N valgono  $2,0637(16)$  Å, per gli altri due (denominati B) invece  $1,9578(15)$  Å (**figura 4.3**). Le distanze Cu-O sono pari a  $2,4593(15)$  Å.

I piani contenenti i quattro Hpz sono quasi perpendicolari al piano equatoriale dell'ottaedro. Gli atomi di cloro degli ioni perclorato sono in un intorno praticamente tetraedrico.

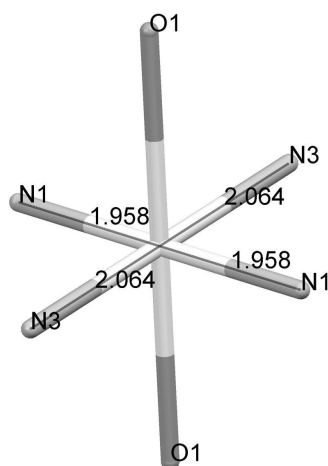
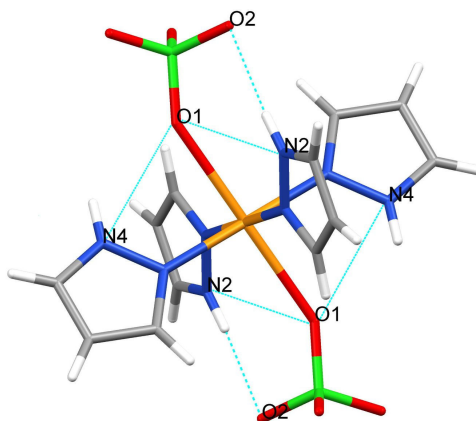


Figura 4.3 – Distanze di legame Cu-N(Hpz).

L'unità mononucleare presenta alcuni legami ad idrogeno "intramolecolari" (**figura 4.4**). Entrambi i pirazoli di tipo B hanno una debole interazione fra NH e

l'ossigeno O(1) del rispettivo perclorato apicale [ $N(2)\cdots O(1) = 3,051(3) \text{ \AA}$ ,  $N(2)-H(2A)\cdots O(1) = 118^\circ$ ]. Gli stessi NH interagiscono debolmente anche con O(2) dello stesso perclorato [ $N(2)\cdots O(2) = 3,125(4) \text{ \AA}$ ,  $N(2)-H(2A)\cdots O(2) = 168^\circ$ ].

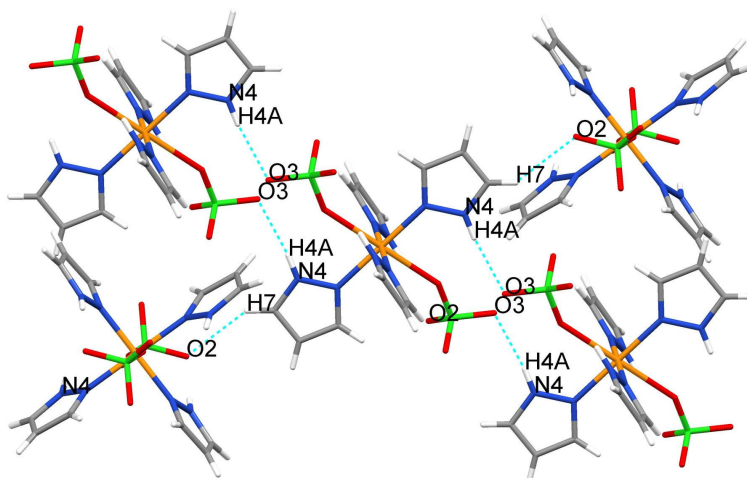
Analogamente si comportano i pirazoli di tipo A con il loro NH, ma il legame ad idrogeno qui è leggermente più forte [ $N(4)\cdots O(1) = 2,877(3) \text{ \AA}$ ,  $N(4)-H(4A)\cdots O(1) = 121^\circ$ ].



**Figura 4.4** – Legami “intramolecolari” ad H di PC1.

Sono presenti anche deboli interazioni non covalenti “intermolecolari”. In particolare, i pirazoli di tipo A presentano due deboli legami ad idrogeno, con cui ognuno di questi due lega a sé due diverse SBU (I, II, I' e II') (**figura 4.5**).

La più forte delle due interazioni sostenute da ciascun pirazolo A è quella fra il suo NH ed O(3') di una seconda SBU [ $N(4)\cdots O(3') = 3,133(3) \text{ \AA}$ ,  $N(4)-H(4A)\cdots O(3') = 143^\circ$ ]. La seconda si ha fra C(7)H(7) ed O(2'') di una terza SBU [ $C(7)\cdots O(2'') = 3,343(4) \text{ \AA}$ ,  $C(7)-H(7)\cdots O(2'') = 141^\circ$ ].



**Figura 4.5** – Legami ad idrogeno “intermolecolari” di un'unità di PC1.

Il sistema si sviluppa come in **figura 4.6** in polimeri monodimensionali che si sistemano a formare un reticolo 3D a maglie, in cui le file giacenti sul piano (in verde)

sono sostenute nella crescita dai doppi ponti ad idrogeno N(4)H(4A)⋯O(3'). File analoghe escono dal piano e si connettono alle precedenti tramite le interazioni ad idrogeno C(7)H(7)⋯O(2'').

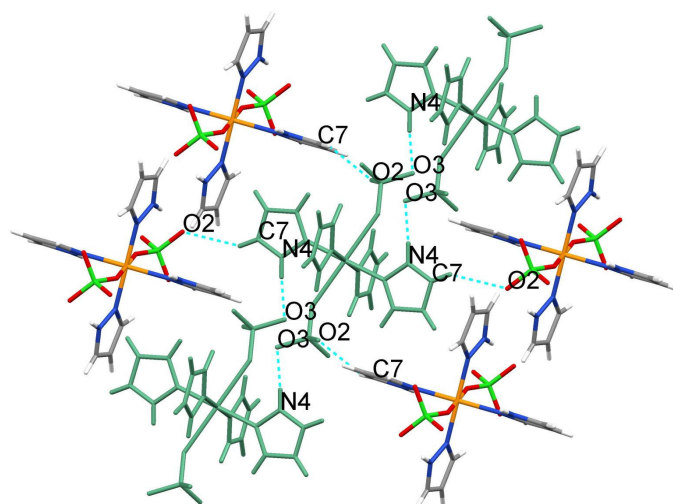


Figura 4.6 – Il network 3D di PC1.

### 4.3.2 Esanucleare

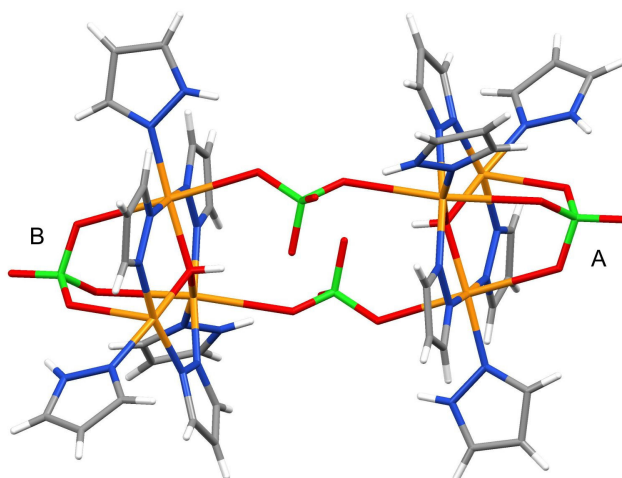
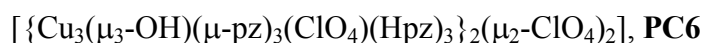


Figura 4.7 – Unità strutturale di PC6.

L'elemento strutturale esanucleare del composto **PC6** è formato da due unità trinucleari (**PC3**) connesse da ponti a perclorato (**figura 4.7**). Nella descrizione che seguirà, gli atomi dei due **PC3** connessi saranno distinti, quando necessario, con i pedicci A e B.

Le due unità trinucleari sono “affacciate”, tra loro parallele e ruotate di 180° una rispetto all'altra e con distanza fra i piani delle due unità di circa 6,9 Å.



Considerando la singola unità trinucleare **PC3**, si nota che essa presenta l'anello a 9 membri quasi esattamente planare con distanze Cu-N(pz) comprese tra 1,930 Å e 1,951 Å.

L'ossigeno centrale (OH) si trova circa 0,51 Å fuori dal piano dei tre Cu ed è praticamente alla stessa distanza dagli ioni Cu [Cu(1)-O(1) = 1,997(2) Å, Cu(2)-O(1) = 1,991(3) Å; Cu(3)-O(1) = 2,006(2) Å] che, disposti a triangolo quasi equilatero, non presentano fra loro interazioni di legame intermetalliche: Cu(1)⋯Cu(2) = 3,366 Å; Cu(3)⋯Cu(1) = 3,317 Å; Cu(2)⋯Cu(3) = 3,353 Å.

Ad ogni Cu è coordinato un Hpz, disposto quasi perpendicolare rispetto al piano dell'anello e leggermente piegato in direzione opposta all'OH centrale. Le distanze di legame Cu-N(Hpz) sono attorno ai 2 Å [Cu(2)-N(9) = 2,002(3) Å; Cu(3)-N(11) = 2,011(3) Å; Cu(1)-N(7) = 2,012(3) Å].

I due ioni perclorato sono impegnati in due diversi tipi di coordinazione. Uno si comporta da legante bidentato, quasi simmetrico, nei due ponti "intramolecolari" Cu(2<sub>B</sub>)-O(7<sub>B</sub>)-Cl(2<sub>B</sub>)-O(8<sub>B</sub>)-Cu(1<sub>A</sub>) e Cu(2<sub>A</sub>)-O(7<sub>A</sub>)-Cl(2<sub>A</sub>)-O(8<sub>A</sub>)-Cu(1<sub>B</sub>) fra le due unità che costituiscono il sistema esanucleare [O(8<sub>A</sub>)-Cu(1<sub>B</sub>) = 2,686(3) Å, O(8<sub>A</sub>)-Cl(2<sub>A</sub>) = 1,420(3) Å, Cl(2<sub>A</sub>)-O(7<sub>A</sub>) = 1,415(3) Å e O(7<sub>A</sub>)-Cu(2<sub>A</sub>) = 2,563(3) Å]. L'altro funge invece da tridentato, coordinando tutti e tre i Cu di ogni unità trinucleare [O(2)-Cu(1) = 2,607(7) Å, O(5)-Cu(2) = 2,715(4) Å ed O(4)-Cu(3) = 2,514(7) Å] ed è situato dalla parte opposta dell'OH centrale.

Il cloro di tutti i perclorati è in un intorno praticamente tetraedrico.

Cu(1) e Cu(2) raggiungono l'esacoordinazione coordinando gli ossigeni di due anioni perclorato a ponte. Cu(3) risulta invece pentacoordinato.

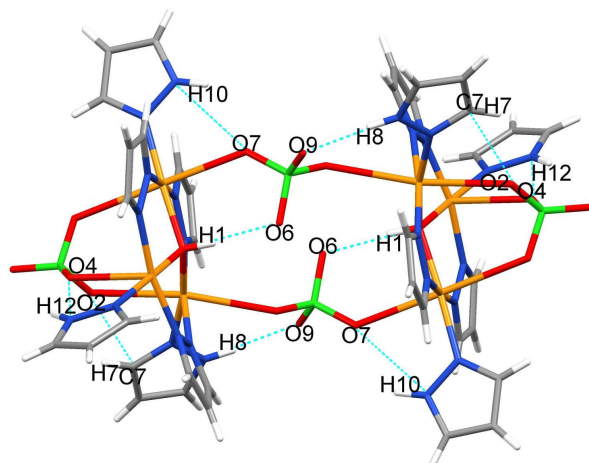
L'unità esanucleare **PC6** presenta legami ad idrogeno "intramolecolari" non covalenti che coinvolgono entrambi i perclorati, l'OH centrale ed i pirazoli.

Gli ossigeni del perclorato a ponte sono coinvolti in tre interazioni. Le più forti sono quelle fra O(6) ed OH centrale [O(1)⋯O(6) = 2,851(4) Å; O(1)-H(1)⋯O(6) = 170(3)°] e quella fra O(9) ed NH del pirazolo coordinato al Cu(1) dell'altra unità trinucleare [N(8<sub>B</sub>)⋯O(9<sub>A</sub>) = 2,886(7) Å; N(8<sub>B</sub>)-H(8<sub>B</sub>)⋯O(9<sub>A</sub>) = 175°]; più debole è l'interazione fra O(7) ed il gruppo NH del pirazolo legato a Cu(2) [O(7)⋯N(10) = 2,911(5) Å, O(3)⋯H(10)-N(10) = 129°].

Il perclorato "tridentato" presenta una discreta interazione fra O(4) ed NH del pirazolo legato a Cu(3) [N(12)⋯O(4) = 2,633(8) Å, N(12)-H(12)⋯O(4) = 130°], men-

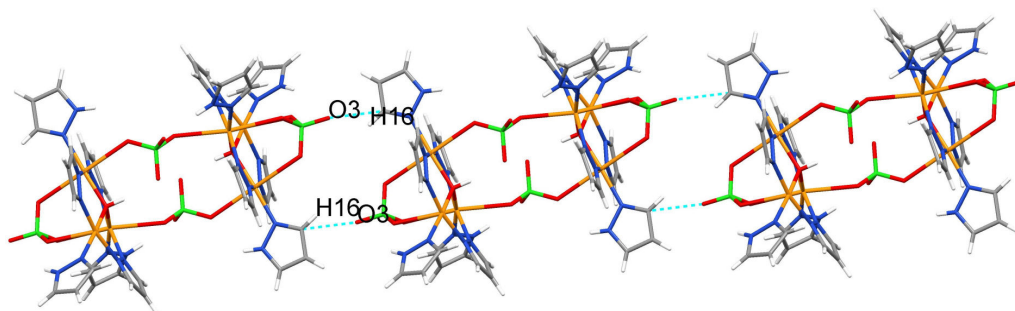
tre è più debole quella tra O(2) ed il CH del pirazolo legato a Cu(1) [ $O(2)\cdots C(7) = 2,911(9) \text{ \AA}$ ,  $O(2_A)\cdots H(7_A)-C(7_A) = 119^\circ$ ].

In totale ogni perclorato a ponte presenta tre legami ad idrogeno “intramolecolari”: due con la “propria” unità trinucleare e l’altro con la seconda unità del sistema esanucleare (**figura 4.8**).



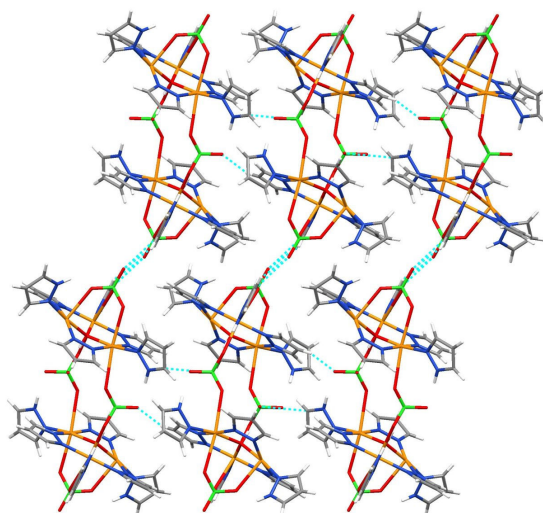
**Figura 4.8** – legami ad idrogeno “intramolecolari” di PC6.

Per quanto riguarda le interazioni “intermolecolari”, ogni unità esanucleare si lega a due altre analoghe unità tramite due legami ad idrogeno via O(3<sub>A</sub>) ed O(3<sub>B</sub>), andando così a costituire un MOF monodimensionale (lineare) che viene a svilupparsi lungo l’asse cristallografico *a* (**figura 4.9**). L’ossigeno O(3<sub>A</sub>) lega H(16’<sub>B</sub>)C(16’<sub>B</sub>) di una seconda SBU [ $O(3_A)\cdots C(16'_B) = 3,047(10) \text{ \AA}$ ,  $O(3_A)\cdots H(16'_B)-C(16'_B) = 123^\circ$ ] e viceversa tramite l’analogo legame  $O(3'_B)\cdots H(16_A)C(16_A)$ . Una terza SBU si lega nello stesso modo alla prima con analoghi legami [ $O(3_B)\cdots H(16''_A)C(16''_A)$  e  $O(3''_A)\cdots H(16_B)C(16_B)$ ].



**Figura 4.9** – MOF monodimensionale lungo l’asse cristallografico *a*.

Il sistema si sviluppa su file parallele nel piano cristallografico *ac*, connesse fra loro da deboli legami ad idrogeno fra C(9)H(9) di una catena ed O(6) della fila adiacente [ $O(6)\cdots C(9) = 3,182(6) \text{ \AA}$ ,  $O(6)\cdots H(9)-C(9) = 126^\circ$ ] (**figura 4.10**).



**Figura 4.10** – Polimero bidimensionale sul piano *ac*.

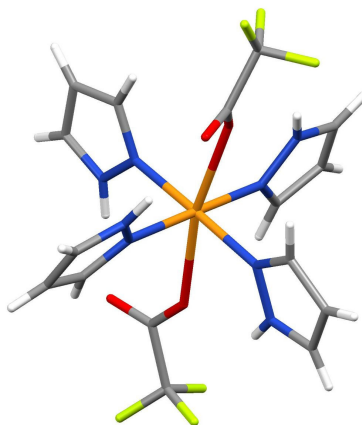
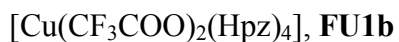
Infine questi polimeri 2D si impaccano su piani tra loro paralleli.

#### 4.4 PRODOTTI DA REAZIONE FRA 2 E CF<sub>3</sub>COOH

La reazione fra il composto **2** ed acido trifluoroacetico, come già scritto, ha portato ad ottenere le specie indicate come **FU1a**, **FU1b** e **FU3**, rispettivamente mononucleare [Cu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(Hpz)<sub>2</sub>], mononucleare [Cu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(Hpz)<sub>4</sub>] e trinucleare [Cu<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)(μ-pz)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(Hpz)<sub>2</sub>].

La specie **FU1a** è già nota [30]: si tratta di un mononucleare in cui il trifluoroacetato si dispone a ponte fra due unità, formando un polimero 1D a zig-zag in file parallele.

##### 4.4.1 Mononucleare

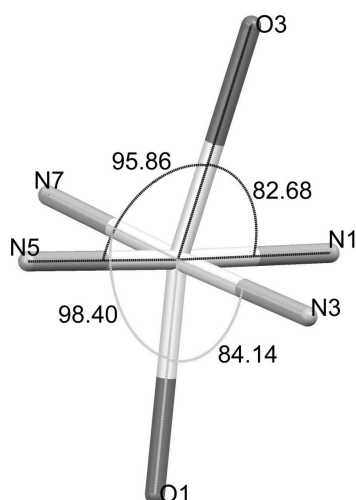


**Figura 4.11** – Unità strutturale di **FU1b**.

Nell'unità strutturale di base del composto **FU1b** lo ione Cu è esacoordinato, avendo come ligandi equatoriali quattro pirazoli ed apicali i due trifluoroacetati (**figura 4.11**).

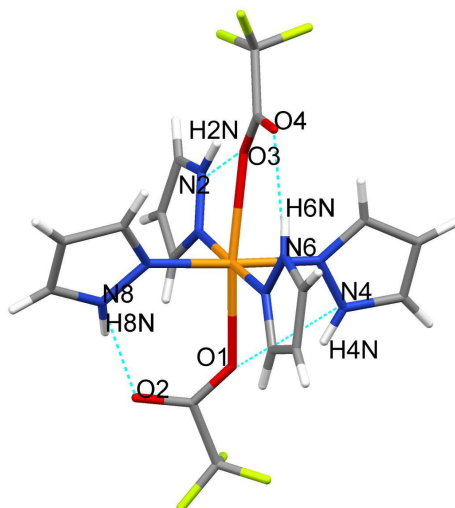
Le distanze di legame Cu-N(Hpz) non sono molto diverse fra loro [Cu(1)-N(5) = 2,0061(19) Å; Cu(1)-N(3) = 2,029(2) Å; Cu(1)-N(7) = 1,999(2) Å; Cu(1)-N(1) = 2,022 Å], al contrario delle distanze Cu-O [Cu(1)-O(1) = 2,3806(18) Å; Cu(1)-O(3) = 2,4885(18) Å].

I piani contenenti i quattro Hpz sono quasi perpendicolari al piano equatoriale dell'ottaedro che è decisamente distorto, come ben si vede in **figura 4.12**.



**Figura 4.12** – Ottaedro distorto di **FU1b**.

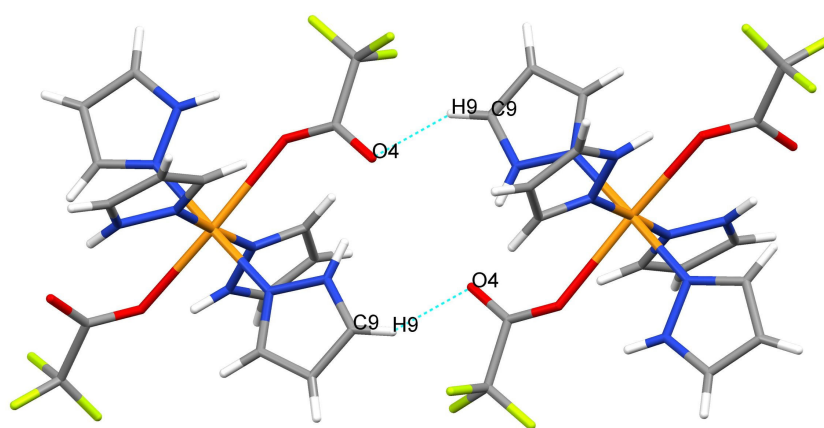
L'unità mononucleare presenta due legami ad idrogeno “intramolecolari” che coinvolgono l'ossigeno libero dei due anioni trifluoroacetato, ciascuno legato ad un NH di un diverso pirazolo [N(8)⋯O(2) = 2,772(4) Å, N(8)-H(8N)⋯O(2) = 164°; N(6)⋯O(4) = 2,767(3) Å, N(6)-H(6N)⋯O(4) = 171°] (**figura 4.13**).



