



Università della Calabria

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Tesi di Dottorato di Ricerca

in

Metodologie Chimiche Inorganiche

XXI ciclo

AREA 03 – Scienze Chimiche
SSD-CHIM03/Chimica generale ed inorganica



**Nuovi Composti di Coordinazione di Cu(II):
Sintesi, Struttura, Caratteristiche Supramolecolari
e Proprietà Magnetiche**

Supervisore

Ch.mo Prof. Giovanni De Munno

Candidata

Dott.ssa Nadia Marino

Coordinatore

Ch.mo Prof. Nino Russo

A.A. 2007-2008

Università della Calabria

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Tesi di Dottorato di Ricerca
in
Metodologie Chimiche Inorganiche
XXI ciclo

AREA 03 – Scienze Chimiche
SSD-CHIM03/Chimica generale ed inorganica

Nuovi Composti di Coordinazione di Cu(II): Sintesi, Struttura, Caratteristiche Supramolecolari e Proprietà Magnetiche

Supervisore
Ch.mo Prof. Giovanni De Munno

Candidata
Dott.ssa Nadia Marino

Coordinatore
Ch.mo Prof. Nino Russo

A.A. 2007-2008

*A mio padre e mia madre,
con infinita gratitudine*

*A Ivan,
con tutto l'amore che posso*

*“...Perchè è molto diverso
immaginare il cielo
o svegliarvisi dentro all'improvviso...”*

Emily Dickinson

*“Quando la scienza,
l'arte,
la letteratura e la filosofia
sono semplici manifestazioni della personalità,
e sono ad un livello tale da raggiungere gloriosi e bizzarri obiettivi,
rendono il nome di un uomo vivo per centinaia di anni.
Ma sopra questo livello,
molto al di sopra,
separati da un abisso,
si trova il livello dove le cose più alte sono ottenute.
Queste cose sono essenzialmente anonime.”*

Simone Weil (1909-1943)

Indice (i-iii)

Premessa e scopo del lavoro.....pp.1-4

Capitolo 1 Ingegneria Cristallina e Chimica Supramolecolare: cenni.

MOFs, water clusters, anion- π interactions.....pp. 5-22

Capitolo 2 Nuovi composti di coordinazione contenenti il legante 2,2'-bipirimidina.....pp. 23-140

Introduzione.....p. 23

§ 2.1 Complessi dinucleari di Cu(II) e bpm in rapporto stechiometrico 2:3.....p. 27

Sintesi e dati cristallografici dei complessi **(1)** $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4$,

(2) $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$, **(3)** $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

(3a) $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **(4)** $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$p. 28

Descrizione strutturale di **1 – 4**.....p. 31

Proprietà magnetiche di **1 – 4**.....p. 51

§ 2.2 Complessi μ -OH di Cu(II) contenenti bpm.....p. 53

Sintesi e dati cristallografici dei complessi **(5)** $\{[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SiF}_6)\}_n$,

(6) $\{[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2]\}_n$, **(7)** $[\text{Cu}_2(\text{bpm})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -

$(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **(8)** $\{[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\mu\text{-OH})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$p. 55

Descrizione strutturale di **5 – 8**.....p. 59

§ 2.3 Complessi di Cu(II) contenenti bpm e ioni alogenuri.

Risultati preliminari con l'anione fluoruro e ioduro: composti di Cu(II), Cu(I),

e a valenza mista [Cu(I)/Cu(II)].....p. 80

Sintesi e dati cristallografici dei complessi

(9) $[\text{Cu}(\text{F})(\text{bpm})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)][\text{Cu}(\text{F})(\text{bpm})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **(10)** $\{\text{Cu}_2(\text{bpm})(\mu\text{-F})_2(\text{F})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$,

(11) $[\text{Cu}^{\text{(II)}}(\text{bpm})_3](\text{I}_3)(\text{I})$, **(12)** $\{[\text{Cu}^{\text{(I)}}(\text{I}_3)\text{Cu}^{\text{(II)}}(\text{I})(\text{bpm})_2](\text{I}_3)\}_n$, **(13)** $\{[\text{Cu}_2^{\text{(I)}}(\mu\text{-I})_2(\text{bpm})]\}_n$p. 83

Descrizione strutturale di **9 – 10**.....p. 91

Descrizione strutturale di **11 – 13**.....p. 96

Cu(I) pentacoordinato: una ricerca nel Cambridge Structural Database.....p. 104

§ 2.4 Complessi di Ni(II), Co(II) e Zn(II) contenenti bpm e ossalato.....p. 108

Sintesi e dati cristallografici dei complessi **(14)** $[\text{Ni}_2(\text{bpm})_2(\text{ox})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

(15) $\{[\text{Co}_2(\text{bpm})(\text{ox})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, **(16)** $\{[\text{Zn}_2(\text{bpm})(\text{ox})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$p. 110

Descrizione strutturale di **14 – 16**.....p. 113

§ 2.5 Complessi di Co(II) contenenti bpym e pirofosfato.....p. 120

Sintesi e dati cristallografici dei complessi (17) $\{[\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{bpm})_4][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot 6 \text{H}_2\text{O}\}_n$ e (18) $\{[\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{bpm})_2]\cdot 12 \text{H}_2\text{O}\}_n$p. 122

Descrizione strutturale di 17.....p. 125

Proprietà magnetiche di 17.....p. 130

Descrizione strutturale di 18.....p. 131

Allegato 1. N. Marino, T. F. Mastropietro, D. Armentano, G. De Munno, R. P. Doyle, F. Lloret, M. Julve, “Spin Canting in an Unprecedented Three-Dimensional Pyrophosphate- and 2,2’-Bipyrimidine-Bridged Cobalt(II) Framework”, *Dalton Trans.* (2008), 38, 5152-5154 (Communication)
pp. 143-145

Capitolo 3 Complessi di Cu(II) e Re(IV) contenenti vari leganti azotati:
4 casi di studio.....pp. 147-194

- Complessi di Cu(II) con lo ione tricianometanuro e leganti azotati poliaromatici chelanti:
 $\{\text{Cu}(\text{bpy})(\text{tcm})_2\}_n$ (19), $[\text{Cu}_4(\text{bpz})_4(\text{tcm})_8]$ (20) e $\{[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{tcm})]\cdot \text{tcm}\}_n$ (21):

Allegato 2. C. Yuste, D. Armentano, N. Marino, C. Ruiz-Pérez, D. P. Rillema, F. Lloret, M. Julve, “Synthesis, crystal structures and magnetic properties of tricyanomethanide-containing polynuclear copper(II) complexes”, *Dalton Trans.* (2008), 12, 1583–1596.
pp. 153-166

- Complessi di Cu(II) con il legante dppn:
 $\{[\text{Cu}_2(\text{dppn})(\mu\text{-N}_3)(\text{N}_3)_3]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (22) e $\{[\text{Cu}_2(\text{dppn})(\mu\text{-OH})(\text{dca})_3]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (23):

Allegato 3. N. Marino, T. F. Mastropietro, C. Yuste, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve, “Anion-directed self-assembly of mononuclear, dinuclear and polynuclear 1D copper(II) complexes with the polydentate 3,6-bis(2’-Pyridyl)Pyridazine ligand”, manoscritto in prep. (2009)
pp. 169-175

- Complessi di Re(IV) con pirazina:
 $\text{NBu}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (24), $\text{NH}_2\text{Me}_2[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (25), $\text{NH}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]\cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ (26), $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ (27), $[\{\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyz})\}_2\text{Cu}(\text{DMF})_4]$ (28):

Allegato 4. J. Martínez-Lillo, D. Armentano, N. Marino, L. Arizaga, R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, J. Faus, “Pentachloro(pyrazine)rhenate(IV) Complex as Precursor of heterobimetallic pyrazine-containing $\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{M}^{\text{II}}$ (M = Ni, Cu) Species : Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties”, *Dalton Trans.* (2008), 34, 4585–4594.
pp. 179-188

- Studio di un complesso di Re(IV) con il legante biimidazolo protonato:
 $[\text{H}_4\text{biim}][\text{ReCl}_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (29)

Allegato 5. J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, N. Marino, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, “A Self-assembled Tetrameric Water Cluster stabilized by the Hexachlororhenate(IV) Anion and Diprotonated 2,2’-Biimidazole: X-ray Structure and Magnetic Properties”, *Cryst. Eng. Comm.* (2008), 10, 1284-1287 (Communication).
pp. 189-194

Capitolo 4 Studio della reattività dello ione Cu(II) verso il nucleoside citidina.....	pp.195-256
Introduzione.....	p. 195
Sintesi e dati cristallografici dei complessi (30) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{cyd})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (31) $\{[\text{Cu}_{12}(\text{Hcyd})_{12}(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_8 \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}$, (32) $[\text{Cu}_7(\text{cyd})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	p. 203
Descrizione strutturale di 30 – 32	p. 209
Allegato 6. D. Armentano, N. Marino, T. F. Mastropietro, J. Martínez-Lillo, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, “Self-assembly of a chiral carbonate- and cytidine-containing dodecanuclear Cu^{II} complex: a multi-arms-supplied globular capsule”, <i>Inorg. Chem.</i> (2008), 47, 10229-10231 (Communication).	pp. 227-233
Allegato 7. T. F. Mastropietro, D. Armentano, G. De Munno, N. Marino, T. Theophanides, J. Anastassopoulou, “Supramolecular Assemblies of Nucleobase Derivative 1-Mecyt with Mg(II) and Ni(II) and Solid –State Transformation of Ni(II) Phase: A Comprehensive Evidence of Their Different Reactivity Towards 1-Mecyt. [1-Mecyt = 1-Methylcytosine]”, <i>Crystal Growth & Design</i> (2007), 7(4), 609-612 (Communication).	pp. 237-240
Allegato 8. T. F. Mastropietro, D. Armentano, N. Marino, G. De Munno, “Metal–nucleobase interactions in magnesium(II) and manganese(II) complexes with adenine: Influence of the anion on the non-covalent stabilization of 7H-adenine tautomer”, <i>Polyhedron</i> (2007), 26, 4945-4954.	pp. 243-252
Appendice Magnetismo Molecolare: cenni.....	p. 253

Premessa

Lo studio delle relazioni struttura cristallina – proprietà è un'area che offre immense possibilità per la realizzazione di materiali con caratteristiche sempre più interessanti.

Nell'ambito della chimica inorganica e di coordinazione, la continua ricerca di nuovi materiali ha portato, in tempi recenti, ad un enorme sviluppo negli studi per la messa a punto di strategie di sintesi finalizzate all'ottenimento di architetture molecolari e supramolecolari complesse, di *networks* cristallini bidimensionali e tridimensionali basati su centri metallici o su entità discrete contenenti metalli (*complex-as-ligand approach*).¹

Caratteristica fondamentale di tutti i materiali di nuova generazione è l'essere costituiti da molecole (*building blocks*), di dimensioni variabili, e di poter essere ottenuti con le tecniche tipiche della chimica organica/organometallica. Tali metodologie sono in genere molto più flessibili e "controllabili" (reazioni in soluzione, a temperatura e pressione ambiente o in atmosfera controllata) e, contemporaneamente, meno costose di quelle consolidate nel campo dello stato solido.

Sebbene le proprietà dei legami di coordinazione, più forti dei legami a ponte idrogeno e più direzionali rispetto ad altre interazioni deboli (van der Waals, stacking...),¹ siano state giudicate a lungo uno dei principali vantaggi dell'approccio molecolare, oggi è in corso una forte inversione di marcia, associata alla rivalutazione ed allo studio delle cosiddette forze "non-covalenti".

L'importanza di una maggiore comprensione delle forze non covalenti implicate nella costruzione di network estesi ed in fenomeni di interazione non classici è diventata più che mai chiara, e numerosi sono gli sforzi profusi dai ricercatori, sia teorici che sperimentali, in questa direzione.

L'esigenza di esprimere la profonda connessione esistente oggi tra la chimica di coordinazione vera e propria e la chimica delle interazioni non covalenti è comprovata dall'insorgenza di una nuova terminologia,¹ che pervade le pubblicazioni più recenti: "relazione struttura supramolecolare – proprietà" (al posto di struttura cristallina – proprietà), "chimica metallosupramolecolare"² (al posto di chimica supramolecolare) etc. Oggi, non soltanto i processi di riconoscimento molecolare e le interazioni *host-guest*, ma anche proprietà come catalisi, magnetismo, elettrochimica, ottica etc. sono considerate, a ragione, funzioni supramolecolari.³⁻¹¹

Nel campo del magnetismo molecolare tutto ciò riveste un'importanza particolare. Infatti, l'ordine magnetico a lungo raggio è un fenomeno essenzialmente tridimensionale. Fin dai primi anni '90, gli sforzi dei ricercatori sono stati volti alla sintesi di polimeri ad alta dimensionalità (2D-3D), che potessero esibire magnetizzazione spontanea al di sotto di una temperatura critica (T_c) paragonabile a quella ambiente. Tuttavia, i recenti progressi nello studio e nella caratterizzazione di particolari composti di coordinazione a bassa dimensionalità noti come "single-molecule magnet" (SMMs) e "single-chain magnet" (SCMs), le cui proprietà magnetiche hanno un'origine puramente molecolare, hanno contribuito a spostare l'interesse di una parte di studiosi verso la ricerca di sistemi 0D e 1D.¹

D'altra parte, l'importanza delle interazioni non covalenti nella "modulazione" delle proprietà magnetiche di composti di coordinazione classici è già ben documentata. Un esempio importante è rappresentato dai complessi di- μ -idrossido di Cu(II). Il risultato della correlazione magnetico-strutturale condotta da Hatfield *et al.*¹² nel 1972 su questa tipologia di complessi indica che per angoli Cu-O-Cu (θ) minori di 97.5° , l'interazione tra i centri paramagnetici risulta ferromagnetica, mentre è antiferromagnetica per angoli maggiori.

Successivamente, Ruiz *et al.*⁸ hanno ampliato questa interpretazione teorica, proponendo l'introduzione di parametri ulteriori i cui valori sono direttamente correlati alla presenza e all'entità di interazioni non covalenti che coinvolgono il gruppo OH, migliorando notevolmente la previsione del comportamento magnetico in questa classe di composti.

In tempi recenti, inoltre, è stato dimostrato che i legami a ponte idrogeno (Hydrogen Bonds, HB) possono rappresentare percorsi di "scambio" alternativi ai legami di coordinazione, e la progettazione di magneti molecolari costituiti da complessi di ioni paramagnetici interagenti *via* HB ha suscitato grande interesse, producendo già alcuni risultati soddisfacenti.¹³

Introduzione al lavoro di Tesi.

Il *design* di composti con proprietà predeterminate si basa in genere su strategie che derivano dalla comprensione dei meccanismi che sono alla base dei fenomeni in esame.

Nonostante siano stati sviluppati diversi modelli teorici, al momento non esiste una teoria generale del Magnetismo Molecolare in grado di spiegare i meccanismi che governano l'interazione magnetica in sistemi estesi (molecolari o supramolecolari). Da qui nasce la necessità di impiegare nuove risorse per indagini di natura sia teorica che sperimentale in questo campo. Inoltre, poiché l'interpretazione delle proprietà magnetiche non può prescindere dalla conoscenza dettagliata dei parametri strutturali, la caratterizzazione strutturale di nuovi composti fornisce informazioni fondamentali per testare e migliorare i modelli sviluppati finora.

Il lavoro svolto nell'ambito di questo corso di Dottorato, che è stato dedicato in gran parte alla progettazione, alla sintesi ed alla caratterizzazione di nuovi complessi metallici, vuole rappresentare un piccolo contributo alla ricerca nel campo dell'Ingegneria Cristallina, verso la comprensione dei fattori sottili che consentono di "manipolare" la struttura dei solidi cristallini e quindi le loro proprietà chimico-fisiche, in particolare quelle magnetiche.

L'esplorazione della chimica di coordinazione di molecole ancora poco impiegate come "leganti" rappresenta, inoltre, una delle finalità di questa tesi.

Lo studio approfondito delle correlazioni magnetico – strutturali esula, dunque, dal progetto, che risulta più propriamente inquadrabile nel campo della chimica di coordinazione e dell'analisi strutturale mediante diffrazione a raggi X su cristallo singolo. Per tale motivo, cenni di Magnetismo Molecolare saranno forniti in **Appendice**.

Quasi tutte le sintesi presentate sono state effettuate in acqua ed è per questo che tanto rilievo viene dato alle interazioni non covalenti. Allo sviluppo di alcuni aspetti ad esse legati sarà dedicato il **Capitolo 1**.

Gran parte del lavoro è rappresentato dallo studio di composti di Cu(II) contenenti 2,2'-bipirimidina (bpym), un legante eterociclico aromatico azotato molto noto per la sua versatilità nella costruzione di *network* cristallini a diversa dimensionalità e per la proprietà di mediare accoppiamento tra i centri metallici legati a ponte. Alla discussione dei risultati ottenuti in questo ambito verrà dedicato il **Capitolo 2**.

Parte del secondo anno del corso di Dottorato è stato svolto presso l'*Instituto de Ciencia Molecular* di Valencia (Spagna), dove sono state effettuate le misure di suscettività magnetica, sotto la supervisione del professor Miguel Julve. Numerose sono le collaborazioni nate durante questo periodo, per le quali

il campo di ricerca è stato definitivamente esteso a leganti diversi dalla bpym e a ioni appartenenti alla terza serie di transizione, in particolare al Re(IV). Le tematiche affrontate sono varie, alcune delle quali ancora in via di sviluppo. I risultati ottenuti nell'ambito dei progetti più brevi, già oggetto di pubblicazioni scientifiche internazionali o di manoscritti in preparazione, verranno presentati nel **Capitolo 3** come "casi di studio".

Una delle linee di ricerca sviluppate nel corso dell'ultimo anno ha visto l'utilizzo, come legante, del nucleoside citidina. L'interesse verso questa tematica deriva dalla scarsità di dati strutturali relativi a sistemi contenenti nucleosidi, in contrasto con l'enorme mole di letteratura sulle interazioni metallo-nucleobasi. I risultati ottenuti in questo ambito verranno illustrati nel **Capitolo 4**.

Bibliografia

1. E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, X. Ottenwaelder, R. Lescouezec, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, **2008**, 2780–2805 e riferimenti ivi contenuti.
 2. a) E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.*, 1994, **42**, 67; b) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, Germany, 1995; c) *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, ed. J. P. Sauvage, Wiley, New York, USA, 1999, vol. 5; d) S. Lenninger, B. Olenyuk and J. Stang, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 853; e) G. F. Swiegers and T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 3483; f) P. J. Steel, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 243.
 3. a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 502; b) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 972.
 4. a) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 417; b) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 53; c) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 369.
 5. R. V. Slone, K. D. Beenkstein, S. B'elanger, J. T. Hupp, I. A. Guzei, A. L. Reinghold, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **171**, 221.
 6. a) F. Wurthner, C. C. You, C. R. Saha-Moller, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 133; b) F. Wurthner, *Chem. Commun.*, 2004, 1564.
 7. R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **216–217**, 195.
 8. a) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 281; (b) C. A. Schalley, A. L'utzen, M. Albrecht, *Chem.–Eur. J.*, 2004, **10**, 1072; (c) M. Albrecht, I. Janser, R. Frohlich, *Chem. Commun.*, 2005, 157.
 9. a) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 975; (b) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 1185; (c) D. Fiedler, D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 351.
 10. L. K. Thompson, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **233–234**, 193.
 11. a) J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 3644; b) M. Ruben, J. M. Lehn, P. Muller, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 1056.
 12. W. H. Hatfield, *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, eds R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn, NATO-ASI serie, Reidel, Dordrecht, 1985; W. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. H. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2107.
 13. a) X. Ren, Y. Chen, C. He, S. Gao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 3915 e riferimenti ivi contenuti; b) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, N. Marino, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 1284.
-

Capitolo 1

Ingegneria Cristallina e Chimica Supramolecolare: cenni.

MOFs, Water Clusters, Anion- π interactions.

Le incredibili scoperte della chimica esprimono con forza la magia della natura.

Johann Wolfgang Goethe

La progettazione e la sintesi di materiali cristallini mediante assemblaggio di *building-blocks* molecolari e la ricerca di nuovi materiali funzionali basati su questo approccio sono generalmente definiti *Crystal Engineering*. Questo termine, coniato nel 1971 da G. M. J Schmidt,^{1,2} ha riguardato per molti anni un settore legato principalmente alla chimica organica e allo studio delle interazioni non covalenti coinvolte nell'impaccamento cristallino dei solidi organici.³ In una review recente,⁴ G. R. Desiraju indica come ingegneria cristallina il *design* e la sintesi di strutture solide funzionali a partire da “sintoni supramolecolari” o “*secondary building units*” (SBU), mentre una definizione più generale³ prevedeva la comprensione delle forze intermolecolari che concorrono agli impaccamenti cristallini e l'impiego delle nozioni acquisite nella progettazione di nuovi solidi molecolari dalle proprietà chimico-fisiche desiderate. Il considerevole *overlap* tra l'ingegneria cristallina e la chimica supramolecolare, la cristallografia, la scienza dei materiali e la chimica dello stato solido appare del tutto scontato, eppure essa può essere considerata a pieno titolo una scienza a se stante, in cui confluiscono contemporaneamente obiettivi propri di discipline distinte: (1) lo studio delle interazioni intermolecolari; (2) lo studio delle diverse tipologie di impaccamento ottenibili in base a queste interazioni (allo scopo di prevederle e formulare strategie di sintesi *ad hoc*); (3) lo studio delle proprietà di bulk e la loro dipendenza dalle piccole variazioni strutturali.

Sono i primi due punti, in particolare, a fondere gli “strumenti” dell'ingegneria cristallina con i “soggetti” della chimica supramolecolare, la cui definizione più autorevole e largamente accettata è quella proposta da J.-M. Lehn, secondo il quale questa disciplina deve essere intesa come “la chimica oltre la molecola, che si interessa di entità organizzate di più alta complessità risultanti dall'associazione di due o più specie chimiche tenute assieme da forze intermolecolari”.⁵⁻¹¹

Legami covalenti (tipici della chimica di coordinazione), interazioni elettrostatiche (tipiche della chimica inorganica) e legami a ponte idrogeno (tipici della chimica organica/supramolecolare), insieme a diverse altre interazioni non-covalenti (van der Waals, *stacking* aromatico, legami “a ponte alogeno” o contatti alogeno...alogeno etc.) sono oggi considerati tutti potenti “mezzi” a disposizione dell'ingegnere cristallino per la progettazione dei materiali molecolari o supramolecolari desiderati. Risulta così oltrepassato il pregiudizio di un “vantaggio” offerto dalla chimica di coordinazione vera e propria rispetto a quella delle interazioni deboli.

Va da sé che proprio quei concetti fondamentali come la pre-organizzazione, l'auto-assemblaggio ecc., che negli anni '70 permisero alla chimica supramolecolare di emergere come disciplina importante, siano ormai entrati a far parte della terminologia corrente nell'ambito dell'ingegneria cristallina. Inoltre, il termine “chimica metallo-supramolecolare”, coniato recentemente da Julve *et al.*,

descrive perfettamente la necessità di manifestare il connubio esistente tra interazioni covalenti e non nelle moderne scienze (supra)molecolari, ed introduce l'importanza di quest'ultimo per lo studio di fenomeni oggi considerati "funzioni supramolecolari", e non più prerogative della chimica di coordinazione, come il magnetismo.¹²

Lo strumento principe dell'ingegnere cristallino è fornito dalla moderna cristallografia, che mediante un'accurata determinazione strutturale, consente di ottenere informazioni dettagliate sulle interazioni preferenziali dei *building-blocks*.

Un certo sostegno viene anche dalla chimica teorica che, attraverso lo studio delle interazioni molecolari e la predizione di strutture cristalline può, in linea di principio, essere d'aiuto nel *design* di nuovi materiali. Vale però la pena di sottolineare che esiste una differenza concettuale tra la predizione della struttura cristallina e l'ingegneria cristallina.¹³ La prima si prefigge la determinazione del gruppo spaziale e richiede quindi la conoscenza dettagliata e precisa delle caratteristiche riconoscibili in ciascun componente che generano elementi di simmetria e massimizzano l'impaccamento. L'ingegneria cristallina necessita, invece, di informazioni meno rigorose (o particolareggiate), in quanto può limitarsi alla previsione della tipologia di *network*, ed è più che altro interessata alle proprietà conferite al materiale dall'arrangiamento dei *building-blocks* costituenti.

Sebbene la predizione della struttura cristallina con metodi *ab initio* rappresenti ad oggi niente più che una meta importante, negli ultimi anni il contributo della chimica teorica allo sviluppo delle scienze molecolari e supramolecolari è stato notevolissimo. Degni di nota sono, in particolare, gli sforzi profusi in direzione della comprensione di un nuovo tipo di forze intermolecolari, denominate "interazioni anione- π ",¹⁴ da sempre considerate, a torto, repulsive e destabilizzanti.

In questo contesto, le parole di Braga *et al.* appaiono perfette per illustrare gli "ingredienti" riconosciuti oggi come indispensabili per la programmazione di una sintesi e la sua riuscita:

"Reason and imagination come into play simultaneously in the quest for new functionalized solids, while experiment and computation are of equal significance in the prediction and design of crystal structures".¹⁵

Metal-organic Frameworks (MOFs).

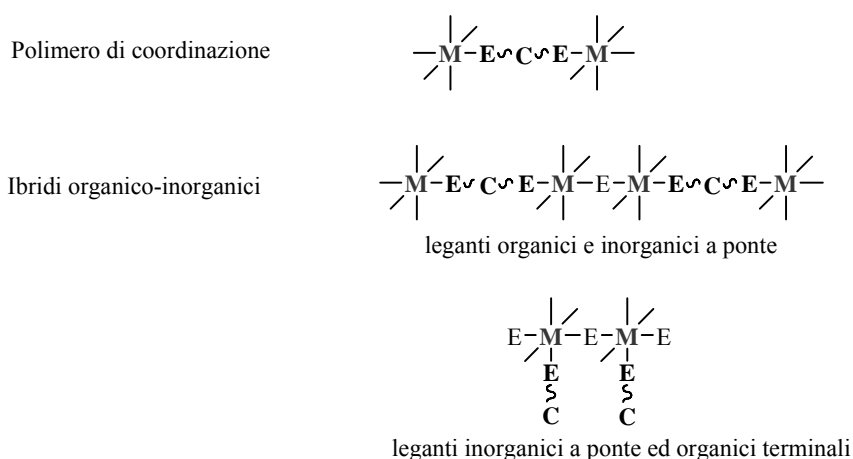
Negli ultimi anni crescenti risorse sono state impiegate nell'ingegneria cristallina di polimeri di coordinazione e di ibridi organico-inorganici. I polimeri di coordinazione, o "metal-organic frameworks" (MOFs), sono composti che si estendono "all'infinito" in una, due o tre dimensioni (1D, 2D o 3D, rispettivamente) tramite legami metallo-legante dal carattere più o meno covalente. Il legante deve essere un gruppo organico a ponte.^{16a} Almeno in una delle dimensioni, gli atomi metallici devono essere connessi esclusivamente da questo legante organico, e fra gli atomi donatori ci deve essere almeno un atomo di carbonio. Questo requisito preclude la formazione di MOFs a gruppi come gli organilossidi (RO^-), gli organofosfonati (RPO_3^{2-}) o organosolfonati (RSO_3^-), che formano dei ponti con la loro parte "inorganica". Assemblaggi metallo-legante in cui la connettività è interrotta da ponti "inorganici" o in cui il legante organico è terminale vengono definiti materiali ibridi organico-inorganici (Schema 1.1). Questa distinzione è più di una semplice formalità, in quanto è il legante organico a ponte che spesso conferisce proprietà interessanti al polimero di coordinazione.

Mediante la selezione dei leganti appropriati e di metalli esibenti la giusta coordinazione è possibile, in linea di principio, controllare la topologia e la geometria del *network*. Altri fattori, come il rapporto stechiometrico tra i reagenti, la scelta del solvente o del controione, ma anche la temperatura e la

pressione a cui avviene la sintesi, sono parametri che possono essere utilizzati per modificare la struttura cristallina.

L'idea che stimola tanto impegno in questo campo è che le proprietà di un materiale dipendono dalla sua struttura, per cui il controllo dell'architettura dovrebbe consentire la manipolazione delle proprietà. Tale controllo consentirebbe il *design* di materiali con una varietà di caratteristiche utili, quali proprietà elettroniche, magnetiche (ordine magnetico a lungo raggio, spin cross-over) microporosità (incluse le proprietà collegate allo scambio ionico e alla catalisi eterogenea), effetti di ottica non lineare e proprietà di luminescenza.

I polimeri di coordinazione hanno un certo numero di vantaggi rispetto ai tradizionali materiali inorganici, come la minore densità, la trasparenza ottica, i metodi di sintesi più blandi e, non ultima, la possibilità di combinare proprietà chimico-fisiche differenti, ottenendo quindi materiali multifunzionali. Inoltre, la varietà delle dimensioni, del carattere hard/soft, e i differenti modi di coordinazione (ottaedrica, tetraedrica, planare-quadrata, etc) degli atomi metallici possono consentire la realizzazione di molteplici architetture.



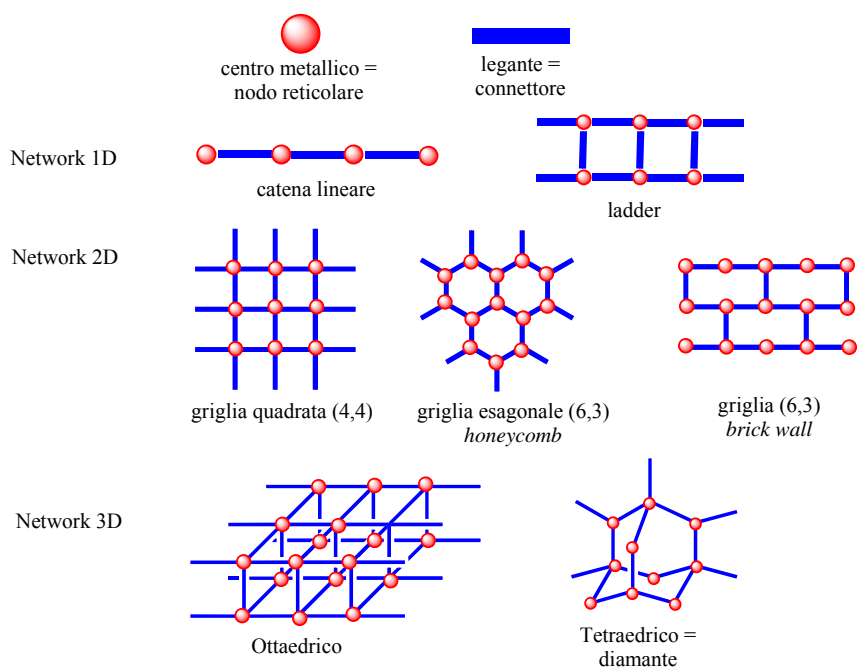
Schema 1.1 Tipologie di assemblaggio metallo-legante.
(M = Metallo; E~C~E = legante organico; E = legante inorganico)

Un approccio particolarmente utile per l'analisi e la progettazione delle strutture cristalline è quello che riduce le strutture a semplici topologie reticolari,^{16b} la cui descrizione si basa sull'identificazione di "nodi" e sul modo in cui tali nodi sono connessi (Schema 1.2).

Una volta identificati i nodi reticolari (che nei polimeri di coordinazione sono costituiti dai centri metallici) e la loro connettività, gli atomi o le molecole che li congiungono (leganti a ponte) sono ridotti a semplici spaziatori.

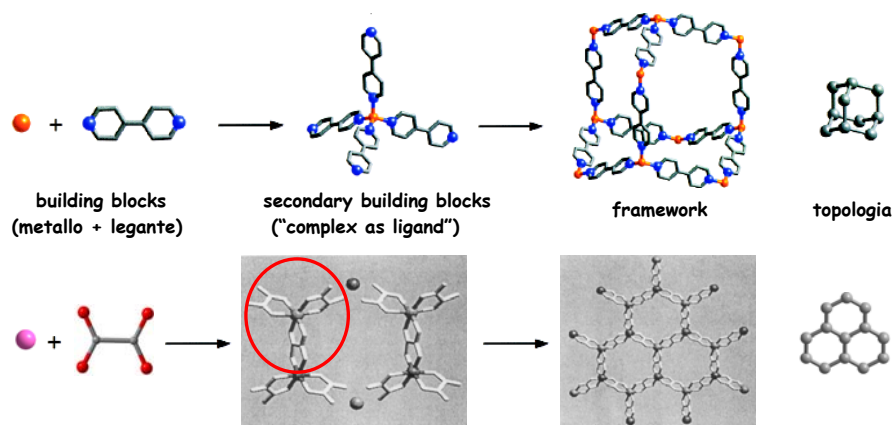
Esiste una vasta letteratura che definisce le maglie matematiche e il loro uso nella descrizione di semplici composti inorganici binari e ternari. Tali metodologie hanno fornito le basi per lo sviluppo di un approccio reticolare (*net-based*) alla sintesi di polimeri di coordinazione.¹⁷

Tale approccio si basa sul principio che, se è possibile generare *building-blocks* con funzionalità e stereochimica appropriate per l'ottenimento di un particolare network, opportune condizioni di reazione porteranno all'assemblaggio spontaneo dei componenti nella direzione voluta. In generale, l'utilizzo di "*secondary building units*" (SBUs), dove con ciò si intende il metallo nel suo intorno di leganti, si è rivelato molto efficace nella costruzione razionale di network cristallini.¹⁸ Vista la natura delle SBUs, la strategia è nota anche come "*complex-as-ligand approach*" (Schema 1.3).¹²



Schema 1.2. Il controllo della coordinazione del centro metallico e della stechiometria di reazione può portare ad architetture 1D, 2D e 3D desiderate. Lo schema mostra alcuni dei network ottenibili utilizzando centri metallici variamente connessi.

L'approccio reticolare, per quanto efficace, può portare a sorprese, in quanto una certa combinazione di nodi e leganti può dare luogo ad architetture differenti. Questa situazione, definita da Zaworotko come "isomerismo supramolecolare",¹³ rappresenta ovviamente un problema dal punto di vista dell'ottenimento del reticolo desiderato, offrendo però nel contempo l'opportunità di acquisire una migliore comprensione dei fattori che guidano la nucleazione e la crescita dei cristalli. L'imprevedibilità di certe interazioni non covalenti, la necessità di "templanti" anionici o cationici o semplicemente l'esigenza di una più approfondita conoscenza di certi sistemi sono alla base dei fallimenti di alcune strategie di sintesi e di quella a cui si ci riferisce continuamente come *la meraviglia della natura*, capace ancora di sorprendere chiunque pensi di poter "programmare" la sintesi e cristallizzazione di qualsivoglia composto. Citando Maddox¹⁹, si può concludere: "One of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical composition."



Schema 1.3 Approccio "complex as ligand".

Water clusters & anion- π interactions.

*Water is the basis of life.*²⁰

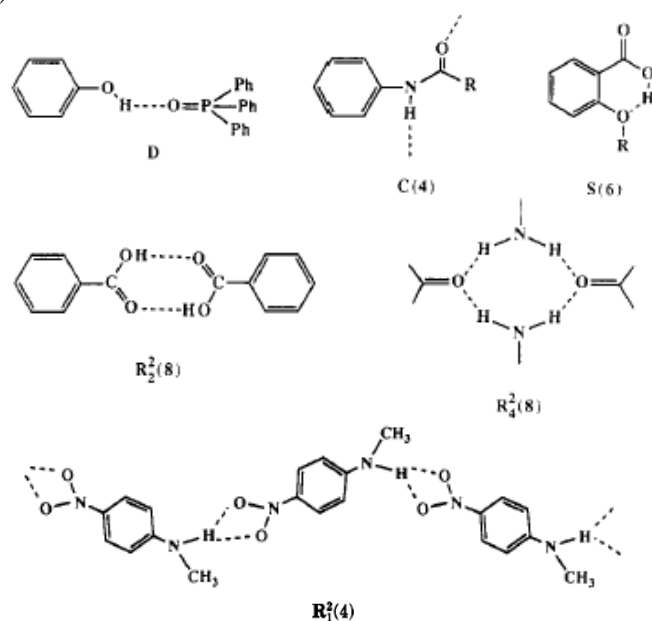
La comunità scientifica internazionale ha mostrato, nell'ultimo decennio, un interesse sempre crescente verso lo studio degli aggregati (*clusters*) di molecole d'acqua. Poiché le proprietà chimico-fisiche dell'acqua, alcune delle quali "anomale",^{20f-h} sono determinate essenzialmente dai forti legami a ponte idrogeno che si instaurano tra le molecole nel bulk, è molto importante riuscire a capirne a fondo la natura. In questo contesto, l'investigazione di clusters d'acqua dalla nuclearità progressivamente crescente sembra essere la chiave per ottenere una descrizione a livello molecolare delle proprietà di bulk dell'acqua. Per molti anni, i ricercatori si sono limitati a prendere atto delle interazioni a ponte idrogeno presenti nelle strutture cristalline (moltissime delle quali contenenti acqua) e a descriverle come motivo di "forte stabilità" della fase solida. Allo stesso tempo, le interazioni acqua-acqua non sono state considerate meritevoli di attenzioni speciali, sebbene la propensione naturale dei cristallografi all'individuazione di elementi di simmetria, distanze ed angoli di legame nell'intera struttura in esame abbia portato, in molti casi, ad averne una descrizione abbastanza soddisfacente. Lo sviluppo della chimica supramolecolare ha sicuramente segnato, in ciò, una svolta decisiva. Infatti, avendo rivestito di prestigio tutte le forze intermolecolari (legami a ponte idrogeno, forze di van der Waals, interazioni π - π ecc.) assurgendole a potenti "mezzi" della moderna ingegneria cristallina, ha contribuito ad una loro più attenta analisi da parte dei ricercatori in generale, ed ha probabilmente rappresentato l'input per diversi studi teorici sull'argomento. In questo contesto, una delle molle più efficaci è stata probabilmente la volontà di contribuire alla comprensione dei meccanismi *host-guest*, che governano ciò che viene chiamato "riconoscimento molecolare".²¹ Come spesso accade, il secondo passo è stato in direzione contraria, come durante una reazione che tende all'equilibrio: dalla chimica teorica l'input è tornato agli sperimentali, che hanno cominciato una folle "corsa all'oro", in cerca di "prove" empiriche delle teorie più nuove e interessanti, che sembravano aprire un nuovo capitolo anche nella stessa chimica supramolecolare. Un esempio per tutti, la proposta di interazioni energeticamente favorevoli (e non il contrario) tra le nuvole elettroniche di sistemi- π elettron-deficienti e molecole elettron-ricche (anioni), oggi note come interazioni "*anion- π* ".²²

Poiché la maggior parte delle sintesi riportate in questa tesi sono state condotte in acqua, è abbastanza intuitivo che le interazioni a ponte idrogeno rappresentino diffusamente motivo di stabilità nelle strutture cristalline qui presentate, e che l'esistenza di aggregati d'acqua sia rilevabile in molte di esse. Inoltre, l'utilizzo di leganti aromatici rende possibile l'osservazione di interazioni tipo anione- π in diverse occasioni. Ciò spiega il particolare interesse qui mostrato verso queste specifiche tematiche. Nell'ultimo decennio è stato prodotto un numero ragguardevole di lavori scientifici aventi come oggetto di indagine sia gli aggregati di molecole d'acqua sia le strutture cristalline che esibiscono interazioni supramolecolari di varia entità ed, in generale, identificabili come "*anion- π interactions*". All'interno di questa letteratura sarebbe difficile orientarsi senza l'aiuto di opportune "linee guida"^{14,23} che verranno di seguito esaminate.

Water Clusters. Come elucidato da Ugalde *et al.*,^{20d} quello dell'acqua può essere considerato un caso paradigmatico per studiare la transizione dalla "realtà quantistica" alla fisica classica, rispondendo alla domanda: "quante molecole d'acqua sono necessarie per la comparsa delle proprietà di bulk?" Allo stesso tempo, gli aggregati di molecole d'acqua rappresentano a tutti gli effetti uno dei

modelli più semplici di connessione tra la chimica molecolare e quella supramolecolare. Ad oggi, numerosi *reports* sperimentali (strutturali) e teorici confermano che le strutture a più bassa energia di motivi acquosi tri-, tetra- e penta-merici sono bidimensionali e cicliche, mentre il lavoro pionieristico di Saykally *et al.*²⁴ suggerisce l'occorrenza di strutture 3D per aggregati più grandi, con i motivi esamerici a rappresentare la transizione dai cicli 2D alle geometrie 3D. I piccoli aggregati caratterizzati fino a questo momento allo stato solido, spesso come *guest* di polimeri organici o MOFs, includono motivi a 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12 e 18 termini.²⁵ Dall'esame delle relative strutture emerge qualcosa di assai rilevante, cioè che, a differenza dei legami a ponte idrogeno eterogenei, che hanno notoriamente un effetto stabilizzante sulla struttura cristallina, in presenza di clusters di molecole d'acqua si registra spesso un effetto cooperativo: il framework *host* stabilizza il cluster, così come il cluster stabilizza l'*host*.²⁶ Inoltre, accade spesso che le forme più stabili previste con i metodi della chimica teorica siano scarsamente osservate all'interno dei reticoli reali, dove le interazioni tra i clusters e l'*host* possono stabilizzare forme energeticamente più sfavorite se isolate. Recentemente, Infantes *et al.* hanno puntualizzato l'esigenza dell'esplorazione del Cambridge Structural Database (CSD) per l'identificazione dei vari aggregati presenti in nuovi polimeri di sintesi, proponendo una nomenclatura utile alla loro classificazione.²³ Sebbene questo tipo di nomenclatura non riesca a contemplare in modo univoco tutte le tipologie di water clusters osservabili sperimentalmente (né tantomeno quelle prevedibili dal punto di vista teorico), ulteriori descrittori propri della teoria dei grafi²⁷ o della simmetria molecolare, insieme a qualche utile proposta di Ugalde *et al.*, permettono oggi una descrizione esaustiva di tutti i sistemi più semplici.

Graph-sets assignment. Nonostante la sua prima applicazione abbia riguardato la descrizione di strutture cristalline organiche, la teoria dei grafi è stata giudicata estremamente utile per definire la morfologia dei nets generati da legami a ponte idrogeno (questa nomenclatura non si applica necessariamente a cluster di acqua ma è valida per la descrizione di *patterns* di legami a ponte idrogeno in generale).



Schema 1.4 Alcuni esempi di motivi *hydrogen-bonded*.

Come indicato dalla Etter,²⁷ per assegnare una corretta notazione *graph-set* bisogna innanzitutto identificare tipologia e numero dei diversi legami a ponte idrogeno presenti nella struttura di

interesse. Il set di molecole che interagiscono l'un l'altra attraverso dei legami a ponte idrogeno rappresenta un "motivo", la cui natura (se finito o infinito, se ciclico o aperto) può essere convenientemente indicata attraverso 4 diversi designatori:

- **C** (chain),
- **R** (ring),
- **D** (dimer o qualsiasi altro set "finito"),
- **S** (legame a idrogeno intra-molecolare).

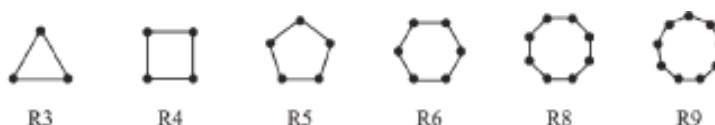
A questi vanno poi aggiunti il numero di "donatori" (come apice) e di "accettori" (come pedice), oltre che un'indicazione della grandezza del motivo (corrispondente al numero di atomi nell'unità ripetitiva), in parentesi. Esempi di motivi *hydrogen-bonded* sono riportati nello Schema 1.4, insieme alla corretta notazione secondo la teoria appena presentata.

Water clusters : classificazione e nomenclatura. La nomenclatura illustrata di seguito è quella proposta nel 2002 da Infantes e *co-workers* per la descrizione degli aggregati acquosi ospitati da cristalli organici molecolari. Come indicato dagli stessi autori nel 2003, la stessa nomenclatura può essere facilmente adattata anche ai clusters "misti", quelli cioè in cui motivi supramolecolari (finiti o infiniti) sono raggiunti attraverso interazioni tra le molecole d'acqua ed atomi di controioni o del network. Gli autori propongono, in questo caso, l'uso del termine "motivo esteso" per distinguere questi clusters misti dai water clusters classici, pur mantenendo gli stessi descrittori.

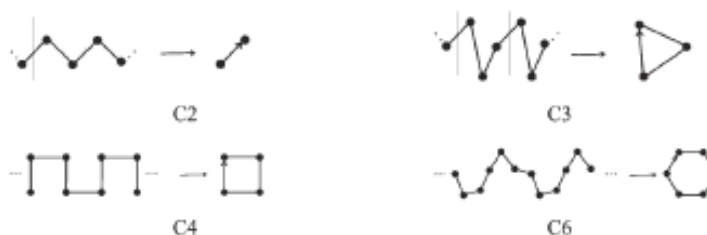
- **D** (catene discrete, segmenti; da "*Discrete 1D chains*"): gruppi di molecole d'acqua connesse in maniera lineare (non ciclica). Il simbolo è **D_n**, dove n = numero di molecole d'acqua nella catena più lunga.



- **R** (cicli; da "*discrete Rings*"): motivi ciclici ed isolati. Il simbolo è **R_n**, dove n = numero di molecole d'acqua che formano il ring.

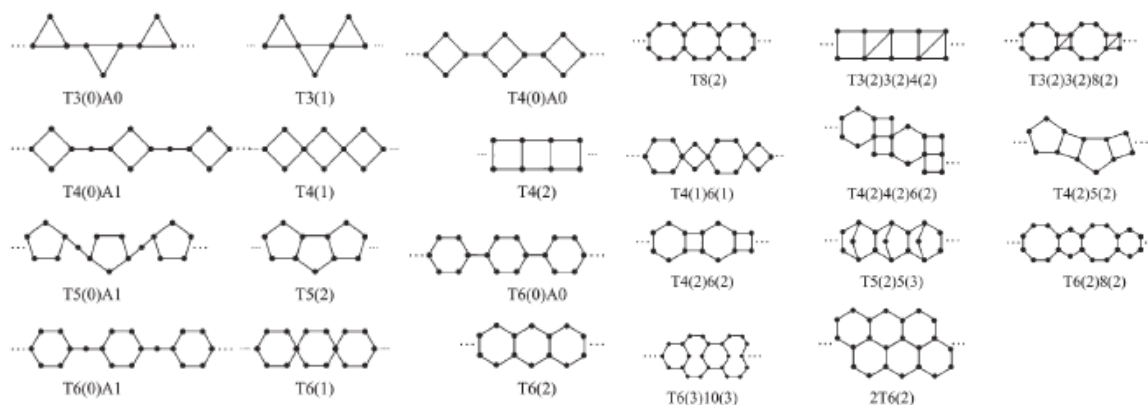


- **C** (catene lineari; da "*infinite 1D Chains*"): motivi lineari che si estendono in una direzione (catene), senza coinvolgere rings. Il simbolo è **C_n**, dove n = numero di molecole d'acqua della catena nell'unità asimmetrica.



- **T** (“nastri” infiniti; da “*infinite 1D Tapes*”): rings arrangiati in catene lineari.

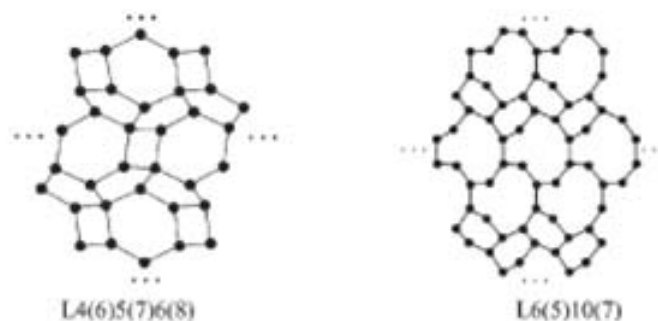
Il simbolo è **Tn(q)m(r)**..., dove n, m... = numero di molecole d’acqua che formano ciascun ring, con n < m (si comincia dal ring a più bassa nuclearità); e q, r.. = numero di molecole d’acqua condivise tra rings adiacenti. In presenza di inter-links aciclici si deve aggiungere un simbolo ulteriore, del tipo Ak, dove k = numero di molecole d’acqua extra-ring che collegano rings adiacenti. Il simbolo completo in questo caso è **Tn(q)Ak**.



- **L** (strati bidimensionali; da “*infinite 2D Layers*”):

catene di rings arrangiate in motivi bidimensionali.

Il simbolo è **Lm(r)n(s)p(t)**, per rings di nuclearità pari ad m, n, p...che condividono molecole d’acqua con r, s, t...rings adiacenti.



- **U** (strutture non classificabili; da “*Unclassified structures*”):

networks complessi che possono essere spesso letti come *combinazioni* di motivi C, R, T e/o L.

Il simbolo è **Un**, dove n = dimensionalità del motivo.

A rendere questa classificazione “incompleta” contribuiscono sostanzialmente:

- 1) la mancanza di considerazioni sulla posizione degli atomi di idrogeno,
- 2) la mancanza di considerazioni di tipo spaziale (conformazionale).

Ad esempio, un ring esamerico nella classica conformazione “a sedia”, oppure “a barca”, oppure “cage”, si chiamerebbe sempre R(6), così come un ring perfettamente planare. L’utilizzo di simboli propri della simmetria molecolare può essere di valido aiuto in questo caso, così come l’indicazione della conformazione adottata dal ring ricorrendo a termini comuni.

Il primo punto è sicuramente il più delicato. Infatti, gran parte dello studio sugli aggregati acquosi si giustifica in quanto necessario per la comprensione della natura del legame a ponte idrogeno

nell'acqua. Va da sé che la posizione degli atomi di idrogeno sulla molecole coinvolte in un determinato assemblaggio (soprattutto ciclico) è non solo importante, ma addirittura vitale per giungere pienamente a questa comprensione. Prima della rivoluzione introdotta da Infantes e *co-workers* (il contributo di questi studiosi alla classificazione delle strutture già riportate nel CSD e, di conseguenza, di quelle future, è stato notevolissimo), Ugalde-Alkorta-Elguero hanno proposto, come già accennato, un metodo semplicissimo per definire l'orientazione degli atomi di idrogeno non coinvolti in legami intermolecolari durante la formazione di rings (clusters), secondo il quale è sufficiente indicarli con "u" (come "up") e "d" (come "down") se sopra o sotto il piano (o pseudo-piano) contenente il ring, rispettivamente. Anche questa notazione è ormai entrata, in effetti, nel linguaggio comune. Tuttavia, ci sono casi in cui l'indicazione della simmetria e/o la notazione *graph-set* sono necessari per definire in maniera non ambigua il sistema in esame.

Un esempio è fornito dai cluster tetrameric, spesso rinvenuti anche nelle strutture cristalline riportate in questa tesi, e per questo trattati qui con speciale riguardo.

I clusters tetrameric sono, di solito, planari. Quando ciò accade, un certo numero di configurazioni sono ugualmente possibili, sebbene la previsione teorica indichi il tetramero *udud* [simmetria S_4 , notazione *graph-set* $R_4^4(8)$] come più stabile (figure 1.1 e 1.2), e numerosi sono stati i riscontri sperimentali a supporto di questa ipotesi.

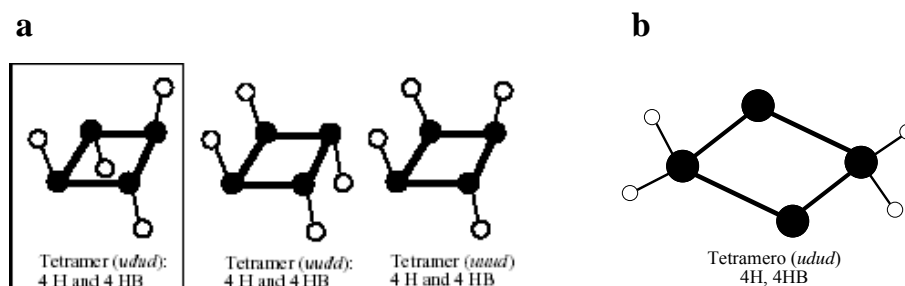


Figura 1. 1. (a) Possibili conformazioni per water clusters tetrameric planari formati da 4 legami a ponte idrogeno ed esibenti 4 idrogeni liberi (4H + 4HB), così come riportate in [20d]. Simbologia utilizzata: \circ atomo di idrogeno terminale; \bullet atomo di ossigeno; — legame O-H terminale; — legame a ponte idrogeno [O-H \cdots O o O \cdots H-O]; (b) conformazione osservabile soltanto per effetto stabilizzante del network *host*.

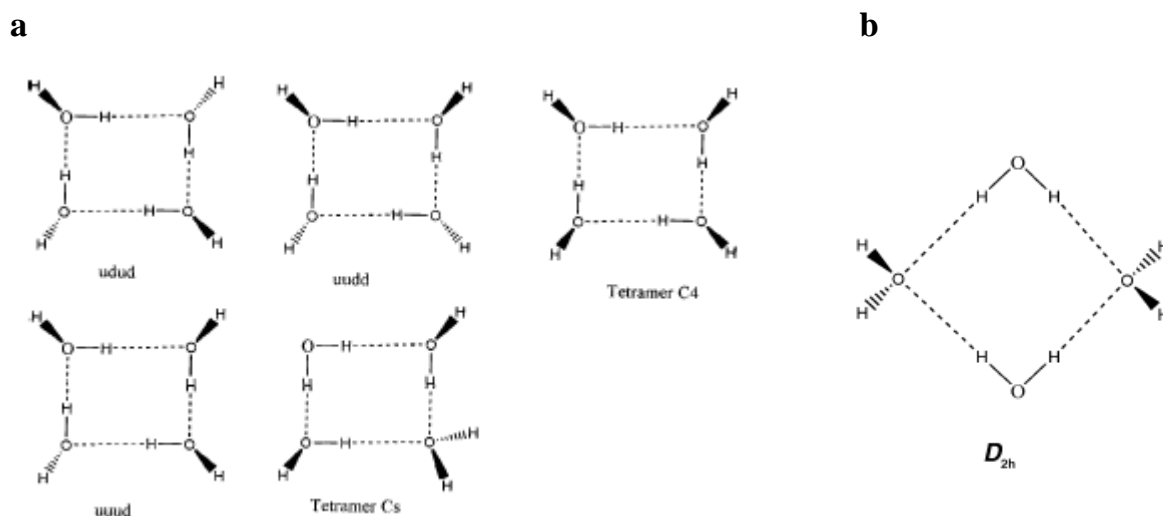


Figura 1. 2. (a) Configurazioni calcolate per water clusters tetrameric planari, così come riportate in [20e]. (b) Schema proposto in [25] per indicare il cluster tetrameric con 2 donatori e 2 accettori.

Accade però anche, non così di rado, che i frameworks delle strutture *host* riescano a stabilizzare forme apparentemente meno favorite, come il tetramero *uudd*.

Interessanti esempi sono stati recentemente forniti in questo contesto da Ruiz-Perez *et al.*,²⁵ e da Long e *co-workers*.²¹ Tetrameri nella medesima configurazione [*uudd*, simmetria S_4 , notazione *graph-set* $R_4^4(8)$] sono riscontrabili, inoltre, nelle strutture cristalline *host* dei composti **17** e **29** di nuova sintesi presentati in questa tesi (figura 1.3).

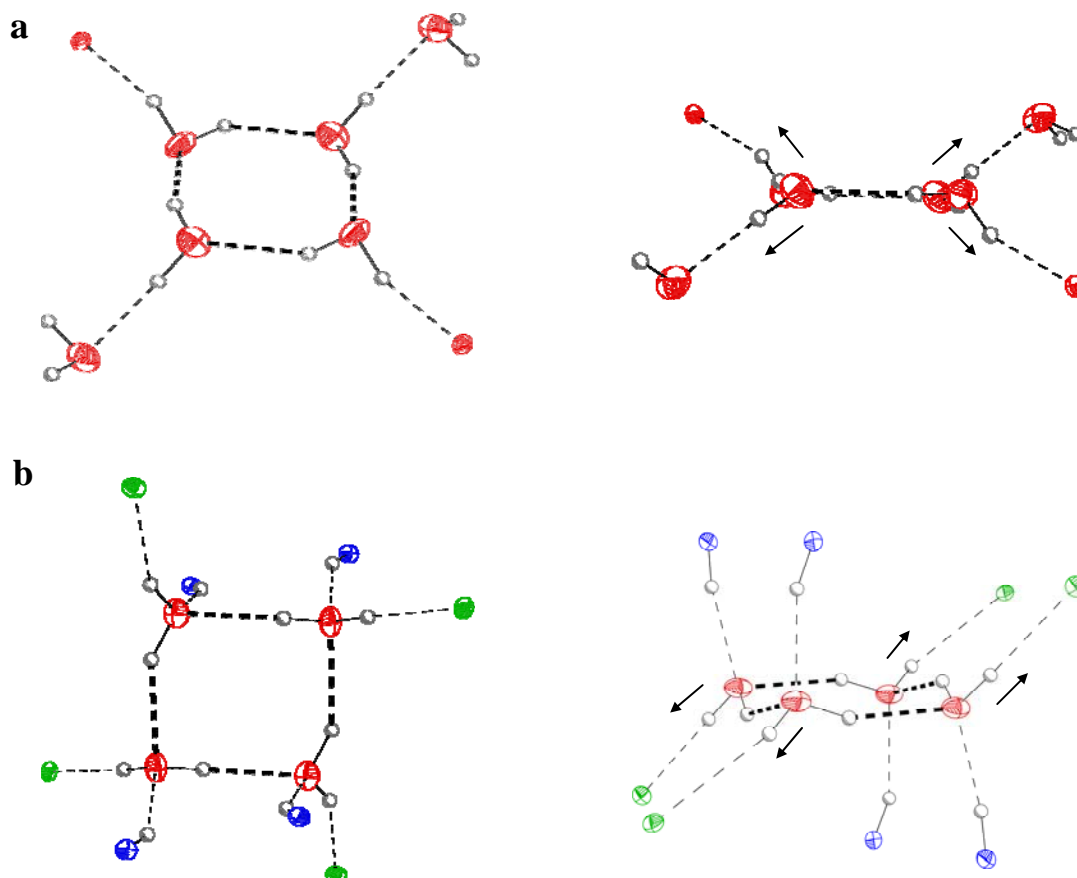


Figura 1. 3. “Water clusters” tetrameric riscontrati nelle strutture cristalline di **17** (a) e **29** (b). Le freccette aiutano ad individuare l’orientazione degli atomi di idrogeno terminali. Entrambi i clusters sono esempi di tetrameri $R(4)$ in configurazione S_4 *uudd* (notazione *graph-set* $R_4^4(8)$). Notare che il ring è planare in **17**, mentre presenta una conformazione a pseudo-sedia in **29**. Notare anche l’intorno tetraedrico degli atomi di ossigeno nel cluster del composto **29** (Allegato 5).