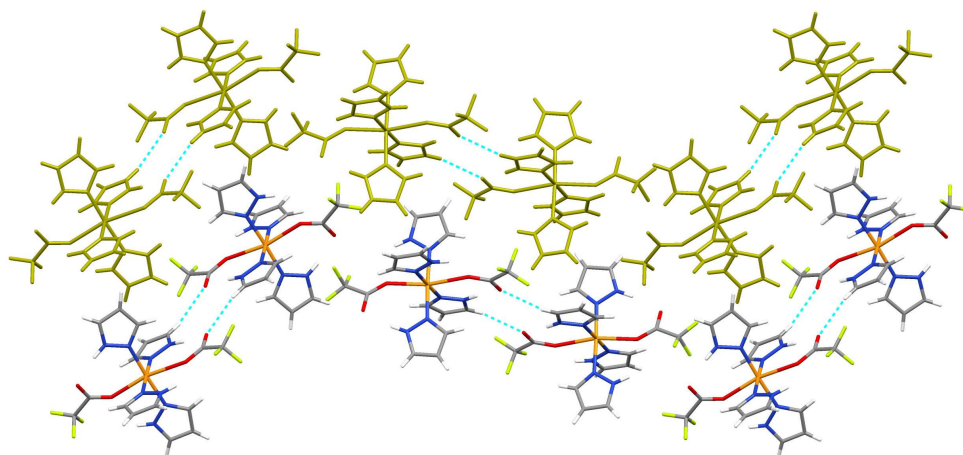
**Figura 4.13** – Legami ad idrogeno “intramolecolari” di **FU1b**.

Gli ossigeni impegnati nel legame Cu-O sono coinvolti anche in legami ad idrogeno (**figura 4.13**) con gli altri due NH dei restanti pirazoli [N(4)⋯O(1) = 2,776(3) Å, N(4)-H(4N)⋯O(1) = 125°; N(2)⋯O(3) = 2,713(3) Å, N(2)-H(2N)⋯O(3) = 130°].

Sono presenti anche interazioni non covalenti “intermolecolari”. Ogni unità mononucleare è coinvolta in deboli legami ad idrogeno fra O(4) ed H(9')C(9') di una seconda unità [O(4)⋯C(9') = 3,375(4) Å, C(9')-H(9')⋯O(4) = 149°], formando un aggregato dinucleare (**figura 4.14**) che va ad impaccarsi disponendosi in file parallele che crescono lungo l'asse cristallografico *a*. Queste file si sviluppano anche nel piano individuato dagli assi cristallografici *b* e *c* con un andamento ad “onde” parallele (**figura 4.15**).



**Figura 4.14** – Aggregato dinucleare di FU1b.



**Figura 4.15** – Impaccamento del sistema dinucleare FU1b nel piano *bc*. Il sistema si sviluppa analogo in direzione perpendicolare al piano indicato, lungo l'asse cristallografico *a*.

#### 4.4.2 Trinucleare

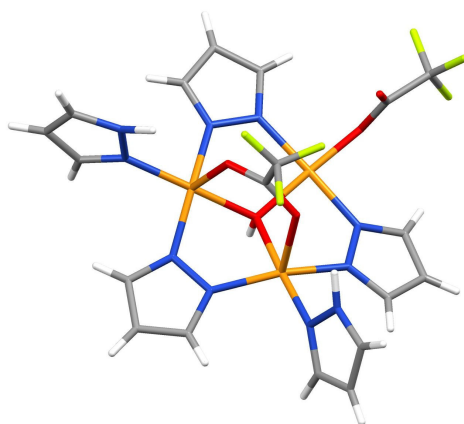


Figura 4.16 – Unità strutturale di FU3.

L'unità strutturale di base del composto **FU3** (figura 4.16) presenta l'anello a 9 termini non planare (figura 4.17), con il pirazolato legato a Cu(1) e Cu(2) piegato dalla stessa parte dell'OH centrale. Le distanze di legame Cu-N(pz) sono tutte comprese nell'intervallo 1,932 Å e 1,979 Å.

L'ossigeno centrale (OH) si trova circa 0,48 Å fuori dal piano definito dai tre Cu ed è circa alla stessa distanza dai tre Cu [Cu(1)-O(1) = 1,9947(19) Å; Cu(2)-O(1) = 2,0108(19) Å; Cu(3)-O(1) = 1,9602(19) Å], che non presentano fra loro interazioni di legame: Cu(1)⋯Cu(2) = 3,286 Å; Cu(3)⋯Cu(1) = 3,392 Å; Cu(2)⋯Cu(3) = 3,344 Å.

Gli ioni Cu(1) e Cu(2) coordinano ciascuno un Hpz con distanze di legame Cu-N(Hpz) attorno ai 2 Å [Cu(1)-N(7) = 2,000(2) Å; Cu(2)-N(9) = 2,016(2) Å].

Gli anelli dei pirazoli sono quasi perpendicolari al piano dell'anello e leggermente piegati in direzione opposta all'OH centrale.

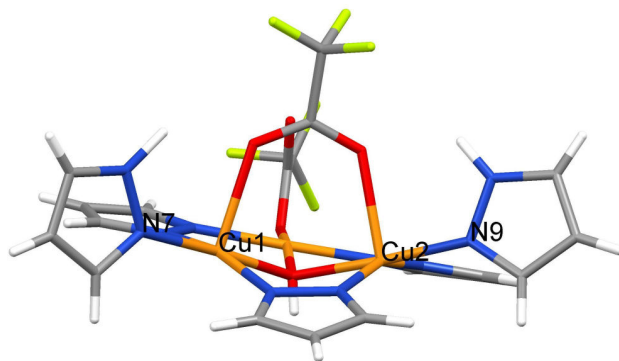


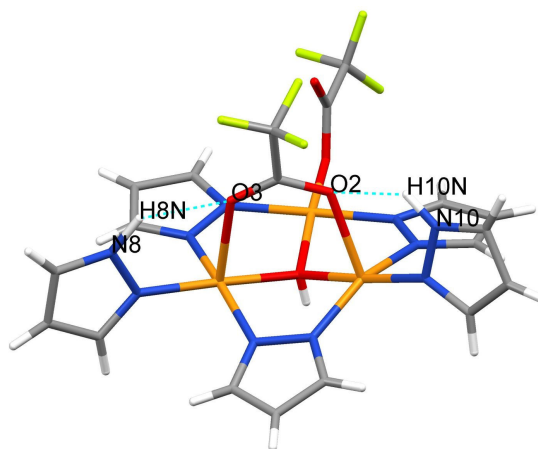
Figura 4.17 – Unità strutturale di FU3: è evidenziata la non planarità dell'anello a 9 membri.

La coordinazione attorno ai tre Cu è completata da due anioni trifluoroacetato. Uno è coordinato in modo monodentato a Cu(3) [Cu(3)-O(5) = 1,978(2) Å], mentre il

secondo è a ponte tra gli altri due Cu [Cu(1)-O(3) = 2,289(2) Å; Cu(2)-O(2) = 2,244(2) Å]. In questo modo Cu(1) e Cu(2) risultano pentacoordinati, mentre Cu(3) è tetracoordinato (planare quadrato).

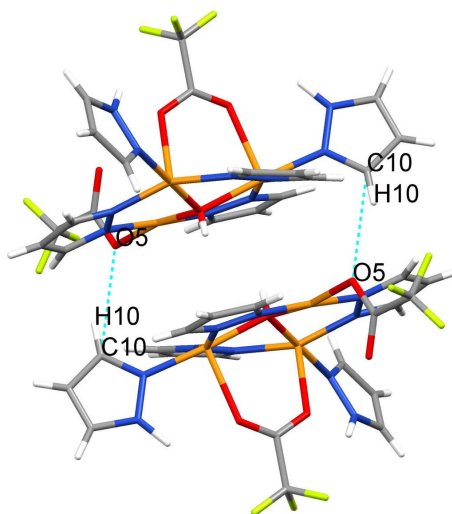
I due gruppi trifluoroacetato sono entrambi dalla parte opposta dell'OH centrale.

L'unità trinucleare presenta due deboli legami ad idrogeno "intramolecolari" ed entrambi vedono coinvolto il trifluoroacetato bidentato (**figura 4.18**). Uno si ha fra NH del pirazolo coordinato a Cu(2) ed O(2) [O(2)⋯N(10) = 2,778(4) Å; N(10)-H(10N)⋯O(2) = 127(3)°], mentre l'altro coinvolge O(3) ed NH del pirazolo coordinato a Cu(1) [O(3)⋯N(8) = 2,953(4) Å; N(8)-H(8N)⋯O(3) = 125(3)°].



**Figura 4.18** – Legami ad idrogeno "intramolecolari" di FU3.

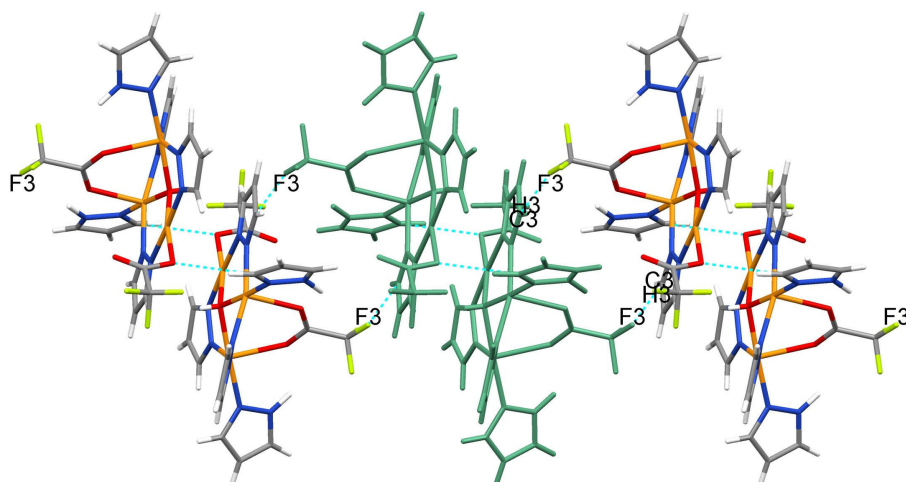
Per quanto riguarda le interazioni "intermolecolari", ogni unità trinucleare si lega ad un'altra attraverso un doppio ponte ad H. In particolare, un'unità trinucleare presenta una debole interazione di legame ad idrogeno fra l'ossigeno O(5) del trifluoroacetato monodentato ed H(10')C(10') di una seconda unità [O(5)⋯C(10') = 3,136(5) Å; C(10')-H(10')⋯O(5) = 150°] (**figura 4.19**).



**Figura 4.19** – Aggregato esanucleare di FU3.

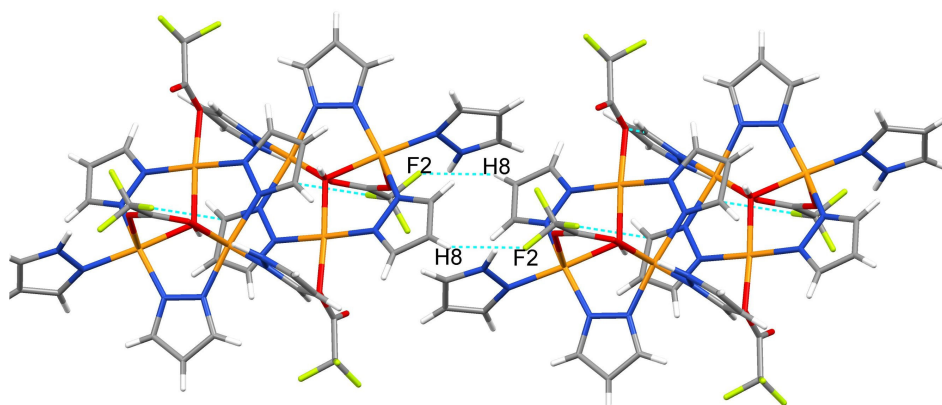


Questo aggregato si propaga lungo l'asse cristallografico  $a$ , formando un polimero lineare monodimensionale sostenuto da deboli legami ad idrogeno fra F(3) del trifluoroacetato bidentato ed H(3'')C(3'') di una terza unità [F(3)⋯C(3'') = 3,104(4) Å; C(3'')-H(3'')⋯F(3) = 139°]. Tale schema si ripete e si ha che, ogni aggregato dimerico si collega a quelli vicini con un doppio ponte ad idrogeno (**figura 4.20**).



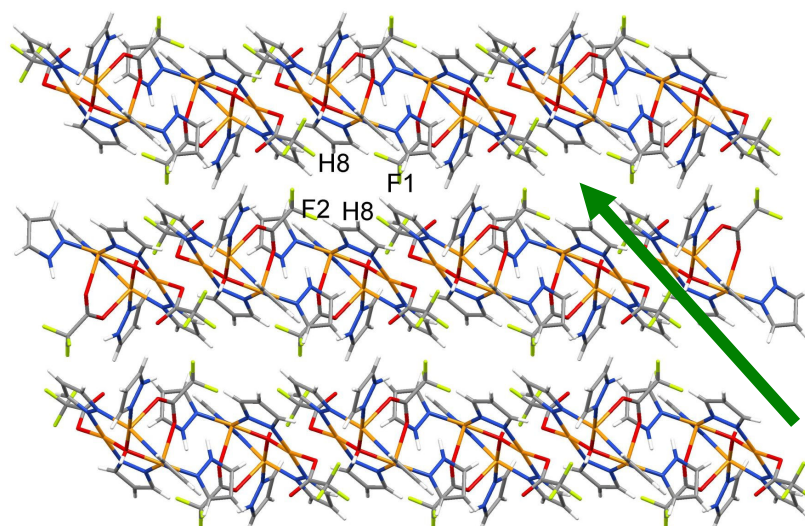
**Figura 4.20** – Sviluppo monodimensionale di FU3 lungo l'asse cristallografico  $a$ .

Si osserva inoltre la presenza di un debole legame ad idrogeno sostenuto dal trifluoroacetato bidentato, tra F(2) ed H(8'') di un'adiacente unità di una parallela catena polimerica [F(2)⋯C(8'') = 3,244 Å; C(8'')-H(8'')⋯F(2) = 124°] e viceversa (**figura 4.21**). Si viene a formare in tal modo un polimero 2D che si sviluppa lungo l'asse cristallografico  $a$  e perpendicolare al piano  $b$ - $c$  (**figura 4.22**).



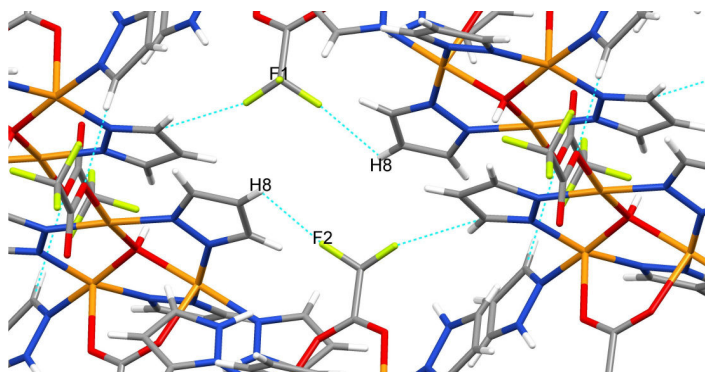
**Figura 4.21** – Legame ad idrogeno C(8)H(8)⋯F(2) che sostiene lo sviluppo 2D di FU3 sul piano  $bc$ .





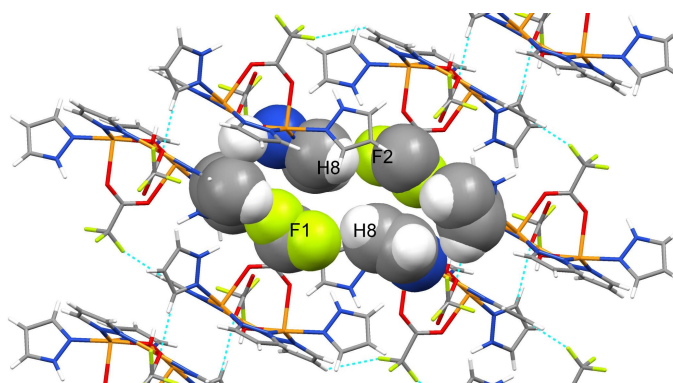
**Figura 4.22** – Sviluppo 2D di FU3 visto sul piano *ac*. È evidenziata (freccia) una delle zone in cui si formano i canali.

Il legame ad idrogeno C(8)H(8)⋯F(2) probabilmente non permette alle varie file 1D di impaccarsi in maniera ottimale e questo è probabilmente il motivo per il quale la struttura è attraversata da piccoli pori (**figura 4.23**).



**Figura 4.23** – Dettaglio di un canale di FU3.

I canali hanno una dimensione di  $5,30 \times 3,69 \text{ \AA}^2$  circa che, considerando i raggi di Van der Waals [37] degli atomi che si affacciano sulla cavità, si riduce a circa  $2,36 \times 1,59 \text{ \AA}^2$ . L'immagine precedente, rappresentata in space-fill, (**figura 4.24**) evidenzia tali pori.



**Figura 4.24** – Dimensione reale di un canale di FU3.

## 4.5 PRODOTTI DA REAZIONE FRA 2 E CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H

La reazione fra il composto **2** ed acido triflico, come già scritto, ha portato ad ottenere le specie indicate come **TF1**, **TF3** e **TF6**, rispettivamente mononucleare [Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Hpz)<sub>4</sub>], trinucleare [Cu<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)(μ<sub>3</sub>-pz)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Hpz)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O ed esanucleare {[Cu<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)(μ<sub>3</sub>-pz)<sub>3</sub>(Hpz)<sub>3</sub>]·[Cu<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(μ<sub>3</sub>-pz)<sub>3</sub>(Hpz)<sub>3</sub>]} (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

### 4.5.1 Mononucleare

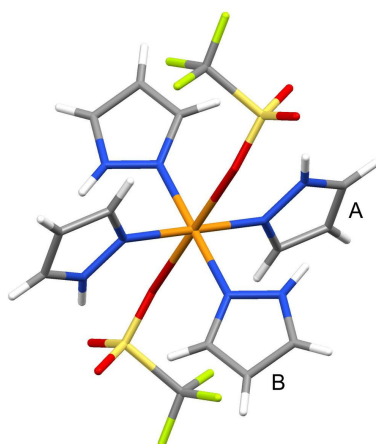
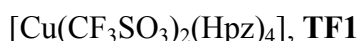


Figura 4.25 – Unità strutturale di **TF1**.

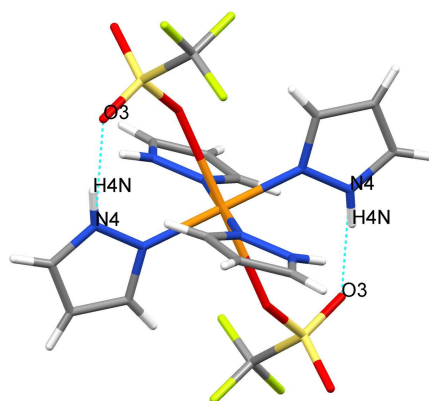
Nell'unità strutturale di base del composto **TF1** lo ione Cu è esacoordinato, avendo come ligandi equatoriali quattro pirazoli ed apicali i due anioni triflato (**figura 4.25**). L'ottaedro risultante è leggermente distorto, presentando angoli di circa 90°, fatta eccezione per O(1)-Cu(1)-N(1) = 95° circa ed O(1)-Cu(1)-N(1) = 85° circa. I pirazoli in trans sono tra loro equivalenti ed è possibile individuare una coppia A (Cu-N 2,0101(18) Å) ed una coppia B (Cu-N 2,0093(16) Å).

Diversa è l'inclinazione dei piani dei pirazoli rispetto a quello equatoriale dell'ottaedro; infatti i due Hpz di tipo A sono quasi perpendicolari ad esso, al contrario degli altri due. Il sistema presenta un centro di inversione su Cu(II), pertanto i pirazoli in trans sono ruotati di 180° rispetto all'asse di legame N-Cu-N e lo stesso vale per i due triflati rispetto all'asse di legame O-Cu-O (distanze Cu-O pari a 2,5370(16) Å).

Gli atomi di zolfo degli ioni triflato sono in un intorno praticamente tetraedrico.

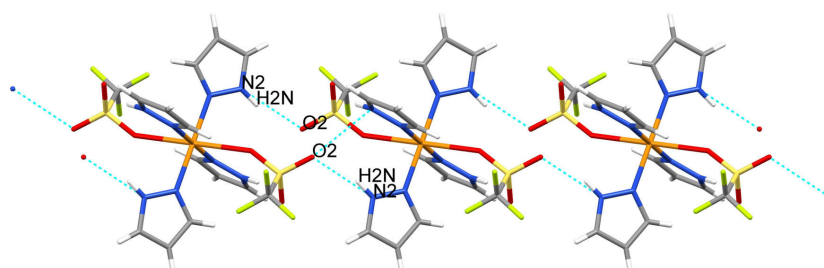
I due pirazoli B presentano un moderato legame ad idrogeno "intramolecolare" (**figura 4.26**) con O(3) del vicino triflato [N(4)⋯O(3) = 2,962(3) Å, N(4)-H(4N)⋯O(3)

= 164°] e questo può essere la causa della leggera distorsione dell'ottaedro e della maggiore inclinazione dei pirazoli B rispetto al piano dell'ottaedro.



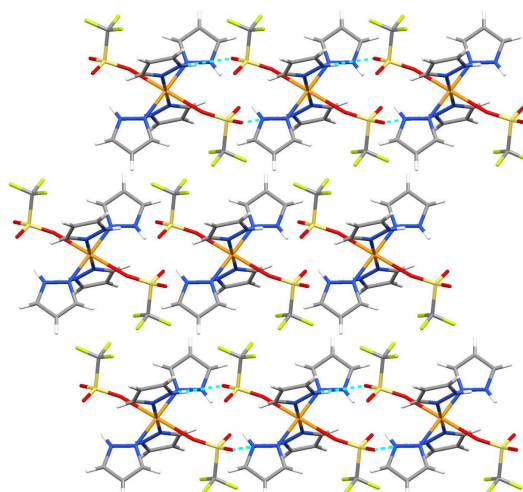
**Figura 4.26** – Legami ad idrogeno “intramolecolari” in TF1.