Tra i rings acquosi tetrameric meno stabili c’è sicuramente quello mostrato in figura 1.1b (o 1.2b). Utilizzando la notazione di Ugalde-Alkorta-Elguero,^{20d} appare molto difficile trovare un modo per indicarlo, differente da quello comunemente utilizzato per il tetramero a più bassa energia, l’*udud*, con il quale condivide pure il numero di atomi di idrogeno terminali (4H) e di legami a ponte idrogeno (4HB). Eppure, le differenze tra le due conformazioni sono chiare: nel più stabile, le quattro molecole di acqua sono tutte coinvolte in legami a ponte idrogeno come accettori e donatori, mentre in quello a più alta energia soltanto due fungono da donatori, e le altre da accettori. Ruiz-Perez *et al.* propongono, in questo caso, la terminologia D_{2h} , sebbene questa sia completamente applicabile soltanto ai rings perfettamente planari e simmetrici. La notazione dei grafi sembra essere, in questo caso, la più adatta per indicare questa tipologia di ring [$R_2^2(8)$] che, per poter essere osservato allo stato solido, necessita di intorni particolarmente favorevoli e stabilizzanti. La ricerca nel Cambridge Structural Database ha

rivelato l'occorrenza di diversi network capaci di ospitare e stabilizzare tetrameri di tipo $R_2^2(8) D_{2h}$ (o pseudo- D_{2h}),^{28,29} i quali sono spesso coinvolti in formazione di motivi monodimensionali. Un esempio importante è fornito, a tale proposito, dal lavoro di Samanta *et al.*,²⁹ come rappresentato in figura 1.4a. Questo tipo di cluster è stato riscontrato anche in uno dei composti di nuova sintesi presentati in questa tesi, il complesso **4**. In questo caso, il cluster non è coinvolto nella formazione di motivi monodimensionali bensì, come si illustrerà in seguito, di un motivo bidimensionale esteso (alla cui formazione partecipano anche ioni solfato) abbastanza complesso e non classificabile (U2).

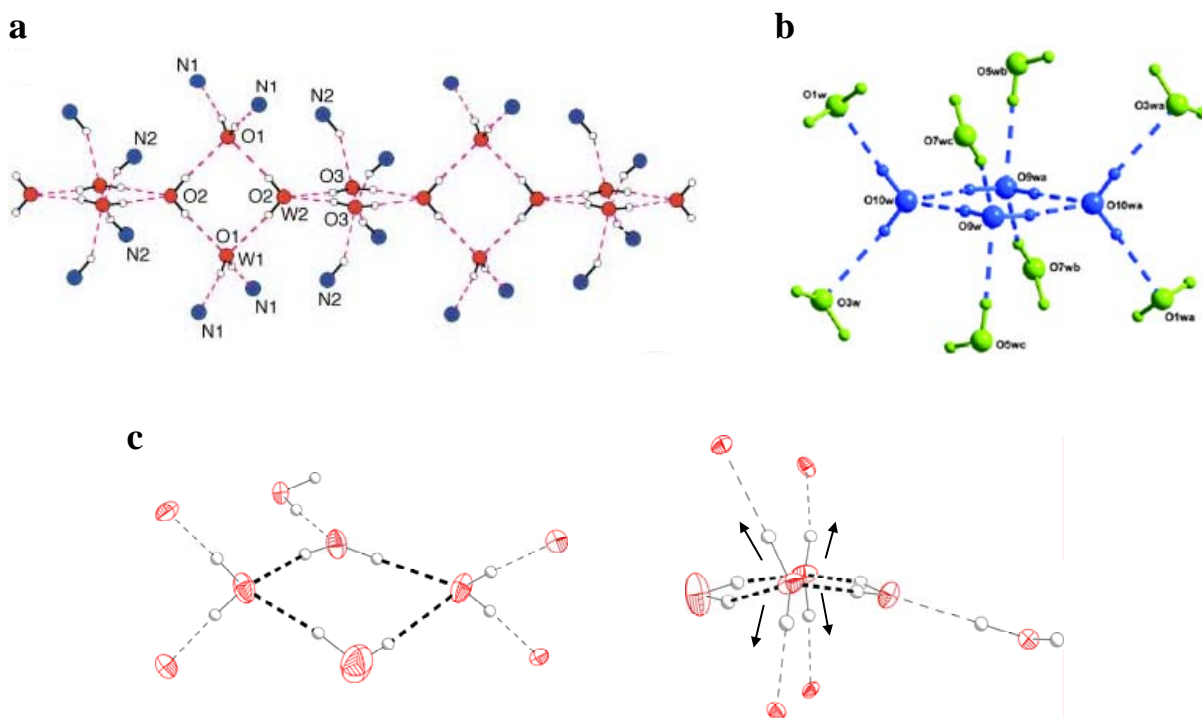


Figura 1. 4. (a) “Water tape” T4(1) (definito semplicemente “chain” dagli autori) riscontrato nella struttura cristallina supramolecolare dell’host organico 1,4,7,10-tetraazacyclododecane, così come riportato in [29]. (b) Tetramero D_{2h} riportato in [25]. (c) Tetramero pseudo D_{2h} [$R_2^2(8)$] riscontrato nella struttura del composto **4** presentato in questa tesi.

Anion- π interactions. Le interazioni tra anioni e nuvole- π sono state ignorate per molto tempo perché considerate, per ragioni intuitive, repulsive. Tuttavia, una decina di anni fa, il lavoro pionieristico di Alkorta e *co-workers*,³⁰ seguito da quello di Dougherty e *co-workers*,³¹ ha rivelato la possibilità di avere interazioni favorevoli tra molecole elettrone-ricche (anioni monoatomici o atomi parzialmente carichi di anioni poliatomici) ed anelli aromatici π -acidici. Nel 2002, i lavori più o meno simultanei di Deyà *et al.* (al quale si deve la coniazione del termine “*anion- π interactions*”),³² Mascall *et al.*,³³ Alkorta *et al.*³⁴ hanno confermato quell’intuizione, stabilendo per questo tipo di interazioni un’energia di legame paragonabile a quella dei legami a ponte idrogeno (20-50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Contrariamente a questi ultimi, però, che si scopre oggi avere un certo grado (seppur minimo) di carattere covalente,^{20d} la natura delle interazioni anione- π trae origine fundamentalmente da due contributi: quello elettrostatico e quello di polarizzazione anione-indotta, entrambi correlati al momento di dipolo permanente dell’anello aromatico, Q_{zz} .^{32,35} In generale, si ha che per molecole con $Q_{zz} \gg 0$, come l’1,3,5-trinitrobenzene ($Q_{zz} = +20$ B; 1B (Buckingham) = $3.336 \times 10^{-40} \text{ C}\cdot\text{m}^2$) l’interazione è dominata essenzialmente dal termine elettrostatico, mentre per molecole con valori di

$Q_{zz} \approx 0$, come l'*s*-triazina ($Q_{zz} = +0.90$ B) è il contributo di polarizzazione indotta a prevalere.^{35b} È interessante che molecole appartenenti a questa seconda categoria riescano ad interagire facilmente sia con cationi che con anioni.^{35a,36} Inoltre, sebbene siano apparentemente sfavorite, l'occorrenza di deboli interazioni anion- π è stata recentemente teorizzata anche per rings aromatici non elettron-deficienti (con $Q_{zz} < 0$, come il benzene, che ha $Q_{zz} = -8.48$ B), almeno in fase gassosa. Naturalmente, in questo caso, l'interazione sarebbe da attribuire sostanzialmente a fenomeni di polarizzazione indotta.^{35,37} Nel 2004, la presenza di queste interazioni all'interno di strutture cristalline è stata sperimentalmente osservata per la prima volta, con cognizione di causa ed in maniera non ambigua, da Meyer *et al.*³⁸ e Reedijk *et al.*³⁹ Ad oggi, il numero di lavori teorico-sperimentali basati su queste interazioni è abbastanza cospicuo. Un notevole contributo in questo campo è stato fornito dai gruppi afferenti a J. Reedijk e K. R. Dunbar (figura 1.5), i quali hanno di recente proposto, per vie differenti, due interessantissime "review" sull'argomento.¹⁴

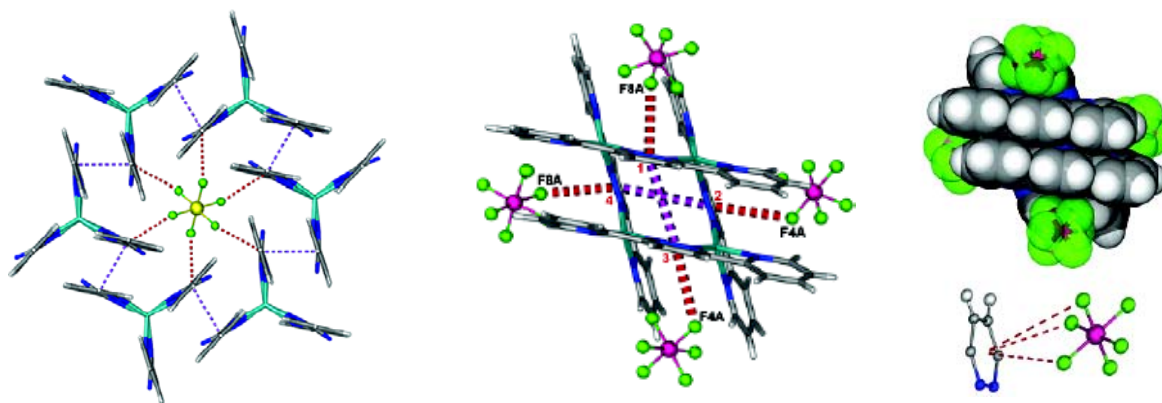


Figura 1. 5. Alcuni esempi di interazioni anione- π tratti dal lavoro di K. R. Dunbar e co-workers: **(a)** Interazioni anione- π tra uno ione SbF_6^- e sei anelli tetrazinici nel composto $[\text{Ag}_2(\text{bptz})_3][\text{SbF}_6]_2$. La distanza F-centroide è $3.265(3)$ Å, mentre la distanza di stacking tra gli anelli tetrazinici è 2.844 Å. **(b)** A sinistra. Struttura del composto $[\text{Ag}_4(\text{bppn})_4][\text{PF}_6]_4$; le interazioni anione- π e π - π (distanza di stacking 3.38 Å) sono evidenziate in rosso e viola, rispettivamente. Le distanze F...piano medio (anello pirazinico) cadono nel range 2.902 - 3.181 . A destra. Modello space-filling per il composto $[\text{Ag}_4(\text{bppn})_4][\text{PF}_6]_4$; sotto: particolare illustrante l'interazione di un singolo anione esafluorofosfato con un anello pirazinico (gli atomi di fluoro coinvolti sono 3). Immagini riprodotte dal rif. 14b e 40b.

Attraverso ricerche mirate all'interno del CSD, Reedijk *et al.*^{14a} hanno fornito utilissime informazioni di tipo statistico sulla presenza e sull'entità delle interazioni di tipo anione- π all'interno delle strutture riportate in letteratura. In particolare, un contatto anione- π può essere considerato "interazione" significativa soltanto se la separazione tra l'anione ed almeno uno degli atomi del ring aromatico rientra nel range della somma dei rispettivi raggi di van der Waals (o della somma tra il raggio ionico dell'anione ed il raggio di van der Waals dell'atomo del ring, tabella 1.1). Lo stesso contatto rappresenta un'interazione debole (o molto debole) se la separazione è di poco superiore al valore di questa somma. Un'interazione forte è invece caratterizzata non solo dalla realizzazione del primo requisito, ma anche da un angolo piano-centroide-anione (angolo α , figura 1.6) con valore nel range 75 - 90° .

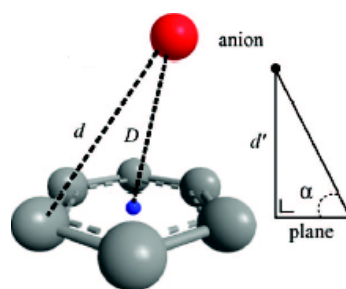


Figura 1. 6. Rappresentazione schematica dei parametri strutturali utilizzati per definire una interazione anione- π . Immagine riprodotta dal rif. 14a.

Tabella 1.1. Raggi di van der Waals (vdW) e ionico (i) per gli atomi (X) degli anioni più comuni e loro somma con i raggi di van der Waals del carbonio (C) e dell'azoto (N). Tutti i valori sono espressi in Å^{41,42} (tabella riprodotta dal rif. 14a).

atomo X	vdW	vdW(X) + vdW(C)	vdW(X) + vdW(N)	i	i(X) + vdW(C)	i(X) + vdW(N)
F	1.47	3.17	3.02	1.33	3.03	2.88
Cl	1.75	3.45	3.30	1.81	3.51	3.36
Br	1.85	3.55	3.40	1.96	3.66	3.51
I	1.98	3.68	3.53	2.20	3.90	3.75
O	1.52	3.22	3.07	1.40	3.10	2.95
S	1.80	3.50	3.35	1.84	3.54	3.39

^a vdW(C) = 1.70 Å, vdW(N) = 1.55 Å

Il risultato dello studio sistematico effettuato da questi autori è rappresentato da una serie di tabelle che racchiudono informazioni relative al numero di contatti anione- π riscontrati nelle strutture di letteratura per gli anioni più comuni, il tipo di ring aromatico interessato e la distanza media centroide-anione. Quest'ultimo parametro, pur non essendo completamente rappresentativo (per avere un'indicazione più precisa bisognerebbe conoscere anche la distanza anione-piano dell'anello e l'angolo α), fornisce comunque un'idea della forza delle interazioni in esame.

Si riportano di seguito le tabelle relative agli anioni Cl⁻, I⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ ed SO₄²⁻, insieme a qualche esempio illustrativo, poiché esse risulteranno utili nell'analisi delle strutture dei composti presentati in questa tesi.

Tabella 1.2.^{14a} Contatti anione- π per Cl⁻

chloride: 4,381 structures, 61 anion- π close contacts found			
ring	number of anion- π contacts observed	mean anion-centroid distance (D , Å)	relative standard deviation of the data set (RSD, %)
R1 (phenyl)	19	3.326	13
R2 (pyridine)	21	3.427	3
R3 (pyridazine)	1	3.537	n.a. ^a
R4 (pyrimidine)	5	3.288	9.5
R5 (pyrazine)	9	3.407	2.5
R7 (1,2,4-triazine)	1	3.633	n.a.
R8 (1,3,5-triazine)	3	3.332	n.a.
R11 (1,2,4,5-tetrazine)	2	3.396	n.a.

^a The relative standard deviation (RSD) of the data set can not be calculated if the number of contacts found is ≤ 2 . n.a. stands for "not available".

Tabella 1.3.^{14a} Contatti anione- π per Γ^-

iodide: 1,374 structures, 3 anion- π close contacts found			
ring	number of anion- π contacts observed	mean anion-centroid distance (D , Å)	relative standard deviation of the data set (RSD, %)
R1 (phenyl)	2	3.498	n.a.
R8 (1,3,5-triazine)	1	3.619	n.a.

Tabella 1.4.^{14a} Contatti anione- π per NO_3^-

nitrate: 2,229 structures, 584 anion- π close contacts found			
ring	number of anion- π contacts observed	mean anion-centroid distance (D , Å)	relative standard deviation of the data set (RSD, %)
R1 (phenyl)	63	3.324	6
R2 (pyridine)	359	3.302	4
R3 (pyridazine)	18	3.108	4.5
R4 (pyrimidine)	51	3.190	4
R5 (pyrazine)	67	3.104	6
R7 (1,2,4-triazine)	13	3.084	4
R8 (1,3,5-triazine)	10	3.160	6.5
R11 (1,2,4,5-tetrazine)	3	3.164	0.5

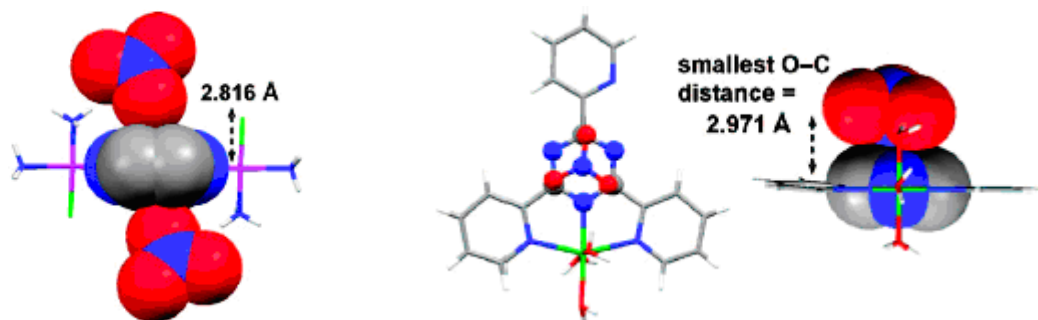


Figura 1.7. *A sinistra.* Modello space filling che illustra l'interazione anione- π tra un anione nitrato e un anello pirazinico nel composto EKIPOD (codice CSD).⁴³ *A destra:* interazione anione- π tra un anione nitrato ed un anello triazinico nel composto TANYAJ (codice CSD),⁴⁴ *top view* e *side view*. Immagini riprodotte dal rif. 14a.

Tabella 1.5.^{14a} Contatti anione- π per ClO_4^-

perchlorate: 7,942 structures, 1,933 anion- π close contacts found			
ring	number of anion- π contacts observed	mean anion-centroid distance (D , Å)	relative standard deviation of the data set (RSD, %)
R1 (phenyl)	175	3.285	6
R2 (pyridine)	1454	3.267	4.5
R3 (pyridazine)	58	3.115	5
R4 (pyrimidine)	82	3.173	5
R5 (pyrazine)	108	3.163	4.5
R7 (1,2,4-triazine)	11	3.049	4
R8 (1,3,5-triazine)	15	3.141	5.5
R11 (1,2,4,5-tetrazine)	30	2.908	4.5

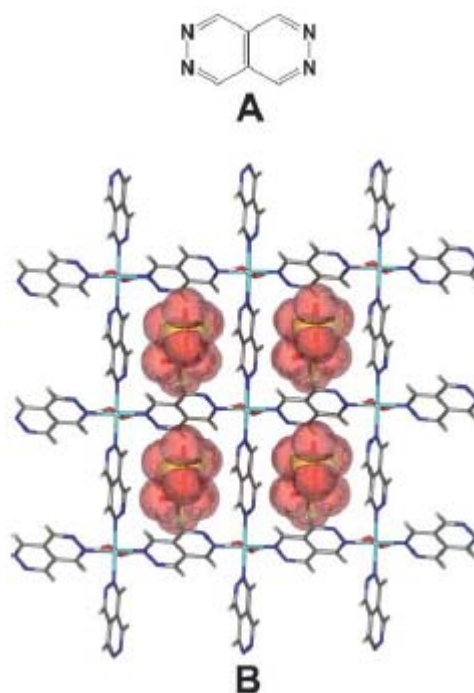


Figura 1.8. (A) Schema del legante piridazino[4,5-d]piridazina (L3). (B) Struttura bidimensionale del composto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{L3})_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,⁴⁵ in cui ciascuna maglia quadrata ingloba due anioni perclorato con distanze $\text{O} \cdots \pi$ corte. Immagine riprodotta dal rif. 14b.

Tabella 1.6.^{14a} Contatti anione- π per SO_4^{2-}

sulfate: 342 structures, 13 anion- π close contacts found			
ring	number of anion- π contacts observed	mean anion-centroid distance (D , Å)	relative standard deviation of the data set (RSD, %)
R1 (phenyl)	1	3.257	n.a.
R2 (pyridine)	6	3.366	11.5
R4 (pyrimidine)	7	2.986	8.5
R5 (pyrazine)	3	3.085	7

Bibliografia.

1. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 647.
2. (a) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2000; (b) G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2014.
3. G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
4. G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2007**, 46, 8356.
5. J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
6. V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991.
7. F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry. An Introduction*, Wiley, Chichester, **1991**.
8. a) J.S. Lindsey, *New J. Chem.*, **1991**, 15, 153; b) G.M. Whitesides *et al.*, *Science*, **1991**, 254, 1312.
9. a) *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry*, H.-J. Schneider, H. Dürr (Eds.), VCH, Weinheim, **1991**; b) *Supramolecular Chemistry*, V. Balzani, L. De Cola (Eds.), Kluwer, Dordrecht, **1992**; c) *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* L. Fabbrizzi, A. Poggi (Eds.), Kluwer, Dordrecht, **1994**; d) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.L. Atwood, *et al.* (Eds.), Pergamon Press, Oxford, **1996**, Vol. 1-10; e) *Physical Supramolecular Chemistry*, L. Echegoyen, A.E. Kaifer (Eds.), Kluwer, Dordrecht, **1996**; f) *Modular Chemistry*, J. Michl (Ed.), Kluwer, Dordrecht, **1997**; g) *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, J.-P. Sauvage (Ed.), Wiley, New York, **1999**; h) *Supramolecular Science: Where It is and Where It is Going*, R. Ungaro, E. Dalcanale (Eds.), Kluwer, Dordrecht, **1999**; i) H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**; j) J.W. Steed, J.L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**; k) G.R. Newkome *et al.*, *Dendrimers and Dendrons*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; l) S.J. Rowan *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 898; m) J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, 99, 4763.
10. J.-M. Lehn, in *Perspectives in Coordination Chemistry*, A.F. Williams *et al.* (Eds.), VCH, Basel, **1992**, p. 447.
11. J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89.
12. E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, X. Ottenwaelder, R. Lescouezec, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.*, **2008**, 2780–2805.
13. B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629.
14. a) T. J. Mooibroek, C. A. Black, P. Gamez, J. Reedijk, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 1082; b) B. L. Schottel, H. T. Chifotides and K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 68, e riferimenti contenuti in entrambi.
15. D. Braga, F. Grepioni, G.R. Desiraju, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1375.
16. (a) C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781; (b) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1461.
17. (a) R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3735. (b) R. E. Merrifield, H. E. Simmons *Topological Methods in Chemistry*; John Wiley and Sons, Inc.: New York. **1989**. (c) A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley-Interscience, New York, **1977**.
18. M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 319.
19. Maddox, J. *Nature* **1988**, 335, 201.

20. a) M.Zuhayra, W. U. Kampen, E. Henze, Z. Soti, L. Zsolnai, G. Huttner and F. Oberdorfer, *J. Am. Chem. Soc.* (2006), 128, 424-425; b) Stillinger, F. H. *Science* 1980, 209, 451-457; c) Koëddermann, T.; Schulte, F.; Huelsekopf, M.; Ludwig, R. *Angew Chem., Int. Ed.* 2003, 42, 4094-4098; d) Udalde, J. M.; Alkorta, I.; Elguero, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 717-720; e) L.-S. Long, Y.-R. Wu, R.-B. Huang and L.-Z. Zheng, *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 3798; f) D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, New York, 1969; g) R. Ludwig, *Angew. Chem.* 2001, 113, 1856; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 1808; h) F. N. Keutsch, R. J. Saykally, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2001, 98, 10533.
21. B. P. Hay, V. S. Bryantsev, *Chem. Commun.*, 2008, 2417.
22. a) Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *J. Org. Chem.* 1997, 62, 4687-4691; b) Gallivan, J. P.; Dougherty, D. A. *Org. Lett.* 1999, 1, 103-105; c) Quinonero, D.; Garau, C.; Rotger, C.; Frontera, A.; Ballester, P.; Costa, A.; Deya, P. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41, 3389-3392; d) Mascal, M.; Armstrong, A.; Bartberger, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 6274-6276; e) Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 8593-8598; f) Quinonero, D.; Garau, C.; Frontera, A.; Ballester, P.; Costa, A.; Deya, P. M. *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 4632-4637.
23. a) L. Infantes, S. Motherwell, *CrystEngComm*, 2002, 4, 454-461; b) L. Infantes, J. Chisholm, S. Motherwell, *CrystEngComm*, 2003, 5, 480-486; c) M. Mascal, L. Infantes, J. Chisholm, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, 32-36.
24. a) R. J. Saykally, G. A. Blake, *Science*, 1993, 259, 1570-1575; b) J. D. Cruzan, L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, J. G. Loeser, R. J. Saykally, *Science*, 1996, 271, 59-62; c) K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A*, 1997, 48, 8995-9010; d) M. R. Viant, J. D. Cruzan, D. D. Lucas, M. G. Brown, K. Liu, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A*, 1997, 48, 9032-9041; e) J. D. Cruzan, M. R. Viant, M. G. Brown, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A*, 1997, 48, 9022-9031; (f) K. Liu, M. G. Brown, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A*, 1997, 48, 9011-9031.
25. O. Fabelo, J. Pasan, L. Canadillas-Delgado, F. S. Delgado, A. Labrador, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Perez, *CrystEngComm*, 2008, 10, 1743 e riferimenti ivi contenuti.
26. N.-H. Hu, Z.-G. Li, J.-W. Xu,* H.-Q. Jia, J.-J. Niu, *Cryst. Growth Des.*, 2007, 7, 15.
27. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, 1990, 23 (4), 120-126, e riferimenti ivi contenuti.
28. a) Z. Yang, M. Ebihara, T. Kawamura 2006 *Inorg. Chim. Acta*, 359, 2465; b) P. M. T. Piggot, L. A. Hall, A. J. P. White, D. J. Williams 2004, *Inorg. Chim. Acta*, 357, 207; c) S. M. Reutzell-Edens, J. K. Bush, P. A. Magee, G. A. Stephenson, S. R. Byrn 2003, *Cryst. Growth Des.*, 3, 897; d) D. Cheng, M. A. Khan, R. P. Houser 2002, *Cryst. Growth Des.*, 2, 415; e) Yue-Peng Cai, Guo-Bi Li, Guang-Ping He, Cheng-Yong Su, An-Wu Xu, Chi Zhang 2004, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 60, o2062; f) J. Costa, R. Delgado, M. G. B. Drew, V. Felix, R. T. Henriques, J. C. Waerenborgh 1999, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3253; g) Xu-Fang Chen, Peng Cheng, Xin Liu, Bin Zhao, Dai-Zheng Liao, Shi-Ping Yan, Zong-Hui Jiang 2001, *Inorg. Chem.*, 40, 2652; h) E. Freire, S. Baggio, R. Baggio, L. Suescun 1999, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 55, 1780; i) D. Mootz, M. Schilling 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 7435; j) Gaduo, Jian-Rong Su, Duan-Jun Xu 2005, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 61, m950; k) I. A. Guzei, S. O. Ojwach, J. Darkwa 2005, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 61, m1492; l) P. E. Riley, V. L. Pecoraro, C. J. Carrano, K. N. Raymond 1983, *Inorg. Chem.*, 22, 3096; m) Wai-Fun Yeung, Hoi-Ki Kwong, Tai-Chu Lau, Song Gao, Lap Szeto, Wing-Tak Wong 2006, *Polyhedron*, 25, 1256; n) N. U. Kamath, K. Venkatesan 1984, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 40, 559; o) S. Hubert, A.

- Mohamadou, C. Gerard, J. Marrot **2007**, *Inorg. Chim. Acta*, 360, 1702; p) Xue-Qin Song, W. Dou, Wei-Sheng Liu, Jing-Xin Ma **2007**, *Inorg. Chem. Commun.*, 10, 419; q) Jiang-Gao Mao, Hong-Jie Zhang, Jia-Zuan Ni, Shu-Bin Wang, T. C. W. Mak **1999**, *Polyhedron*, 18, 1519; r) S. R. Batten, P. Jensen, C. J. Kepert, M. Kurmoo, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. J. Price **1999**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2987; s) C. R. Kmety, Qingzhen Huang, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. L. Manson, S. McCall, J. E. Crow, K. L. Stevenson, J. S. Miller, A. J. Epstein **2000**, *Phys. Rev. B, Condens. Mat.*, 62, 5576; t) Zhao-Peng Deng, Shan Gao, Li-Hua Huo, Jing-Gui Zhao **2005**, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 61, m2550; u) J. Emsley, N. M. Reza, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse **1986**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 313.
29. S. Pal, N. B. Sankaran and A. Samanta, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003, **42**, 1741.
30. Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4687–4691.
31. Gallivan, J. P.; Dougherty, D. A. *Org. Lett.* **1999**, 1, 103–105.
32. Quinero, D.; Garau, C.; Rotger, C.; Frontera, A.; Ballester, P.; Costa, A.; Deya, P. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 3389–3392.
33. Mascal, M.; Armstrong, A.; Bartberger, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6274–6276.
34. Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8593–8598.
35. a) C. Garau, A. Frontera, D. Quinero, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *Anion- π Interactions, in Recent Research Developments in Chemical Physics*, ed. S. G. Pandalai, Transworld Research Network, Kerala, India, **2004**, vol. 5, pp. 227 e riferimenti ivi contenuti; b) C. Garau, A. Frontera, D. Quinero, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *ChemPhysChem*, **2003**, 4, 1344.
36. C. Garau, A. Frontera, D. Quinero, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 9423 e riferimenti ivi contenuti.
37. A. Clements, M. Lewis, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 12705.
38. S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4508.
39. P. de Hoog, P. Gamez, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 5815.
40. a) B. L. Schottel, J. Bacsá and K. R. Dunbar, *Chem. Commun.*, **2005**, 46; b) B. L. Schottel, H. T. Chifotides, M. Shatruk, A. Chouai, J. Bacsá, L. M. Perez and K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5895.
41. Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: New York, 2000.
42. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
43. Komeda, S.; Kalayda, G. V.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Yamanaka, Y.; Sato, T.; Chikuma, M.; Reedijk, J. *J. Med. Chem.* **2003**, 46, 1210–1219.
44. Zibaseresht, R.; Hartshorn, R. M. *Aus. J. Chem.* **2005**, 58, 345–353.
45. I. A. Gural'skiy, P. V. Solntsev, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch, *Chem. Commun.*, **2006**, 4808.