Sono presenti anche legami ad idrogeno “intermolecolari”. Ognuno dei due triflati presenta un moderato legame ad idrogeno con un’adiacente unità, per cui vengono connesse una seconda ed una terza unità mononucleare [ $N(2')\cdots O(2) = 2,931(4) \text{ \AA}$ ,  $N(2')\text{-H}(2N')\cdots O(2) = 162^\circ$ ,  $N(2'')\cdots O(2) = 2,931(4) \text{ \AA}$ ,  $N(2'')\text{-H}(2N'')\cdots O(2) = 162^\circ$ ]. Si viene a formare in tal modo un MOF monodimensionale lungo l’asse cristallografico *b* (**figura 4.27**).



**Figura 4.27** – Pezzo del MOF monodimensionale di TF1 lungo *b*.

Il polimero che si forma, infine va ad impaccarsi in file parallele su un piano individuato dagli assi cristallografici *b* e *c* (**figura 4.28**).



**Figura 4.28** – Impaccamento di TF1 nel piano *bc*.

## 4.5.2 Trinucleare

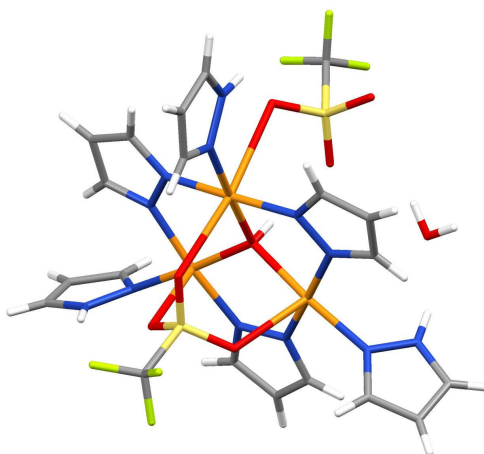


Figura 4.29 – Unità strutturale di TF3.

L'unità strutturale di base del composto **TF3** presenta l'anello a 9 membri praticamente planare (**figura 4.29**) e mostra distanze di legame Cu-N(pz) comprese nell'intervallo 1,976-1,999 Å.

L'ossigeno centrale (OH) si trova circa 0,46 Å fuori dal piano dei Cu ed è circa alla stessa distanza dai tre ioni Cu (Cu(1)-O(1) = 1,983(2) Å; Cu(2)-O(1) = 2,003(2) Å; Cu(3)-O(1) = 1,984(2) Å) che, disposti a triangolo quasi equilatero, non presentano fra loro interazioni di legame: Cu(1)⋯Cu(2) = 3,355 Å; Cu(3)⋯Cu(1) = 3,344 Å; Cu(2)⋯Cu(3) = 3,362 Å. Ad ogni ione Cu è coordinato un pirazolo leggermente piegato in direzione opposta all'OH centrale ed il cui piano è quasi perpendicolare al piano dell'anello. Le distanze di legame Cu-N(Hpz) sono attorno ai 2 Å (Cu(2)-N(9) = 1,979(3) Å; Cu(3)-N(11) = 1,999(3) Å; Cu(1)-N(7) = 1,984(3) Å).

I due anioni triflato presentano differenti coordinazione e collocazione spaziale. Infatti uno si trova dalla stessa parte dell'OH centrale e coordina un solo ione di rame (Cu(2)-O(6) = 2,727 Å), mentre il secondo agisce come tridentato e, dalla parte opposta all'OH centrale, coordina tutti i Cu (Cu(1)-O(2) = 2,551 Å; Cu(2)-O(3) = 2,575 Å; Cu(3)-O(4) = 2,485 Å). In tal modo Cu(1) e Cu(3) raggiungono la pentacoordinazione, mentre Cu(2), coordinando anche il secondo ione triflato, raggiunge l'esacoordinazione.

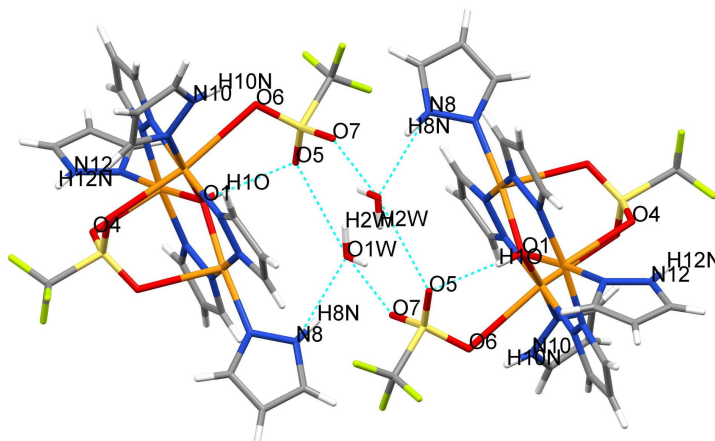
Lo zolfo di ciascuno ione triflato risulta in un intorno praticamente tetraedrico.

Infine, nel sistema è presente una molecola d'acqua di cristallizzazione.

Il sistema trinucleare presenta quattro interazioni “intramolecolari” non covalenti (legami ad idrogeno) di moderata forza, di cui due coinvolgenti l’acqua di cristallizzazione.

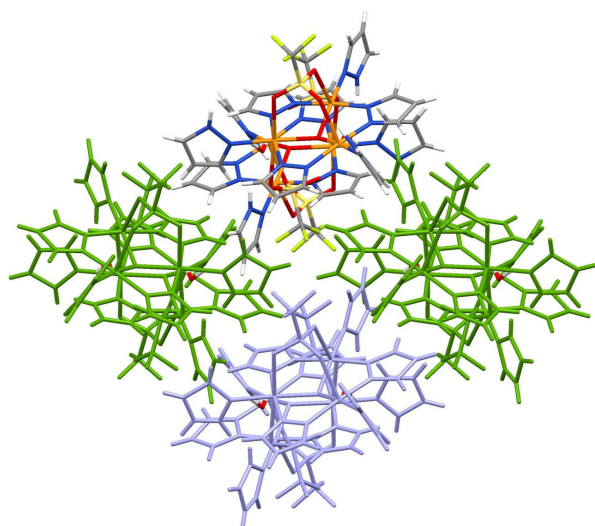
Le due più importanti coinvolgono O(5) ed OH centrale ( $O(1)\cdots O(5) = 2,856(8)$  Å;  $O(1)-H(10)\cdots O(5) = 160(4)^\circ$ ), la prima, e l’ossigeno O(1w) dell’acqua di cristallizzazione ed NH del pirazolo coordinato a Cu(1) ( $N(8)\cdots O(1w) = 2,802(5)$  Å;  $N(8)-H(8N)\cdots O(1w) = 156^\circ$ ), la seconda. Il terzo legame ad H coinvolge l’NH del pirazolo coordinato a Cu(2) e l’ossigeno O(6) del triflato monodentato ( $O(6)\cdots N(10) = 2,885(7)$  Å;  $N(10)-H(10N)\cdots O(6) = 132^\circ$ ). Lo stesso triflato entra in gioco anche nel quarto legame “intramolecolare” che coinvolge O(5) e l’idrogeno H(2w) dell’acqua di cristallizzazione ( $O(5)\cdots O(1w) = 3,015(8)$  Å;  $O(1w)-H(2w)\cdots O(5) = 137(5)^\circ$ ). Esiste inoltre una debole interazione fra O(4) del triflato tridentato e NH del pirazolo coordinato a Cu(3) ( $O(4)\cdots N(12) = 3,025(4)$  Å;  $N(12)-H(12N)\cdots O(4) = 126^\circ$ ).

Attraverso il forte legame ad idrogeno fra l’ossigeno O(7) del triflato “monodentato” ed H(2w’) dell’acqua di cristallizzazione ( $O(7)\cdots O(2w') = 2,756(7)$  Å;  $O(1w')-H(1w')\cdots O(7) = 148(5)^\circ$ ) di una seconda SBU si viene a creare un sistema dimerico attraverso un doppio ponte a molecole d’acqua (**figura 4.30**).



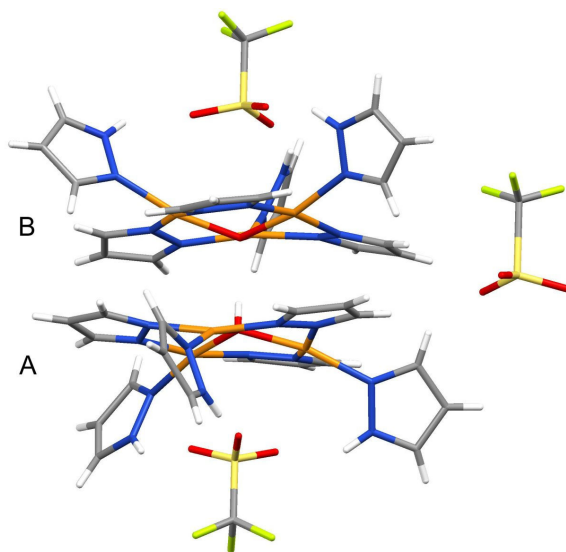
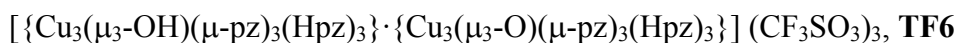
**Figura 4.30** – Legami ad idrogeno di TF3 e risultante dimerico lungo l’asse *a*.

L’aggregato dinucleare si impacca linearmente lungo l’asse cristallografico *a*. E queste file poi si impaccano parallelamente l’una all’altra, come si vede in **figura 4.31**.



**Figura 4.31** – Impaccamento di **TF3** visto dal piano *bc*. Le file di aggregati dinucleari si sviluppano lungo l'asse *a*, perpendicolare al piano in figura.

### 4.5.3 Esanucleare



**Figura 4.32** – Unità strutturale di **TF6**.

Dalla formula sopra indicata appare che quest'unità esanucleare (**figura 4.32**) è formalmente composta da due unità trinucleari simili, in quanto una (A) presenta il gruppo OH centrale, mentre l'altra (B) presenta il gruppo  $\text{O}^{2-}$ .

Le due unità trinucleari sono “affacciate” ruotate di  $180^\circ$  l'una rispetto all'altra (distanza fra i piani centrali delle due unità di  $3,325 \text{ \AA}$ ) e connesse tramite il ponte  $\mu_3\text{-O}_A\text{-H}\cdots\text{O}_B\text{-}\mu_3$  [ $\text{O}_A\cdots\text{O}_B = 2,56(2) \text{ \AA}$ ].

Entrambe le unità A e B presentano l'anello a 9 termini non planare, in cui i pirazolati risultano piuttosto fuori dal piano dei tre ioni Cu e rivolti dalla stessa parte del gruppo OH (A) e del gruppo O<sup>2-</sup> (B) (**figura 4.32**).

L'ossigeno centrale dell'ossidrilico di A sporge dal piano dei tre Cu di circa 0,42 Å, mentre nel caso di B la distanza è di circa 0,49 Å.

Le distanze fra gli ioni Cu di entrambe le unità evidenziano che i tre Cu formano un triangolo equilatero e l'assenza di legami intermetallici [B: Cu(1)···Cu(1) = 3,286 Å, A: Cu(2)···Cu(2) = 3,291 Å].

Le distanze Cu-N(pz) sono comprese nell'intervallo 1,940-1,984 Å per B [Cu(1)-N(11) = 1,940(10) Å e Cu(1)-N(8) = 1,984(11) Å], e 1,916-1,946 Å per A [Cu(2)-N(4) = 1,916(11) Å e Cu(2)-N(3) = 1,896(9) Å].

Inoltre ad ogni Cu è coordinato un Hpz, disposto quasi perpendicolare rispetto al piano dell'anello e molto piegato in direzione opposta gruppo centrale (OH od O) di A o B. Le distanze Cu-N(Hpz) sono circa di 2 Å [B: Cu(1)-N(9) = 2,006(11); A: Cu(2)-N(10) = 2,045(9) Å].

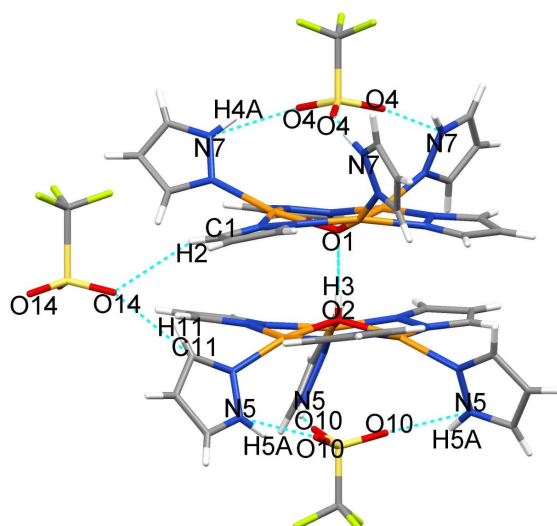
Tutti gli ioni Cu sono in un intorno quadrato planare grazie alla coordinazione dei frammenti sopra descritti. Infatti i tre ioni triflato non risultano in alcun modo coordinati agli ioni metallici e forniscono solo l'elettroneutralità del sistema.

Due ioni triflato sono posizionati lungo la retta definita da  $\mu_3\text{-O}_A\text{-H}\cdots\text{O}_B\text{-}\mu_3$ , ed esterni al piano dei 9 atomi, uno attribuibile ad A e l'altro a B, in posizione simmetrica. Il terzo ione triflato è posizionato lateralmente, perpendicolare al piano equatoriale dell'unità esanucleare (**figura 4.33**).

Oltre al forte legame ad idrogeno, che costituisce l'ossatura del sistema esanucleare, ossia l'interazione presente fra il gruppo OH di A ed O di B (O(2)···O(1) = 2,56(2) Å, O(2)-H(3)···O(1) = 180,00(1)°), sono presenti legami ad idrogeno "intramolecolari", di più moderata energia.

Uno è dato dall'interazione esistente fra gli O(4) del triflato di B e gli NH dei vicini pirazoli di B (O(4)···N(7) = 2,78(2) Å, N(7)-H(4A)···O(4) = 143) e l'altro è relativo al triflato di A (i suoi O(10)) e gli NH dei pirazoli di A (O(10)···N(5) = 2,74(2) Å, N(5)-H(5A)···O(10) = 143°) (**figura 4.33**).

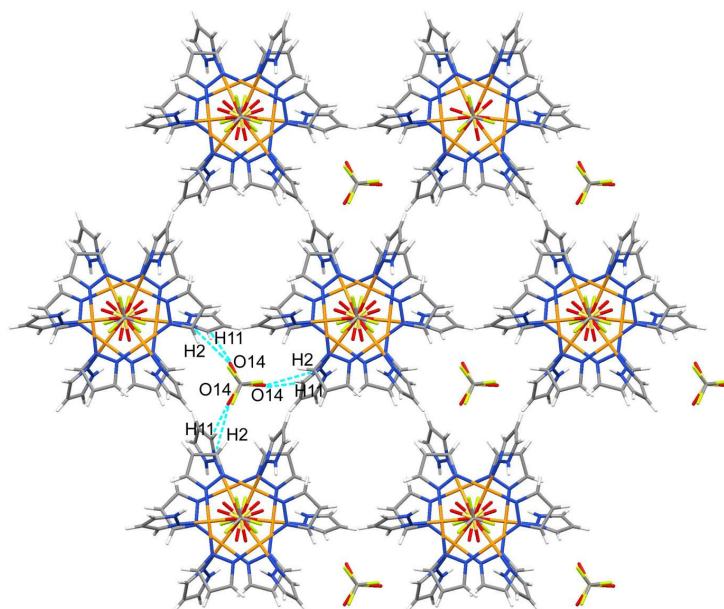




**Figura 4.33** – Legami ad idrogeno in TF6.

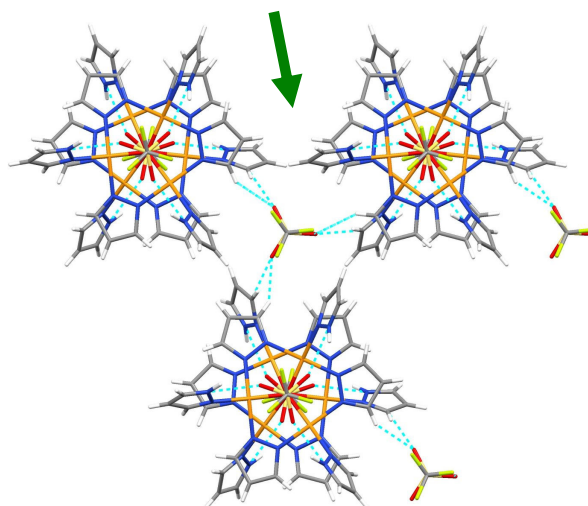
Lo ione triflato “equatoriale” presenta due deboli legami ad idrogeno con le due unità in questione: uno con la A (O(14) con H(2)C(1) del pirazolato: O(14)⋯C(1) = 3,31(2) Å, C(1)-H(2)⋯O(14) = 148°) ed uno con la B (O(14) con H(11)C(11) del pirazolato: O(14)⋯C(11) = 3,171(19) Å, C(11)-H(11)⋯O(14) = 154°).

Questi due legami ad idrogeno possono essere considerati anche quali legami “intramolecolari” che sostengono lo strato formato nel piano *ab* come si vede in **figura 4.34** e **4.35**.



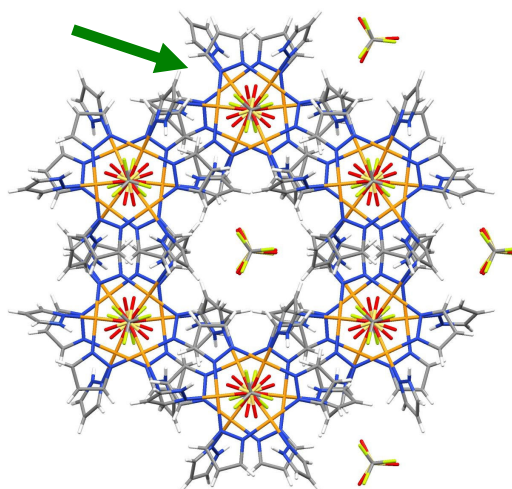
**Figura 4.34** – Sviluppo di TF6 nel piano *ab*. Per semplicità è evidenziato solo un esempio dei legami ad idrogeno.





**Figura 4.35** – Dettaglio del reticolo della figura precedente. È evidenziata (freccia) la posizione di uno dei pori dello strato.

Si nota che lo strato di **figura 4.34** presenta cavità nel reticolo, ed infatti una rappresentazione space-fill evidenzia un poro reale. Tuttavia gli strati si impaccano sovrapponendosi l'uno all'altro ruotati di  $60^\circ$  e questo fatto porta alla non accessibilità dei pori (**figura 4.36**).



**Figura 4.36** – Sovrapposizione di due piani *bc*. La freccia indica l'unità che ha chiuso il poro indicato in **figura 4.35**.

#### 4.6 PRODOTTI DA REAZIONE FRA 2 ED $\text{H}_2\text{SO}_4$

La reazione fra il composto **2** ed acido solforico, come già scritto, ha portato ad ottenere le specie indicate come **SF1** e **SF3**, rispettivamente mononucleare  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{Hpz})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  e trinucleare  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{pz})_3(\text{SO}_4)(\text{Hpz})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

La specie **SF1** è già nota [34] e si assembla in un network lineare a ponti solfato.

#### 4.6.1 Trinucleare SF3

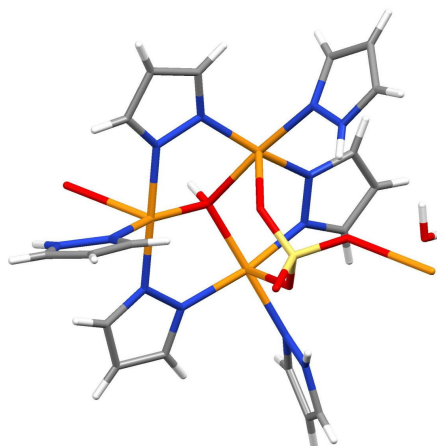


Figura 4.37 – Unità strutturale di SF3.

L'unità strutturale di base del composto **SF3** (figura 4.37) presenta l'anello a 9 membri quasi planare e le distanze di legame Cu-N(pz) sono tutte comprese nell'intervallo 1,940-1,975 Å.

L'ossigeno centrale (OH) si trova circa 0,62 Å fuori dal piano dei tre Cu ed è praticamente alla stessa distanza dagli stessi [Cu(1)-O(1) = 1,993(5) Å; Cu(2)-O(1) = 1,992(5) Å; Cu(3)-O(1) = 2,025(5) Å] che, disposti a triangolo quasi equilatero, non presentano fra loro interazioni di legame: Cu(1)⋯Cu(2) = 3,267 Å; Cu(3)⋯Cu(1) = 3,284 Å; Cu(2)⋯Cu(3) = 3,351 Å. Ad ogni Cu è coordinato un Hpz nella direzione opposta all'OH centrale ed il cui piano è quasi perpendicolare al piano dell'anello. Le distanze di legame Cu-N(Hpz) sono attorno ai 2 Å [Cu(2)-N(9) = 1,999(6) Å; Cu(3)-N(11) = 2,032(7) Å; Cu(1)-N(7) = 2,003(6) Å].