Capitolo 2

Nuovi composti di coordinazione contenenti il legante 2,2'-bipirimidina.

*The important thing in Science is not so much to obtain new facts
as to discover new ways of thinking about them.*

W. L. Bragg

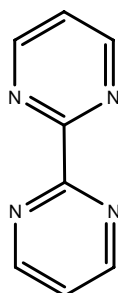
Introduzione

La chimica di coordinazione fornisce una grande varietà di gruppi “a ponte” (leganti bis-bidentati) per ottenere specie polinucleari che manifestino interazioni magnetiche di scambio.

Particolarmente rilevanti, in questo contesto, si sono rivelati i leganti di tipo ossalato, di formula generale XYC_2ZW (con X, Y, Z e W atomi donatori), la cui peculiarità risiede nel dar luogo a ponti dalla geometria planare capaci di mediare l'interazione magnetica tra due ioni metallici anche significativamente distanti (separazione $> 5 \text{ \AA}$). Negli anni '80, il magnetismo molecolare ebbe un notevole sviluppo grazie alla possibilità di ottenere nuovi materiali mediante la sintesi di composti di coordinazione contenenti questi leganti. Lo studio di questi sistemi permise di stabilire l'influenza del legante a ponte, o più esattamente, dell'atomo donatore, sull'intensità dell'accoppiamento magnetico.^{1,2}

L'utilizzo del legante aromatico 2,2'-bipirimidina (bpym, Schema 2.1) per la costruzione di polimeri di coordinazione risale agli stessi anni.³ L'analogia strutturale tra questa molecola ed i leganti della famiglia dell'ossalato è evidente, ed in effetti anche la bpym si è rivelata capace di mediare forti accoppiamenti magnetici tra gli ioni metallici legati a ponte (con costanti di accoppiamento magnetico J che possono raggiungere valori di ca. -240 cm^{-1} quando ad essere operativo è il percorso di scambio σ *in-plane*).^{3b} Dal punto di vista sintetico la neutralità della molecola di bpym si è rivelata un vantaggio rispetto ai leganti tipo ossalato (con carica -2), e può essere considerata la chiave vincente della sua ben nota versatilità. Infatti, contrariamente all'ossalato, che può adottare molti modi di coordinazione differenti (sebbene quella a ponte e quella terminale siano le più frequenti), per la bipirimidina ci sono due uniche possibilità: la coordinazione da bidentata (terminale) e quella da bis-bidentata (a ponte).

Tuttavia, è stato dimostrato che composti di coordinazione di varia dimensionalità possono essere facilmente ottenuti con bpym, semplicemente utilizzando diversi rapporti metallo-legante, controioni di natura differente e, a volte, leganti aggiuntivi.



Schema 2. 1

L'interesse dei ricercatori verso questo legante ha dunque una duplice matrice: la possibilità di impiegarlo nella costruzione di materiali magnetici si fonde, di fatto, con l'opportunità di utilizzarlo come *building block* versatile per l'ottenimento di nuove architetture (supra)molecolari.

Molteplici sono state, nel corso degli ultimi 20 anni, le strutture caratterizzate contenenti bpym e ioni metallici della prima serie di transizione. Tra questi, alcuni hanno mostrato proprietà magnetiche molto interessanti, ed è in particolare a questa classe di composti che si è rivolto il lavoro di ricerca presentato in questo capitolo. Le tematiche affrontate sono varie e vale la pena elencarle, seguendo l'ordine logico in cui sono stati organizzati i diversi paragrafi.

§ 2.1. Complessi dinucleari di Cu(II) e bpym in rapporto stechiometrico 2:3.

In letteratura esiste un solo complesso appartenente a questa categoria, il composto di formula $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4$. Lo studio condotto durante questo lavoro di tesi è stato teso all'ottenimento di nuovi complessi dimeri cationici di Cu(II) e bpym con diversi controioni. Anioni notoriamente poco coordinanti sono stati impiegati in via preferenziale, sebbene non esclusiva. La particolare stechiometria di questi complessi [2 Cu : 3 bpym] è resa possibile dalla concomitante coordinazione della bpym sia da bidentata che da bis-bidentata.⁴ La semplicità di questo tipo di sistema offre in principio la possibilità di una buona interpretazione dei dati magnetici. Nel contempo, la correlazione struttura-proprietà offre interessanti spunti per stabilire quanto le piccole variazioni strutturali possano influenzare le proprietà magnetiche di composti molto simili.

§ 2.2. Complessi μ -OH di Cu(II) contenenti bpym.

I complessi di Cu(II) contenenti un doppio ponte idroxo rappresentano un'importante classe di composti, soprattutto per la possibilità che questo tipo di legante offre nella progettazione di specie ferromagnetiche. Negli ultimi 30 anni il magnetismo molecolare ha subito un notevole sviluppo grazie alle conoscenze acquisite su questi sistemi, che sono anche oggi oggetto di studi sia sperimentali che teorici, tesi al miglioramento del modello proposto per le correlazioni struttura-magnetismo. In passato, impiegando i leganti bpym e OH⁻ (spesso generato nell'ambiente di reazione grazie alla modulazione del pH) sono state ottenute due specie dimeriche (con bpym terminale)^{5,6} e quattro specie monodimensionali.^{6,7} Le proprietà magnetiche delle catene sono particolarmente interessanti perché i due tipi di leganti a ponte mediano interazioni di segno opposto. Questi sistemi possono essere indicati, per comodità, come "catene alternate ferro-antiferro." Lo studio che si presenta è stato teso all'ottenimento di nuovi composti rientranti in questa categoria.

§ 2.3. Complessi di Cu(II) contenenti bpym e alogenuri.

In letteratura esistono solo tre esempi di complessi di rame(II) e bpym in cui risultano presenti anche ioni cloruro o bromuro a ponte.⁸ L'interesse verso questa categoria di composti, pur motivato da ragioni legate allo studio delle proprietà magnetiche mediate da ponti alogenuri, ha dunque una seconda valenza, quella dello studio della reattività del rame(II) nei confronti di fluoruro e ioduro, in presenza del legante bpym.

§ 2.4. Complessi di Ni(II), Co(II) e Zn(II) contenenti bpym e ossalato.

L'utilizzo simultaneo dei leganti bpym e ox ha permesso, in passato, la sintesi di materiali bidimensionali omometallici di formula generale $[\text{M}_2(\text{bpm})(\text{ox})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dove M = Cu(II), Fe(II) [$n =$

5] e Mn(II) [$n = 6$].⁹ Nel corso di questo lavoro di tesi, l'interesse verso questo tipo di sistemi è derivato dalla volontà di investigare la possibilità di ottenere composti eterometallici di formula generica $[\text{CuM}(\text{bpm})(\text{ox})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Il primo passo in questa direzione è stato compiuto tentando di completare la serie dei composti omonucleari $[\text{M}^{\text{II}}(\text{bpm})(\text{ox})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ossia ottenere gli analoghi di Co(II), Ni(II) e Zn(II) in modo da avere dati strutturali utili in seguito per la risoluzione dei composti etero. Questa ricerca non ha condotto, per il momento, all'ottenimento di composti eterometallici a stechiometria definita, ed il lungo lavoro di indagine effettuato non verrà riportato in questa tesi. I risultati presentati si riferiscono ai sistemi omometallici.

§ 2.5. Studio di composti contenenti i leganti bpym e pirofosfato.

Lo ione pirofosfato è una molecola importante nel campo della biologia, in quanto rientra in numerosi processi che avvengono a livello cellulare. Dal 2001,¹⁰ alcuni ricercatori hanno cominciato a studiarne le proprietà di coordinazione, utilizzandolo come legante potenzialmente bis-bidentato in complessi di metalli di transizione, e ad investigarne le proprietà come mediatore dell'interazione elettronica tra due centri paramagnetici legati a ponte. I complessi contenenti pirofosfato caratterizzati strutturalmente sono però ancora oggi rari. Questa linea di ricerca è stata intrapresa soprattutto con l'intento di contribuire a sopperire a questa mancanza di dati strutturali. L'impiego simultaneo di bpym e pirofosfato ha rappresentato l'occasione per tentare di arricchire la gamma di esempi noti con strutture ad alta dimensionalità.

Bibliografia.

1. Vicente R., Ribas J., Alvarez S., Segui A., Solans X., Verdaguer M., *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 4004.
2. Kahn O. *Molecular Magnetism*; VCH: Weinheim, Germany, 1993.
3. (a) De Munno, G.; Bruno, G., *Acta Cryst.* **1984**, C40, 2030; (b) M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 3160.
4. Esistono solo pochi esempi in letteratura di questa tipologia di composti, che comprendono complessi di Cu(II) o Co(II): a) S. Kawata, S. Kitagawa, M. Enomoto, H. Kumagai, M. Katada **1998** *Inorg.Chim.Acta*, 283, 80; b) G. Francese, H. W. Schmalle, S. Decurtins **1999**, *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.*, 55, 730; c) G. De Munno, M. Julve, M. Verdaguer, G. Bruno **1993**, *Inorg. Chem.*, 32, 2215; d) G. De Munno, T. Poerio, M. Julve, F. Lloret, G. Viau **1998**, *New J. Chem.*, 22, 299; e) G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi **1994**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1175.
5. I. Castro, M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, J. A. Real, F. Lloret, J. Faus., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1793, e riferimenti ivi contenuti.
6. G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdaguer, A. Caneschi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 157-165.
7. M. L. Kirk, W. E. Hatfield, M. S. Lah, D. Kessissoglou, V. L. Pecoraro, L. W. Morgan, J. D. Petersen, *J. Appl. Phys.* **1991**, 69(8), 6013-6015.
8. (a) M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, M. Verdaguer, *J. Chem. Res.* **1987**, 152; *Inorg.Chem.* **1988**, 27, 3160; (b) S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, Li-Min Zheng, J. Ensling, A. Hauser **1995** *Inorg.Chem.*, 34, 5501.
9. (a) con Mn^{II}: G. De Munno, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, R. Sessoli, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 408; (b) con Fe^{II}: D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, J. Curèly, A. M. Babb, J. Y. Lu, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 161; (c) con Cu^{II}: G. De Munno, M. Julve, F. Nicolò, F. Lloret, J. Faus, R. Ruiz, E. Sinn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 613.
10. P. E. Kruger, R. P. Doyle, M. Julve, F. Lloret, M. Nieuwenhuyzen, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1726.

2.1

Complessi dinucleari di Cu(II) e bpym in rapporto stechiometrico 2:3.

Nel 1990, Alvarez *et al.*,¹ studiando la correlazione magnetico-strutturale in complessi dinucleari di rame contenenti ossalato a ponte, rilevarono chiaramente come piccole distorsioni della struttura molecolare possano indurre variazioni nel valore della costante magnetica J (vedi Appendice). E' abbastanza notevole rilevare che complessi simili con bipyrimidina presentino, pur con le stesse distorsioni, variazioni più accentuate. L'importanza dell'effetto di piccole distorsioni geometriche sulle proprietà magnetiche di composti simili è alla base dello studio presentato in questo paragrafo.

Il sistema in esame consiste di dimeri di Cu(II) e bpym con stechiometria 2:3, in cui, cioè, una sola molecola di bpym è in coordinazione bis-bidentata, mentre le altre due agiscono da leganti terminali. In letteratura esiste già un complesso di Cu(II) di questo tipo, il composto di formula $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4$ (figura 2.1.1), del quale nel 1993 Julve *et al.* riportarono una elegante correlazione tra proprietà magnetiche e strutturali.² La spiegazione fornita per giustificare il debole accoppiamento antiferromagnetico ($J = -19 \text{ cm}^{-1}$) mediato dalla bpym a ponte in questo complesso è da ricercarsi nella mancanza del cosiddetto "percorso di scambio σ *in-plane*". Con parole semplici, possiamo dire che forti accoppiamenti antiferromagnetici sono solitamente mediati dalla bipyrimidina solo se i piani equatoriali dei due ioni Cu(II) esacoordinati legati a ponte ed il piano medio del legante sono coplanari (o, almeno, paralleli). Come indicato nello schema in figura 2.1.0, nei composti con stechiometria 2:3 questo requisito non è realizzabile, in quanto i piani equatoriali dei due ioni metallici formano piuttosto un angolo vicino a 90° con il piano contenente il legante a ponte [due molecole di bpym coordinano uno stesso ione metallico sempre *in cis*, per motivi sterici].

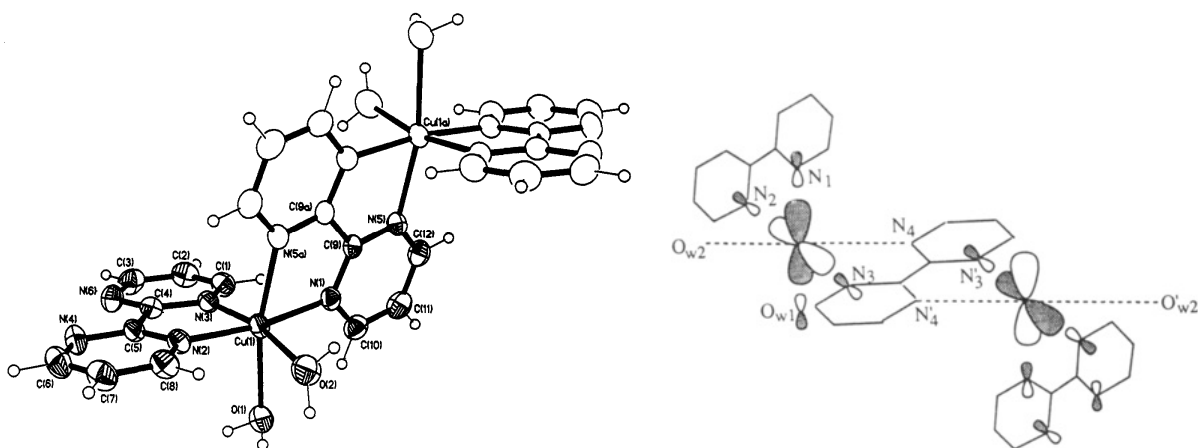


Figura 2.1.0. Struttura del complesso $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4$ e schema degli orbitali magnetici.

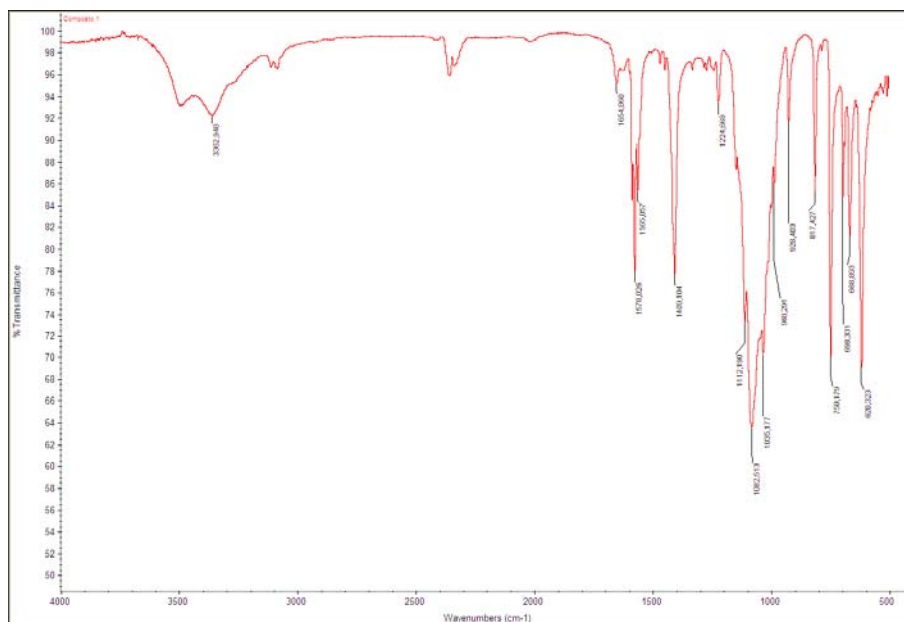
In queste condizioni, è molto difficile ottenere valori di J più piccoli di quello osservato nel complesso con perclorato. Piuttosto, è possibile pensare di "modulare" l'entità dell'accoppiamento fino a valori *positivi* della costante J , inducendo lievi differenze strutturali nell'unità cationica dinucleare (da imputare, ad esempio, anche solo ad effetti complessivi di *crystal packing*).

Questa possibilità è stata indagata nel corso di questo lavoro di tesi, impiegando controioni differenti dal perclorato e notoriamente poco coordinanti come triflato, tetrafluoroborato, nitrato, esafluorofosfato, ma anche coordinanti come, ad esempio, il solfato, arrivando in questo modo ad isolare quattro nuove specie con stechiometria 2:3. L'analisi strutturale dettagliata (in modo da evidenziarne similitudini e differenze sia all'interno dell'unità dimerica che nell'impaccamento cristallino) dei complessi sintetizzati rappresenta l'oggetto principale di questo paragrafo. Il comportamento magnetico dei composti, che sarà brevemente presentato, ha confermato la bontà della strategia di sintesi adottata, rivelando in effetti una dipendenza della costante J dalle piccole differenze strutturali che non possono non derivare dalla presenza di diversi controioni. Calcoli teorici sono in corso per verificare quali siano i parametri più significativi a determinare, per le proprietà magnetiche di bulk, l'indebolimento del contributo antiferro- a favore di quello ferro-magnetico.

Sintesi, cristallizzazione, e dati cristallografici dei complessi :

- (1) $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4$
- (2) $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$
- (3) $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (3a) $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{F})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- (4) $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Il composto **1** è stato ottenuto come da letteratura.²



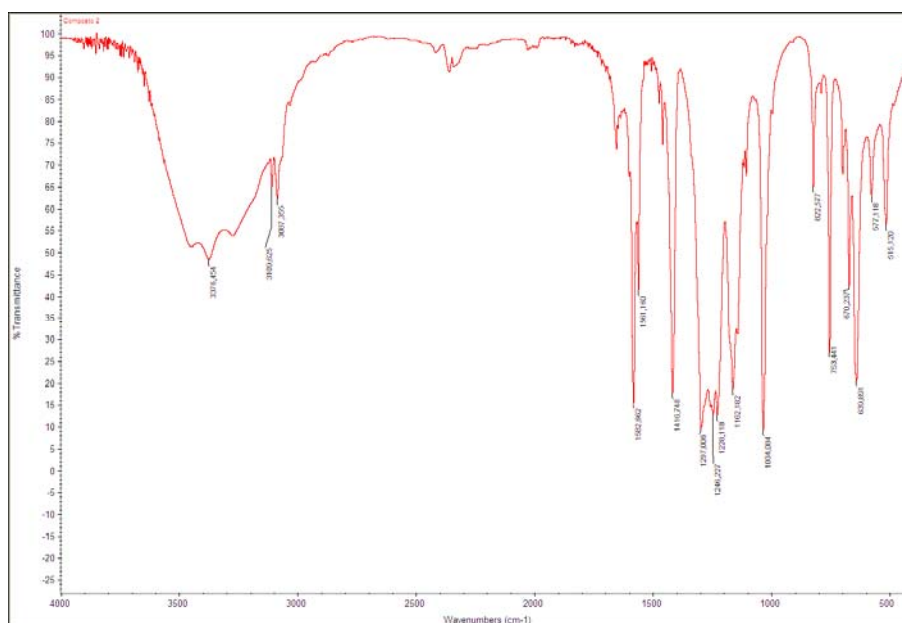
Spettro IR del composto **1**.

I composti **2**, **3** e **4** sono stati tutti ottenuti in condizioni di sintesi stechiometriche [sale di Cu(II) (2 mmol) + bpym (3 mmol)], in solvente acquoso, e cristallizzati in beaker, per evaporazione lenta della soluzione. Cristalli di **2** e **3** sono comparsi a soluzione quasi a secco, sotto forma di parallelepipedi azzurri e blu scuro, rispettivamente.

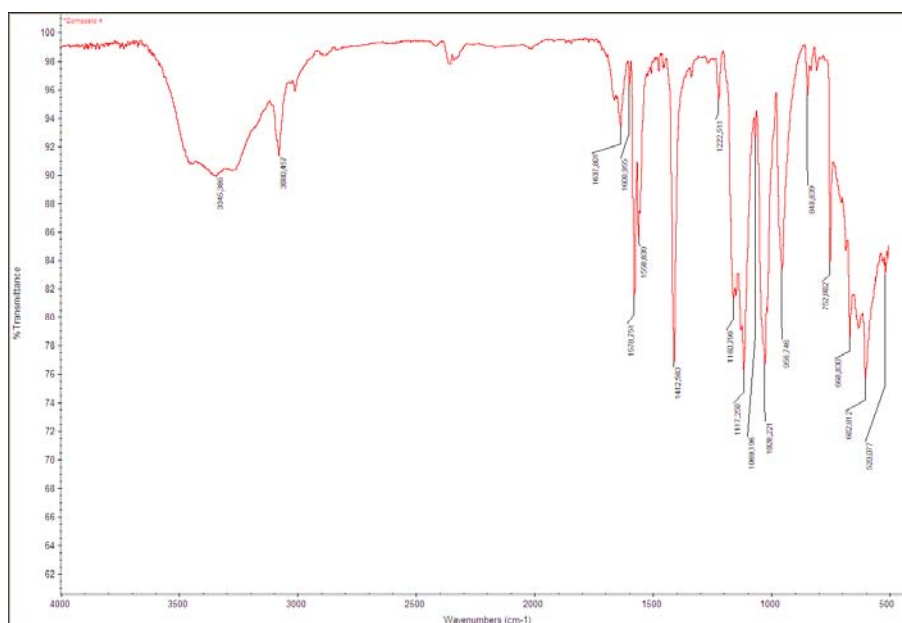
Il composto **3a** è stato invece ottenuto nel corso dell'indagine del sistema Cu-bpym-F⁻, di cui si discuterà nel paragrafo 2.3, nelle stesse condizioni di reazione che hanno portato all'isolamento dei composti **9** e **10**:

Reazione: Cu(NO₃)₂ · 6H₂O (1 mmol) + ^tBu₄NF (4 mmol) + bpym (2 mmol).

La reazione è stata condotta in contenitore di plastica. I reagenti sono stati disciolti in etanolo e mescolati nell'ordine indicato [la strategia di sintesi sarà discussa ampiamente in § 2.3]. Il composto è stato ottenuto sotto forma di cristalli azzurri aghiformi, in seguito a parziale evaporazione del solvente [i tempi del processo sono più lunghi di quelli che portano all'isolamento del composto **9**, dell'ordine di 3-4 giorni]



Spettro IR del composto **2**.



Spettro IR del composto **4**.

Tabella 2.1a Dati cristallografici dei complessi $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4$ (**1**), $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ (**2**), $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{F})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3a**) e $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4**).

Composto	1	2	3	3a	4
Formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_{10}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{CuF}_6\text{N}_6\text{O}_8\text{S}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{CuN}_8\text{O}_9$	$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{FN}_{14}\text{O}_{12}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{O}_{17}\text{S}_2$
<i>Mr</i>	535.72	634.96	478.86	871.70	955.85
Nuclearità	dimero	dimero	dimero	dimero	dimero
Morfologia del crist.	cubico	punta di lancia	parallelepipedo	parallelepipedo	prisma esagonale
Colore del cristallo	azzurro-verde	azzurro	blu	celeste	azzurro
Sistema cristallino	triclino	triclino	triclino	triclino	triclino
Gruppo spaziale	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> /Å	9.265(2)	9.488(2)	9.718(2)	9.6373(2)	6.642(1)
<i>b</i> /Å	10.851(2)	11.401(2)	9.894(2)	11.1829(2)	12.854(2)
<i>c</i> /Å	11.117(2)	11.824(2)	11.142(2)	17.3828(4)	20.870(4)
α /°	118.27(3)	65.309(5)	97.51(1)	97.848(1)	91.963(7)
β /°	103.89(3)	85.535(4)	104.96(2)	96.092(1)	96.740(6)
γ /°	91.28(3)	74.110(4)	113.33(2)	112.793(1)	91.285(7)
<i>U</i> / Å ³	943.4(3)	1116.6(3)	917.0(3)	1684.79(6)	1768.0(5)
<i>Z</i>	2	2	2	2	2
<i>T</i> /K	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	100(2)
<i>D</i> _{calc} /gcm ⁻³	1.886	1.888	1.734	1.718	1.796
<i>F</i> (000)	540	636	488	888	980
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ /mm ⁻¹	1.510	1.272	1.260	1.356	1.415
Rifl. raccolti	4376	16246	3463	42045	15516
Rifl. Indip. [Rint]	4121 [0.0151]	4537 [0.0171]	3255 [0.0134]	8306 [0.0204]	7127 [0.0367]
Rifl. osserv. [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	3335	4237	2919	7330	6057
Num. parametri	293	347	289	497	568
Num. restraints	6	6	9	36	27
<i>R</i> ₁ ^a [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0.0437 (0.0548)	0.0419 (0.0441)	0.0382 (0.0422)	0.0511 (0.0562)	0.0335 (0.0420)
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0.1188 (0.1300)	0.1235 (0.1261)	0.1065 (0.1099)	0.1547 (0.1599)	0.0842 (0.0898)
<i>GOOF</i> ^c	1.057	1.064	1.080	1.058	1.055
Densità residua/e Å ⁻³	0.868 / -0.611	1.260 / -0.934	0.851 / -0.636	1.276 / -1.000	0.539 / -0.561

Analisi strutturale dei composti

[Cu₂(bpym)₃(H₂O)₄](ClO₄)₄ (**1**), [Cu₂(bpym)₃(H₂O)₄](CF₃SO₃)₄ (**2**),
[Cu₂(bpym)₃(H₂O)₄](NO₃)₄·2H₂O (**3**), [Cu₂(bpym)₃(H₂O)₂(F)₂](NO₃)₂·4H₂O (**3a**) e
[Cu₂(bpym)₃(H₂O)₂(SO₄)₂]·7H₂O (**4**).

I complessi **1** – **4** e **3a** sono tutti costituiti da unità dinucleari {[Cu(bpym)]₂(μ-bpym)}⁴⁺ centrosimmetriche in cui due molecole di bpirimidina cristallograficamente non equivalenti agiscono l'una da ponte tra due ioni Cu(II) e l'altra da legante terminale. Controioni e (eventualmente) molecole di solvente completano le rispettive strutture cristalline. Interazioni di tipo elettrostatico, π-π *stacking*, anione-π³ e legami a ponte idrogeno occorrono tra i diversi costituenti (cationi, anioni ed eventualmente solvente), portando a *networks* cristallini supramolecolari abbastanza compatti, come indicato dai valori della densità calcolata per questi composti [range in g/cm³: 1.718 (**3a**) - 1.888 (**2**)]. Come accennato nell'introduzione, la struttura e le proprietà magnetiche del composto **1** sono già state discusse da Julve, De Munno *et al.* in una comunicazione su *Inorganic Chemistry* (1993).² Tuttavia, se ne riporta qui una discussione strutturale rivisitata, alla luce del sempre crescente interesse verso le interazioni tra le nuvole elettroniche dei sistemi aromatici e piccole molecole anioniche o cationiche ("anion/cation-π interaction"). A tal fine si ricorda che cristalli di **1** sono stati riottenuti nel corso di questo lavoro di tesi e sottoposti a nuova analisi diffrattometrica. Pur senza pretesa di presentare dati cristallografici di migliore qualità rispetto a quelli di letteratura, la descrizione qui esposta si riferisce a questo nuovo set di dati.

[Cu₂(bpym)₃(H₂O)₄](ClO₄)₄ (**1**), [Cu₂(bpym)₃(H₂O)₄](CF₃SO₃)₄ (**2**) e
[Cu₂(bpym)₃(H₂O)₄](NO₃)₄·2H₂O (**3**). La struttura dei composti **1** – **3** è costituita da unità cationiche [Cu₂(bpym)₃(H₂O)₄]⁴⁺ ed anioni ClO₄⁻ (**1**), CF₃SO₃⁻ (**2**) ed NO₃⁻ (**3**) (figura 2.1.1). Un certo numero di molecole d'acqua di cristallizzazione (2 per ciascuna unità dimerica) è anche presente in **3**.