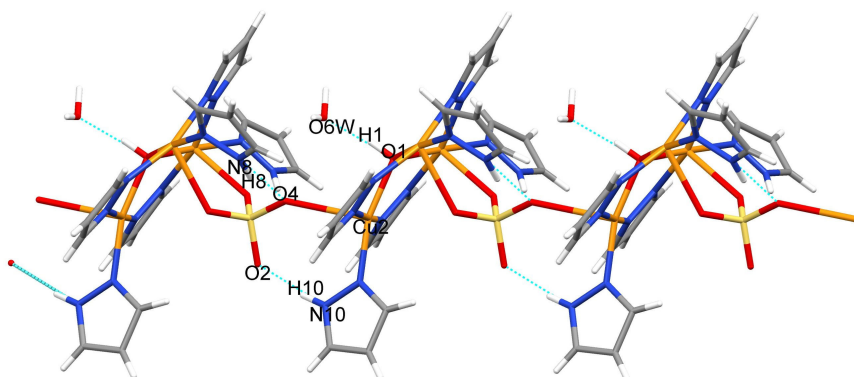
Nell'anione  $\text{SO}_4^{2-}$ , situato dalla parte opposta dell'OH centrale, lo zolfo è in un intorno praticamente tetraedrico.

Ogni Cu(II) raggiunge la pentacoordinazione mediante gli ossigeni dello ione solfato.

Lo ione solfato è impegnato in due tipi di coordinazione: un ponte “intramolecolare” fra due ioni di Cu [O(3)-Cu(1) = 2,344(5) Å ed O(5)-Cu(3) = 2,368(6) Å] ed un ponte “intermolecolare” che va a creare la base del MOF descritto in seguito. Infine nel sistema è presente una molecola d'acqua di cristallizzazione per ogni unità trinucleare.

Il sistema trinucleare presenta delle interazioni “intramolecolari” non covalenti relativamente importanti (figura 4.38). Esiste un legame ad idrogeno moderatamente

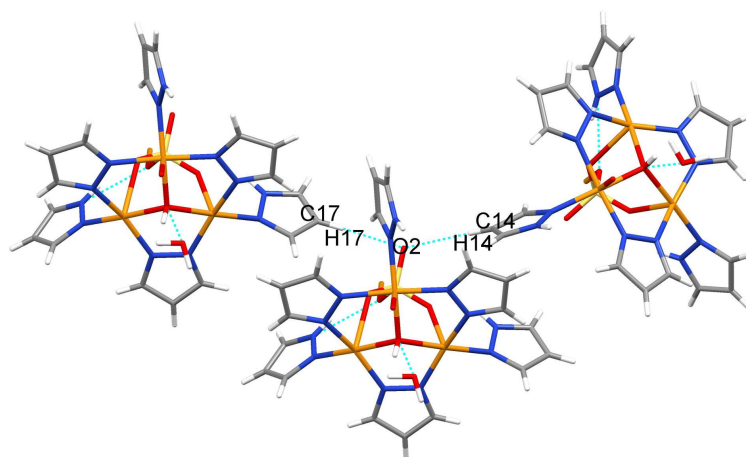
forte tra l'OH centrale e l'ossigeno dell'acqua di cristallizzazione ( $O(1)\cdots O(6w) = 2,696(11) \text{ \AA}$ ;  $O(1)-H(1)\cdots O(6w) = 147(6)^\circ$ ) ed un secondo, meno forte, tra  $O(4)$  ed NH del pirazolo coordinato a  $Cu(1)$  ( $N(8)\cdots O(4) = 2,903(9) \text{ \AA}$ ;  $N(8)-H(8)\cdots O(4) = 156^\circ$ ). Relativamente più deboli sono i legami che coinvolgono NH appena citato con  $O(3)$  del solfato ( $N(8)\cdots O(3) = 2,984(9) \text{ \AA}$ ;  $N(8)-H(8)\cdots O(3) = 122^\circ$ ) ed NH del pirazolo coordinato a  $Cu(3)$  con  $O(5)$  ( $N(12)\cdots O(5) = 2,577(9) \text{ \AA}$ ;  $N(12)-H(12)\cdots O(3) = 130^\circ$ ).



**Figura 4.38** – MOF monodimensionale di  $SF3$  via ponte solfato.

Lo sviluppo del MOF è sostenuto, come detto, dallo ione  $SO_4^{2-}$  che va ad unire due diverse SBU ( $O(4)-Cu(2') = 2,632 \text{ \AA}$ ). In tal modo si genera un polimero 1D che si sviluppa lungo l'asse cristallografico  $a$ , ulteriormente stabilizzato da un legame idrogeno “intermolecolare” relativamente forte tra  $O(2)$  ed NH del pirazolo coordinato a  $Cu(2')$  della seconda SBU [ $N(10')\cdots O(2) = 2,740(8) \text{ \AA}$ ;  $N(10')-H(10')\cdots O(2) = 171^\circ$ ] (**figura 4.38**).

L'ossigeno  $O(2)$ , che non partecipa alla coordinazione agli ioni  $Cu$ , è coinvolto in interazioni con altre due differenti SBU, attraverso legami ad idrogeno piuttosto deboli (**figura 4.39**). In particolare si osserva una debole interazione “intermolecolare” tra  $O(2)$  e CH del pirazolo coordinato a  $Cu(3'')$  di una terza SBU [ $C(17'')\cdots O(2) = 3,347(10) \text{ \AA}$ ;  $C(17'')-H(17'')\cdots O(2) = 178^\circ$ ]. Tale interazione contribuisce alla formazione di un ulteriore 1D MOF lineare con sviluppo lungo l'asse cristallografico  $c$ . In tal modo si osserva, in stato solido, un MOF 2D, perpendicolare all'asse cristallografico  $b$ . Infine, una ancor più debole interazione “intermolecolare” coinvolge  $O(2)$  e CH del pirazolo coordinato a  $Cu(2''')$  di una quarta SBU [ $C(14''')\cdots O(2) = 3,341(9) \text{ \AA}$ ;  $C(14''')-H(14''')\cdots O(2) = 149^\circ$ ].



**Figura 4.39** – Deboli legami ad idrogeno che supportano il MOF 2D.

## 5. CONCLUSIONI

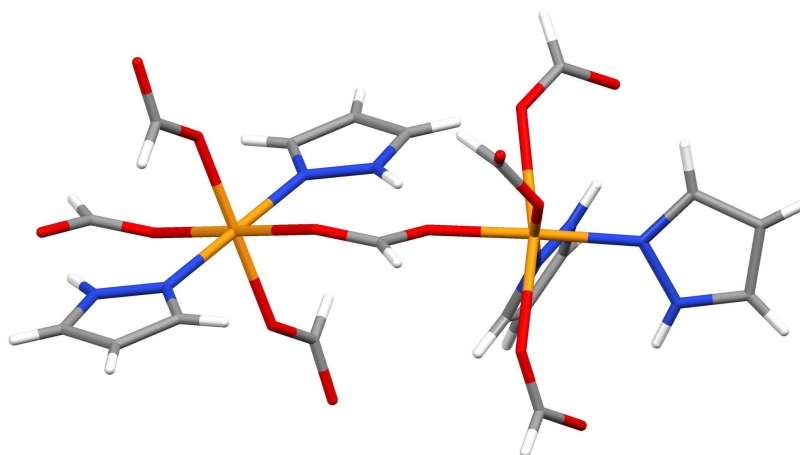
---

Nel corso di questa tesi per prima cosa sono state ricontrollate le sintesi di composti trinucleari da formiato (**1**)  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  [27] e da acetato (**2**)  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Hpz})]$ . [30]

La preparazione di entrambi i composti è stata effettuata seguendo i metodi già riportati, ovvero l'aggiunta di Hpz ad una soluzione di rame formiato e di rame acetato in acqua.

La reazione del rame formiato con Hpz è stata eseguita anche in MeOH, per osservare l'andamento della reazione in un solvente diverso dall'acqua. Anche in metanolo è stato ottenuto lo stesso sistema trinucleare **1**, contenente una molecola d'acqua di cristallizzazione, probabilmente proveniente dall'atmosfera. Pertanto la variazione di solvente (in questo caso) si è rivelata ininfluenza.

Durante la sintesi di **1** in acqua è stata isolata anche una nuova specie mononucleare **FM1**,  $[\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{Hpz})_2]$ , non ottenuta in precedenza.



**Figura 5.1** - Unità strutturale di base di **FM1**. Si noti l'alternanza cis e trans dei pirazoli coordinati agli ioni Cu(II).

In realtà questa specie potrebbe essere stata presente anche nelle precedenti preparazioni di **1**, ma non era mai stata isolata. In questa preparazione le acque madri di **1** sono state ulteriormente fatte evaporare e ciò ha permesso l'ottenimento di **FM1**.

Questo composto sarà caratterizzato successivamente, ma dalla determinazione strutturale ai raggi X si osserva che esso si assembla in un polimero lineare a ponti di formiato (**figura 5.1**), dove i pirazoli sono alternativamente coordinati in posizione cis e trans.

Il dato più evidente ricavabile dalle reazioni di **2** con acidi, è la relativa stabilità della struttura trinucleare triangolare. Difatti, da tutte le reazioni si è ottenuto almeno un complesso trinucleare triangolare in cui è stato mantenuto lo scheletro trinucleare di **2**, con minime variazioni, quali il numero di Hpz coordinati e/o di molecole d'acqua di cristallizzazione ed avente l'anione dell'acido utilizzato al posto dell'anione acetato.

La stabilità del frammento  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$  non è comunque assoluta, perché una parte del trinucleare **2** si è sempre degradata ulteriormente e si sono ottenuti anche complessi mononucleari a geometria ottaedrica con quattro pirazoli e due anioni dell'acido utilizzato; uniche due eccezioni sono **FU1a** (due soli pirazoli coordinati e pentacoordinazione) ed **SF1** (numero di anioni coordinati).

#### - **Reazione fra 2 ed acido cloridrico**

La reazione con quest'acido è già nota [16] e le SBU risultanti sono già state descritte; si è cercato di pilotare la reazione verso uno dei quattro prodotti, ossia mononucleare **CL1**, esanucleare a ponti acetato **CL6a**, esanucleare a ponti cloro **CL6b** e specialmente eptanucleare **CL7**, variando le condizioni operative.

In pratica, la reazione è stata condotta in condizioni analoghe alle prove già effettuate, con la variante dell'aggiunta lenta ed in aliquote parziali della quantità opportuna di acido secondo un rapporto stechiometrico  $\text{HCl}:\mathbf{2} = 10:3$  oppure circa 1:1.

Dalla soluzione più concentrata (circa 4,0 g/L di **2** e rapporto 10:3) si sono ottenuti solo i composti **CL1** e **CL7**, senza variazioni apprezzabili nella resa delle due specie, e non è stato possibile evidenziare la presenza di **CL6a** e **CL6b**.

La soluzione acquosa più diluita (circa 2,5 g/L di **2** e rapporto 1:1) ha permesso invece di ottenere il solo **CL6a** con una resa superiore all'80%.

Eseguendo la reazione in metanolo, si sono replicate le condizioni operative della prova in acqua (conc. di **2** circa 3,7 g/L). La quantità di acido preparata era quella per un rapporto di reazione 10:3 e si è operata, anche in questo caso, l'aggiunta in piccole aliquote. Dopo aver addizionato una quantità di acido pari a circa un 1:1 in rapporto stechiometrico, tutto il composto **2** passava inaspettatamente in soluzione e quindi si è cessata l'aggiunta di HCl.

Per lenta evaporazione si è ottenuta una prima frazione, che però si è rivelata essere il composto **2** di partenza, riprecipitato per circa il 70%.

L'unica altra frazione utilizzabile era costituita da cristalli, non adatti all'analisi ai raggi X, ma di aspetto simile a quelli di **CL7**. Ed in effetti l'analisi elementare ottenuta non è incompatibile con **CL7**.

La seconda prova in MeOH (conc. circa 3,7 g/L) ha purtroppo dato frazioni non utilizzabili, che sono state eliminate.

Le tre frazioni ottenute nella terza prova in metanolo (concentrazione di **2** circa 5,4 g/L) non hanno fornito cristalli adatti ad una determinazione ai raggi X e sono state caratterizzate solo mediante analisi elementare.

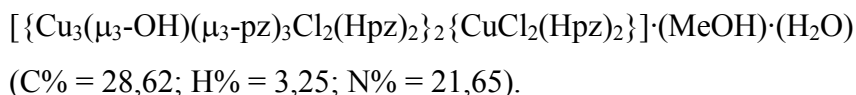
Un'ipotesi possibile e coerente con l'analisi elementare della I frazione potrebbe essere  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-pz})_3(\text{MeCOO})(\text{Cl})(\text{Hpz})(\text{MeOH})]_2 \cdot (\text{HPz})$ , C% = 31,07; H% = 3,39; N% = 18,83.

I cristalli della II frazione, al microscopio sembrano simili a quelli di **CL7**, ma il valore di N% sembrerebbe escluderlo.

Due ipotesi plausibili con l'analisi sarebbero:

- 1)  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-pz})_3\text{Cl}_2(\text{Hpz})(\text{MeOH})_2]$  C% = 27,48; H% = 3,62; N% = 18,31.
- 2)  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_3\text{-pz})_3\text{Cl}_2(\text{Hpz})(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})]$  C% = 26,11; H% = 3,37; N% = 18,74.

La III frazione, vista l'analisi, potrebbe essere riconducibile ad una specie analoga al **CL7**, in cui sia presente anche MeOH



In definitiva si può solo dire che, usando quantità minori di HCl, in acqua sembra si possa pilotare la reazione verso il prodotto più semplice (**CL6a**). Operando in maniera analoga in metanolo, si ottengono invece specie diverse, probabilmente analoghe a quelle ottenute in acqua.

#### - Reazioni fra **2** ed altri acidi forti

Nelle reazioni di **2** con gli altri acidi forti si sono sempre ottenute sia una specie mononucleare sia una specie trinucleare, con rese confrontabili per le varie prove (mononucleari: 36% **SF1**, 27% **PC1**, 18% **FU1b**, 24% **TF1**; trinucleari 41% **SF3**, 26% **PC6**, 28% **FU3**, 21% **TF3**).

Nel caso della reazione con acido trifluoroacetico si è ottenuta una anche terza specie mononucleare, **FU1a**, con due soli pirazoli coordinati, mentre nel caso della reazione con acido triflico si è ottenuta anche una specie esanucleare (**TF6**).

Le specie trinucleari ottenute hanno, come già detto, tutte strutture di base molto simili tra loro e peculiarità specifiche nel loro autoassemblaggio a formare MOF.

La specie trinucleare ottenuta dalla reazione con  $\text{HClO}_4$ , in realtà si autoassembla in una struttura esanucleare **PC6**, in cui due ponti a perclorato connettono due unità trinucleari. Un comportamento analogo si era osservato con **CL6b** [16] e con una specie analoga a ponti di nitrato, ottenuta attraverso una diversa metodologia sintetica. [29f]

La differenza fra **PC6** e **CL6b** (ed il derivato contenente  $\text{NO}_3^-$  a ponte) consiste fondamentalmente nel fatto che in **PC6** i due frammenti trinucleari risultano affacciati, ma ruotati di  $180^\circ$  uno rispetto all'altro.

Un'altra specie esanucleare osservata è **TF6** (figura 5.2 a sinistra). Anche in questo caso (come in **PC6**) i due frammenti trinucleari si trovano affacciati, ruotati di  $180^\circ$ . La particolarità di questo sistema sta nel ponte che lega i due frammenti. Infatti, si tratta di un ponte dovuto ad un forte legame ad idrogeno, che unisce gli ossigeni centrali O(1) ed O(2) dei due frammenti trinucleari  $[\mu_3\text{-O}(2)\text{-H}(3)\cdots\mu_3\text{-O}(1)]$ .

L'ossigeno O(2) è formalmente un  $\text{OH}^-$ , mentre O(1) è un  $\text{O}^{2-}$ . Tuttavia entrambi si trovano al di fuori del piano dei tre Cu e dell'anello a 9 membri, pertanto l'ossigeno O(1) non è un vero e proprio anione  $\text{O}^{2-}$ , perché altrimenti dovrebbe giacere nel piano suddetto, come già riportato in altri casi analoghi. [29g-h]

Un legame simile si trova nel composto riportato recentemente,  $\{[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH}_{1/2})(\text{C}_{16}\text{N}_{18}\text{H}_{14})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]_2[\mu\text{-Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ , (**TR**), (figura 5.2, a destra). [38]

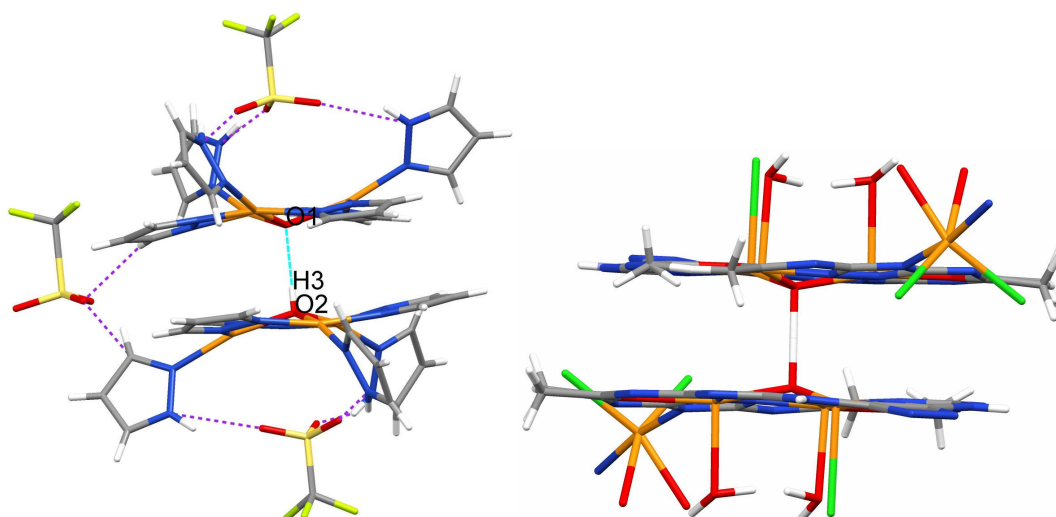


Figura 5.2 - **TF6** (a sinistra) e **TR** (a destra).



Sia le specie mononucleari sia quelle trinucleari (od esanucleari) si assemblano ulteriormente a formare MOF a varie dimensionalità e “robustezza”.

La specie **SF3** forma un polimero di coordinazione 1D, grazie al fatto che lo ione  $\text{SO}_4^{2-}$  connette direttamente due unità trinucleari. Inoltre dei deboli legami ad idrogeno ( $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ ) consentono uno sviluppo bidimensionale.

Il sistema **FU3** presenta un anello triangolare di base molto distorto, dovuto con molta probabilità ai relativamente forti legami ad idrogeno intramolecolari fra il trifluoroacetato a ponte ed i pirazoli. Legami ad idrogeno “intermolecolari”  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ , piuttosto deboli, portano alla formazione di una specie dimerica che si assembla in un MOF bidimensionale sostenuto da deboli legami ad idrogeno via fluoro ( $\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}$ ).

Il complesso **TF3** si assembla invece a formare una specie dimerica, grazie a legami ad idrogeno relativamente forti, coinvolgenti anche una molecola d’acqua.

La specie **PC6** forma un MOF monodimensionale sostenuto da legami ad idrogeno del tipo  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ . Analoghi legami, ma più deboli, portano alla formazione di un MOF 2D.

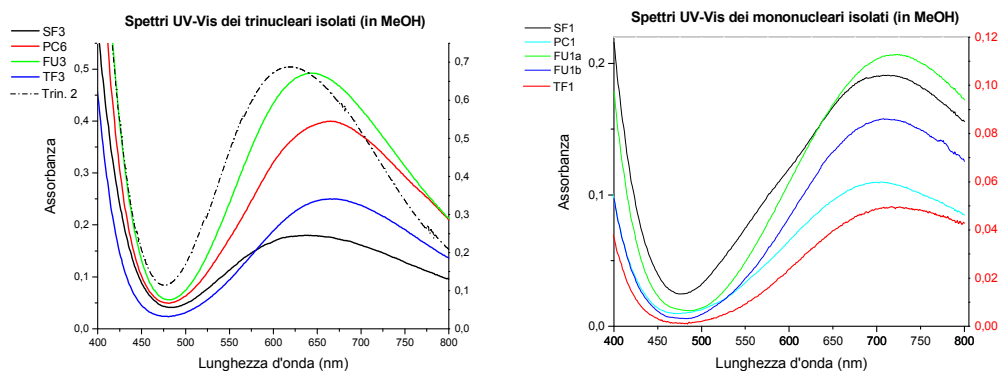
Il sistema **TF6** forma un MOF bidimensionale (uno strato) creato da deboli legami ad H del tipo  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ . In tal modo, in ogni singolo strato si formano dei pori che risultano inaccessibili a causa dell’impaccamento sfalsato degli strati adiacenti.

Per quanto riguarda i sistemi mononucleari, il complesso **FU1b** presenta una geometria ottaedrica fortemente distorta, probabilmente a causa della posizione assunta dagli anioni trifluoroacetato per costituire i legami ad idrogeno con i pirazoli. Si osserva inoltre la presenza di un MOF 1D sostenuto da deboli legami ad idrogeno ( $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ ).

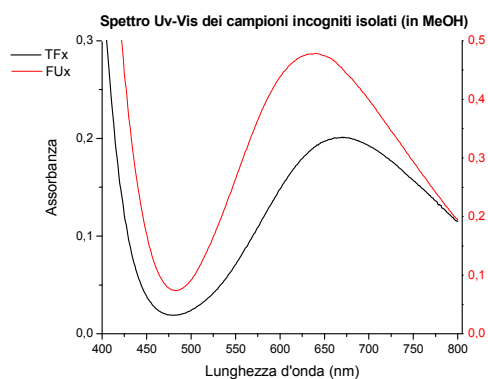
La specie **TF1** ha una geometria più regolare e va a formare un MOF monodimensionale supportato da legami ad H di moderata energia del tipo  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ .

Il complesso **PC1** presenta una geometria ottaedrica molto distorta, probabilmente a causa del diverso numero di legami ad idrogeno “intramolecolari” delle due coppie (distinte in A e B, **figura 4.2**) di pirazoli, rispettivamente uno e due legami (**figura 4.4**), ed “intermolecolari” (solo A, **figura 4.5**). **PC1** forma comunque un MOF tridimensionale sostenuto da deboli ponti ad idrogeno di varia natura:  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$  ed  $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ . Sui composti ottenuti, oltre alla caratterizzazione strutturale mediante raggi X, sono state effettuate altre caratterizzazioni. In particolare, i composti **SF3**, **FU1b** e **TF3** sono stati caratterizzati mediante ESI-MS ed il risultato ha mostrato picchi compatibili con le formulazioni determinate diffrazione di raggi X.

Inoltre, tutti i sistemi isolati sono stati caratterizzati tramite spettroscopia UV-visibile, che è risultato essere un ottimo metodo per discriminare tra oggetti a diversa nuclearità. Difatti lo spettro delle specie mononucleari è risultato nettamente diverso da quello delle specie trinucleari nell'intervallo 400-800 nm (**figura 5.3**).



**Figura 5.3** – Spettri UV-visibile delle specie trinucleari (sinistra) e mononucleari (destra) isolate. La linea tratteggiata è relativa al composto trinucleare di partenza **2**.



**Figura 5.4** – Spettro UV-visibile dei composti incogniti **FUx** e **TFx**.

Questo ci permette di suggerire che i due composti non ben caratterizzati **FUx** e **TFx** (**figura 5.4**) siano entrambi trinucleari e di supporre che **FUx** (vista l'analisi elementare e l'esito della diffrazione delle polveri) possa essere un polimorfo di **FU3**.

#### - Possibili sviluppi futuri

Nell'immediato futuro si potranno utilizzare per la reazione con **2** (od altro trinucleare di partenza), acidi forti diversi da quelli qui adoperati, per così ottenere ulteriori unità trinucleari triangolari. Acidi forti di possibile utilizzo potranno essere HF, HBr, HBF<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ac. metansolfonico, FSO<sub>3</sub>H, HPF<sub>6</sub>, etc.

Ancora, si potrebbero utilizzare come reagenti degli acidi deboli, ma con  $pK_a$  minore di quella dell'acido acetico. Ad es. si potrebbero usare l'acido benzoico e suoi derivati quali il nitrobenzoico ed il clorobenzoico.

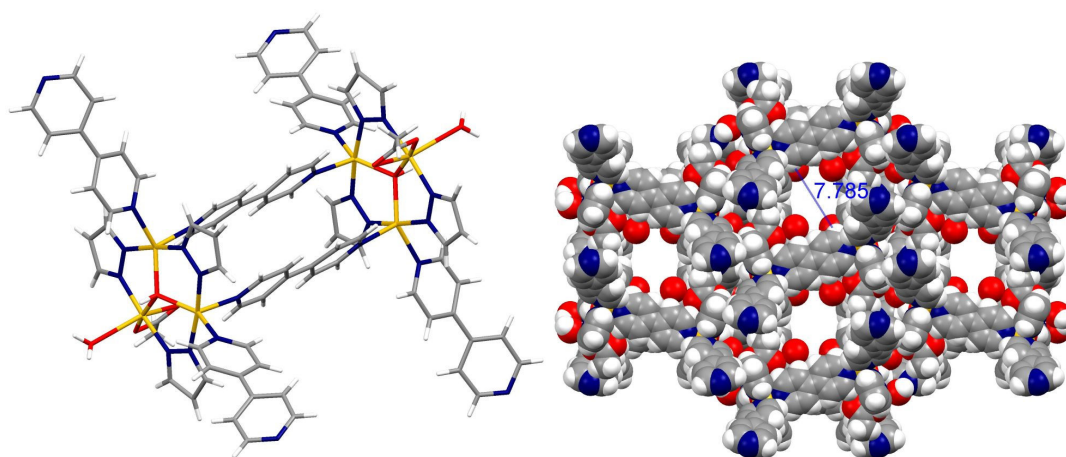
In aggiunta a quanto detto, si potrebbe variare il solvente di reazione ad esempio utilizzando ancora solventi polari, ma meno dell'acqua (es. metanolo, etanolo, THF).

Inoltre sarà opportuno ripetere le varie reazioni modificando la temperatura, per poter verificare quanto questa sia importante nell'ottenimento di una o dell'altra specie e/o nella variazione della struttura delle specie (come ad es. il caso della reazione fra Hpz e Cu-propionato citato nell'introduzione [31]).

Altra possibilità è l'utilizzo di acidi policarbossilici (es. tereftalico, ftalico, butendioici, ossalico, etc.) o loro sali come reagenti per spostare l'anione acetato da **2** e tentare di avere una connessione fra frammenti trinucleari, così da ottenere MOF tridimensionali a ponti di bicarbossilato. Un tentativo in tale direzione è stato effettuato nel corso di questa tesi, mettendo a reagire i trinucleari **1** e **2** con ac. succinico in metanolo: le reazioni hanno funzionato, nel senso che i prodotti ottenuti sono sicuramente diversi dai trinucleari di partenza, ma i cristalli ottenuti si sono rivelati inadatti alla caratterizzazione mediante diffrazione di raggi X, in quanto o non diffrangono (nel caso con **1**) o perché troppo piccoli (nel caso con **2**).

Un ulteriore sviluppo sarà quello di utilizzare leganti neutri organici polidentati (es. dipiridina, di-aza-naftaleni, etc.) per tentare di sostituire i pirazoli coordinati nei sistemi trinucleari ed ottenere ponti a legante neutro fra unità trinucleari diverse, così da avere strutture porose di discrete dimensioni a struttura "rigida".

A questo proposito, in collaborazione con l'università di Camerino, si è ottenuto un primo risultato di questo approccio (**figura 5.5**): trattando con 4,4'-dipiridina il composto **2** si è effettivamente ottenuta la rimozione di tutti i pirazoli presenti, la loro sostituzione con la dipiridina e la formazione di un ponte fra trinucleari differenti; ma inaspettatamente la dipiridina ha sostituito anche un gruppo acetato. I sistemi trinucleari sono risultati connessi da doppi ponti a dipiridina. Il sistema viene alla fine a creare una struttura porosa con cavità di dimensione paragonabile a quella di **CL7**.



**Figura 5.5** – Struttura del prodotto ottenuto dalla reazione fra **2** e 4,4'-dipiridina (sinistra). Space-fill (destra) del crystal packing che evidenzia la struttura porosa del sistema ottenuto.

## 6. BIBLIOGRAFIA

---

- [1] G. Gottardi, E. Galli, (1985) *Natural Zeolites* Springer-Verlag, Heidelberg.
- [2] (a) B. F. Hoskins e R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5962.  
(b) B. F. Hoskins e R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546.  
(c) B. F. Abraham, B. F. Hoskins, D. M. Michail e R. Robson, *Nature*, 1994, **369**, 727.
- [3] (a) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee e J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 11600.  
(b) G. B. Gardner, D. Venkataraman J. S. Moore e S. Lee, *Nature*, 1995, **374**, 792.
- [4] O. M. Yaghi, G. M. Li e H. L. Li, *Nature*, 1995, **378**, 703.
- [5] S. Subramanian e M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, **34**, 2127.
- [6] (a) S. Kitagawa e M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 1739.  
(b) K. Uemura, R. Matsuda e S. Kitagawa, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 2420.
- [7] C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2003, 2781.
- [8] L. J. Stuart, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 276.
- [9] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
- [10] (a) T. L. Hennigar, D. C. Macquarrie, P. Losier, R. D. Rogers e M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 972.  
(b) P. J. Steel, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 243.
- [11] L. J. Barbour, *Chem. Commun.*, 2006, 1163.
- [12] (a) C. Janiak, T. G. Scharmann, H. Hemling, D. Lentz e J. Pickardt, *Chem. Ber.*, 1995, **128**, 235.  
(b) C. Janiak, S. Termizdemir, S. Dechert, W. Deck, F. Girgsdies, J. Heinze, M. J. Kolm, T. G. Scharmann e O. M. Zipffel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1229.
- [13] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 109 e riferimenti ivi riportati.
- [14] S. J. Dalgarno, P. K. Thallapally, L. J. Barbour e J. L. Atwood, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 236.
- [15] J. Bernstein, *Chem. Commun.*, 2005, 5007.

- [16] M. Casarin, A. Cingolati, C. Di Nicola, D. Falcomer, M. Monari, L. Pandolfo e C. Pettinari, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 676.
- [17] A. Ray, C. S. Hong, S. Mondal, M. Mukherjee e M. Ali, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, **10**, 527.
- [18] Q. Fang, G. Zhu, M. Xue, J. Sun, Y. Wei, S. Qiu e R. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 3845.
- [19] (a) C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier D. Louer e G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519.  
(b) P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk e G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7751.  
(c) C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk e G. Férey, *Science*, 2007, **315**, 1828.  
(d) J. Cai, J-S. Zhou e M-L. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1806.
- [20] J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1998, **27**, 89 e riferimenti ivi riportati.
- [21] (a) B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O’Keeffe e O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11559.  
(b) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O’Keeffe e O. M. Yaghi, *Science*, 2001, **291**, 1021.
- [22] S. S-Y. Chui, S. M-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen e I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148.
- [23] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt e J. Pastré, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626.
- [24] (a) G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Sublé, J. Dutour e I. Margiolaki, *Angew. Chem.*, 2004, **116**, 6456.  
(b) M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J-H. Lee, J-S. Chang, S. H. Jhung e G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 8227.
- [25] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe e O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276.
- [26] X. Lin, J. Jia, P. Hubberstey, M. Schröder e N. R. Champness, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 438 e riferimenti ivi riportati.
- [27] M. Casarin, C. Corvaja, C. Di Nicola, D. Falcomer, L. Franco, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari e F. Piccinelli, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6265.

- [28] J-H. Zhou, Z. Liu, Y. Z. Li, Y. Song, X. T. Chen e X. Z. You, *J. Coord. Chem.*, 2006, **59**, 147.
- [29] (a) S. Ferrer, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, E. Müller, M. Biagini Cingi, M. Lanfranchi, A. M. Manotti Lanfredi e J. Ribasi, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1859.  
(b) S. Ferrer, F. Lloret, I. Bertomeu, G. Alzuet, J. Borrás, S. Garcia-Granada, M. Liu-Gonzales e J. G. Haasnoot, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5821.  
(c) L. Gutierrez, G. Alzuet, J. A. Real, J. Cano, J. Borrás e A. Castiñeiras, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3608.  
(d) F. B. Hulsbergen, R. W. M. ten Hoedt, G. C. Verschoor, J. Reedijk e A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1983, 539.  
(e) M. Angaroni, G. A. Ardizzoia, T. Beringhelli, G. La Monica, D. Gatteschi, N. Masciocchi e M. Moret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990, 3305.  
(f) K. Sakai, Y. Yamada, T. Tsubomura, M. Yabuki e M. Yamaguchi, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 542.  
(g) P. A. Angaridis, P. Baran, R. Boča, F. Cervantes-Lee, W. Haase, G. Mezei, R. G. Raptis e R. Werner, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2219.  
(h) R. Boča, L. Dlháň, G. Mezei, T. Ortiz-Pérez, R. G. Raptis e J. Telser, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 5801.  
(i) G. Mezei e R. G. Raptis, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 3279.  
(j) G. Mezei, M. Rivera-Carrillo e R. G. Raptis, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 3721.
- [30] M. Casarin, C. Corvaja, C. Di Nicola, D. Falcomer, L. Franco, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, F. Piccinelli e P. Tagliatesta, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5865.
- [31] C. Di Nicola, Y. Y. Karabach, A. M. Kirillov, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari e A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 221.
- [32] M. W. Senko, IsoPro Isotopic Abundance Simulator, v. 2.1; National High Magnetic Field Laboratory, Los Alamos National Laboratory: Los Alamos, NM, 1994.
- [33] (a) A. Mighell, A. Santoro, E. Prince e C. Reimann, *Acta Crystallogr.*, 1975, **B31**, 2479.  
(b) U. Casellato, R. Ettore e R. Z. Graziani, *Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, 2000, **215**, 287.

- [34] W-Z. Shen, L. Yi, P. Chen, S-P. Yan, D-Z. Liao e Z-H. Jiang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**, 819.
- [35] (a) K. Nakamoto, (1978) *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds* (3<sup>th</sup> edition), Wiley Interscience.  
(b) <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/>
- [36] R. L. Martin e H. Waterman, *J. Chem. Soc.*, 1957, 2545.
- [37] T. K. Maji, M. Ohba e S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9225.
- [38] S. Ferrer, E. Aznar, F. Lloret, A. Castiñeiras, M. Liu-Gonzales e J. Borrás, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 372.
- [39] G. M. Sheldrick, SHELXTLplus (Windows NT version) Structure Determination Package, version 5.1; Bruker Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI, 1998.
- [40] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2003.



## APPENDICE 1

---

---

### Misure di suscettività magnetica

#### - Composto Trinucleare SF3

Di seguito sono riportati i calcoli delle correzioni diamagnetiche necessarie per ricavare il valore del momento magnetico di solo spin del campione.

Per il calcolo dei contributi diamagnetici sono stati utilizzati i valori sottoriportati:

N	ATOMI	$\chi_a$	Totale $\chi_a$
18	C <sub>arom</sub>	$-6,24 \cdot 10^{-6}$	$-112,32 \cdot 10^{-6}$
12	N <sub>arom</sub>	$-4,61 \cdot 10^{-6}$	$-55,32 \cdot 10^{-6}$
21	H	$-2,93 \cdot 10^{-6}$	$-61,53 \cdot 10^{-6}$
1	H <sub>2</sub> O	$-13,00 \cdot 10^{-6}$	$-13,00 \cdot 10^{-6}$
1	OH <sup>-</sup>	$-12,00 \cdot 10^{-6}$	$-12,00 \cdot 10^{-6}$
1	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$-40,00 \cdot 10^{-6}$	$-40,00 \cdot 10^{-6}$
3	Cu <sup>++</sup>	$-11,00 \cdot 10^{-6}$	$-33,00 \cdot 10^{-6}$
			$\Sigma \chi_a = -327,17 \cdot 10^{-6}$

$$\text{Valore misurato } \chi_g = 3,46 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{DIA}} = \Sigma \chi_a = -327,17 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_M = \chi_g \cdot \text{PM} = 0,346 \cdot 10^{-5} \cdot 727,16 = 2515,974 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_M^{\text{cor}} = (\chi_M - \chi_{\text{DIA}}) = 2515,974 \cdot 10^{-6} - (-327,17 \cdot 10^{-6}) = 2843,144 \cdot 10^{-6}$$

$$\mu_B = 2,828 \cdot (\chi_M^{\text{cor}} \cdot T)^{1/2} = 2,828 \cdot (2843,144 \cdot 10^{-6} \cdot 298)^{1/2} = 2,603 \text{ BM}$$

#### - Composto Mononucleare PC1

$$\chi_g = 2,80 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{\text{DIA}} = -233,64 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_M = \chi_g \cdot \text{PM} = 1497,328 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_M^{\text{cor}} = (\chi_M - \chi_{\text{DIA}}) = 1730,968 \cdot 10^{-6}$$

$$\mu_B = 2,828 \cdot (\chi_M^{\text{cor}} \cdot T)^{1/2} = 2,014 \text{ BM}$$

Per il calcolo dei contributi diamagnetici sono stati utilizzati i valori sottostanti:

N	ATOMI	$\chi_a$	Totale $\chi_a$
12	C <sub>arom</sub>	$-6,24 \cdot 10^{-6}$	$-74,88 \cdot 10^{-6}$
8	N <sub>arom</sub>	$-4,61 \cdot 10^{-6}$	$-36,88 \cdot 10^{-6}$
16	H	$-2,93 \cdot 10^{-6}$	$-46,88 \cdot 10^{-6}$
2	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$-32,00 \cdot 10^{-6}$	$-64,00 \cdot 10^{-6}$
3	Cu <sup>++</sup>	$-11,00 \cdot 10^{-6}$	$-33,00 \cdot 10^{-6}$
		$\sum \chi_a =$	$-233,64 \cdot 10^{-6}$

### - Composto Esanucleare PC6

$$\chi_g = 2,22 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{DIA} = -676,34 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_M = \chi_g \cdot PM = 3605,236 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_M^{cor} = (\chi_M - \chi_{DIA}) = 4281,576 \cdot 10^{-6}$$

$$\mu_B = 2,828 \cdot (\chi_M^{cor} \cdot T)^{1/2} = 3,181 \text{ BM}$$

Per il calcolo dei contributi diamagnetici sono stati utilizzati i valori sottostanti:

N	ATOMI	$\chi_a$	Totale $\chi_a$
36	C <sub>arom</sub>	$-6,24 \cdot 10^{-6}$	$-224,64 \cdot 10^{-6}$
24	N <sub>arom</sub>	$-4,61 \cdot 10^{-6}$	$-110,64 \cdot 10^{-6}$
42	H	$-2,93 \cdot 10^{-6}$	$-123,06 \cdot 10^{-6}$
2	OH <sup>-</sup>	$-12,00 \cdot 10^{-6}$	$-24,00 \cdot 10^{-6}$
4	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$-32,00 \cdot 10^{-6}$	$-128,00 \cdot 10^{-6}$
6	Cu <sup>++</sup>	$-11,00 \cdot 10^{-6}$	$-66,00 \cdot 10^{-6}$
		$\sum \chi_a =$	$-676,34 \cdot 10^{-6}$

### - Composto Mononucleare FU1b

Calcolata come segue

$$\chi_g = 2,06 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{DIA} = -247,34 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_M = \chi_g \cdot PM = 1157,72 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_M^{cor} = (\chi_M - \chi_{DIA}) = 1405,06 \cdot 10^{-6}$$

$$\mu_B = 2,828 \cdot (\chi_M^{\text{cor}} \cdot T)^{1/2} = 1,827 \text{ BM}$$

Per il calcolo dei contributi diamagnetici sono stati utilizzati i valori sottostanti:

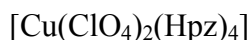
<b>N</b>	<b>ATOMI</b>	$\chi_a$	<b>Totale <math>\chi_a</math></b>
12	C <sub>arom</sub>	$-6,24 \cdot 10^{-6}$	$-74,88 \cdot 10^{-6}$
4	C	$-6,00 \cdot 10^{-6}$	$-24,00 \cdot 10^{-6}$
8	N <sub>arom</sub>	$-4,61 \cdot 10^{-6}$	$-36,88 \cdot 10^{-6}$
2	O <sub>2Carboxy</sub>	$-7,95 \cdot 10^{-6}$	$-15,90 \cdot 10^{-6}$
16	H	$-2,93 \cdot 10^{-6}$	$-46,88 \cdot 10^{-6}$
6	F	$-6,30 \cdot 10^{-6}$	$-37,80 \cdot 10^{-6}$
6	Cu <sup>++</sup>	$-11,00 \cdot 10^{-6}$	$-11,00 \cdot 10^{-6}$
		$\Sigma \chi_a =$	$-247,34 \cdot 10^{-6}$



## APPENDICE 2

Dati cristallografici dei sistemi mono e polinucleari isolati dalle reazioni di **2** con acidi forti.