Ciascun atomo di rame presenta un intorno N₄O₂ ottaedrico distorto. Il piano equatoriale è definito da N(1), N(3), N(5) ed O(2w), con deviazione media dalla planarità piuttosto marcata in **1** [0.15(1) Å] e **2** [0.12(1) Å], e più lieve [0.03(1) Å] in **3**, e con l'atomo Cu(1) fuori da tale piano di 0.030(1), 0.020(1) e 0.013(1) Å in **1**, **2** e **3**, rispettivamente. Per ragioni di simmetria (un centro di inversione giace nel mezzo del legame C-C tra i due anelli pirimidinici della bpym a ponte) i piani equatoriali dei due atomi di rame cristallograficamente equivalenti sono coplanari. Le distanze Cu-N e Cu-O sono in linea con quelle riportate in letteratura per il Cu(II), il cui intorno è quasi sempre soggetto ad una elongazione assiale per effetto Jahn-Teller. In particolare, distanze ed angoli di legame all'interno dell'unità dinucleare in **1** sono in perfetto accordo con quelle precedentemente riportate.²

Gli anelli pirimidinici sono abbastanza planari e formano angoli diedri pari a 0° nel caso delle bpym a ponte (per simmetria) e di 1.5(3) in **1**, 2.9(1) in **2** e 4.5(2)° in **3** nel caso della bpym terminale, così che entrambi i leganti risultano nel complesso planari, quale che sia il modo di coordinazione adottato [deviazioni medie nel range 0.005(1) – 0.009(1) Å per le molecole a ponte e 0.015(1) – 0.038(1) Å per quelle terminali].

In tutte e tre i casi, i valori dell'angolo diedro formato dai piani equatoriali di Cu(1) ed i piani medi delle bpym terminali e a ponte sono vicini a 0 e 90° [7.7(2) e 84.7(1)° in **1**, 4.6(1) e 82.4(1)° in **2**, 1.8(1) e 88.0(1)° in **3**], rispettivamente.

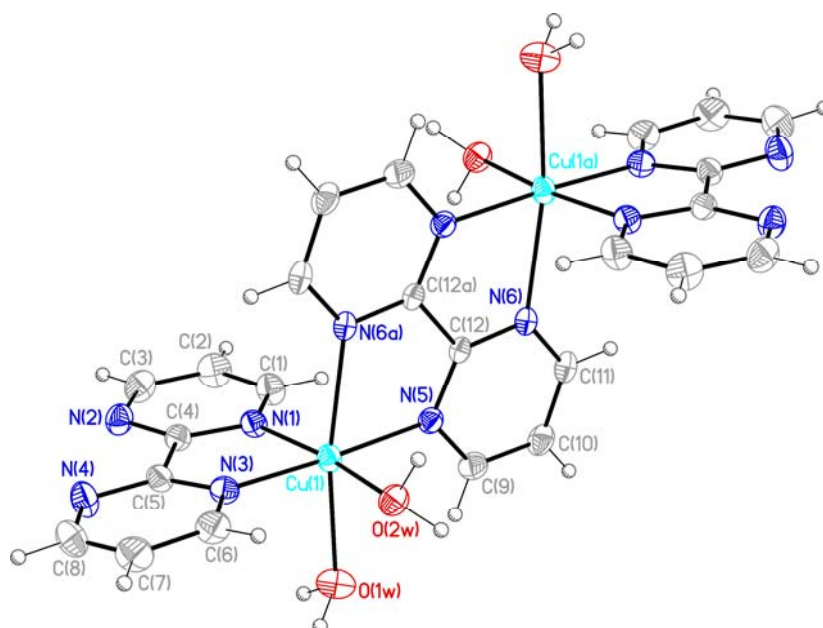


Figura 2. 1. 1. Rappresentazione ORTEP (ellissoidi termici al 30% di probabilità) dell'unità cationica dei complessi **1** – **3** e schema di numerazione degli atomi. Per l'operazione di simmetria (a) consultare la tabella 2.1.1.

Tabella 2.1.1. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per i composti **1** – **3**

	(1) ClO ₄ ⁻	(2) CF ₃ SO ₃ ⁻	(3) NO ₃ ⁻
Cu(1)-N(1)	2.063(3)	2.036(2)	2.024(2)
Cu(1)-N(3)	1.998(3)	2.001(2)	1.998(3)
Cu(1)-N(5)	2.010(3)	2.011(2)	2.043(2)
Cu(1)-N(6a)	2.277(3)	2.316(2)	2.335(2)
Cu(1)-O(1w)	2.360(3)	2.349(2)	2.368(3)
Cu(1)-O(2w)	2.049(3)	2.016(2)	1.983(2)
Cu(1)···Cu(1a)	5.683(3)	5.738(1)	5.794(1)
N(1)-Cu(1)-N(3)	81.0(1)	81.0(1)	80.5(1)
N(1)-Cu(1)-N(5)	93.4(1)	94.6(1)	97.6(1)
N(1)-Cu(1)-N(6a)	102.8(1)	99.2(1)	92.1(1)
N(1)-Cu(1)-O(1w)	86.3(1)	87.1(1)	89.3(1)
N(1)-Cu(1)-O(2w)	168.5(1)	171.7(1)	172.2(1)
N(3)-Cu(1)-N(5)	171.0(1)	170.9(1)	177.0(1)
N(3)-Cu(1)-N(6a)	96.1(1)	95.8(1)	101.4(1)
N(3)-Cu(1)-O(1w)	92.9(1)	93.8(1)	89.4(1)
N(3)-Cu(1)-O(2w)	93.5(1)	93.0(1)	91.7(1)
N(5)-Cu(1)-N(6a)	78.1(1)	77.0(1)	76.2(1)
N(5)-Cu(1)-O(1w)	93.9(1)	93.9(1)	93.0(1)
N(5)-Cu(1)-O(2w)	93.2(1)	92.1(1)	90.1(1)
N(6a)-Cu(1)-O(1w)	168.1(1)	169.2(1)	169.2(1)
N(6a)-Cu(1)-O(2w)	87.8(1)	87.1(1)	90.5(1)
O(1w)-Cu(1)-O(2w)	83.9(1)	87.5(1)	89.5(1)

1 : (a) -x+1,-y+1,-z+1; **2** : (a) -x+1,-y,-z; **3** : (a) -x-1,-y+1,-z+1.

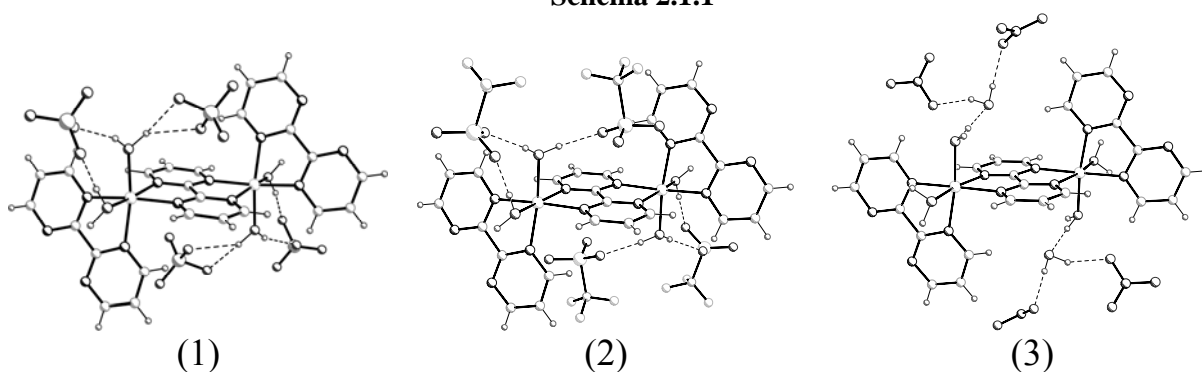
Nonostante si possa affermare che sottili differenze nell'intorno degli atomi di Cu(II) in **1**, **2** e **3** coinvolgono anche le distanze Cu-N equatoriali [esiste un *trend* discendente per la distanza Cu(1)-N(1) nel passare da **1** a **3**, mentre la distanza Cu(1)-N(5) in **3** è sensibilmente più grande che in **1** e **2**], il dato più rilevante riguarda le distanze Cu-N(6) [cioè con l'atomo di azoto in posizione assiale] e Cu-O_w (sia assiali che equatoriali), evidenziate in blu in tabella 2.1.1.

Passando da **1** a **3**, il legame equatoriale Cu(1)-O(2w), diventa sempre più corto, mentre un *trend* opposto investe le distanze assiali Cu(1)-O(1w) e Cu(1)-N(6a). In particolare, l'allungamento della distanza Cu(1)-N(6a) produce sia la diminuzione dell'angolo di *bite* della bpym bis-chelante [che passa da ca. 78 a ca. 76°], sia l'aumento della separazione intramolecolare Cu...Cu attraverso questo ponte [da ca. 5.68 a ca. 5.79 Å]. Come si vedrà, la costante di accoppiamento magnetico *J* per questi composti, sebbene la loro unità dinucleare presenta la medesima impalcatura, segue un preciso andamento che potrebbe essere proprio legato a queste piccole differenze strutturali.

1 – 3: Struttura tridimensionale. La struttura tridimensionale supramolecolare dei complessi **1 – 3** è dominata, come atteso, da interazioni di *stacking* tra le bpym terminali (dimero-dimero), interazioni anione- π (anione-dimero) e legami a ponte idrogeno. I valori di densità calcolata, intorno ad 1.9 g/cm³ per **1** e **2** [1.886 e 1.888, rispettivamente] e sensibilmente più basso per **3** [1.734 g/cm³], sono in accordo con la presenza di molecole di solvente nella terza struttura, fattore che gioca un ruolo importante nell'impaccamento cristallino. Date le differenti dimensioni degli anioni perclorato e triflato, inoltre, è facile aspettarsi che a produrre un identico valore di densità per **1** e **2** contribuisca un arrangiamento di cationi ed anioni leggermente differente nei due casi. L'analisi strutturale, come si vedrà, conferma questa ipotesi.

Lo schema 2.1.1 propone una vista delle unità cationiche e del loro immediato intorno anionico in **1 – 3**: l'analogia tra i composti **1** e **2** è evidente, così come le loro differenze rispetto a **3**.

Schema 2.1.1



In tutti e tre i composti, i leganti sono coinvolti in interazioni grafittiche che portano i dimeri ad arrangiarsi in piani supramolecolari. **1** e **2** presentano una tipologia di interazione intermolecolare pressoché identica, mentre **3** ne esibisce una diversa, come rappresentato in figure 2.1.2 e 2.1.3.

In definitiva, i dimeri si assemblano in catene [lungo la diagonale del piano *ab* in **1** e **2**, e lungo l'asse *c* in **3**] attraverso interazioni π - π *face-to-face* tra le bipyrimidine terminali, con distanza di *stacking* pari a ca. 3.34 Å in **1-2** e 3.32 Å in **3**. La formazione di un legame a ponte idrogeno intermolecolare del tipo O_w-H_w...N_{bpym}, osservabile in **1** e **2**, contribuisce a stabilizzare la prima interazione. In particolare, agendo sulla separazione intermolecolare Cu...Cu, che è pari a 7.401(4) Å in **1** e a 7.379(1) Å in **2**, tale interazione ha ripercussioni anche sul grado di sovrapposizione delle nuvole π , maggiore in **1-2** rispetto a **3** [dove la separazione Cu...Cu, in assenza del legame a ponte idrogeno intermolecolare, è 7.815(1) Å] (figura 2.1.2).

Tra catene adiacenti si instaurano poi deboli interazioni *edge-to-edge*, che coinvolgono anelli π di una bpym a ponte su una catena, e di una terminale sull'altra (figura 2.1.3). Tutto ciò porta alla formazione di strati cationici nel piano *ab* in **1-2** e *ac* in **3**.

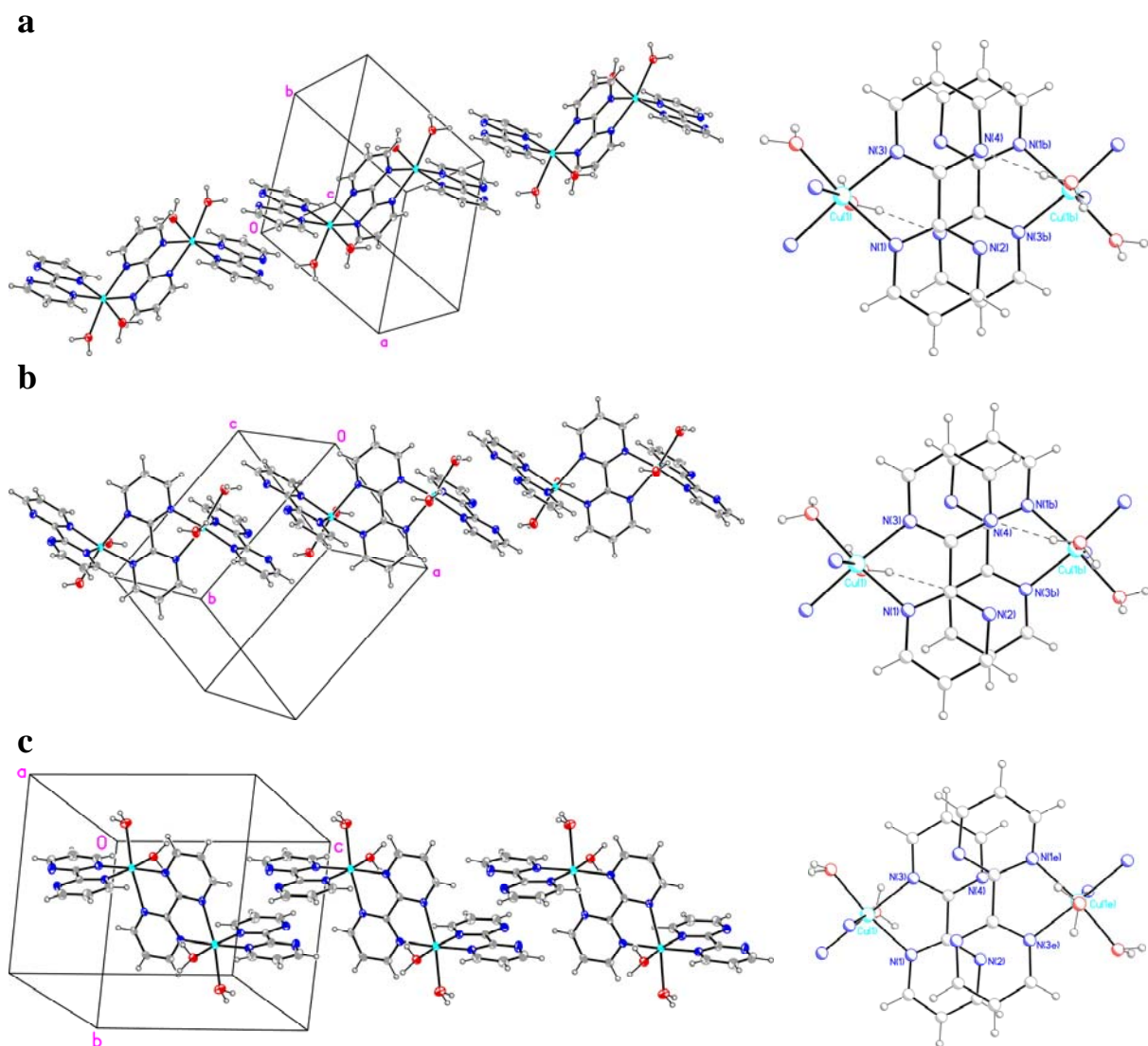


Figura 2. 1. 2. (a) e (b) Interazioni π - π tra le facce “esterne” delle bpym terminali che portano alla formazione di catene lungo la direzione della diagonale ab in **1** e **2**, rispettivamente [distanza di stacking 3.34(1) Å; (b) $-x, -y, -z$ per **1** e (b) $-x+2, -y-1, -z$ per **2**]. Si noti il legame a ponte idrogeno intermolecolare $O(w)-H(w)\cdots N$ che contribuisce a stabilizzare l’interazione π - π ed influenza il grado di sovrapposizione (ca. 60%). (c) Interazioni π - π tra le facce “interne” delle bpym terminali che dispongono le unità dinucleari in catene lungo la direzione dell’asse cristallografico c in **3** [distanza di stacking 3.32(1) Å, (e) $= -x-1, -y+1, -z$]. Si noti la mancanza del contributo di un legame a ponte idrogeno del tipo $O(w)-H(w)\cdots N$ osservato in **1** e **2** con conseguente diminuzione del grado di sovrapposizione in **3** (ca. 50%).

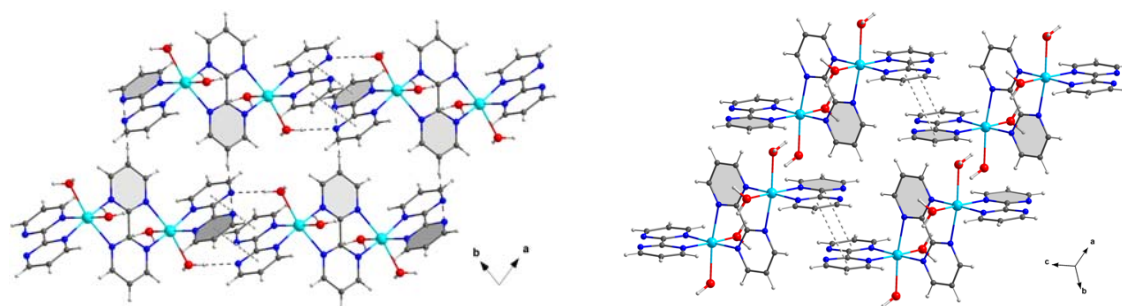


Figura 2. 1. 3. Interazioni π - π *edge-to-edge* inter-catene, che coinvolgono bpym terminali e bpym a ponte di catene adiacenti. Gli anelli interessati sono marcati in grigio. A *sinistra*: Tipologia di interazione in **1** e **2**. A *destra*: Tipologia di interazione in **3**.

Come mostrato nello schema 2.1.1, in **1** e **2** i controioni sono ancorati alle unità cationiche per mezzo di legami a ponte idrogeno che coinvolgono le molecole d'acqua coordinate.

Nel composto **3**, invece, gli anioni sono legati alle unità dimeriche non solo con legami a ponte idrogeno diretti, ma anche attraverso l'intermediazione di una molecola d'acqua di cristallizzazione (tabella 2.1.2). La simmetria del sistema è tale per cui si osserva la formazione di *clusters* esa- ed ottamerici misti (vedi Capitolo 1), contenenti ioni NO_3^- e molecole d'acqua (figura 2.1.4).

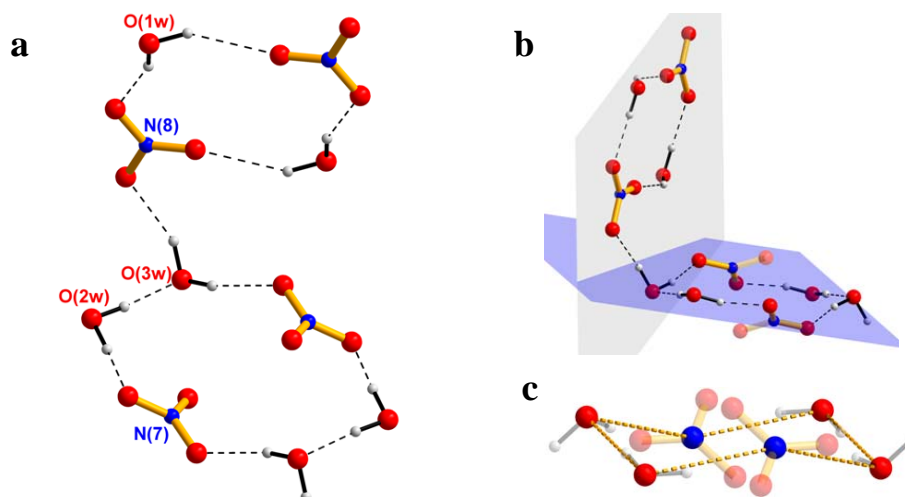


Figura 2. 1. 4. (a) *Rings* esamerici ed ottamerici formati dalle interazioni a ponte idrogeno tra le molecole d'acqua e gli anioni nitrato in **3**. (b) Arrangiamento relativo dei due *rings*. (c) Conformazione a “pseudo-sedia” del *ring* ottamerico.

Tabella 2.1.2 Legami a ponte idrogeno nei composti **1-3**

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA)/°
Composto 1 (ClO_4^-)				
O(1w)-H(1w)...O(6)	0.96(1)	2.02(3)	2.936(7)	159(6)
O(1w)-H(2w)...N(4b)	0.96(1)	1.98(1)	2.920(5)	170(5)
O(2w)-H(3w)...O(5)	0.96(1)	1.89(3)	2.756(8)	149(5)
O(2w)-H(4w)...O(2)	0.96(1)	2.23(3)	3.072(7)	146(5)
O(2w)-H(4w)...O(4)	0.96(1)	2.37(4)	3.135(9)	136(4)
(b) $-x, -y, -z$				
Composto 2 (CF_3SO_3^-)				
O(1w)-H(1w)...N(4b)	0.90(2)	2.02(3)	2.891(3)	165(4)
O(1w)-H(2w)...O(3)	0.90(2)	2.04(3)	2.924(5)	170(4)
O(2w)-H(3w)...O(6)	0.90(2)	1.88(2)	2.773(3)	170(4)
O(2w)-H(4w)...O(1)	0.90(2)	1.85(3)	2.682(4)	151(4)
(b) $-x+2, -y-1, -z$				
Composto 3 (NO_3^-)				
O(1w)-H(1w)...O(6b)	0.95(1)	1.90(2)	2.793(4)	156(3)
O(1w)-H(2w)...O(4c)	0.95(1)	2.32(2)	3.181(4)	150(3)
O(2w)-H(3w)...O(3wa)	0.95(1)	1.76(1)	2.714(4)	176(3)
O(2w)-H(4w)...O(2d)	0.95(1)	1.70(1)	2.629(4)	167(4)
O(3w)-H(5w)...O(5)	0.95(1)	1.93(2)	2.817(4)	156(3)
O(3w)-H(6w)...O(3)	0.94(1)	1.92(2)	2.844(4)	165(4)
(a) $-x-1, -y+1, -z+1$; (b) $x-1, y-1, z-1$; (c) $-x, -y+1, -z+1$; (d) $x-1, y-1, z$				

La disposizione delle molecole d'acqua e degli anioni nel *cluster* misto ottamerico ricorda molto la conformazione “a sedia” del cicloesano, sebbene questa sia più propriamente associata ad anelli a sei

termini. Il *ring* tetramerico, invece, è perfettamente planare. Legami a ponte idrogeno inter-*rings* portano alla formazione di catene a zig-zag [con angolo diedro tra i piani medi che definiscono i due *rings* di $87.9(2)^\circ$] lungo la direzione della diagonale *ac* (figura 2.1.5).

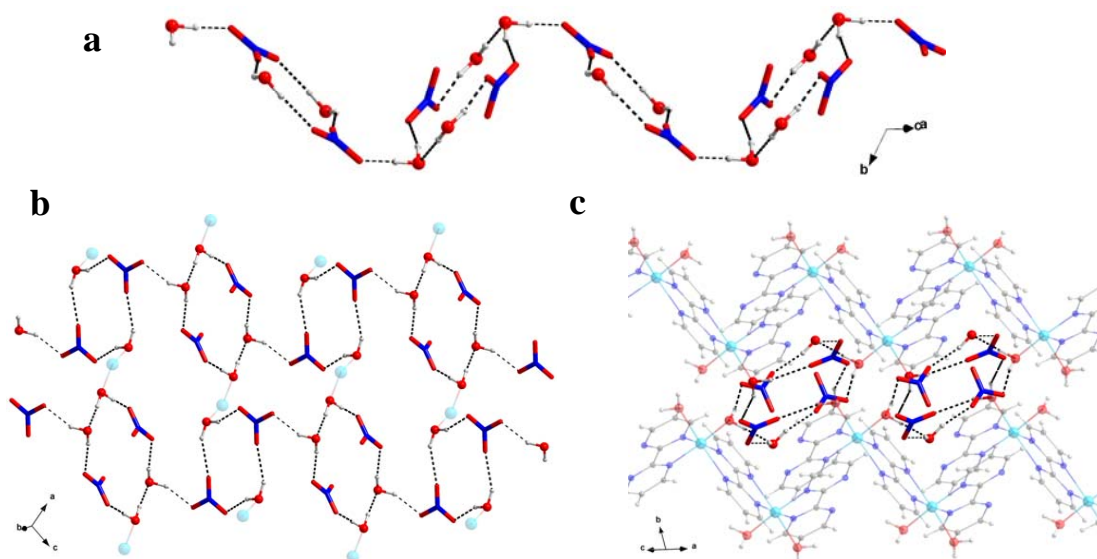


Figura 2.1.5. Legami a ponte idrogeno in **3**. (a) Interazioni iter-ring producono catene zig-zag che si estendono lungo la direzione [1 0 1]; (b) in trasparenza è indicata la posizione degli atomi di Cu(II). (c) Disposizione delle catene di cluster misti $\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ tra i piani cationici.

Come discusso, nei complessi **1** – **3** anioni e cationi interagiscono attraverso legami a ponte idrogeno. E' naturale altresì prevedere ulteriori *pathways*, di natura essenzialmente elettrostatica. Accanto alle rilevanti forze attrattive classiche (coulombiane), numerose sono quelle di tipo attrattivo anione-sistema π presenti in **1** – **3**. A causa della diversa natura dei controioni, sono le interazioni di questo tipo quelle determinanti per stabilire delle piccole differenze nel *packing* supramolecolare di **1** e **2**.

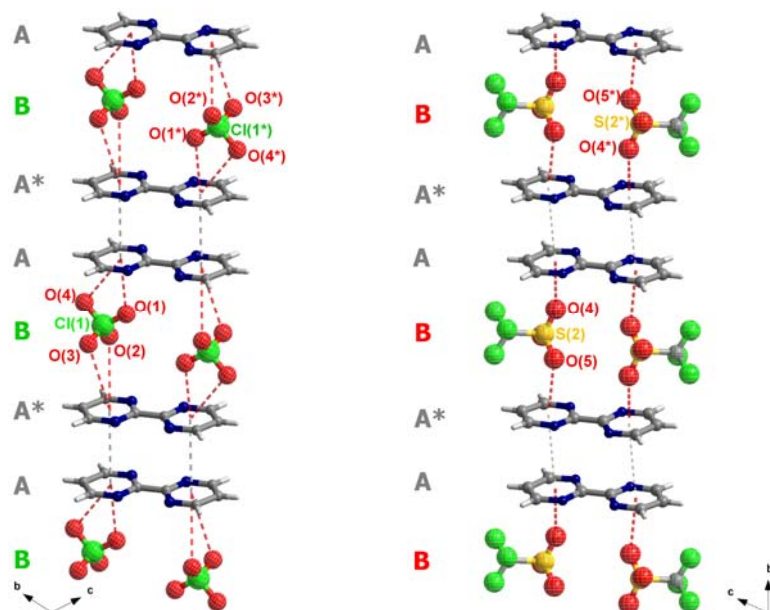


Figura 2.1.6. Interazioni tra le molecole di bpym terminali e gli anioni in **1** (a sinistra) e **2** (a destra). Si noti che dei due anioni cristallograficamente non equivalenti, soltanto uno [Cl(1) in **1** e S(2)/C(14) in **2**] è interessato a questo tipo di impaccamento. L'asterisco indica equivalenza cristallografica.

Tabella 2.1.3. Distanze dal piano medio della bpym per gli anioni in **1** – **3**^a.

		bpym terminale	bpym a ponte	valori di letteratura ^b
1	Cl(1)-O(1)	3.123(5)	3.126(5)	3.173(5)
	Cl(1)-O(2)	2.864(5)	2.811(4)	
	Cl(1)-O(3)	3.412(7)		
	Cl(1)-O(4)	2.945(7)		
	C(13)-F(3)	3.563(4)	3.131(6) ^c ,3.183(5) ^d
2	S(2)-O(4)	3.226(4)	2.905(3)	2.986(9)
	S(2)-O(5)	3.397(4)	2.896(3)	
	S(2)-O(6)	2.948(3)		
3	N(7)-O(1)	3.454(8)	3.190(4)
	N(8)-O(4)	3.301(4) - 3.033(4)		
	N(8)-O(5)	3.124(5)		

^a L'atomo centrale di appartenenza è indicato per distinguere tra anioni non equivalenti nel caso in cui entrambi fossero coinvolti in interazioni *anion-π* (**2** e **3**).

^b Distanza media anione-centroide riportata in [3a]. I valori considerati sono validi per un anello pirimidinico. Il rif. [3a] non riporta dati di letteratura per l'anione triflato. I valori mostrati si riferiscono alla distanza F-centroide nel caso degli anioni BF₄⁻ (c) e PF₆⁻ (d).

Come rappresentato in figura 2.1.6, in entrambi i composti **1** e **2** una di queste interazioni è responsabile dell'impilamento di catene cationiche in direzione perpendicolare a quella di crescita, processo che conduce infine alla formazione di strati neutri che giacciono nel piano cristallografico *bc*. Infatti, in entrambe le strutture, uno dei due anioni cristallograficamente indipendenti, Cl(1) in **1** ed S(2)/C(14) in **2** (gli anioni sono indicati con il simbolo del solo atomo centrale, per brevità), si interpone tra catene adiacenti, secondo una sequenza di tipo ABA* [con A = bpym terminale, B = anione, A* = equivalente cristallografico di A]. In accordo con questa definizione, la separazione piccola AA* equivale alla distanza di stacking di cui abbiamo precedentemente discusso [pari a ca. 3.34(1) Å sia in **1** che in **2**]. La separazione tra dominio cationico e dominio anionico, AB≡AB*, equivale invece, in media, a 3.1 in **1** e 2.9 Å in **2**, rispettivamente (distanze complete dal piano medio della bpym in tabella 2.1.3).