### Complesso mononucleare da reazione con HClO<sub>4</sub> (PC1)



**Table 1. Crystal data and structure refinement for PC1 [39]**

Identification code	PC1
Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> Cu N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>
Formula weight	534.77
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	a = 14.5214(9) Å      alpha = 90 deg. b = 9.9579(6) Å      beta = 115.5110(10) deg. c = 15.8528(13) Å      gamma = 90 deg.
Volume	2068.9(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4,      1.717 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.373 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1084
Crystal size	0.30 x 0.27 x 0,18 mm
Theta range for data collection	2.57 to 29.31 deg.
Limiting indices	-18<=h<=18, -13<=k<=13, -21<=l<=21
Reflections collected / unique	8775 / 2492 [R(int) = 0.0162]
Completeness to theta	= 29.31      88.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2492 / 0 / 143
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.077
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0896
R indices (all data)	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0914
Extinction coefficient	0.0051(5)
Largest diff. peak and hole	0.412 and -0.376 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2. Bond lengths [Å] for PC1 [39]**

Cu(1)-N(1)#1	1.9578(15)
Cu(1)-N(1)	1.9578(15)
Cu(1)-N(3)#1	2.0637(16)
Cu(1)-N(3)	2.0637(16)
Cu(1)-O(1)#1	2.4593(15)
Cu(1)-O(1)	2.4593(15)
Cl(1)-O(4)	1.381(2)
Cl(1)-O(1)	1.4251(15)
Cl(1)-O(2)	1.430(2)
Cl(1)-O(3)	1.4461(16)
N(1)-C(2)	1.293(2)
N(1)-N(2)	1.339(2)
C(2)-C(3)	1.362(3)
C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-C(4)	1.313(4)
C(3)-H(3)	0.9300
N(2)-C(4)	1.299(3)
N(2)-H(2A)	0.8600
C(4)-H(4)	0.9300
N(4)-C(7)	1.351(3)
N(4)-N(3)	1.360(2)
N(4)-H(4A)	0.8600
C(9)-N(3)	1.308(2)
C(9)-C(8)	1.426(3)
C(9)-H(9)	0.9300
C(8)-C(7)	1.337(4)
C(8)-H(8)	0.9300
C(7)-H(7)	0.9300

For **Table 2** and **Table 3**,  
 symmetry transformations used to  
 generate equivalent atoms:  
 #1 -x,-y,-z

**Table 3. Angles [deg] for PC1 [39]**

N(1)#1-Cu(1)-N(1)	180.00(7)
N(1)#1-Cu(1)-N(3)#1	91.57(7)
N(1)-Cu(1)-N(3)#1	88.43(7)
N(1)#1-Cu(1)-N(3)	88.43(7)
N(1)-Cu(1)-N(3)	91.57(7)
N(3)#1-Cu(1)-N(3)	180.00(14)
N(1)#1-Cu(1)-O(1)#1	91.52(6)

**Table 3. Angles [deg] for PC1 (continue)**

N(1)-Cu(1)-O(1)#1	88.48(6)
N(3)#1-Cu(1)-O(1)#1	97.56(6)
N(3)-Cu(1)-O(1)#1	82.44(6)
N(1)#1-Cu(1)-O(1)	88.48(6)
N(1)-Cu(1)-O(1)	91.52(6)
N(3)#1-Cu(1)-O(1)	82.44(6)
N(3)-Cu(1)-O(1)	97.56(6)
O(1)#1-Cu(1)-O(1)	180.00(8)
O(4)-Cl(1)-O(1)	107.47(15)
O(4)-Cl(1)-O(2)	109.57(19)
O(1)-Cl(1)-O(2)	108.74(12)
O(4)-Cl(1)-O(3)	109.69(15)
O(1)-Cl(1)-O(3)	108.23(10)
O(2)-Cl(1)-O(3)	112.98(14)
C(2)-N(1)-N(2)	105.12(16)
C(2)-N(1)-Cu(1)	129.44(14)
N(2)-N(1)-Cu(1)	125.43(13)
N(1)-C(2)-C(3)	109.3(2)
N(1)-C(2)-H(2)	125.3
C(3)-C(2)-H(2)	125.3
C(4)-C(3)-C(2)	107.3(2)
C(4)-C(3)-H(3)	126.3
C(2)-C(3)-H(3)	126.3
C(4)-N(2)-N(1)	111.61(19)
C(4)-N(2)-H(2A)	124.2
N(1)-N(2)-H(2A)	124.2
N(2)-C(4)-C(3)	106.6(2)
N(2)-C(4)-H(4)	126.7
C(3)-C(4)-H(4)	126.7
C(8)-C(9)-H(9)	124.1
C(7)-C(8)-C(9)	105.7(2)
C(7)-C(8)-H(8)	127.1
C(9)-C(8)-H(8)	127.1
C(8)-C(7)-N(4)	105.5(2)
C(8)-C(7)-H(7)	127.3
N(4)-C(7)-H(7)	127.3
C(9)-N(3)-N(4)	102.79(17)
C(9)-N(3)-Cu(1)	132.88(14)
N(4)-N(3)-Cu(1)	124.33(13)
Cl(1)-O(1)-Cu(1)	147.15(11)

Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes (for **PC1**) with

$d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50$ ,  $d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12$  Ang.,  $D-H...A > 100.0$  Deg [40]

Nr	Type	Donor	--H	Acceptor	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A(°)
1	Intra	N2	--H2A	..O1	0.86	2.55	3.051(3)	118
2	Intra	N2	--H2A	..O2	0.86	2.28	3.125(4)	168
3	Intra	N4	--H4A	..O1	0.86	2.34	2.877(3)	121
4		N4	--H4A	..O3	0.86	2.41	3.133(3)	142
5		C7	--H7	..O2	0.93	2.57	3.343(4)	141

## Complesso esanucleare da rezione con HClO<sub>4</sub> (PC6)



**Table 1. Crystal data and structure refinement for PC6 [39]**

Identification code	PC6	
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>12</sub> O <sub>9</sub>	
Formula weight	812.00	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 16.6794(15) Å b = 10.7683(10) Å c = 17.9442(16) Å	alpha = 90 deg. beta = 108.3820(10) deg. gamma = 90 deg.
Volume	3058.5(5) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.763 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.308 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1628	
Crystal size	0.32 x 0.27 x 0.25 mm	
Theta range for data collection	1.29 to 26.92 deg.	
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 21, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected / unique	24295 / 6620 [R(int) = 0.0407]	
Completeness to theta	= 26.92 99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6620 / 1 / 398	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.009	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1033	
R indices (all data)	R1 = 0.0765, wR2 = 0.1183	
Largest diff. peak and hole	0.850 and -0.644 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table 2. Bond lengths [Å] for PC6 [39]**

Cu(1)-N(6)	1.946(3)	Cu(3)-O(1)	2.006(2)	N(8)-C(9)	1.327(6)
Cu(1)-N(1)	1.949(3)	Cu(3)-N(11)	2.011(3)	N(9)-C(16)	1.310(5)
Cu(1)-O(1)	1.997(2)	Cu(3)-O(4)	2.514(7)	N(9)-N(10)	1.345(5)
Cu(1)-N(7)	2.012(3)	Cu(3)-O(11)	2.522(8)	N(10)-C(18)	1.331(6)
Cu(1)-O(2)	2.607(7)	Cu(3)-N(6)	2.860(3)	C(10)-C(11)	1.382(7)
Cu(1)-O(11)	2.672(7)	Cu(3)-N(3)	2.870(3)	C(14)-C(13)	1.331(7)
Cu(1)-O(8)#1	2.686(3)	Cu(3)-N(12)	2.936(4)	C(14)-C(15)	1.386(7)
Cu(1)-N(2)	2.879(3)	Cu(3)-C(1)	2.984(4)	C(12)-C(11)	1.362(6)
Cu(1)-N(5)	2.892(3)	Cu(3)-C(12)	3.011(4)	N(12)-C(13)	1.339(6)
Cu(1)-C(10)	2.989(4)	Cl(2)-O(7)	1.415(3)	C(6)-C(5)	1.365(6)
Cu(1)-C(6)	3.001(4)	Cl(2)-O(8)	1.420(3)	C(4)-C(5)	1.345(7)
Cu(1)-C(7)	3.003(5)	Cl(2)-O(6)	1.426(3)	C(9)-C(8)	1.355(8)
Cu(2)-N(2)	1.948(3)	Cl(2)-O(9)	1.428(3)	C(17)-C(18)	1.355(7)
Cu(2)-N(3)	1.951(3)	N(3)-C(3)	1.329(5)	C(17)-C(16)	1.378(6)
Cu(2)-O(1)	1.991(3)	N(3)-N(4)	1.356(4)	C(1)-C(2)	1.362(7)
Cu(2)-N(9)	2.002(3)	N(4)-C(1)	1.344(5)	C(2)-C(3)	1.370(7)
Cu(2)-O(7)	2.563(3)	N(5)-C(12)	1.342(5)	C(8)-C(7)	1.383(7)
Cu(2)-O(5)	2.715(4)	N(5)-N(6)	1.362(5)	O(8)-Cu(1)#1	2.686(3)
Cu(2)-N(4)	2.888(3)	N(1)-C(6)	1.330(5)	Cl(1)-O(3)	1.355(7)
Cu(2)-N(1)	2.897(3)	N(1)-N(2)	1.351(4)	Cl(1)-O(4)	1.406(6)
Cu(2)-N(10)	2.956(3)	N(7)-C(7)	1.325(5)	Cl(1)-O(2)	1.431(7)
Cu(2)-C(4)	3.007(5)	N(7)-N(8)	1.336(5)	Cl(1)-O(5)	1.432(3)
Cu(2)-C(3)	3.014(5)	N(2)-C(4)	1.339(5)	Cl(1)-O(33)	1.432(10)
Cu(2)-C(16)	3.032(5)	N(6)-C(10)	1.327(5)	Cl(1)-O(11)	1.451(8)
Cu(3)-N(5)	1.930(3)	N(11)-C(15)	1.330(5)	Cl(1)-O(22)	1.468(10)
Cu(3)-N(4)	1.931(3)	N(11)-N(12)	1.331(5)		

**Table 3. Angles [deg] for PC6 [39]**

N(6)-Cu(1)-N(1)	172.95(14)	N(3)-N(4)-Cu(3)	120.6(2)	N(8)-C(9)-C(8)	107.4(5)
N(6)-Cu(1)-O(1)	86.90(12)	C(12)-N(5)-N(6)	107.4(3)	C(18)-C(17)-C(16)	105.8(4)
N(1)-Cu(1)-O(1)	89.31(12)	C(12)-N(5)-Cu(3)	133.0(3)	N(4)-C(1)-C(2)	110.1(4)
N(6)-Cu(1)-N(7)	90.86(15)	N(6)-N(5)-Cu(3)	119.6(2)	N(10)-C(18)-C(17)	106.7(4)
N(1)-Cu(1)-N(7)	93.85(14)	C(6)-N(1)-N(2)	108.0(3)	C(1)-C(2)-C(3)	104.0(4)
O(1)-Cu(1)-N(7)	170.27(13)	C(6)-N(1)-Cu(1)	131.5(3)	C(4)-C(5)-C(6)	104.8(4)
N(2)-Cu(2)-N(3)	176.05(14)	N(2)-N(1)-Cu(1)	120.4(2)	C(9)-C(8)-C(7)	105.4(5)
N(2)-Cu(2)-O(1)	89.02(12)	C(7)-N(7)-N(8)	105.7(4)	N(3)-C(3)-C(2)	111.3(4)
N(3)-Cu(2)-O(1)	87.61(12)	C(7)-N(7)-Cu(1)	127.1(3)	C(12)-C(11)-C(10)	104.6(4)
N(2)-Cu(2)-N(9)	91.78(14)	N(8)-N(7)-Cu(1)	127.1(3)	N(9)-C(16)-C(17)	110.6(4)
N(3)-Cu(2)-N(9)	91.68(14)	C(4)-N(2)-N(1)	106.7(3)	N(7)-C(7)-C(8)	110.1(4)
O(1)-Cu(2)-N(9)	177.17(12)	C(4)-N(2)-Cu(2)	131.5(3)	O(3)-Cl(1)-O(4)	114.7(4)
N(5)-Cu(3)-N(4)	168.25(15)	N(1)-N(2)-Cu(2)	121.8(2)	O(3)-Cl(1)-O(2)	115.5(4)
N(5)-Cu(3)-O(1)	87.13(12)	C(10)-N(6)-N(5)	108.0(4)	O(4)-Cl(1)-O(2)	106.2(4)
N(4)-Cu(3)-O(1)	89.10(12)	C(10)-N(6)-Cu(1)	130.9(3)	O(3)-Cl(1)-O(5)	108.2(4)
N(5)-Cu(3)-N(11)	91.57(14)	N(5)-N(6)-Cu(1)	120.9(2)	O(4)-Cl(1)-O(5)	109.4(3)
N(4)-Cu(3)-N(11)	93.34(14)	C(15)-N(11)-N(12)	105.1(4)	O(2)-Cl(1)-O(5)	102.1(3)
O(1)-Cu(3)-N(11)	173.70(13)	C(15)-N(11)-Cu(3)	132.7(3)	O(3)-Cl(1)-O(33)	45.8(4)
O(7)-Cl(2)-O(8)	110.4(2)	N(12)-N(11)-Cu(3)	121.6(3)	O(4)-Cl(1)-O(33)	129.9(5)
O(7)-Cl(2)-O(6)	108.81(18)	C(9)-N(8)-N(7)	111.3(4)	O(2)-Cl(1)-O(33)	69.8(5)
O(8)-Cl(2)-O(6)	111.7(2)	C(16)-N(9)-N(10)	105.6(3)	O(5)-Cl(1)-O(33)	120.4(4)
O(7)-Cl(2)-O(9)	109.7(3)	C(16)-N(9)-Cu(2)	131.4(3)	O(3)-Cl(1)-O(11)	139.8(5)
O(8)-Cl(2)-O(9)	107.1(2)	N(10)-N(9)-Cu(2)	122.8(3)	O(4)-Cl(1)-O(11)	55.4(4)
O(6)-Cl(2)-O(9)	109.2(2)	C(18)-N(10)-N(9)	111.3(4)	O(2)-Cl(1)-O(11)	51.1(4)
Cu(2)-O(1)-Cu(1)	115.13(12)	N(6)-C(10)-C(11)	109.9(4)	O(5)-Cl(1)-O(11)	111.7(3)
Cu(2)-O(1)-Cu(3)	114.03(12)	C(13)-C(14)-C(15)	105.8(5)	O(33)-Cl(1)-O(11)	106.6(5)
Cu(1)-O(1)-Cu(3)	111.91(12)	N(5)-C(12)-C(11)	110.2(4)	O(3)-Cl(1)-O(22)	73.4(5)
C(3)-N(3)-N(4)	106.7(3)	N(11)-N(12)-C(13)	111.4(4)	O(4)-Cl(1)-O(22)	46.8(4)
C(3)-N(3)-Cu(2)	132.6(3)	N(11)-C(15)-C(14)	110.1(5)	O(2)-Cl(1)-O(22)	147.6(5)
N(4)-N(3)-Cu(2)	120.6(2)	N(1)-C(6)-C(5)	109.7(4)	O(5)-Cl(1)-O(22)	104.2(4)
C(1)-N(4)-N(3)	108.0(3)	N(2)-C(4)-C(5)	110.8(4)	O(33)-Cl(1)-O(22)	111.3(6)
C(1)-N(4)-Cu(3)	130.5(3)	C(14)-C(13)-N(12)	107.5(5)	O(11)-Cl(1)-O(22)	101.0(5)

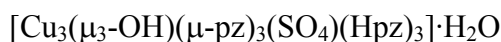
Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes (for PC6) with

$d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50$ ,  $d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12$  Ang.,  $D-H...A > 100.0$  Deg [40]

Nr	Type	Donor	---H	Acceptor	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
1	Intra	O1	--H1	..O6	0.87(3)	1.99(3)	2.851(4)	170(3)
2	Intra	N12	--H12	..O4	0.86	2.00	2.633(8)	130
3	Intra	N8	--H8	..O9	0.86	2.03	2.886(7)	175
4	Intra	N10	--H10	..O7	0.86	2.29	2.911(5)	129
5	Intra	C7	--H7	..O2	0.93	2.34	2.911(9)	119
7		C9	--H9	..O6	0.93	2.55	3.182(6)	126
8		C16	--H16	..O3	0.93	2.44	3.047(10)	123



## Complesso trinucleare da reazione con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SF3)



**Table 1. Crystal data and structure refinement for SF3 [39]**

Identification code	SF3		
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S		
Formula weight	727.17		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/n		
Unit cell dimensions	a = 7.8342(16) Å	alpha = 90 deg.	
	b = 34.848(7) Å	beta = 94.157(3) deg.	
	c = 9.802(2) Å	gamma = 90 deg.	
Volume	2669.1(9) Å <sup>3</sup>		
Z, Calculated density	4, 1.810 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	2.506 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	1468		
Crystal size	0.27 x 0.25 x 0.20 mm		
Theta range for data collection	1.17 to 28.07 deg.		
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 9, -45 ≤ k ≤ 45, -12 ≤ l ≤ 12		
Reflections collected / unique	21022 / 6229 [R(int) = 0.0648]		
Completeness to theta	= 28.07 96.0 %		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	6229 / 4 / 370		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0812, wR2 = 0.2093		
R indices (all data)	R1 = 0.1025, wR2 = 0.2194		
Largest diff. peak and hole	2.141 and -0.828 e.Å <sup>-3</sup>		

**Table 2. Bond lengths [Å] for SF3 [39]**

Cu(1)-N(1)	1.960(7)	N(4)-C(6)	1.342(9)
Cu(1)-N(6)	1.976(7)	N(4)-N(3)	1.363(9)
Cu(1)-O(1)	1.993(5)	N(2)-C(3)	1.329(10)
Cu(1)-N(7)	2.003(6)	N(3)-C(4)	1.327(9)
Cu(1)-O(3)	2.344(5)	N(5)-C(7)	1.340(10)
Cu(2)-N(3)	1.949(6)	N(5)-N(6)	1.343(10)
Cu(2)-N(2)	1.974(6)	N(10)-C(13)	1.341(9)
Cu(2)-O(1)	1.992(5)	C(9)-N(6)	1.357(10)
Cu(2)-N(9)	1.999(6)	C(9)-C(8)	1.384(16)
Cu(3)-N(4)	1.940(6)	N(12)-C(16)	1.356(11)
Cu(3)-N(5)	1.949(7)	C(14)-C(13)	1.356(11)
Cu(3)-O(1)	2.025(5)	C(14)-C(15)	1.396(11)
Cu(3)-N(11)	2.032(7)	C(16)-C(17)	1.355(13)
Cu(3)-O(5)	2.368(6)	C(1)-C(2)	1.390(13)
S(1)-O(2)	1.457(5)	N(7)-C(12)	1.319(11)
S(1)-O(3)	1.462(5)	N(7)-N(8)	1.341(9)
S(1)-O(5)	1.464(6)	N(8)-C(10)	1.320(11)
S(1)-O(4)	1.470(6)	C(2)-C(3)	1.388(12)
N(11)-N(12)	1.323(9)	C(5)-C(4)	1.376(11)
N(11)-C(18)	1.337(10)	C(5)-C(6)	1.376(12)
N(1)-C(1)	1.343(10)	C(18)-C(17)	1.388(12)
N(1)-N(2)	1.367(8)	C(8)-C(7)	1.370(15)
N(9)-C(15)	1.340(9)	C(10)-C(11)	1.363(13)
N(9)-N(10)	1.345(8)	C(11)-C(12)	1.385(13)

**Table 3. Angles [deg] for SF3 [39]**

N(1)-Cu(1)-N(6)	164.5(3)	O(2)-S(1)-O(4)	109.4(3)	S(1)-O(5)-Cu(3)	133.0(4)
N(1)-Cu(1)-O(1)	90.3(2)	O(3)-S(1)-O(4)	107.8(4)	N(11)-N(12)-C(16)	111.0(7)
N(6)-Cu(1)-O(1)	87.2(2)	O(5)-S(1)-O(4)	111.7(5)	S(1)-O(3)-Cu(1)	126.3(3)
N(1)-Cu(1)-N(7)	92.6(3)	Cu(1)-O(1)-Cu(2)	110.1(2)	C(13)-C(14)-C(15)	104.9(7)
N(6)-Cu(1)-N(7)	91.3(3)	Cu(1)-O(1)-Cu(3)	109.7(2)	N(5)-N(6)-C(9)	107.7(8)
O(1)-Cu(1)-N(7)	174.1(2)	Cu(2)-O(1)-Cu(3)	113.2(2)	N(5)-N(6)-Cu(1)	120.2(5)
N(1)-Cu(1)-O(3)	84.9(2)	N(12)-N(11)-C(18)	105.5(7)	C(9)-N(6)-Cu(1)	132.0(7)
N(6)-Cu(1)-O(3)	110.1(2)	N(12)-N(11)-Cu(3)	115.9(5)	N(12)-C(16)-C(17)	108.0(8)
O(1)-Cu(1)-O(3)	84.1(2)	C(18)-N(11)-Cu(3)	136.3(6)	N(1)-C(1)-C(2)	110.4(7)
N(7)-Cu(1)-O(3)	91.1(3)	C(1)-N(1)-N(2)	107.1(7)	C(12)-N(7)-N(8)	105.2(7)
N(3)-Cu(2)-N(2)	176.1(3)	C(1)-N(1)-Cu(1)	133.6(5)	C(12)-N(7)-Cu(1)	135.7(6)
N(3)-Cu(2)-O(1)	88.0(2)	N(2)-N(1)-Cu(1)	117.7(4)	N(8)-N(7)-Cu(1)	119.1(5)
N(2)-Cu(2)-O(1)	89.5(2)	C(15)-N(9)-N(10)	106.4(6)	N(9)-C(15)-C(14)	109.8(7)
N(3)-Cu(2)-N(9)	92.8(2)	C(15)-N(9)-Cu(2)	125.4(5)	C(10)-N(8)-N(7)	111.3(7)
N(2)-Cu(2)-N(9)	90.4(2)	N(10)-N(9)-Cu(2)	127.9(4)	C(1)-C(2)-C(3)	103.7(7)
O(1)-Cu(2)-N(9)	163.7(2)	C(6)-N(4)-N(3)	108.3(6)	C(4)-C(5)-C(6)	104.6(7)
N(4)-Cu(3)-N(5)	166.3(3)	C(6)-N(4)-Cu(3)	131.6(6)	N(2)-C(3)-C(2)	110.3(8)
N(4)-Cu(3)-O(1)	87.1(2)	N(3)-N(4)-Cu(3)	119.9(4)	N(11)-C(18)-C(17)	111.3(7)
N(5)-Cu(3)-O(1)	87.7(2)	C(3)-N(2)-N(1)	108.5(6)	C(16)-C(17)-C(18)	104.3(8)
N(4)-Cu(3)-N(11)	92.1(3)	C(3)-N(2)-Cu(2)	130.8(5)	C(7)-C(8)-C(9)	104.7(8)
N(5)-Cu(3)-N(11)	93.5(3)	N(1)-N(2)-Cu(2)	120.0(5)	N(5)-C(7)-C(8)	110.0(9)
O(1)-Cu(3)-N(11)	178.0(2)	C(4)-N(3)-N(4)	107.3(6)	N(4)-C(6)-C(5)	109.2(7)
N(4)-Cu(3)-O(5)	100.7(3)	C(4)-N(3)-Cu(2)	131.3(6)	N(3)-C(4)-C(5)	110.6(7)
N(5)-Cu(3)-O(5)	92.4(3)	N(4)-N(3)-Cu(2)	121.2(4)	N(10)-C(13)-C(14)	108.9(7)
O(1)-Cu(3)-O(5)	96.8(2)	C(7)-N(5)-N(6)	108.5(7)	N(8)-C(10)-C(11)	108.2(8)
N(11)-Cu(3)-O(5)	81.6(2)	C(7)-N(5)-Cu(3)	132.4(7)	C(10)-C(11)-C(12)	104.0(8)
O(2)-S(1)-O(3)	111.1(3)	N(6)-N(5)-Cu(3)	119.0(5)	N(7)-C(12)-C(11)	111.3(8)
O(2)-S(1)-O(5)	109.3(3)	C(13)-N(10)-N(9)	110.0(6)		
O(3)-S(1)-O(5)	107.5(3)	N(6)-C(9)-C(8)	109.1(9)		

Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes (for SF3) with

$d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50$ ,  $d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12$  Ang.,  $D-H...A > 100.0$  Deg [40]

<i>Nr</i>	<i>Type</i>	<i>Donor</i>	<i>---H</i>	<i>Acceptor</i>	<i>D-H (Å)</i>	<i>H...A (Å)</i>	<i>D...A (Å)</i>	<i>D-H...A (°)</i>
1		O1	--H1	..O6W	0.88(6)	1.91(6)	2.696(11)	147(6)
		O6W	--H6W	..?	0.90(10)			
		O6W	--H7W	..?	0.90(9)			
2	Intra	N8	--H8	..O3	0.86	2.43	2.984(9)	122
3	Intra	N8	--H8	..O4	0.86	2.10	2.903(9)	156
4	Intra	N10	--H10	..O2	0.86	1.89	2.740(8)	171
5	Intra	N12	--H12	..O5	0.86	1.94	2.577(9)	130
6		C14	--H14	..O2	0.93	2.51	3.341(9)	149
7		C17	--H17	..O2	0.93	2.42	3.347(10)	178