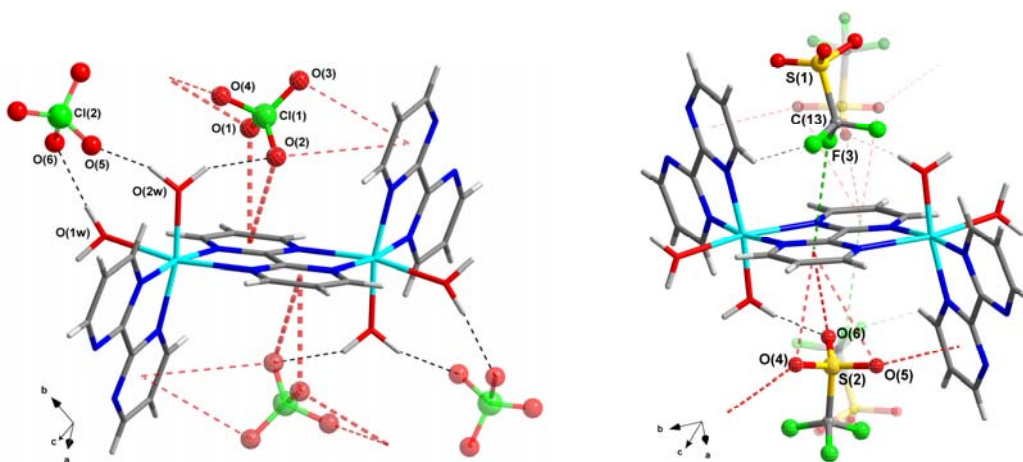


Figura 2. 1. 7. Sommario delle interazioni tra unità cationiche ed anioni in **1** e **2**. Le linee tratteggiate rappresentano i legami a ponte idrogeno e le interazioni *anion-π*. Si noti che, in **2**, i due gruppi triflato interagiscono col sistema- π *via* atomo di ossigeno [S(2)/C(14)] o fluoro [S(1)/C(13)].

Tuttavia, come chiarito in figura 2.1.7, soltanto uno dei due gruppi perclorato cristallograficamente indipendenti risulta coinvolto in interazioni di tipo *anion- π* in **1**, mentre in **2** lo sono entrambi gli anioni triflato.

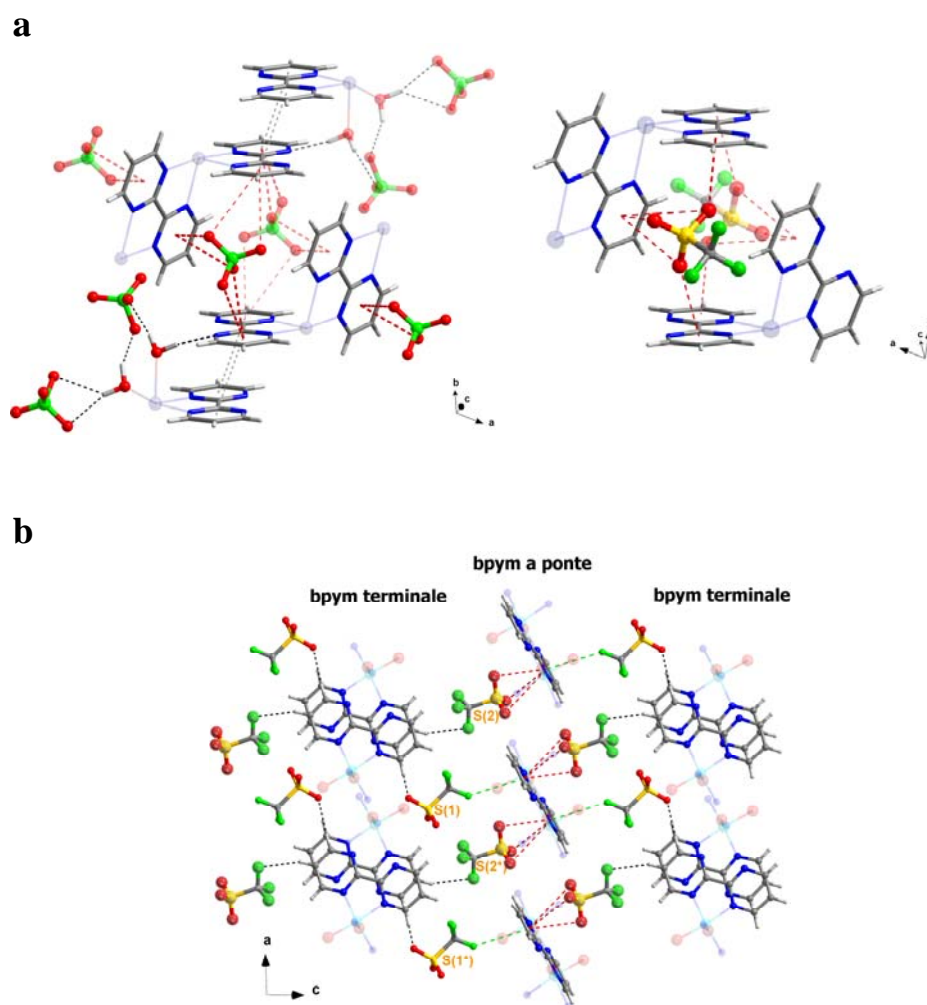
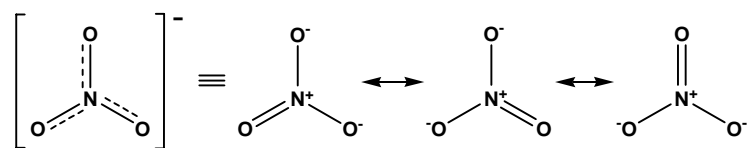


Figura 2. 1. 8. (a) *A sinistra*: motivo 3D supramolecolare in **1**. Si noti che la parte centrale riprende l'interazione già illustrata in figura 2.1.6. *A destra*: l'anione S(2)/C(14) in **2** presenta il medesimo impaccamento di Cl(1) in **1**. (b) Motivo 3D supramolecolare in **2**: vista di un singolo strato lungo *b*. Si notino le interazioni CH \cdots anione.

Tutto ciò si traduce, per **1** e **2**, in differenti *networks* supramolecolari complessivi, nonostante molte siano le caratteristiche in comune. In particolare, a contribuire alla stabilità dell'impaccamento cristallino in **2** concorrono anche deboli interazioni anione-bpym del tipo C-H \cdots O [distanza H \cdots O 2.404(3) Å; angolo CHO 175.3(1)°] o C-H \cdots F [distanza H \cdots F 2.641(1) Å; angolo CHF 158.0(1)°] (figura 2.1.8).

Nel composto **3**, le interazioni *anion- π* giocano un ruolo speciale perché, come noto, l'anione nitrato rappresenta un sistema delocalizzato, motivo per cui è una molecola planare [la sua struttura può essere descritta come un ibrido di risonanza tra tre strutture limite, vedi schema 2.1.2].⁴



Schema 2. 1. 2.

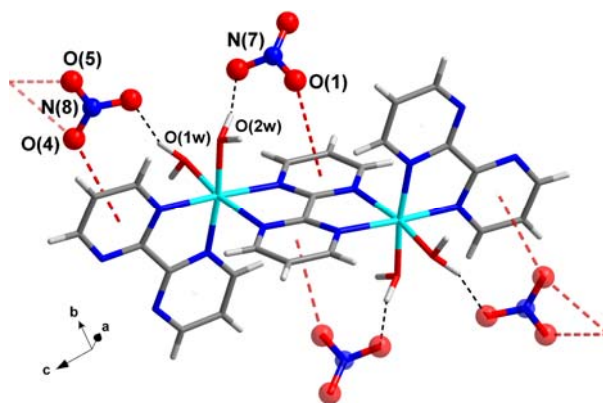


Figura 2. 1. 9. Interazioni tra unità cationiche ed anioni in **3**. Le linee tratteggiate rappresentano i legami a ponte idrogeno e le interazioni *anion-π*, in cui risultano coinvolti entrambi i gruppi nitrato.

In condizioni opportune, dunque, interazioni $\text{NO}_3^- \cdots \text{NO}_3^-$ o $\text{NO}_3^- \cdots \pi^5$ potrebbero essere trattate come classiche interazioni $\pi \cdots \pi$ tra sistemi aromatici.

Nella struttura del composto **3**, entrambi i gruppi nitrato cristallograficamente indipendenti contribuiscono alla stabilizzazione dell'edificio cristallino attraverso interazioni con gli anelli pirimidinici delle molecole di bpym (figura 2.1.9). In particolare, l'interazione di N(8) con le bpym terminali impone un motivo supramolecolare 2D del tutto simile a quello trovato in **1** e **2**, con gli anioni inseriti come *spacers* tra le catene cationiche create dalle interazioni $\pi \cdots \pi$ tra i dimeri, in direzione perpendicolare a quella di sviluppo delle catene stesse (figura 2.1.10).

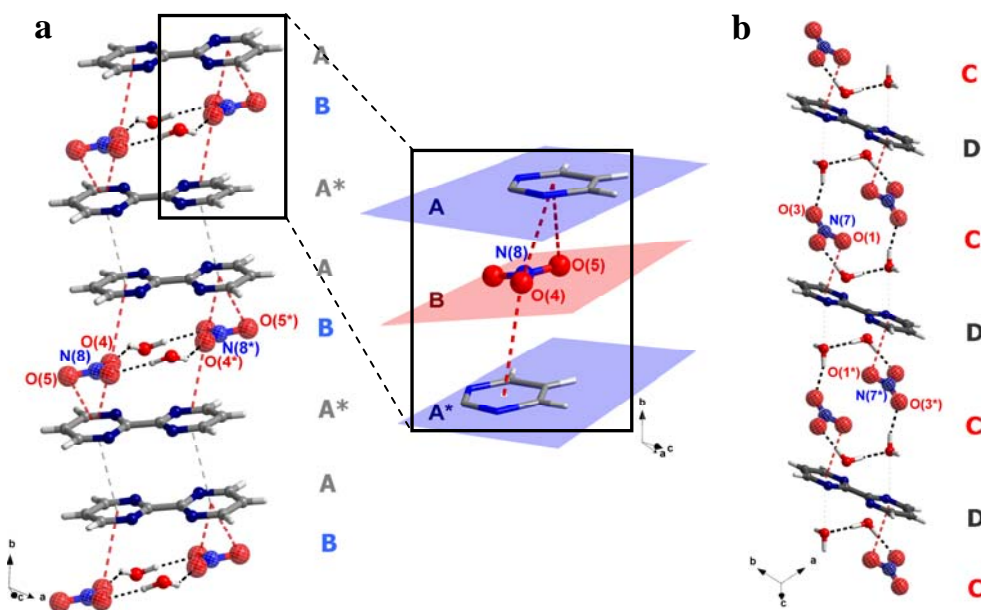


Figura 2. 1. 10. Interazioni *anion-π* in **3**: (a) con la bpym terminale, (b) con quella a ponte. L'arrangiamento proposto in (a) è identico a quello trovato in **1** e **2**.

I valori degli angoli diedri tra i piani dell'anello pirimidinico interessato all'interazione e quello del nitrato sono abbastanza piccoli [vedi inserto in figura 2.1.10: angolo tra piano A e piano B ca. 11° , angolo tra piano B e piano A* ca. 7° ; distanza media AB ca. 3.17 \AA , distanza BA* ca. 3.45 \AA]. Per la descrizione di questa interazione potrebbe dunque non essere trascurabile il contributo relativo ad un $\pi-\pi$ *overlap*. Un'ulteriore chiave di lettura suggerisce che, ad interporsi tra i filari cationici sia non

soltanto il piccolo anione, ma l'intero *ring* formato per interazione con le molecole d'acqua. Ciò è particolarmente evidente nel caso del secondo gruppo nitrato, N(7), che appare interagire solo debolmente con gli anelli pirimidinici della molecola di bpym a ponte [distanza CD 3.454(8), vedi figura 2.1.10(b) e tabella 2.1.3], mentre è del tutto chiaro che l'intero *cluster* ottamerico, del quale fa parte, contribuisce a distanziare molto due leganti equivalenti [distanza DD 10.22(2) Å, paragonabile alla AA in figura 2.1.10(a), 9.62(2) Å]. È interessante notare che, data l'angolazione relativa dei due *clusters* e dei due tipi di bpym, le bpym terminali sono intervallate unicamente dai *rings* esamerici [con separazione A...B...A* pari ca. a 6.30(2) Å, vedi figura 2.1.10(a)], mentre quelle a ponte soltanto dai *rings* ottamerici. La figura 2.1.11 chiarisce le orientazioni dei leganti terminali e a ponte rispetto alle catene formate dall'interazione dei *clusters* misti NO₃⁻-H₂O.

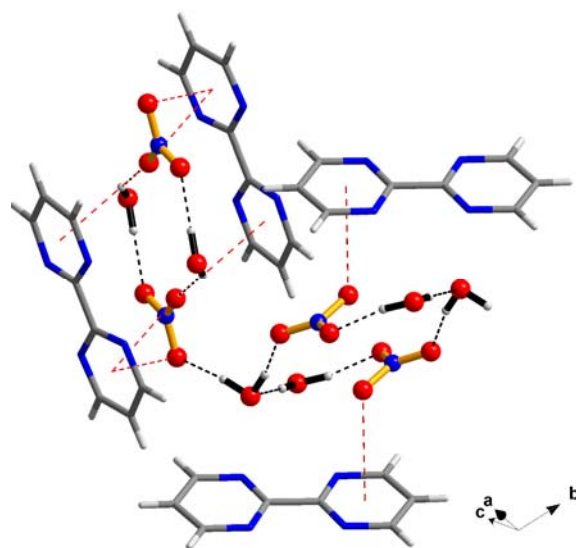


Figura 2. 1. 11. Interazioni tra gli anioni nitrato e gli anelli aromatici delle bpym in **3**. I cluster esa- ed ottamerici misti nitrato-H₂O sono disposti a sandwich tra due molecole terminali e a ponte, rispettivamente. I piani contenenti i leganti e i clusters formano un angolo diedro di 16.0(2)° nel primo caso, e ca. 60° [56.7(2)°] nel secondo.

[Cu₂(bpym)₃(H₂O)₂(F)₂](NO₃)₂·4H₂O (3a**).** Il composto **3a** è, come il composto **3**, un sale molecolare in cui i cationi sono unità dinucleari contenenti Cu(II) e bpym in rapporto stechiometrico 2:3, e gli anioni sono gruppi nitrato. L'unità cationica di **3a**, però, ha carica +2 e non +4, perché due ioni fluoruro sostituiscono le molecole d'acqua in posizione equatoriale. In questo modo, soltanto due anioni nitrato, e non quattro, sono sufficienti per il raggiungimento dell'elettroneutralità in **3a**. In compenso, il contenuto in acqua di **3a** rispetto a **3** è identico, perché le molecole d'acqua espulse dall'unità dimerica si ritrovano in **3a** come solvente di cristallizzazione. Tutto ciò si traduce, per i due composti, in fasi solide significativamente differenti, nonostante i valori di densità calcolata siano simili [1.718 e 1.734 g/cm³ in **3a** e **3**, rispettivamente].

Dal punto di vista cristallografico, non una ma due mezze unità dinucleari centrosimmetriche sono presenti nella cella unitaria di **3a**, cosa che giustifica il raddoppio di volume nel passare da **3** a **3a**. Per semplicità, d'ora in avanti queste due unità non equivalenti saranno indicate come unità **A** [o **3aA**] e unità **B** [o **3aB**] (figura 2.1.12).

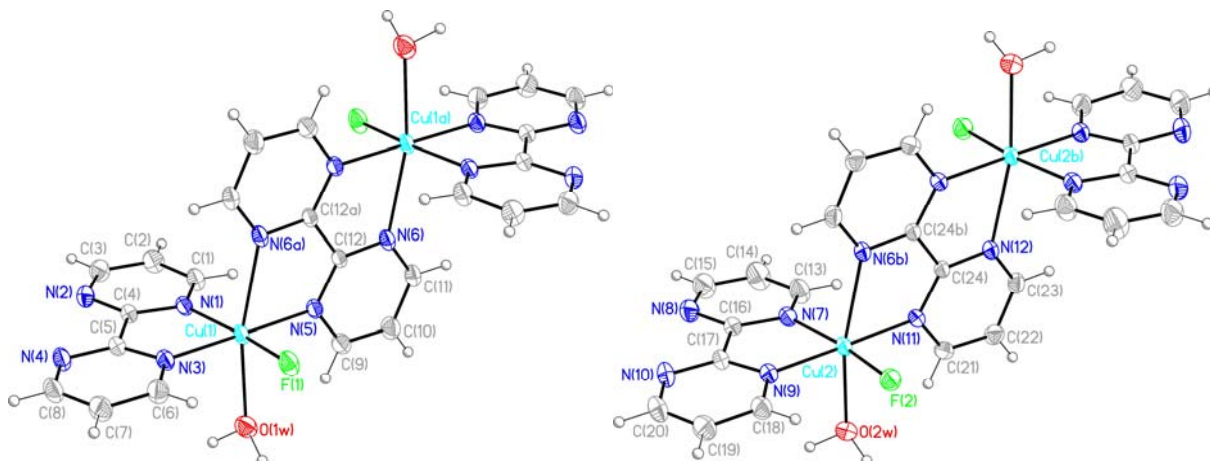


Figura 2. 12. Rappresentazione ORTEP (ellissoidi termici al 30% di probabilità) delle due unità cationiche centrosimmetriche non equivalenti in **3a** e schema di numerazione degli atomi.

Tabella 2.1.4. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per il composto **3a**^a

<i>unità A</i>		<i>unità B</i>		<i>composto 3</i>	
Cu(1)-F(1)	1.883(2)	Cu(2)-F(2)	1.902(2)	Cu(1)-O(2w)	1.983(2)
Cu(1)-N(1)	2.024(2)	Cu(2)-N(7)	2.023(3)	Cu(1)-N(1)	2.024(2)
Cu(1)-N(3)	2.022(2)	Cu(2)-N(9)	2.006(2)	Cu(1)-N(3)	1.998(3)
Cu(1)-N(5)	2.081(2)	Cu(2)-N(11)	2.046(2)	Cu(1)-N(5)	2.043(2)
Cu(1)-N(6a)	2.368(2)	Cu(2)-N(12b)	2.392(2)	Cu(1)-N(6a)	2.335(2)
Cu(1)-O(1w)	2.387(3)	Cu(2)-O(2w)	2.348(2)	Cu(1)-O(1w)	2.368(3)
Cu(1)···Cu(1a)	5.8979(6)	Cu(2)···Cu(2b)	5.8741(6)	Cu(1)···Cu(1a)	5.794(1)
Cu(1)···Cu(1c)	7.8205(7)	Cu(2)···Cu(2d)	7.6094(7)		
Cu(1)···Cu(1e)	5.2891(6)	Cu(2)···Cu(2f)	5.4505(7)		
F(1)-Cu(1)-N(1)	172.89(9)	F(2)-Cu(2)-N(7)	172.62(9)	N(1)-Cu(1)-O(2w)	172.2(1)
F(1)-Cu(1)-N(3)	92.94(9)	F(2)-Cu(2)-N(9)	91.9(1)	N(3)-Cu(1)-O(2w)	91.7(1)
F(1)-Cu(1)-N(5)	89.81(9)	F(2)-Cu(2)-N(11)	89.98(9)	N(5)-Cu(1)-O(2w)	90.1(1)
F(1)-Cu(1)-N(6a)	89.84(9)	F(2)-Cu(2)-N(12b)	88.53(9)	N(6a)-Cu(1)-O(2w)	90.5(1)
F(1)-Cu(1)-O(1w)	89.47(9)	F(2)-Cu(2)-O(2w)	91.51(9)	O(1w)-Cu(1)-O(2w)	89.5(1)
N(1)-Cu(1)-N(3)	80.1(1)	N(7)-Cu(2)-N(9)	80.8(1)	N(1)-Cu(1)-N(3)	80.5(1)
N(1)-Cu(1)-N(5)	97.15(9)	N(7)-Cu(2)-N(11)	97.4(1)	N(1)-Cu(1)-N(5)	97.6(1)
N(1)-Cu(1)-N(6a)	90.55(9)	N(7)-Cu(2)-N(12b)	93.8(1)	N(1)-Cu(1)-N(6a)	92.1(1)
N(1)-Cu(1)-O(1w)	91.99(9)	N(7)-Cu(2)-O(2w)	87.9(1)	N(1)-Cu(1)-O(1w)	89.3(1)
N(3)-Cu(1)-N(5)	177.1(1)	N(9)-Cu(2)-N(11)	178.2(1)	N(3)-Cu(1)-N(5)	177.0(1)
N(3)-Cu(1)-N(6a)	106.34(9)	N(9)-Cu(2)-N(12b)	105.0(1)	N(3)-Cu(1)-N(6a)	101.4(1)
N(3)-Cu(1)-O(1w)	88.8(1)	N(9)-Cu(2)-O(2w)	88.8(1)	N(3)-Cu(1)-O(1w)	89.4(1)
N(5)-Cu(1)-N(6a)	74.67(9)	N(11)-Cu(2)-N(12b)	75.07(9)	N(5)-Cu(1)-N(6a)	76.2(1)
N(5)-Cu(1)-O(1w)	90.23(9)	N(11)-Cu(2)-O(2w)	91.18(9)	N(5)-Cu(1)-O(1w)	93.0(1)
N(6a)-Cu(1)-O(1w)	164.88(9)	N(12b)-Cu(2)-O(2w)	166.25(8)	N(6a)-Cu(1)-O(1w)	169.2(1)

per **3a**: (a) $-x, -y+1, -z$; (b) $-x, -y+2, -z+1$; (c) $-x, -y, -z$; (d) $-x, -y+1, -z+1$; (e) $-x+1, -y+1, -z$; (f) $-x+1, -y+2, -z+1$

^a Nella colonna all'estrema destra si riportano i parametri di **3** per confronto [in **3**: (a) $-x-1, -y+1, -z+1$]

Ciascun atomo di rame(II) presenta, in **3a**, un intorno N₄OF ottaedrico distorto. Il piano equatoriale è definito da N(1), N(3), N(5) ed F(1) nell'unità **A** [deviazione media dalla planarità 0.023(1) Å] e da N(7), N(9), N(11) ed F(2) nell'unità **B** [deviazione media dalla planarità 0.004(1) Å], con Cu(1) e Cu(2) praticamente in piano [deviazione 0.004(1) Å, sia in **3aA** che in **3aB**]. Le distanze Cu-N, Cu-O e Cu-F sono in linea con quelle riportate in letteratura per il rame(II) (tabella 2.1.4). Gli anelli pirimidinici sono abbastanza planari e formano angoli diedri pari a 0° nel caso delle bpym a ponte (per simmetria) e di 3.8(2) in **A** e 6.8(3)° in **B** nel caso della bpym terminale [deviazioni medie 0.008(1) – 0.021(1) Å per le molecole a ponte e 0.032(1) – 0.056(1) Å per quelle terminali, in **A** e **B**,

rispettivamente]. Le due bpym in cis formano tra loro un angolo di 89.10(6) in **A** e 87.02(6) in **B**. I valori dell'angolo diedro formato dai piani equatoriali di Cu(1)/Cu(2) ed i piani medi delle rispettive bpym terminali e a ponte sono vicini a 0 e 90° [3.2(2) e 87.69(6)° in **A**, 1.0(1) e 86.20(6)° in **B**], rispettivamente.

Come spesso accade quando l'unità asimmetrica di un cristallo si compone di elementi simili che non sono riconducibili ad uno solo attraverso operazioni di simmetria, le unità **A** e **B** in **3a** presentano piccole ma significative differenze. Tralasciando di approfondire quelle che riguardano i leganti, che sono state appena elencate, è importante invece soffermarsi sull'intorno degli ioni rame, perché, come accennato precedentemente, ciò riveste un ruolo fondamentale per l'interpretazione del comportamento magnetico in questa classe di composti. In particolare, sembra utile confrontare gli intorni del rame nelle unità cationiche di **3a** con quello dell'unità cationica di **3** (ossia il più simile a **3a**, data la presenza di nitrato come controione). Stabilito che, ancora una volta, i parametri che più differiscono nel passare dall'una ad all'altra sono la distanza Cu-N assiale, le distanze Cu-O sia assiali che equatoriali (quest'ultima viene sostituita, in **3a**, dalla distanza Cu-F), l'angolo di *bite* della bpym a ponte e la distanza intramolecolare Cu...Cu attraverso il ponte bpym, con l'aiuto della tabella 2.1.4 possiamo individuarne i rispettivi andamenti. Per Cu-N_{assiale}: **3aB** > **3aA** > **3**; per Cu-O_{equatoriale} (F in **3a**): **3** > **3aA** ≈ **3aB**; per Cu-O_{assiale}: **3aA** > **3** > **3aB**; per l'angolo di *bite*: **3** > **3aB** > **3aA**; per la distanza intramolecolare Cu...Cu: **3aA** > **3aB** > **3**. Come si vede, la distorsione dalla geometria ottaedrica ideale è, in **3a**, ancora più accentuata che in **3**; il legame Cu assiale Cu-N è sensibilmente più lungo [2.368(2) e 2.392(2) vs. 2.335(2) Å in **3aA**, **3aB** e **3**, risp] e, di conseguenza, l'angolo di *bite* della bpym bis-chelante diminuisce, mentre la separazione intramolecolare aumenta [valori limite di 74.7(1)° e 5.8979(6) Å nell'unità **A**].

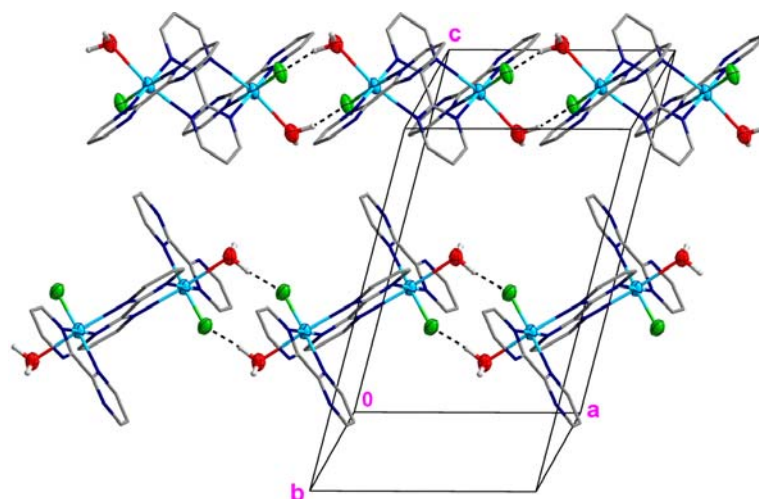


Figura 2. 1. 13. (a) Arrangiamento in catene dei dimeri (**A** e **B**) attraverso legami a ponte idrogeno O-H...F intermolecolari.

3a: Struttura tridimensionale. La struttura tridimensionale supramolecolare del complesso **3a** è dominata da interazioni intermolecolari (dimero-dimero). La presenza di forti legami a ponte idrogeno tra la molecola d'acqua in posizione assiale e l'atomo di fluoro in equatoriale di unità adiacenti (tabella 2.1.5) impone l'arrangiamento monodimensionale lungo l'asse cristallografico *a*, sia alle unità di tipo A che a quelle di tipo B (figura 2.1.13). Nonostante la direzione di crescita sia comune, l'orientazione relativa dei filari di tipo A e B è differente, come evidenziato in figura 2.1.14 (a) e (b).

Un parametro per stabilire questa orientazione potrebbe essere rappresentato dall'angolo diedro tra i piani medi contenenti gli atomi interessati all'interazione [Cu(1), Cu(1e), F(1), F(1e), O(1w) ed O(1we) in **3aA**, Cu(2), Cu(2f), F(2), F(2f), O(2w) ed O(2wf) in **3aB**, vedi tab. 2.1.5], il cui valore è ca. 32° [31.52(6)].