## Complesso mononucleare da reazione con CF<sub>3</sub>COOH (FU1b)



**Table 1. Crystal data and structure refinement for FU1b [39]**

Identification code	FU1b	
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> Cu F <sub>6</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	561.91	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 8.4899(5) Å	alpha = 90 deg.
	b = 8.7083(5) Å	beta = 92.9176(7) deg.
	c = 32.1849(17) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2376.4(2) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.571 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.005 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1132	
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.28 mm	
Theta range for data collection	2.40 to 28.63 deg.	
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -41 ≤ l ≤ 41	
Reflections collected / unique	19599 / 5705 [R(int) = 0.0218]	
Completeness to theta	= 28.63 93.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5705 / 0 / 317	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.076	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.1464	
R indices (all data)	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1517	
Extinction coefficient	0.0113(13)	
Largest diff. peak and hole	0.765 and -0.580 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table 2. Bond lengths [Å] for FU1b [39]**

Cu(1)-N(7)	1.999(2)	C(2)-C(3)	1.341(4)
Cu(1)-N(5)	2.0061(19)	C(2)-C(1)	1.376(4)
Cu(1)-N(1)	2.0220(19)	C(10)-C(11)	1.377(4)
Cu(1)-N(3)	2.029(2)	C(6)-C(5)	1.335(5)
Cu(1)-O(1)	2.3806(18)	C(4)-C(5)	1.379(5)
Cu(1)-O(3)	2.4885(18)	C(8)-C(9)	1.355(5)
N(5)-C(7)	1.325(3)	C(12)-C(11)	1.343(5)
N(5)-N(6)	1.336(3)	O(3)-C(15)	1.222(3)
N(3)-C(4)	1.319(3)	O(4)-C(15)	1.222(4)
N(3)-N(4)	1.334(3)	C(15)-C(16)	1.529(4)
N(2)-C(3)	1.336(4)	C(16)-F(4)	1.270(4)
N(2)-N(1)	1.338(3)	C(16)-F(5)	1.274(5)
N(7)-C(10)	1.327(3)	C(16)-F(6)	1.288(6)
N(7)-N(8)	1.340(3)	C(13)-O(2)	1.224(4)
N(4)-C(6)	1.338(4)	C(13)-O(1)	1.235(3)
N(1)-C(1)	1.318(3)	C(13)-C(14)	1.530(5)
C(7)-C(8)	1.376(4)	F(1)-C(14)	1.338(8)
N(6)-C(9)	1.331(4)	C(14)-F(2)	1.194(6)
N(8)-C(12)	1.346(4)	C(14)-F(3)	1.222(6)

**Table 3. Angles [deg] for FU1b [39]**

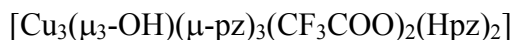
N(7)-Cu(1)-N(5)	89.16(8)	N(7)-N(8)-C(12)	110.0(3)
N(7)-Cu(1)-N(1)	90.80(8)	C(3)-C(2)-C(1)	105.0(3)
N(5)-Cu(1)-N(1)	178.54(8)	N(7)-C(10)-C(11)	111.1(3)
N(7)-Cu(1)-N(3)	177.16(8)	N(1)-C(1)-C(2)	111.4(3)
N(5)-Cu(1)-N(3)	89.50(8)	C(5)-C(6)-N(4)	107.5(3)
N(1)-Cu(1)-N(3)	90.47(8)	N(3)-C(4)-C(5)	111.1(3)
N(7)-Cu(1)-O(1)	98.40(8)	C(9)-C(8)-C(7)	105.3(3)
N(5)-Cu(1)-O(1)	91.35(8)	N(6)-C(9)-C(8)	107.4(3)
N(1)-Cu(1)-O(1)	90.10(8)	C(6)-C(5)-C(4)	105.3(3)
N(3)-Cu(1)-O(1)	84.14(8)	N(2)-C(3)-C(2)	107.7(3)
N(7)-Cu(1)-O(3)	91.08(8)	C(11)-C(12)-N(8)	108.5(3)
N(5)-Cu(1)-O(3)	95.86(7)	C(12)-C(11)-C(10)	104.9(3)
N(1)-Cu(1)-O(3)	82.68(8)	O(4)-C(15)-O(3)	129.5(3)
N(3)-Cu(1)-O(3)	86.56(8)	O(4)-C(15)-C(16)	115.3(2)
O(1)-Cu(1)-O(3)	168.17(8)	O(3)-C(15)-C(16)	115.2(3)
C(7)-N(5)-N(6)	105.3(2)	F(4)-C(16)-F(5)	109.9(5)
C(7)-N(5)-Cu(1)	129.44(18)	F(4)-C(16)-F(6)	103.8(4)
N(6)-N(5)-Cu(1)	125.23(16)	F(5)-C(16)-F(6)	102.9(4)
C(4)-N(3)-N(4)	104.8(2)	F(4)-C(16)-C(15)	114.9(3)
C(4)-N(3)-Cu(1)	133.4(2)	F(5)-C(16)-C(15)	113.2(3)
N(4)-N(3)-Cu(1)	121.66(16)	F(6)-C(16)-C(15)	111.1(4)
C(3)-N(2)-N(1)	111.1(2)	O(2)-C(13)-O(1)	130.1(3)
C(10)-N(7)-N(8)	105.6(2)	O(2)-C(13)-C(14)	115.0(3)
C(10)-N(7)-Cu(1)	129.31(18)	O(1)-C(13)-C(14)	114.9(3)
N(8)-N(7)-Cu(1)	125.06(17)	C(13)-O(1)-Cu(1)	135.1(2)
N(3)-N(4)-C(6)	111.3(2)	F(2)-C(14)-F(3)	111.6(6)
C(1)-N(1)-N(2)	104.8(2)	F(2)-C(14)-F(1)	105.5(7)
C(1)-N(1)-Cu(1)	135.5(2)	F(3)-C(14)-F(1)	96.9(5)
N(2)-N(1)-Cu(1)	119.75(15)	F(2)-C(14)-C(13)	116.5(4)
N(5)-C(7)-C(8)	110.7(3)	F(3)-C(14)-C(13)	117.3(4)
C(9)-N(6)-N(5)	111.3(2)	F(1)-C(14)-C(13)	106.1(5)

Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes (for **FU1b**) with

$d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50$ ,  $d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12$  Ang.,  $D-H...A > 100.0$  Deg [40]

<i>Nr</i>	<i>Type</i>	<i>Donor</i>	<i>---H</i>	<i>Acceptor</i>	<i>D-H (Å)</i>	<i>H...A (Å)</i>	<i>D...A (Å)</i>	<i>D-H...A (°)</i>
1	Intra	N2	--H2N	..O3	0.86	2.08	2.713(3)	130
2	Intra	N4	--H4N	..O1	0.86	2.19	2.776(3)	125
3	Intra	N6	--H6N	..O4	0.86	1.91	2.767(3)	171
4	Intra	N8	--H8N	..O2	0.86	1.94	2.772(4)	164
5		C9	--H9	..O4	0.93	2.55	3.375(4)	149

## Complesso trinucleare da reazione con CF<sub>3</sub>COOH (FU3)



**Table 1. Crystal data and structure refinement for FU3 [39]**

Identification code	FU3	
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> Cu <sub>3</sub> F <sub>6</sub> N <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	
Formula weight	771.05	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.4715(6) Å b = 11.2556(6) Å c = 13.8167(12) Å	alpha = 101.8640(10) deg. beta = 106.0770(10) deg. gamma = 107.3250(10) deg.
Volume	1418.23(17) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	2, 1.806 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.318 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	766	
Crystal size	0.27 x 0.22 x 0.20 mm	
Theta range for data collection	1.62 to 28.69 deg.	
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected / unique	12405 / 6517 [R(int) = 0.0147]	
Completeness to theta	= 28.69 88.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6517 / 0 / 398	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.101	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.1056	
R indices (all data)	R1 = 0.0438, wR2 = 0.1092	
Largest diff. peak and hole	1.044 and -0.421 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table 2. Bond lengths [Å] for FU3 [39]**

Cu(3)-N(6)	1.932(2)	O(1)-H(1)	0.70(3)	N(9)-N(10)	1.337(4)
Cu(3)-N(1)	1.942(2)	O(2)-C(16)	1.249(4)	N(10)-C(15)	1.338(5)
Cu(3)-O(1)	1.9602(19)	O(3)-C(16)	1.234(3)	N(10)-H(10N)	0.96(4)
Cu(3)-O(5)	1.978(2)	C(1)-C(2)	1.372(5)	C(14)-C(15)	1.346(6)
Cu(2)-N(4)	1.943(2)	C(1)-H(1)	0.9300	C(14)-C(13)	1.359(5)
Cu(2)-N(5)	1.959(2)	C(3)-C(2)	1.382(5)	C(14)-H(14)	0.9300
Cu(2)-O(1)	2.0108(19)	C(3)-H(3)	0.9300	C(13)-H(13)	0.9300
Cu(2)-N(9)	2.016(2)	C(16)-C(17)	1.529(4)	O(5)-C(18)	1.263(4)
Cu(2)-O(2)	2.244(2)	C(9)-C(8)	1.350(5)	O(4)-C(18)	1.210(5)
Cu(1)-N(3)	1.952(2)	C(9)-H(9)	0.9300	C(18)-C(19)	1.513(6)
Cu(1)-N(2)	1.979(2)	C(2)-H(2)	0.9300	C(19)-F(4)	1.236(6)
Cu(1)-O(1)	1.9947(19)	C(7)-C(8)	1.360(5)	C(19)-F(6)	1.273(6)
Cu(1)-N(7)	2.000(2)	C(7)-H(7)	0.9300	C(19)-F(5)	1.302(7)
Cu(1)-O(3)	2.289(2)	C(8)-H(8)	0.9300	N(7)-C(10)	1.331(4)
N(6)-C(9)	1.343(4)	C(4)-C(5)	1.362(5)	N(7)-N(8)	1.338(4)
N(6)-N(5)	1.360(3)	C(4)-H(4)	0.9300	N(8)-C(11)	1.363(5)
N(1)-C(1)	1.343(4)	C(6)-C(5)	1.354(5)	N(8)-H(8N)	1.07(4)
N(1)-N(2)	1.362(3)	C(6)-H(6)	0.9300	C(10)-C(12)	1.380(6)
N(3)-C(4)	1.335(4)	C(17)-F(3)	1.247(4)	C(10)-H(10)	0.9300
N(3)-N(4)	1.366(3)	C(17)-F(1)	1.260(5)	C(12)-C(11)	1.322(7)
N(2)-C(3)	1.336(4)	C(17)-F(2)	1.287(5)	C(12)-H(12)	0.9300
N(5)-C(7)	1.337(4)	C(5)-H(5)	0.9300	C(11)-H(11)	0.9300
N(4)-C(6)	1.339(4)	N(9)-C(13)	1.318(4)	C(15)-H(15)	0.9300

**Table 3. Angles [deg] for FU3 [39]**

N(6)-Cu(3)-N(1)	176.76(10)	N(3)-N(4)-Cu(2)	120.52(17)	C(6)-C(5)-H(5)	127.3
N(6)-Cu(3)-O(1)	88.40(9)	Cu(3)-O(1)-Cu(1)	118.11(10)	C(4)-C(5)-H(5)	127.3
N(1)-Cu(3)-O(1)	89.03(9)	Cu(3)-O(1)-Cu(2)	114.73(9)	C(13)-N(9)-N(10)	104.7(3)
N(6)-Cu(3)-O(5)	90.75(10)	Cu(1)-O(1)-Cu(2)	110.25(9)	C(13)-N(9)-Cu(2)	136.2(2)
N(1)-Cu(3)-O(5)	92.10(9)	Cu(3)-O(1)-H(1)	107(3)	N(10)-N(9)-Cu(2)	117.3(2)
O(1)-Cu(3)-O(5)	170.74(10)	Cu(1)-O(1)-H(1)	107(3)	N(9)-N(10)-C(15)	110.8(3)
N(4)-Cu(2)-N(5)	158.93(11)	Cu(2)-O(1)-H(1)	97(3)	N(9)-N(10)-H(10N)	120(2)
N(4)-Cu(2)-O(1)	86.96(9)	C(16)-O(2)-Cu(2)	126.72(19)	C(15)-N(10)-H(10N)	129(2)
N(5)-Cu(2)-O(1)	87.04(9)	C(16)-O(3)-Cu(1)	127.2(2)	C(15)-C(14)-C(13)	105.0(3)
N(4)-Cu(2)-N(9)	95.18(10)	N(1)-C(1)-C(2)	110.2(3)	C(15)-C(14)-H(14)	127.5
N(5)-Cu(2)-N(9)	91.68(11)	N(1)-C(1)-H(1)	124.9	C(13)-C(14)-H(14)	127.5
O(1)-Cu(2)-N(9)	176.98(10)	C(2)-C(1)-H(1)	124.9	N(9)-C(13)-C(14)	111.9(4)
N(4)-Cu(2)-O(2)	102.91(10)	N(2)-C(3)-C(2)	110.1(3)	N(9)-C(13)-H(13)	124.0
N(5)-Cu(2)-O(2)	97.28(10)	N(2)-C(3)-H(3)	124.9	C(14)-C(13)-H(13)	124.0
O(1)-Cu(2)-O(2)	90.13(9)	C(2)-C(3)-H(3)	124.9	C(18)-O(5)-Cu(3)	113.4(2)
N(9)-Cu(2)-O(2)	87.31(10)	O(3)-C(16)-O(2)	129.9(3)	O(4)-C(18)-O(5)	127.8(4)
N(3)-Cu(1)-N(2)	165.40(10)	O(3)-C(16)-C(17)	116.4(3)	O(4)-C(18)-C(19)	118.5(4)
N(3)-Cu(1)-O(1)	86.62(9)	O(2)-C(16)-C(17)	113.7(3)	O(5)-C(18)-C(19)	113.6(4)
N(2)-Cu(1)-O(1)	87.07(8)	N(6)-C(9)-C(8)	110.2(3)	F(4)-C(19)-F(6)	110.9(5)
N(3)-Cu(1)-N(7)	93.82(10)	N(6)-C(9)-H(9)	124.9	F(4)-C(19)-F(5)	100.9(5)
N(2)-Cu(1)-N(7)	91.75(9)	C(8)-C(9)-H(9)	124.9	F(6)-C(19)-F(5)	101.3(6)
O(1)-Cu(1)-N(7)	176.67(9)	C(1)-C(2)-C(3)	104.3(3)	F(4)-C(19)-C(18)	115.8(5)
N(3)-Cu(1)-O(3)	98.58(9)	C(1)-C(2)-H(2)	127.8	F(6)-C(19)-C(18)	115.7(4)
N(2)-Cu(1)-O(3)	94.99(9)	C(3)-C(2)-H(2)	127.8	F(5)-C(19)-C(18)	110.1(4)
O(1)-Cu(1)-O(3)	94.06(8)	N(5)-C(7)-C(8)	110.1(3)	C(10)-N(7)-N(8)	106.9(3)
N(7)-Cu(1)-O(3)	89.14(9)	N(5)-C(7)-H(7)	124.9	C(10)-N(7)-Cu(1)	129.9(2)
C(9)-N(6)-N(5)	107.2(2)	C(8)-C(7)-H(7)	124.9	N(8)-N(7)-Cu(1)	123.2(2)
C(9)-N(6)-Cu(3)	132.3(2)	C(9)-C(8)-C(7)	105.2(3)	N(7)-N(8)-C(11)	109.6(3)
N(5)-N(6)-Cu(3)	120.47(18)	C(9)-C(8)-H(8)	127.4	N(7)-N(8)-H(8N)	116(2)
C(1)-N(1)-N(2)	107.6(2)	C(7)-C(8)-H(8)	127.4	C(11)-N(8)-H(8N)	132(2)
C(1)-N(1)-Cu(3)	131.2(2)	N(3)-C(4)-C(5)	109.8(3)	N(7)-C(10)-C(12)	108.7(3)
N(2)-N(1)-Cu(3)	121.18(17)	N(3)-C(4)-H(4)	125.1	N(7)-C(10)-H(10)	125.7
C(4)-N(3)-N(4)	107.5(2)	C(5)-C(4)-H(4)	125.1	C(12)-C(10)-H(10)	125.7
C(4)-N(3)-Cu(1)	134.1(2)	N(4)-C(6)-C(5)	110.2(3)	C(11)-C(12)-C(10)	107.7(3)
N(4)-N(3)-Cu(1)	118.29(17)	N(4)-C(6)-H(6)	124.9	C(11)-C(12)-H(12)	126.2
C(3)-N(2)-N(1)	107.8(2)	C(5)-C(6)-H(6)	124.9	C(10)-C(12)-H(12)	126.2
C(3)-N(2)-Cu(1)	131.1(2)	F(3)-C(17)-F(1)	110.2(4)	C(12)-C(11)-N(8)	107.2(3)
N(1)-N(2)-Cu(1)	121.01(17)	F(3)-C(17)-F(2)	106.9(4)	C(12)-C(11)-H(11)	126.4
C(7)-N(5)-N(6)	107.2(3)	F(1)-C(17)-F(2)	100.0(4)	N(8)-C(11)-H(11)	126.4
C(7)-N(5)-Cu(2)	131.9(2)	F(3)-C(17)-C(16)	115.1(3)	N(10)-C(15)-C(14)	107.5(4)
N(6)-N(5)-Cu(2)	120.79(18)	F(1)-C(17)-C(16)	113.2(4)	N(10)-C(15)-H(15)	126.2
C(6)-N(4)-N(3)	107.0(3)	F(2)-C(17)-C(16)	110.2(3)	C(14)-C(15)-H(15)	126.2
C(6)-N(4)-Cu(2)	132.3(2)	C(6)-C(5)-C(4)	105.4(3)		

Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes (for FU3) with

$d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50$ ,  $d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12$  Ang.,  $D-H...A > 100.0$  Deg [40]

Nr	Type	Donor	---H	Acceptor	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
		O1	--H1	.. ?	0.70(4)			
1	Intra	N8	--H8N	..O3	1.07(4)	2.20(4)	2.953(4)	125(3)
2	Intra	N10	--H10N	..O2	0.96(5)	2.09(4)	2.778(4)	127(3)
3		C3	--H3	..F3	0.93	2.34	3.104(4)	139
4		C10	--H10	..O5	0.93	2.30	3.136(5)	150

## Complesso mononucleare da reazione con CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (TF1)



**Table 1. Crystal data and structure refinement for TF1 [39]**

Identification code	TF1
Empirical formula	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> Cu <sub>0.5</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S
Formula weight	317.00
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 8.3890(10) Å      alpha = 111.344(2) deg. b = 8.8240(10) Å      beta = 91.105(2) deg. c = 9.9450(10) Å      gamma = 117.297(2) deg.
Volume	593.71(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2,      1.773 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.192 mm <sup>-1</sup>
F(000)	319
Crystal size	0.20 x 0.23 x 0.27 mm
Theta range for data collection	2.26 to 28.56 deg.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected / unique	4413 / 2595 [R(int) = 0.0160]
Completeness to theta	= 28.56      85.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2595 / 0 / 169
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.120
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0321, wR2 = 0.1168
R indices (all data)	R1 = 0.0356, wR2 = 0.1187
Largest diff. peak and hole	0.289 and -0.668 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2. Bond lengths [Å] for TF1 [39]**

Cu(1)-N(1)#1	2.0093(16)
Cu(1)-N(1)	2.0093(16)
Cu(1)-N(3)	2.0101(18)
Cu(1)-N(3)#1	2.0101(18)
Cu(1)-O(1)	2.5370(16)
Cu(1)-O(1)#1	2.5370(16)
S(1)-O(2)	1.4376(19)
S(1)-O(3)	1.4391(18)
S(1)-O(1)	1.4427(16)
S(1)-C(7)	1.828(3)
F(1)-C(7)	1.322(3)
F(2)-C(7)	1.321(3)
F(3)-C(7)	1.322(3)
N(1)-C(1)	1.332(3)
N(1)-N(2)	1.344(3)
N(3)-C(4)	1.330(3)
N(3)-N(4)	1.341(3)
N(2)-C(3)	1.342(3)
N(4)-C(6)	1.327(3)
C(1)-C(2)	1.377(3)
C(4)-C(5)	1.380(4)
C(5)-C(6)	1.345(4)
C(3)-C(2)	1.359(4)

For **Table 2** and **Table 3**,  
 symmetry transformations used to  
 generate equivalent atoms:  
 #1 -x+1,-y+1,-z

**Table 3. Angles [deg] for TF1 [39]**

N(1)#1-Cu(1)-N(1)	180.00(11)
N(1)#1-Cu(1)-N(3)	89.35(7)
N(1)-Cu(1)-N(3)	90.65(7)
N(1)#1-Cu(1)-N(3)#1	90.65(7)
N(1)-Cu(1)-N(3)#1	89.35(7)
N(3)-Cu(1)-N(3)#1	180.00(12)
O(1)-Cu(1)-O(1)#1	180.0
O(2)-S(1)-O(3)	115.33(12)
O(2)-S(1)-O(1)	115.17(11)
O(3)-S(1)-O(1)	113.92(11)
O(2)-S(1)-C(7)	102.83(13)
O(3)-S(1)-C(7)	103.46(11)
O(1)-S(1)-C(7)	103.88(12)
C(1)-N(1)-N(2)	105.28(17)
C(1)-N(1)-Cu(1)	131.71(16)
N(2)-N(1)-Cu(1)	123.01(13)
C(4)-N(3)-N(4)	104.83(19)
C(4)-N(3)-Cu(1)	127.93(17)
N(4)-N(3)-Cu(1)	127.07(14)
F(2)-C(7)-F(1)	108.3(2)
F(2)-C(7)-F(3)	107.7(3)
F(1)-C(7)-F(3)	107.9(2)
F(2)-C(7)-S(1)	111.56(17)
F(1)-C(7)-S(1)	110.4(2)
F(3)-C(7)-S(1)	110.80(18)
C(3)-N(2)-N(1)	111.1(2)
C(6)-N(4)-N(3)	111.5(2)
N(1)-C(1)-C(2)	110.8(2)
N(3)-C(4)-C(5)	110.5(2)
C(6)-C(5)-C(4)	105.5(2)
N(2)-C(3)-C(2)	107.3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	105.5(2)
N(4)-C(6)-C(5)	107.7(2)