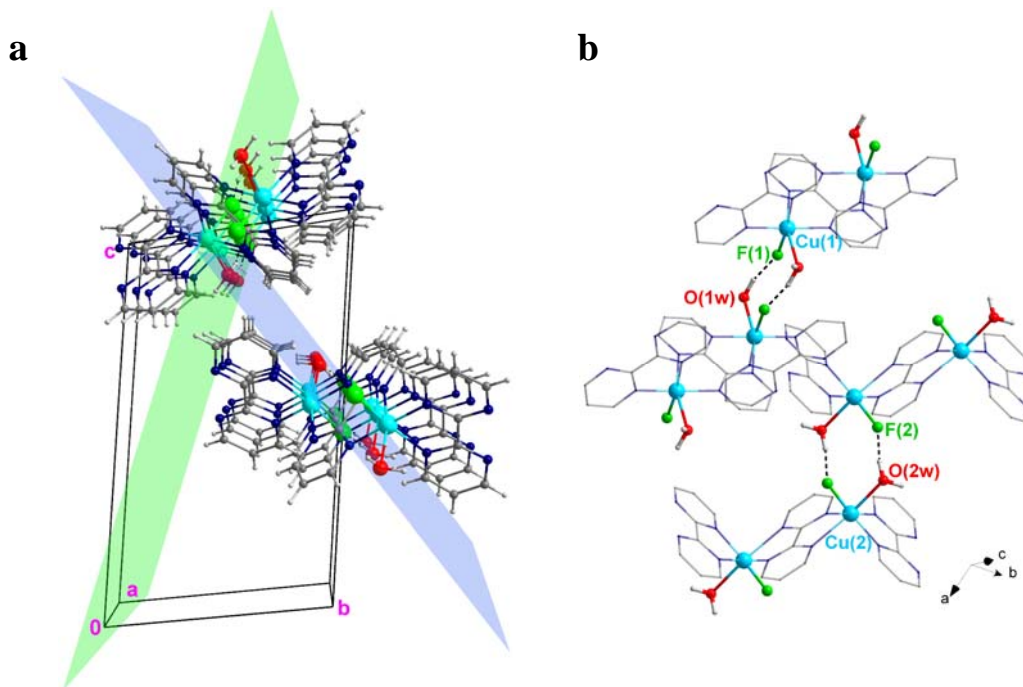


Figura 2. 1. 14. (a) Angolo diedro tra i piani definiti dagli atomi coinvolti nell'interazione a ponte idrogeno in **3aA** (piano verde) e **3aB** (piano blu). (b) particolare illustrante l'interazione.

Tabella 2.1.5 Legami a ponte idrogeno nel composto **3a**

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA)/°
O(1w)-H(1w)...O(4A)	0.95(1)	1.95(3)	2.784(5)	145(4)
O(1w)-H(1w)...O(4)	0.95(1)	2.09(2)	2.961(5)	151(3)
O(1w)-H(2w)...F(1e)	0.95(1)	1.76(2)	2.667(3)	158(4)
O(2w)-H(3w)...O(1)	0.95(1)	1.90(2)	2.804(5)	159(3)
O(2w)-H(3w)...O(3A)	0.95(1)	1.80(2)	2.73(1)	165(4)
O(2w)-H(4w)...F(2f)	0.95(1)	1.73(2)	2.663(3)	166(4)
O(3w)-H(6w)...O(6e)	0.96(1)	1.88(3)	2.742(5)	149(4)
O(3w)-H(6w)...O(4Ae)	0.96(1)	2.24(2)	3.17(1)	162(4)
O(3w)-H(5w)...F(1)	0.96(1)	1.74(2)	2.676(4)	164(6)
O(4w)-H(7w)...F(2)	0.96(1)	1.83(2)	2.765(4)	164(4)
O(4w)-H(8w)...O(6W)	0.97(1)	2.01(4)	2.795(9)	136(5)

(e) -x+1, -y+1; (f) -x+1, -y+2, -z+1

Il processo di *self-assembling* di catene adiacenti attraverso interazioni di tipo π - π *face-to-face* classiche tra gli anelli aromatici delle bpym terminali, porta alla formazione di strati bidimensionali, ciascuno contenente solo filari di tipo A o di tipo B, paralleli al piano cristallografico *ab* (figura 2.1.15). I piani si impilano lungo l'asse *c*, secondo una sequenza del tipo AB, ed interagiscono attraverso interazioni π - π *edge-to-edge* che coinvolgono sia le molecole di bpym terminali che quelle a ponte. In conseguenza di ciò, la struttura del composto **3a** può essere vista come un *open framework* tridimensionale cationico, nelle cui cavità vengono ospitati gli anioni e le molecole di solvente.

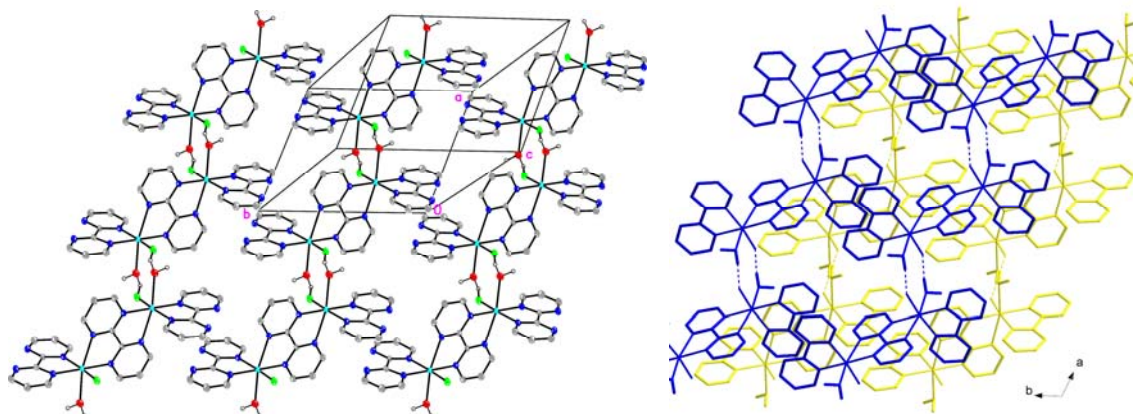
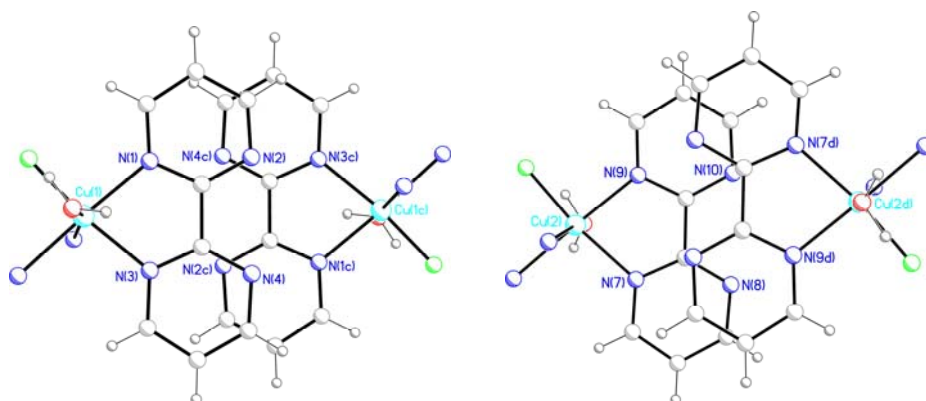
a**b**

Figura 2. 1. 15. (a) *A sinistra*: motivo 2D supramolecolare definito dalle interazioni a ponte idrogeno e di *stacking* π - π tra le unità dinucleari di tipo **A** nel composto **3a**; le unità di tipo **B** si dispongono in maniera del tutto analoga. *A destra*: vista lungo l'asse cristallografico *c* di due strati cationici contigui, ciascuno contenente solo unità di tipo **A** (in giallo) o **B** (in blu). La sequenza di impaccamento lungo *c* è del tipo AB. (b) particolare illustrante l'entità della sovrapposizione [ca. 40%] tra le bpym terminali. Si noti che, in **3a**, l'interazione π - π che guida l'assemblaggio di unità cationiche adiacenti lungo l'asse cristallografico *b*, avviene attraverso le facce "interne" delle bpym, come in **3** [unità A (a sinistra): distanza di *stacking* 3.25(1) Å, (c) $-x, -y, -z$; unità B (a destra): distanza di *stacking* 3.27(1) Å, (d) $-x, -y+1, -z+1$].

3a: Disordine. La discussione delle interazioni tra gli anioni nitrato e le unità cationiche dinucleari e le molecole di solvente è inficiata dal disordine cristallografico associato all'anione nella struttura di **3a**. In particolare, due distinti *sets* di atomi di ossigeno sono stati individuati per identificare pienamente entrambi i gruppi nitrato cristallograficamente indipendenti in **3a**, con fattori di occupanza pari a ca. 0.7 e 0.3. Indicando gli anioni soltanto con il simbolo dell'atomo centrale, per brevità, e stabilendo che il set secondario (quello al 30% di occupanza) venga indicato con la lettera A, alcuni rilevanti aspetti cristallografici possono essere indicati di seguito. Per il gruppo nitrato "N(13)": angolo diedro tra i piani contenenti i due *sets* N(13)-N(13A) = 18(1)°, angolo diedro con il piano medio della bpym terminale in **3aB**: 19(1)° per N(13) e 30(1)° per N(13A); per il gruppo nitrato "N(14)": angolo diedro tra i piani contenenti i due *sets* N(14)-N(14A) = 15(1)°; angolo diedro con il piano medio della bpym terminale in **3aA**: 18(1)° per N(14), 31(1)° per N(14A).

Come si vede, parlare di $\text{NO}_3^- \cdots \pi$ *stacking* in questo caso è pressoché impossibile. In generale, a causa di questo disordine appare difficile discutere correttamente entità e natura delle interazioni non covalenti che coinvolgono gli anioni in **3a**, per cui ci si limita a farne cenno attraverso l'illustrazione

che segue (figura 2.1.16). In tabella 2.1.5 sono comunque inclusi i parametri strutturali riferiti alle interazioni a ponte idrogeno in presenza dei set secondari A.

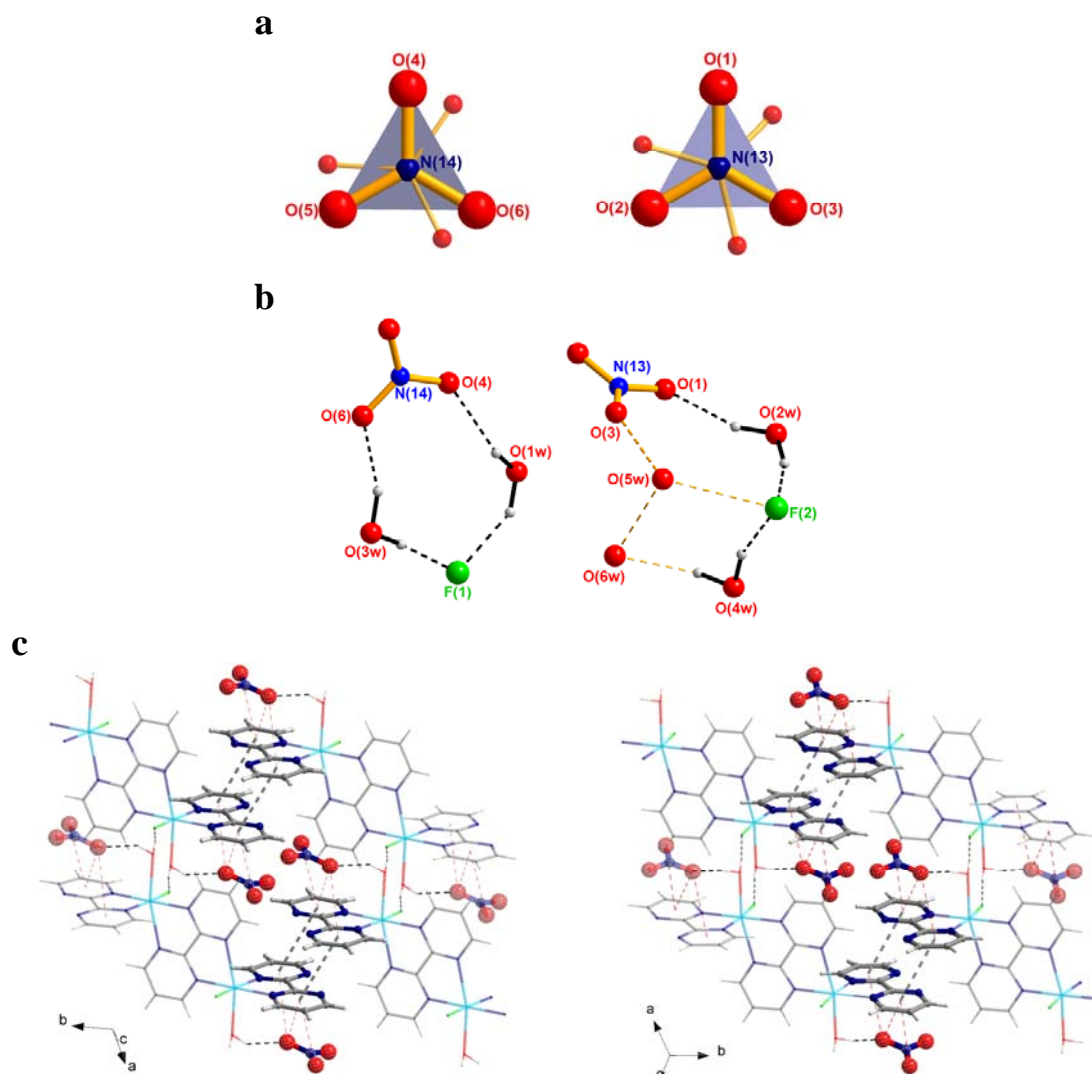


Figura 2. 1. 16. (a) Disordine dei gruppi nitrato in **3a**: in piccolo sono rappresentati gli atomi di ossigeno del set secondario. (b) Interazioni a ponte idrogeno tra ioni fluoruro, molecole d'acqua e anioni nitrato che portano alla formazione di *clusters* misti. L'anione considerato è quello descritto dal set di atomi principale. La posizione degli atomi di idrogeno sulle molecole d'acqua di cristallizzazione O(5w) e O(6w) non è stata determinata cristallograficamente. In questo caso, i due *rings* non interagiscono come in **3**. (c) Interazioni tra anioni e cationi in **3a**: vista in cui soltanto gli atomi dei *sets* anionici principali sono rappresentati. *A sinistra*: interazioni tra le unità di tipo A e i gruppi nitrato N(14) [distanza anione-bpym più corta per O(4): 3.0 e 3.5 Å col piano medio e col centroide, rispettivamente]. *A destra*: interazioni tra le unità di tipo B e i gruppi nitrato N(13) [distanza anione-bpym più corta per O(1): 2.9 e 3.3 Å col piano medio e col centroide, rispettivamente].

[Cu₂(bpym)₃(H₂O)₂(SO₄)₂·7H₂O (4). Il composto **4** rappresenta un ulteriore esempio di complesso di Cu(II) e bpym con stechiometria 2:3, e consiste di unità dinucleari {[Cu(bpym)(SO₄)₂(μ-bpym)} neutre, in cui i gruppi solfato agiscono da leganti andando a sostituire la molecola d'acqua in posizione equatoriale. Come si vede, **4** è significativamente differente rispetto ad **1-3** e **3a**, in quanto non presenta anioni liberi, bensì coordinati. Un elevato numero di molecole d'acqua di cristallizzazione (sette per ciascuna unità dimerica) completa la struttura cristallina di **4**, contribuendo

al processo di *self-assembling* delle unità dimeriche attraverso la creazione di un esteso network di legami a ponte idrogeno.

Così come già osservato per **3a**, la cella unitaria di **4** ospita due mezzette unità dinucleari centrosimmetriche: ancora una volta, si sceglie di indicare queste unità non equivalenti come unità **A** [o **4A**] e unità **B** [o **4B**] (figura 2.1.17).

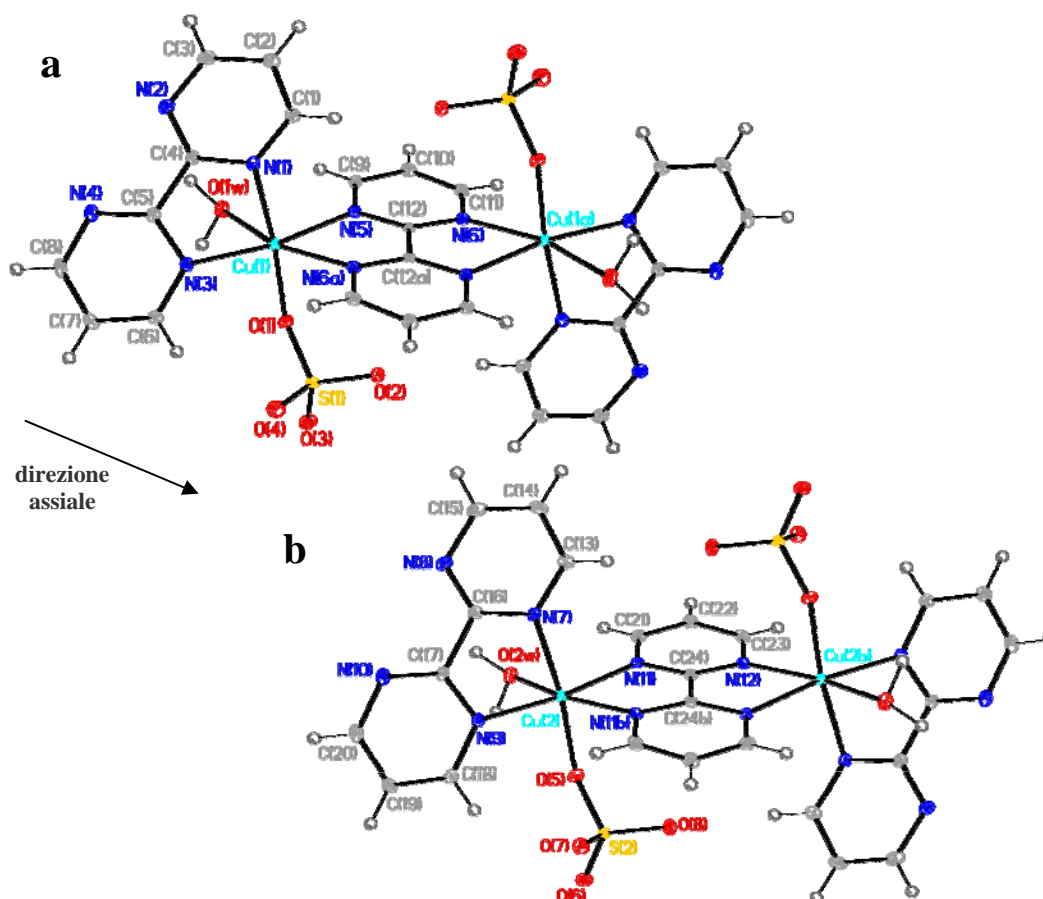


Figura 2. 1. 17. Rappresentazione ORTEP (ellissoidi termici al 30% di probabilità) delle due unità cationiche centrosimmetriche non equivalenti in **4** [**4A** (a) e **4B** (b)] e schema di numerazione degli atomi.

L'intorno ottaedrico degli ioni Cu(II) è, come sempre, distorto per elongazione assiale. Ciascun atomo di rame è legato, in **4**, a due bipyrimidine in *cis*, una delle quali bis-bidentata, un gruppo solfato monodentato e una molecola d'acqua. Il piano equatoriale di Cu(1) è definito da N(1), N(3), N(5) ed O(1) [deviazione media dalla planarità 0.060(1) Å], mentre quello di Cu(2) da N(7), N(9), N(11) ed O(5) [deviazione media dalla planarità 0.026(1) Å], con gli ioni metallici fuori dal piano di 0.120(1) e 0.106(1) Å, rispettivamente. Le distanze Cu-N e Cu-O sono, come sempre, in accordo con quelle riportate in letteratura per il rame(II) (tabella 2.1.6). Gli anelli pirimidinici sono abbastanza planari. Per quanto riguarda le bpym terminali, si registrano tra i piani dei singoli anelli angoli diedri pari a 9.1(1)° in **A** e 3.3(3)° in **B**. Nel complesso, i leganti presentano deviazioni medie dalla planarità pari a 0.030(1) – 0.027(1) Å per le molecole a ponte e 0.077(1) – 0.030(1) Å per quelle terminali, in **A** e **B**, rispettivamente. Le due bpym in *cis* formano tra loro un angolo di ca. 82° in **A** e 78° in **B**, valori in accordo con quelli osservati nelle strutture **1** e **2**, ma più bassi che in **3** e **3a** [angolo di 78, 79, 87, 89, 87° in **1**, **2**, **3**, **3aA** e **3aB**, rispettivamente]. I valori dell'angolo diedro formato dai piani equatoriali di

Cu(1)/Cu(2) ed i piani medi delle rispettive bpym terminali e a ponte si discostano leggermente, ma più di quanto osservato per **1** – **3a**, dai valori limite di 0 e 90° [14.1(1) e 84.5(1)° in **A**, 10.8(1) e 82.1(1)° in **B**].

Alcune caratteristiche nell'intorno degli atomi di rame sembrano degne di nota. In particolare, un dato assai rilevante è che le due unità cristallograficamente indipendenti seguono in **4**, a differenza di quanto stabilito per **3a**, andamenti vicendevolmente opposti rispetto alle strutture dei composti già discussi. I parametri strutturali dell'unità **A** si avvicinano, infatti, a quelli di **3a**, mentre i parametri dell'unità **B** sono più simili a quelli dei composti **1** e **2** (confronta tabelle 2.1.1, 2.1.4 e 2.1.6). In sostanza le due unità, in **4**, presentano differenze non trascurabili nei valori delle distanze di legame Cu-N_{assiale} [ca. 2.36 vs. 2.29 Å], nella separazione intermolecolare Cu...Cu [ca. 5.84 vs. 5.75 Å] e nell'angolo di *bite* della bpym bis-chelante [ca. 75 vs. 77°]. Stranamente, andamenti analoghi non si registrano per le distanze Cu-O, che sono assolutamente paragonabili in **A** e **B**. A questo proposito, è importante rilevare che in **4**, il legame di coordinazione rame-acqua diventa ancora più debole che in **3a**, dove finora si era registrata la distanza assiale Cu-O_w più lunga per questa classe di composti [2.571(2) Å in **4B** vs. 2.387(3) Å in **3aA**].

Tabella 2.1.6. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per il composto **4**.

<i>unità A</i>		<i>unità B</i>	
Cu(1)-N(1)	2.015(2)	Cu(2)-N(7)	2.031(2)
Cu(1)-N(3)	2.016(2)	Cu(2)-N(9)	2.013(2)
Cu(1)-N(5)	2.061(2)	Cu(2)-N(11)	2.051(2)
Cu(1)-N(6a)	2.356(2)	Cu(2)-N(12b)	2.290(2)
Cu(1)-O(1w)	2.531(2)	Cu(2)-O(2w)	2.571(2)
Cu(1)-O(1)	1.952(2)	Cu(2)-O(5)	1.954(2)
Cu(1)...Cu(1a)	5.838(1)	Cu(2)...Cu(2a)	5.747(1)
N(1)-Cu(1)-N(3)	80.48(8)	N(7)-Cu(2)-N(9)	80.58(8)
N(1)-Cu(1)-N(5)	94.27(8)	N(7)-Cu(2)-N(11)	94.66(8)
N(1)-Cu(1)-N(6a)	91.05(8)	N(7)-Cu(2)-N(12b)	94.95(8)
N(1)-Cu(1)-O(1w)	90.69(8)	N(7)-Cu(2)-O(2w)	91.92(8)
O(1)-Cu(1)-N(1)	174.08(8)	O(5)-Cu(2)-N(7)	172.53(8)
N(3)-Cu(1)-N(5)	168.73(9)	N(9)-Cu(2)-N(11)	171.29(8)
N(3)-Cu(1)-N(6a)	114.65(8)	N(9)-Cu(2)-N(12b)	110.54(8)
N(3)-Cu(1)-O(1w)	82.89(8)	N(9)-Cu(2)-O(2w)	86.85(7)
O(1)-Cu(1)-N(3)	94.42(8)	O(5)-Cu(2)-N(9)	93.23(8)
N(5)-Cu(1)-N(6a)	75.18(8)	N(11)-Cu(2)-N(12b)	76.99(8)
N(5)-Cu(1)-O(1w)	87.24(7)	N(11)-Cu(2)-O(2w)	86.02(7)
O(1)-Cu(1)-N(5)	90.22(8)	O(5)-Cu(2)-N(11)	90.93(8)
N(6a)-Cu(1)-O(1w)	162.41(7)	N(12b)-Cu(2)-O(2w)	162.12(7)
O(1)-Cu(1)-N(6a)	93.83(7)	O(5)-Cu(2)-N(12b)	91.13(7)
O(1)-Cu(1)-O(1w)	85.66(7)	O(5)-Cu(2)-O(2w)	83.52(7)
(a) -x+1, -y+1, -z; (b) -x+1, -y, -z+1			

4: Struttura tridimensionale. La struttura tridimensionale del complesso **4** è dominata dalla presenza di una fitta rete di legami a ponte idrogeno (tabella 2.1.7), che coinvolgono le molecole d'acqua coordinate, quelle di cristallizzazione e gli atomi di ossigeno degli anioni solfato, portando alla formazione di *layers* bidimensionali supramolecolari che si alternano agli strati metallo-organici generati da interazioni di stacking aromatico classiche.

Le interazioni grafittiche principali sono, in **4**, dello stesso tipo incontrato nei composti **1** e **2**. Ad interagire sono, in altre parole, le facce “esterne” delle bpym terminali, guidando l'assemblaggio delle

unità dimeriche, sia di tipo A che di tipo B, in catene che si sviluppano lungo l'asse cristallografico *b*. Contrariamente a quanto osservato in **1** – **3a**, nella struttura di **4** anche le molecole di bpym a ponte sono coinvolte in interazioni π - π *face-to-face*. Queste interazioni, che possiamo definire secondarie, portano catene adiacenti ad auto-assemblarsi in strati, come accennato, che giacciono nel piano cristallografico *ab* (figura 2.1.18).

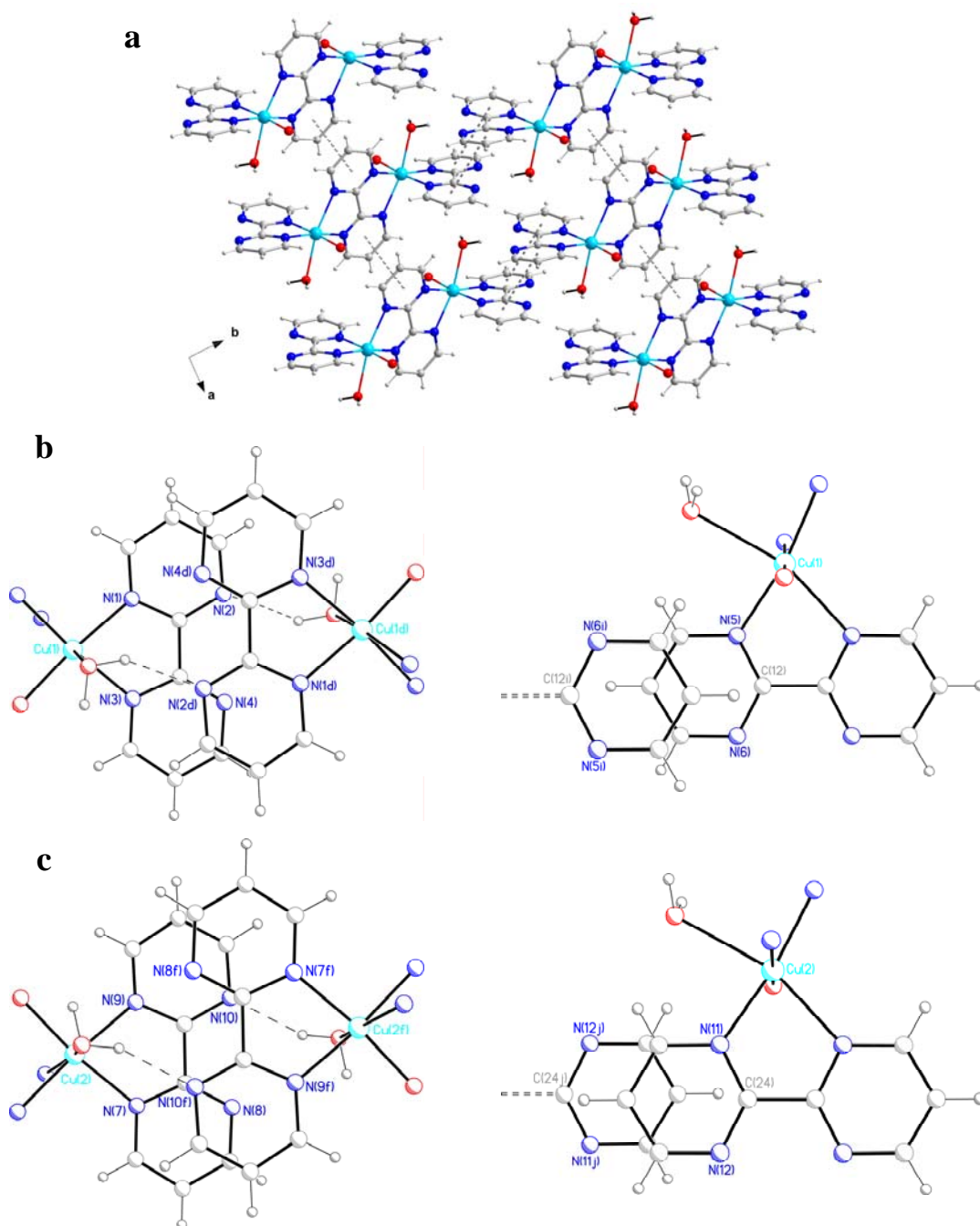


Figura 2. 1. 19. (a) Vista del motivo bidimensionale generato dalle interazioni grafiche che coinvolgono entrambi i tipi di bpym in **4**. Il piano rappresentato è relativo all'arrangiamento delle unità di tipo A; quelle di tipo B formano un motivo esattamente analogo. (b) Unità A: sovrapposizione π - π per le interazioni tra bpym terminali (a sinistra) e a ponte (a destra) [distanza di stacking 3.38(1) e 3.36(1) Å; Cu(1)···Cu(1d) = 7.810(1) e Cu(1)···Cu(1i) = 8.288(1) Å; (d) $-x+1, -y, -z$; (i) $-x+2, -y+1, -z$]. (c) Unità B: *idem* come (b) [distanza di stacking 3.24(1) e 3.27(1) Å; Cu(1)···Cu(1f) = 7.513(1) e Cu(1)···Cu(1j) = 8.299(1) Å; (f) $-x+1, -y-1, -z+1$; (j) $-x+2, -y, -z+1$]. Si noti la presenza del legame a ponte idrogeno intermolecolare O(w)-H(w)···N come in **1** e **2**.