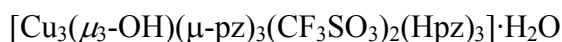
#### Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes (for **TF1**) with

$d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50$ ,  $d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12$  Ang.,  $D-H...A > 100.0$  Deg [40]

<i>Nr</i>	<i>Type</i>	<i>Donor</i>	<i>---H</i>	<i>Acceptor</i>	<i>D-H (Å)</i>	<i>H...A (Å)</i>	<i>D...A (Å)</i>	<i>D-H...A (°)</i>
1		N2	--H2N	..O2	0.86	2.10	2.931(4)	163
2	Intra	N4	--H4N	..O3	0.86	2.12	2.962(3)	164



## Complesso trinucleare da reazione con CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (TF3)



**Table 1. Crystal data and structure refinement for TF3 [39]**

Identification code	TF3	
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>3</sub> F <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	929.25	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 20.1679(15) Å	alpha = 90 deg.
	b = 14.2407(10) Å	beta = 97.9970(10) deg.
	c = 12.0331(9) Å	gamma = 90 deg.
Volume	3422.4(4) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	4, 1.804 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.063 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1860	
Crystal size	0.25 x 0.23 x 0.20 mm	
Theta range for data collection	1.76 to 28.58 deg.	
Limiting indices	-26<=h<=26, -18<=k<=18, -16<=l<=15	
Reflections collected / unique	28641 / 8155 [R(int) = 0.0334]	
Completeness to theta	= 28.58 93.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8155 / 0 / 467	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.014	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0963	
R indices (all data)	R1 = 0.0774, wR2 = 0.1089	
Largest diff. peak and hole	0.571 and -0.470 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table 2. Bond lengths [Å] for TF3 [39]**

Cu(1)-N(4)	1.942(3)	N(4)-C(6)	1.333(4)	C(17)-C(18)	1.361(7)
Cu(1)-N(1)	1.949(3)	N(2)-C(3)	1.342(4)	N(8)-C(12)	1.335(5)
Cu(1)-O(1)	1.983(2)	N(7)-C(10)	1.306(4)	C(10)-C(11)	1.368(5)
Cu(1)-N(7)	1.984(3)	N(7)-N(8)	1.330(4)	C(11)-C(12)	1.334(6)
Cu(2)-N(3)	1.946(3)	N(5)-C(9)	1.327(4)	N(9)-C(13)	1.317(4)
Cu(2)-N(5)	1.946(3)	N(5)-N(6)	1.359(3)	N(9)-N(10)	1.336(4)
Cu(2)-N(9)	1.979(3)	N(6)-C(7)	1.345(4)	C(13)-C(14)	1.376(5)
Cu(2)-O(1)	2.003(2)	F(1)-C(19)	1.289(4)	N(10)-C(15)	1.308(5)
Cu(3)-N(2)	1.940(3)	F(2)-C(19)	1.261(5)	C(14)-C(15)	1.332(6)
Cu(3)-N(6)	1.954(3)	F(3)-C(19)	1.276(4)	C(20)-F(5)	1.263(5)
Cu(3)-O(1)	1.984(2)	C(9)-C(8)	1.363(5)	C(20)-F(6)	1.281(5)
Cu(3)-N(11)	1.999(3)	C(4)-C(5)	1.354(5)	C(20)-F(4)	1.284(6)
S(1)-O(2)	1.429(2)	C(7)-C(8)	1.355(5)	C(20)-S(2)	1.804(4)
S(1)-O(3)	1.431(2)	C(2)-C(1)	1.351(5)	O(5)-S(2)	1.371(6)
S(1)-O(4)	1.438(2)	C(2)-C(3)	1.356(5)	O(5A)-S(2)	1.553(8)
S(1)-C(19)	1.819(4)	N(12)-C(18)	1.312(5)	O(6)-S(2)	1.509(7)
N(3)-C(4)	1.333(4)	N(12)-N(11)	1.338(4)	O(6A)-S(2)	1.314(9)
N(3)-N(4)	1.364(4)	C(6)-C(5)	1.366(6)	S(2)-O(7A)	1.427(7)
N(1)-C(1)	1.337(4)	C(16)-N(11)	1.318(4)	S(2)-O(7)	1.458(6)
N(1)-N(2)	1.356(3)	C(16)-C(17)	1.367(6)		

**Table 3. Angles [deg] for TF3 [39]**

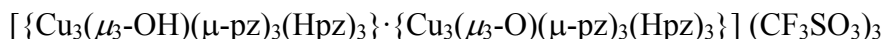
N(4)-Cu(1)-N(1)	174.72(11)	Cu(1)-O(1)-Cu(3)	114.93(10)	C(11)-C(12)-N(8)	107.6(4)
N(4)-Cu(1)-O(1)	88.80(10)	Cu(1)-O(1)-Cu(2)	114.61(11)	C(13)-N(9)-N(10)	105.2(3)
N(1)-Cu(1)-O(1)	88.59(10)	Cu(3)-O(1)-Cu(2)	114.93(10)	C(13)-N(9)-Cu(2)	129.9(2)
N(4)-Cu(1)-N(7)	91.06(11)	C(10)-N(7)-N(8)	106.0(3)	N(10)-N(9)-Cu(2)	124.8(2)
N(1)-Cu(1)-N(7)	91.08(11)	C(10)-N(7)-Cu(1)	131.4(2)	N(9)-C(13)-C(14)	109.9(3)
O(1)-Cu(1)-N(7)	174.33(10)	N(8)-N(7)-Cu(1)	122.5(2)	C(15)-N(10)-N(9)	111.3(3)
N(3)-Cu(2)-N(5)	175.94(11)	C(9)-N(5)-N(6)	106.9(3)	C(7)-C(8)-C(9)	105.2(3)
N(3)-Cu(2)-N(9)	90.78(11)	C(9)-N(5)-Cu(2)	132.0(2)	C(15)-C(14)-C(13)	105.5(4)
N(5)-Cu(2)-N(9)	92.04(11)	N(6)-N(5)-Cu(2)	121.18(19)	N(10)-C(15)-C(14)	108.1(4)
N(3)-Cu(2)-O(1)	89.06(10)	C(7)-N(6)-N(5)	107.9(3)	F(5)-C(20)-F(6)	106.1(5)
N(5)-Cu(2)-O(1)	87.99(10)	C(7)-N(6)-Cu(3)	131.4(2)	F(5)-C(20)-F(4)	106.9(5)
N(9)-Cu(2)-O(1)	177.44(10)	N(5)-N(6)-Cu(3)	120.6(2)	F(6)-C(20)-F(4)	108.3(4)
N(2)-Cu(3)-N(6)	174.36(11)	N(5)-C(9)-C(8)	110.6(3)	F(5)-C(20)-S(2)	112.5(3)
N(2)-Cu(3)-O(1)	88.93(10)	N(3)-C(4)-C(5)	109.9(3)	F(6)-C(20)-S(2)	111.7(3)
N(6)-Cu(3)-O(1)	88.31(10)	N(6)-C(7)-C(8)	109.3(3)	F(4)-C(20)-S(2)	111.1(4)
N(2)-Cu(3)-N(11)	92.80(11)	C(1)-C(2)-C(3)	105.0(3)	O(6A)-S(2)-O(5)	124.6(4)
N(6)-Cu(3)-N(11)	89.65(11)	C(18)-N(12)-N(11)	110.9(4)	O(6A)-S(2)-O(7A)	121.8(5)
O(1)-Cu(3)-N(11)	175.99(10)	N(1)-C(1)-C(2)	110.3(3)	O(5)-S(2)-O(7A)	81.6(4)
O(2)-S(1)-O(3)	114.71(16)	N(4)-C(6)-C(5)	109.7(3)	O(6A)-S(2)-O(7)	93.4(5)
O(2)-S(1)-O(4)	114.05(16)	N(2)-C(3)-C(2)	110.3(3)	O(5)-S(2)-O(7)	116.2(4)
O(3)-S(1)-O(4)	114.67(17)	C(4)-C(5)-C(6)	105.4(3)	O(7A)-S(2)-O(7)	35.5(3)
O(2)-S(1)-C(19)	104.09(17)	N(11)-C(16)-C(17)	109.7(4)	O(6A)-S(2)-O(6)	18.2(5)
O(3)-S(1)-C(19)	104.19(17)	C(18)-C(17)-C(16)	105.8(4)	O(5)-S(2)-O(6)	115.8(4)
O(4)-S(1)-C(19)	103.19(16)	N(12)-C(18)-C(17)	107.4(4)	O(7A)-S(2)-O(6)	139.5(4)
C(4)-N(3)-N(4)	107.6(3)	F(2)-C(19)-F(3)	106.5(4)	O(7)-S(2)-O(6)	111.3(4)
C(4)-N(3)-Cu(2)	131.5(3)	F(2)-C(19)-F(1)	107.6(4)	O(6A)-S(2)-O(5A)	112.8(5)
N(4)-N(3)-Cu(2)	120.73(19)	F(3)-C(19)-F(1)	106.1(4)	O(5)-S(2)-O(5A)	26.2(3)
C(1)-N(1)-N(2)	107.5(3)	F(2)-C(19)-S(1)	111.5(3)	O(7A)-S(2)-O(5A)	107.2(4)
C(1)-N(1)-Cu(1)	131.7(2)	F(3)-C(19)-S(1)	112.4(3)	O(7)-S(2)-O(5A)	142.3(4)
N(2)-N(1)-Cu(1)	120.72(19)	F(1)-C(19)-S(1)	112.4(3)	O(6)-S(2)-O(5A)	98.3(4)
C(6)-N(4)-N(3)	107.3(3)	C(16)-N(11)-N(12)	106.3(3)	O(6A)-S(2)-C(20)	109.1(4)
C(6)-N(4)-Cu(1)	132.0(3)	C(16)-N(11)-Cu(3)	130.3(3)	O(5)-S(2)-C(20)	109.6(3)
N(3)-N(4)-Cu(1)	120.46(19)	N(12)-N(11)-Cu(3)	120.2(2)	O(7A)-S(2)-C(20)	106.8(3)
C(3)-N(2)-N(1)	106.9(3)	N(7)-N(8)-C(12)	110.2(3)	O(7)-S(2)-C(20)	100.5(3)
C(3)-N(2)-Cu(3)	132.3(3)	N(7)-C(10)-C(11)	110.6(3)	O(6)-S(2)-C(20)	101.1(3)
N(1)-N(2)-Cu(3)	120.75(19)	C(12)-C(11)-C(10)	105.6(4)	O(5A)-S(2)-C(20)	95.9(3)

Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes (for **TF3**) with

$d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50$ ,  $d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12$  Ang.,  $D-H...A > 100.0$  Deg [40]

Nr	Type	Donor	---H	Acceptor	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
1		O1	--H1O	..O5	0.74(4)	2.15(4)	2.856(8)	160(4)
2		O1W	--H1W	..O7	0.85(6)	2.00(6)	2.756(7)	148(5)
3		O1W	--H2W	..O5	0.87(5)	2.32(6)	3.015(8)	137(5)
4		N8	--H8N	..O1W	0.86	1.99	2.802(5)	156
5		N10	--H10N	..O6	0.86	2.24	2.884(7)	132
6	Intra	N12	--H12N	..O4	0.86	2.44	3.025(4)	126

## Complesso esanucleare da reazione con CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (TF6)



**Table 1. Crystal data and structure refinement for TF6 [39]**

Identification code	TF6
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>28.67</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>6</sub> N <sub>16</sub> O <sub>7.33</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	1114.93
Temperature	296(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Trigonal, P3(1)c
Unit cell dimensions	a = 13.7510(11) Å      alpha = 90 deg.
	b = 13.7510(11) Å      beta = 90 deg.
	c = 17.986(3) Å      gamma = 120 deg.
Volume	2945.3(6) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	3,      1.886 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.339 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1672
Crystal size	0.27 x 0.25 x 0.23 mm
Theta range for data collection	1.71 to 25.05 deg.
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	20085 / 3486 [R(int) = 0.0481]
Completeness to theta	= 25.05      99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3486 / 1 / 279
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.064
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0412, wR2 = 0.1212
R indices (all data)	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1351
Absolute structure parameter	0.45(4)
Largest diff. peak and hole	0.774 and -0.362 e.Å <sup>-3</sup>

**Table 2. Bond lengths [Å] for TF6 [39]**

Cu(1)-N(11)	1.940(10)	N(10)-C(11)	1.354(14)
Cu(1)-O(1)	1.959(4)	N(10)-N(5)	1.409(15)
Cu(1)-N(8)	1.984(10)	C(2)-C(7)#6	1.348(17)
Cu(1)-N(9)	2.006(11)	C(2)-C(1)	1.381(17)
Cu(2)-N(4)	1.916(11)	C(4)-C(5)	1.381(17)
Cu(2)-O(2)	1.947(4)	C(4)-N(7)	1.936(18)
Cu(2)-N(3)	1.946(9)	C(4)-C(6)	2.016(19)
Cu(2)-N(10)	2.045(9)	N(7)-C(6)	1.225(17)
S(4)-O(4)	1.399(10)	C(6)-C(5)	1.26(2)
S(4)-O(4)#1	1.399(11)	C(7)-C(2)#5	1.348(17)
S(4)-O(4)#2	1.399(10)	C(8)-C(9)	1.383(17)
S(4)-C(13)	1.85(2)	C(9)-C(30)	1.38(2)
S(5)-O(14)#3	1.392(8)	N(5)-C(31)	1.381(17)
S(5)-O(14)#4	1.392(8)	C(11)-C(32)	1.398(19)
S(5)-O(14)	1.392(8)	C(13)-F(4)#2	1.304(12)
S(5)-C(43)	2.07(3)	C(13)-F(4)#1	1.304(12)
O(1)-Cu(1)#5	1.959(4)	C(13)-F(4)	1.304(12)
O(1)-Cu(1)#6	1.959(4)	C(30)-N(4)#6	1.355(15)
O(2)-Cu(2)#5	1.947(4)	C(31)-C(32)	1.42(2)
O(2)-Cu(2)#6	1.947(4)	S(10)-O(10)#5	1.398(12)
N(8)-C(1)	1.311(15)	S(10)-O(10)#6	1.398(12)
N(8)-N(11)#6	1.345(13)	S(10)-O(10)	1.398(12)
N(11)-N(8)#5	1.345(13)	S(10)-C(42)	1.68(3)
N(11)-C(7)	1.361(15)	C(42)-F(10)	1.347(17)
N(3)-C(8)	1.304(17)	C(42)-F(10)#6	1.347(17)
N(3)-N(4)#6	1.369(13)	C(42)-F(10)#5	1.347(17)
N(4)-C(30)#5	1.355(15)	C(43)-F(11)#3	1.317(9)
N(4)-N(3)#5	1.369(13)	C(43)-F(11)	1.317(9)
N(9)-C(4)	1.267(17)	C(43)-F(11)#4	1.317(9)
N(9)-N(7)	1.286(15)		

For **Table 2** and **Table 3**, symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-y+1, x-y, z$

#2  $-x+y+1, -x+1, z$

#3  $-y+2, x-y+1, z$

#4  $-x+y+1, -x+2, z$

#5  $-y+1, x-y+1, z$

#6  $-x+y, -x+1, z$

**Table 3. Angles [deg] for TF6 [39]**

N(11)-Cu(1)-O(1)	89.0(3)	C(7)#6-C(2)-C(1)	105.3(11)
N(11)-Cu(1)-N(8)	170.2(4)	N(8)-C(1)-C(2)	109.3(11)
O(1)-Cu(1)-N(8)	88.6(3)	N(9)-C(4)-C(5)	114.8(13)
N(11)-Cu(1)-N(9)	90.2(4)	N(9)-C(4)-N(7)	41.1(7)
O(1)-Cu(1)-N(9)	168.1(5)	C(5)-C(4)-N(7)	74.0(10)
N(8)-Cu(1)-N(9)	94.0(4)	N(9)-C(4)-C(6)	77.0(9)
N(4)-Cu(2)-O(2)	88.1(3)	C(5)-C(4)-C(6)	38.0(8)
N(4)-Cu(2)-N(3)	168.6(4)	N(7)-C(4)-C(6)	36.0(6)
O(2)-Cu(2)-N(3)	89.1(3)	C(6)-N(7)-N(9)	115.6(14)
N(4)-Cu(2)-N(10)	93.7(4)	C(6)-N(7)-C(4)	75.5(10)
O(2)-Cu(2)-N(10)	168.2(5)	N(9)-N(7)-C(4)	40.3(7)
N(3)-Cu(2)-N(10)	91.3(4)	C(5)-C(6)-N(7)	110.9(13)
O(4)-S(4)-O(4)#1	116.1(5)	C(5)-C(6)-C(4)	42.5(7)
O(4)-S(4)-O(4)#2	116.1(5)	N(7)-C(6)-C(4)	68.4(9)
O(4)#1-S(4)-O(4)#2	116.1(5)	C(6)-C(5)-C(4)	99.5(12)
O(4)-S(4)-C(13)	101.5(7)	C(2)#5-C(7)-N(11)	109.3(12)
O(4)#1-S(4)-C(13)	101.5(7)	N(3)-C(8)-C(9)	111.5(12)
O(4)#2-S(4)-C(13)	101.5(7)	C(30)-C(9)-C(8)	103.3(12)
O(14)#3-S(5)-O(14)#4	119.52(14)	C(31)-N(5)-N(10)	109.8(12)
O(14)#3-S(5)-O(14)	119.52(14)	N(10)-C(11)-C(32)	105.8(11)
O(14)#4-S(5)-O(14)	119.52(14)	F(4)#2-C(13)-F(4)#1	109.2(11)
O(14)#3-S(5)-C(43)	86.0(6)	F(4)#2-C(13)-F(4)	109.2(11)
O(14)#4-S(5)-C(43)	86.0(6)	F(4)#1-C(13)-F(4)	109.2(11)
O(14)-S(5)-C(43)	86.0(6)	F(4)#2-C(13)-S(4)	109.7(11)
Cu(1)#5-O(1)-Cu(1)	114.1(3)	F(4)#1-C(13)-S(4)	109.7(11)
Cu(1)#5-O(1)-Cu(1)#6	114.1(3)	F(4)-C(13)-S(4)	109.7(11)
Cu(1)-O(1)-Cu(1)#6	114.1(3)	N(4)#6-C(30)-C(9)	110.3(12)
Cu(2)#5-O(2)-Cu(2)#6	115.4(3)	N(5)-C(31)-C(32)	103.7(13)
Cu(2)#5-O(2)-Cu(2)	115.4(3)	C(11)-C(32)-C(31)	111.3(11)
Cu(2)#6-O(2)-Cu(2)	115.4(3)	O(10)#5-S(10)-O(10)#6	113.2(6)
C(1)-N(8)-N(11)#6	109.2(10)	O(10)#5-S(10)-O(10)	113.2(6)
C(1)-N(8)-Cu(1)	134.2(8)	O(10)#6-S(10)-O(10)	113.2(6)
N(11)#6-N(8)-Cu(1)	116.5(7)	O(10)#5-S(10)-C(42)	105.4(7)
N(8)#5-N(11)-C(7)	106.8(10)	O(10)#6-S(10)-C(42)	105.4(7)
N(8)#5-N(11)-Cu(1)	122.1(7)	O(10)-S(10)-C(42)	105.4(7)
C(7)-N(11)-Cu(1)	130.4(9)	F(10)-C(42)-F(10)#6	101.3(16)
C(8)-N(3)-N(4)#6	108.3(10)	F(10)-C(42)-F(10)#5	101.3(16)
C(8)-N(3)-Cu(2)	132.7(7)	F(10)#6-C(42)-F(10)#5	101.3(16)
N(4)#6-N(3)-Cu(2)	118.8(7)	F(10)-C(42)-S(10)	116.8(13)
C(30)#5-N(4)-N(3)#5	106.5(10)	F(10)#6-C(42)-S(10)	116.8(13)
C(30)#5-N(4)-Cu(2)	132.6(9)	F(10)#5-C(42)-S(10)	116.8(13)
N(3)#5-N(4)-Cu(2)	120.2(7)	F(11)#3-C(43)-F(11)	109.0(10)
C(4)-N(9)-N(7)	98.6(11)	F(11)#3-C(43)-F(11)#4	109.0(10)
C(4)-N(9)-Cu(1)	137.3(9)	F(11)-C(43)-F(11)#4	109.0(10)
N(7)-N(9)-Cu(1)	122.8(8)	F(11)#3-C(43)-S(5)	110.0(9)
C(11)-N(10)-N(5)	109.4(9)	F(11)-C(43)-S(5)	110.0(9)
C(11)-N(10)-Cu(2)	133.6(8)	F(11)#4-C(43)-S(5)	110.0(9)
N(5)-N(10)-Cu(2)	116.7(8)		

Analysis of Potential Hydrogen Bonds and Schemes (for **TF6**) with

$$d(D...A) < R(D)+R(A)+0.50, d(H...A) < R(H)+R(A)-0.12 \text{ Ang.}, D-H...A > 100.0 \text{ Deg [40]}$$

Nr	Type	Donor	--H	Acceptor	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
1		O2	--H3	..O1	0.85(13)	1.70(13)	2.56(2)	180.00(1)
4		N7	--H4A	..O4	0.86	2.05	2.78(2)	143
5		N5	--H5A	..O10	0.86	2.00	2.74(2)	143
6		C1	--H2	..O14	0.93	2.48	3.31(2)	148
7		C11	--H11	..O14	0.93	2.31	3.171(19)	154