Le interazioni a ponte idrogeno che guidano la disposizione delle molecole di solvente tra gli strati aromatici rappresentano senza dubbio la caratteristica più rilevante della struttura tridimensionale del composto **4**. Uno schema parziale di queste interazioni è riportato in figura 2.1.19.

Tabella 2.1.7 Legami a ponte idrogeno nel composto **4**

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA)/°
O(1w)-H(1w)···O(4wc)	0.94(1)	1.85(1)	2.792(3)	174(3)
O(1w)-H(2w)···N(4d)	0.95(1)	2.10(2)	2.962(3)	151(3)
O(2w)-H(3w)···N(10f)	0.94(1)	2.05(2)	2.931(3)	155(3)
O(2w)-H(4w)···O(7w)	0.95(1)	1.87(1)	2.783(3)	159(3)
O(3w)-H(5w)···O(7)	0.95(1)	1.87(1)	2.811(3)	176(3)
O(3w)-H(6w)···O(6f)	0.95(1)	1.89(1)	2.838(3)	176(3)
O(4w)-H(7w)···O(5w)	0.95(1)	1.78(1)	2.723(3)	171(3)
O(4w)-H(8w)···O(3w)	0.94(1)	1.91(1)	2.848(3)	178(3)
O(5w)-H(9w)···O(4)	0.94(1)	1.76(1)	2.693(3)	170(3)
O(5w)-H(10w)···O(3e)	0.95(1)	1.74(1)	2.684(3)	176(3)
O(6w)-H(11w)···O(5w)	0.98(1)	1.79(1)	2.759(3)	172(5)
O(6w)-H(12w)···O(3w)	0.97(1)	2.10(2)	3.048(4)	163(5)
O(7w)-H(13w)···O(8w)	0.95(1)	1.84(1)	2.786(3)	175(3)
O(7w)-H(14w)···O(5)	0.95(1)	1.93(2)	2.797(3)	152(3)
O(8w)-H(15w)···O(9w)	0.95(1)	1.89(1)	2.835(3)	176(3)
O(8w)-H(16w)···O(3g)	0.95(1)	1.92(1)	2.851(3)	168(3)
O(9w)-H(17w)···O(6c)	0.95(1)	2.00(1)	2.927(3)	166(3)
O(9w)-H(18w)···O(2h)	0.95(1)	1.97(2)	2.852(3)	156(3)

(c) $x+1, y, z$; (d) $-x+1, -y, -z$; (e) $x-1, y, z$; (f) $-x+1, -y-1, -z+1$; (g) $x, y-1, z$; (h) $x+1, y-1, z$

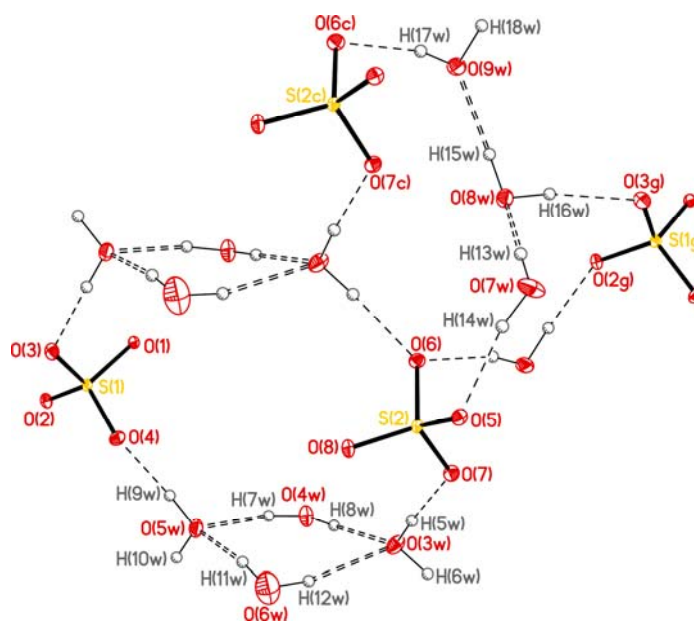


Figura 2. 1. 19. Legami a ponte idrogeno in **4**: (a) rappresentazione ORTEP con ellissoidi termici al 30% di probabilità. Le interazioni tra molecole d'acqua sono state marcate con una doppia linea tratteggiata. Si noti la presenza di *clusters* tetramerici chiusi (*rings*) e trimerici lineari di H₂O, che interagiscono con gli ossigeni dei gruppi solfato per dare *clusters* eterogenei a più centri.

Come si vede, quattro delle sette molecole d'acqua di cristallizzazione [O(3w)-O(6w)] formano *rings* tetramerici (R4), mentre le altre tre [O(7w)-O(9w)] si dispongono in *clusters* lineari trimerici (D3). L'interazione di queste due separate entità con gli atomi di ossigeno dei gruppi solfato, dà vita ad un

interessante motivo bidimensionale, in cui possono essere distinti numerosi *rings* supramolecolari eterogenei ($\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_4^-$) di diversa forma e nuclearità (figura 2.1.20).

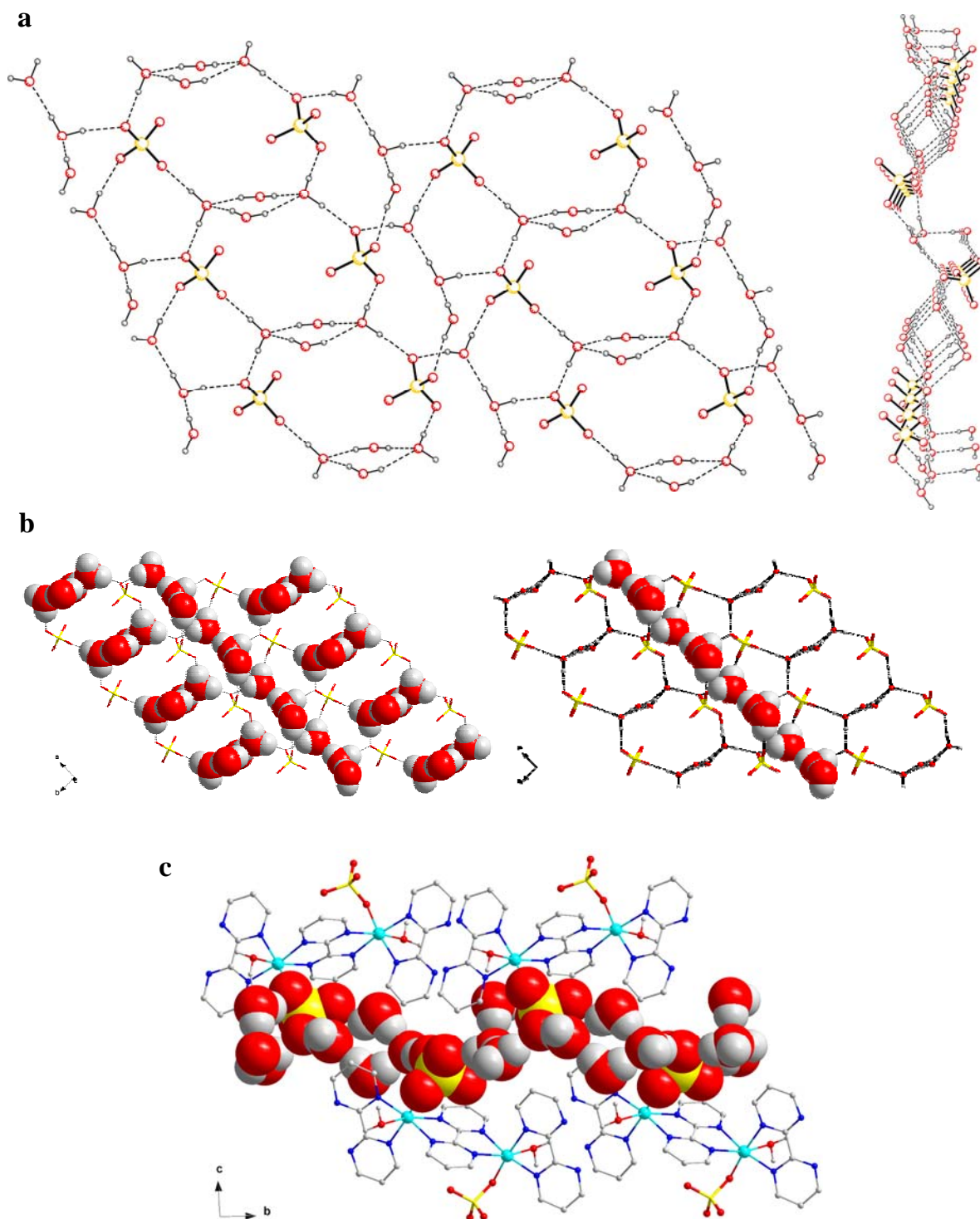


Figura 2. 1. 20. (a) Vista lungo l'asse *c* (a sinistra) e *a* (a destra) del piano supramolecolare formato dalle molecole d'acqua e dagli anioni solfato che interagiscono attraverso legami a ponte idrogeno in **4**. (b) modello a sfere di van der Waals per le molecole d'acqua. *A sinistra*. L'interazione tra gli anioni solfato e i due tipi di clusters di molecole d'acqua porta alla formazione del network 2D. *A destra*. Una seconda versione: l'interazione tra i cluster tetramerici e gli anioni disegna catene "ladder-like" che si sviluppano lungo l'asse *a*; catene adiacenti sono assemblate in piani paralleli ad *ab* via legami a ponte H che coinvolgono i clusters tetramerici lineari. (c) Vista lungo l'asse *a* dell'arrangiamento a strati idrofobi – idrofili in **4**. La sequenza è di tipo ACB (dove A e B rappresentano gli strati formati solo da unità di tipo A o di tipo B).

Proprietà magnetiche di 1 – 4.

In figure 2.1.21 – 2.1.24 è rappresentato l'andamento del prodotto $\chi_M T$ in funzione di T. Il grafico in figura 2.1.21 è stato riprodotto dal rif. [2]. I dati magnetici sono stati fittati mediante l'espressione modificata di Bleaney-Bowers per i complessi dinucleari di Cu(II)^{2,5} (vedi Appendice):

$$\chi_M = 2N\beta^2 g^2 / KT[3 + \exp(-J/kT)].$$

I risultati del miglior fit sono riportati in tabella, per ciascun complesso.

Composto	J (cm ⁻¹)	g (fattore di Landè medio)
1	-19	2.21
2	-1.07	2.08
3	+1.25	2.12
4	+2.18	2.11

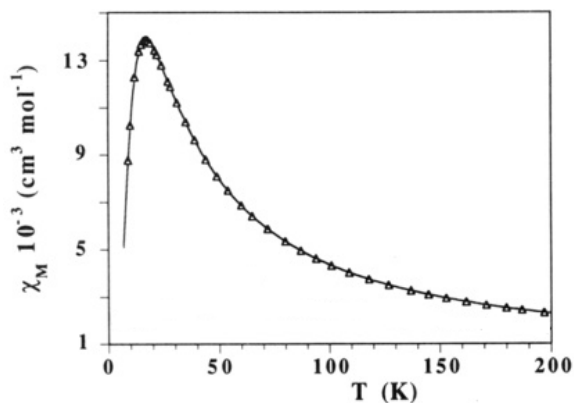


Figura 2. 1. 21 Composto 1

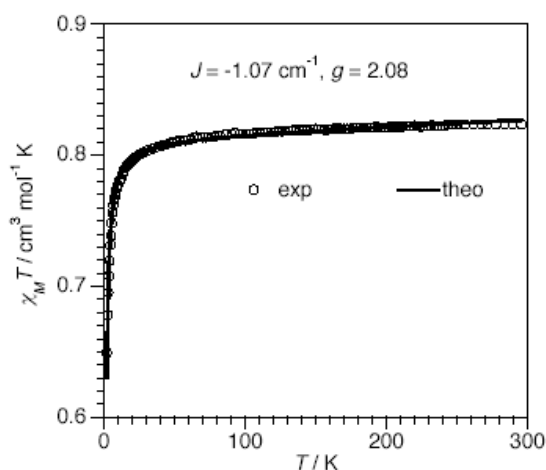


Figura 2. 1. 22 Composto 2

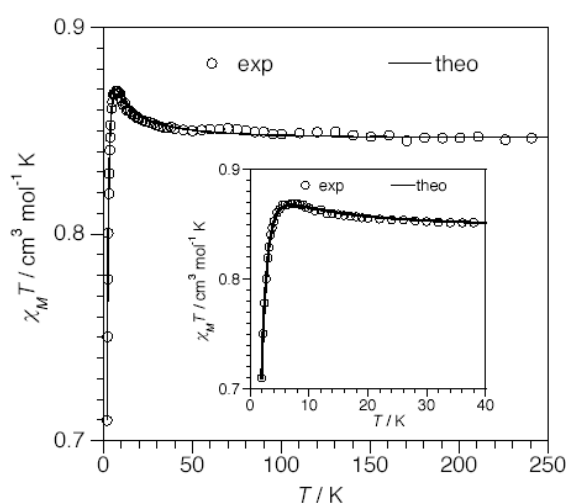


Figura 2. 1. 23 Composto 3

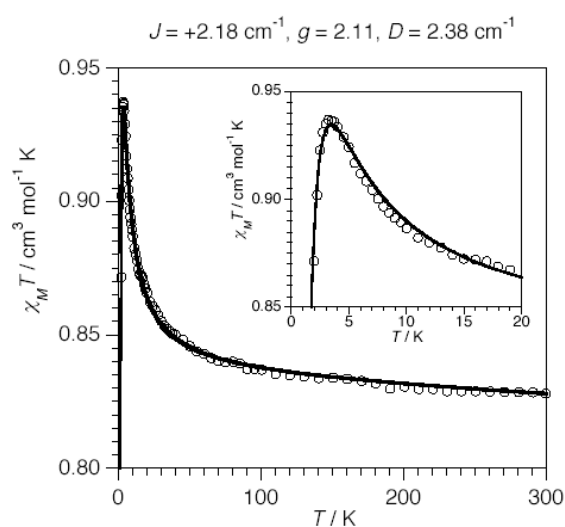


Figura 2. 1. 24 Composto 4

La diminuzione dell'interazione antiferromagnetica passando da **1** a **4** (con conseguente aumento del contributo ferromagnetico) può essere interpretata, come accennato, sulla base dell'allungamento della distanza Cu-N_{assiale}, che distanzia ulteriormente i piani equatoriali dei due ioni, contribuendo a ridurre

la sovrapposizione degli orbitali magnetici. Per il complesso **4**, che presenta due unità in cella dalle caratteristiche molto differenti, si deve assumere che il contributo dell'unità con la distanza Cu-N_{assiale} più lunga sia maggiore di quello relativo all'altra unità. Calcoli teorici sono tuttora in corso per stabilire se questa distanza sia l'unico parametro realmente importante nel determinare il cambiamento di segno della costante J o se piuttosto bisogna considerare altri fattori.

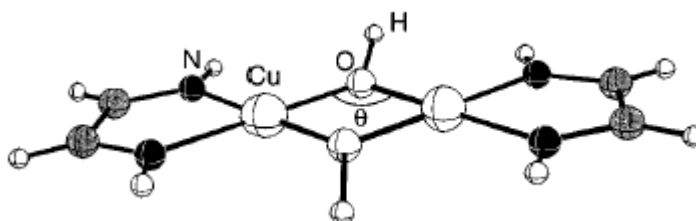
Bibliografia

1. Alvarez S., Julve M., Verdaguer M., *Inorg. Chem.*, **1990**, 22, 4500.
2. G De Munno, M. Julve, M. Verdaguer, G. Bruno, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2215.
3. a) T. J. Mooibroek, C. A. Black, P. Gamez, J. Reedijk, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 1082; b) B. L. Schottel, H. T. Chifotides and K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 68, e riferimenti contenuti in entrambi.
4. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* 5th edition, Interscience Publisher.
5. Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, D. G. Golovanov, M. Yu. Antipin, *CrystEngComm*, **2007**, 9, 991–996
6. B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Royal Soc. London A214*, 451 (**1952**).

2.2

Complessi μ -OH di Cu(II) contenenti bpym.

I complessi dimeri di Cu(II) di- μ -idrossio rappresentano uno dei sistemi più indagati dal punto di vista della correlazione tra struttura cristallina e proprietà magnetiche. Si può dire, anzi, che i primi risultati di questa disciplina siano stati ottenuti studiando questi sistemi.



Schema 2.2.1 Esempio di complesso di- μ -OH con etilendiammina terminale. L'angolo θ è evidenziato in figura.

Negli anni '70-'80, analizzando complessi con leganti azotati terminali (Schema 2.2.1) Hatfield e Hodgson¹ hanno stabilito la dipendenza tra il valore della costante di accoppiamento magnetico (J) ottenuto sperimentalmente da alcuni parametri strutturali, in particolare dall'angolo Cu-O-Cu (θ), formulando la seguente equazione valida per angoli θ prossimi a 90° :

$$J = -74.53\theta (\text{cm}^{-1} \text{ gradi}^{-1}) + 7270 \text{ cm}^{-1},$$

in base alla quale è possibile prevedere per ciascuno ione Cu(II) uno stato fondamentale di singoletto (J antiferromagnetica) per $\theta > 97.5^\circ$, e di tripletto (J ferromagnetica) per $\theta < 97.5^\circ$.

Questi studi hanno rivelato che il valore di θ in complessi della famiglia $[\text{LCu}(\mu\text{-OH})_2\text{CuL}]^{2+}$ è fortemente influenzato dalla natura del legante terminale: ad esempio, leganti diamminici alifatici hanno favorito in genere accoppiamenti antiferro- ($\theta > 97.5^\circ$), mentre accoppiamenti ferro-magnetici sono stati promossi da leganti aromatici planari come la biperidina ($\theta < 97.5^\circ$).²

Il primo dato relativo all'impiego del legante biperimidina risale al 1992 e si deve a Julve, De Munno *et al.*, i quali hanno riportato l'isolamento e la caratterizzazione di due specie dimeriche con controioni nitrato ($[\text{Cu}_2(\text{bpym})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (**7a**))³ e perclorato ($[\text{Cu}_2(\text{bpym})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (**7b**)).² In questi complessi, i valori dell'angolo θ e della costante di accoppiamento magnetico equivalgono a $95.7, 95.0^\circ$ e $+114, +147 \text{ cm}^{-1}$ per **7a** e **7b**, rispettivamente.

L'aspetto probabilmente più interessante legato all'utilizzo della biperimidina consiste nella possibilità di immettere questa unità ferromagnetica in strutture monodimensionali con proprietà magnetiche insolite, sfruttando l'elevata tendenza del legante verso (a) la coordinazione bis-bidentata e (b) la mediazione di interazione antiferromagnetica. Questa tematica è stata in effetti già affrontata in passato ed ha portato alla caratterizzazione di alcuni esempi di composti ai quali possiamo riferirci per

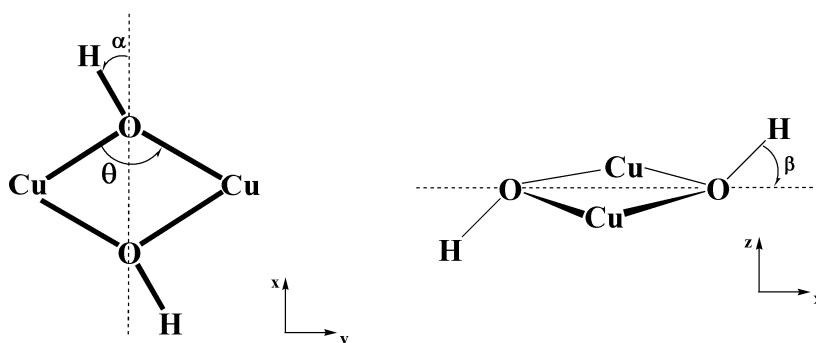
brevità come “catene alternate ferro-antiferro”,⁴ il primo dei quali [il composto monodimensionale di formula $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5a**)] riportato da Hatfield *et al.* nel 1991.³

Le difficoltà generalmente associate al *design* di dimeri accoppiati ferromagneticamente⁵ ed alla loro polimerizzazione attraverso leganti a ponte capaci di mediare accoppiamento antiferromagnetico giustifica gli scarsissimi esempi riportati in letteratura per questa classe di composti,^{4,6} ed il notevole impegno profuso negli ultimi 20 anni dai ricercatori sia sperimentali che teorici verso la scoperta di sistemi accessibili e finalizzati al loro ottenimento.

In questo contesto, l’idoneità del sistema Cu-bpym-OH potrebbe giocare un ruolo chiave. L’uso del condizionale è d’obbligo e deriva essenzialmente dalle difficoltà sperimentali legate all’ottenimento di questi composti. Inoltre, resta sempre da verificare che controioni diversi da quelli che in passato hanno consentito l’ottenimento delle poche strutture note (nitrato e perclorato) non influenzino drasticamente il sistema in maniera da dirigerlo verso una situazione più classica, vale a dire con due costanti di accoppiamento alternate ma non più di segno opposto (entrambe antiferromagnetiche).⁷

L’influenza dei controioni e dell’impaccamento cristallino in generale sul valore della J era stata già teorizzata in passato.¹ Ciò nonostante, soltanto 20 anni più tardi questa ipotesi ha trovato spiegazioni più concrete nel lavoro di Ruiz *et al.*,⁸ che hanno stabilito per l’interazione attraverso il ponte di idrossido non soltanto l’influenza dell’angolo θ , bensì anche della dispersione dal piano contenente il ponte dell’idrogeno sul gruppo OH. I parametri aggiuntivi α e β introdotti da questi ricercatori, illustrati nello schema 2.2.2, si sono rivelati molto utili per una previsione più accurata del comportamento magnetico di questa classe di composti. Purtroppo, le condizioni sperimentali sono spesso inadatte alla loro corretta determinazione, ad esempio può accadere che (a) l’idrogeno risulti non dichiarabile da un punto di vista cristallografico, oppure (b) la sua posizione venga prima trovata dalla mappa di Fourier ma poi “costretta” durante la risoluzione strutturale. In quest’ultimo caso, la bontà dell’informazione fornita dai due parametri potrebbe comunque essere verificata.

Ciò che lega l’introduzione di questi parametri ai motivi dell’influenza di controioni e *packing* cristallino è chiaramente la presenza di legami a ponte idrogeno che coinvolgono il gruppo OH. Interazioni, queste, che giocano un ruolo decisivo nello stabilire l’entità della dispersione dal piano dell’idrogeno, e nel determinarne l’influenza più o meno marcata sul valore della J .



Schema 2. 2. Parametri strutturali associati alla presenza di un doppio ponte idrossido. Per valori di θ vicini a 90° , vale la legge empirica $J = -74.53 \theta \text{ (cm}^{-1} \text{ deg}^{-1}) + 7270 \text{ cm}^{-1}$, secondo la quale valori di J negativi (accoppiamento antiferromagnetico) o positivi (accoppiamento ferromagnetico) sono previsti per $\theta > 97.5^\circ$ e $\theta < 97.5^\circ$, rispettivamente. I parametri α e β definiscono la posizione dell’idrogeno del gruppo idrossido rispetto ai due atomi di rame ed al piano che li contiene.⁸

Sebbene in passato le correlazioni struttura-proprietà magnetiche siano state basate soltanto sul valore di θ , oggi l’investigazione di questi sistemi non può prescindere dall’analisi dell’influenza dei

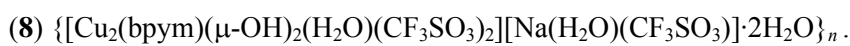
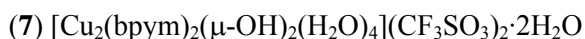
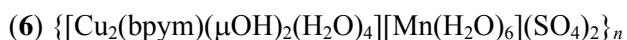
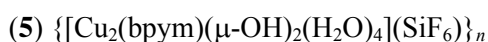
parametri α e β . Chiaramente, nuovi risultati in questo campo non soltanto hanno la possibilità di essere studiati alla luce di una teoria più esauriente, ma offrono essi stessi dati aggiuntivi per una sua sempre più corretta formulazione.

L'obiettivo di sintetizzare nuovi complessi di- μ -OH di Cu(II) contenenti bpym ha rappresentato una costante durante questo lavoro di dottorato di ricerca. I notevoli sforzi profusi in questa direzione, sebbene disillusi dalle notevoli difficoltà sperimentali di sintesi, sono stati premiati con l'ottenimento di quattro nuove specie allo stato cristallino, delle quali l'analisi magnetica è tuttora in corso.

I risultati ottenuti, che costituiscono l'argomento di questo paragrafo, sono stati discussi alla luce dei composti noti in letteratura, avanzando a volte delle ipotesi sul comportamento magnetico atteso.

L'impaccamento cristallino di questi composti è stato invece discusso in maniera nuova, evidenziandone le caratteristiche importanti dal punto di vista delle proprietà supramolecolari, dove con ciò si intende la presenza diffusa di interazioni anioni- π e di motivi vari (clusters di molecole d'acqua, catene, interazioni miste con i controioni) generati dai legami a ponte idrogeno.

Sintesi e dati cristallografici dei complessi



I composti **5** – **8** sono stati ottenuti secondo le procedure riportate di seguito.

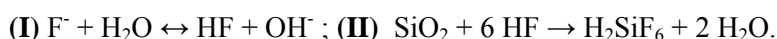
Tutte le sintesi sono state condotte in acqua e la strategia adottata si basa essenzialmente sulla modulazione del pH della soluzione. L'unica eccezione è rappresentata dal composto **5**.

I dati cristallografici dei complessi sono riportati in tabella 2.2a.

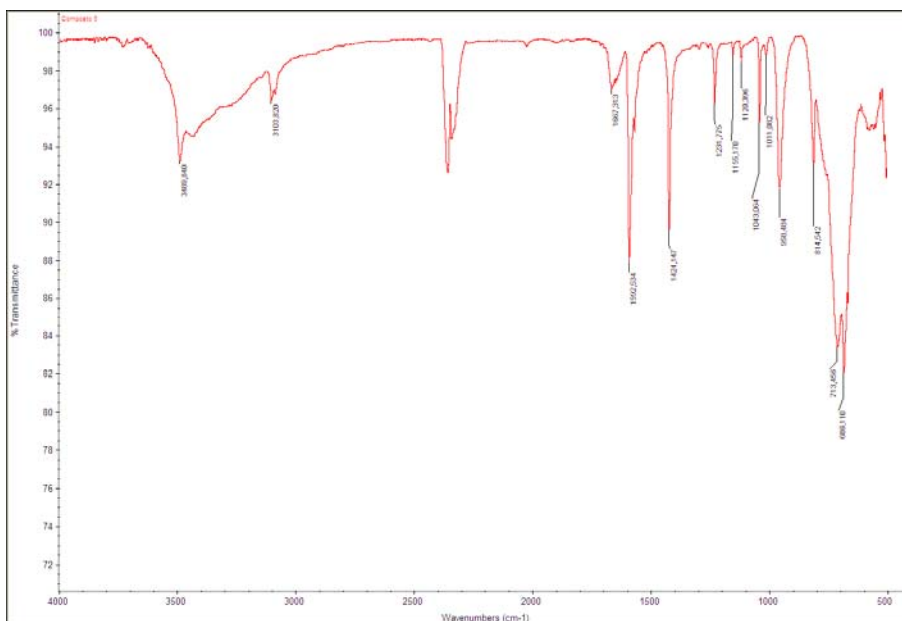
- **Composto 5** (Tecnica di cristallizzazione: diffusione liquido-liquido):

Reazione: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.15 mmol) + NaF (0.4 mmol) + bpym (0.15 mmol).

La procedura di sintesi che ha condotto all'isolamento del composto **5** può considerarsi "indiretta" e il suo impiego deriva essenzialmente dalle difficoltà nell'ottenere questo tipo di sistema nel modo classico (sale di rame(II) + sale di SiF_6^{2-} + bpym + OH). Il successo della strategia indicata si basa essenzialmente sulla possibilità di formare l'anione esafluorosilicato *in situ*, sfruttando due note reazioni che, lavorando in solvente acquoso ed in contenitori di vetro, avvengono consecutivamente, in condizioni di eccesso di ioni fluoruro:



La tecnica di sintesi/cristallizzazione impiegata è quella della diffusione lenta in tubo ad H. Le quantità su riportate si riferiscono ai tentativi effettuati in tubo ad H piccolo (braccia di 10 cm $h \times 0,5$ cm \varnothing). L'impiego di tubo ad H grande non è risultato idoneo alla cristallizzazione del composto.

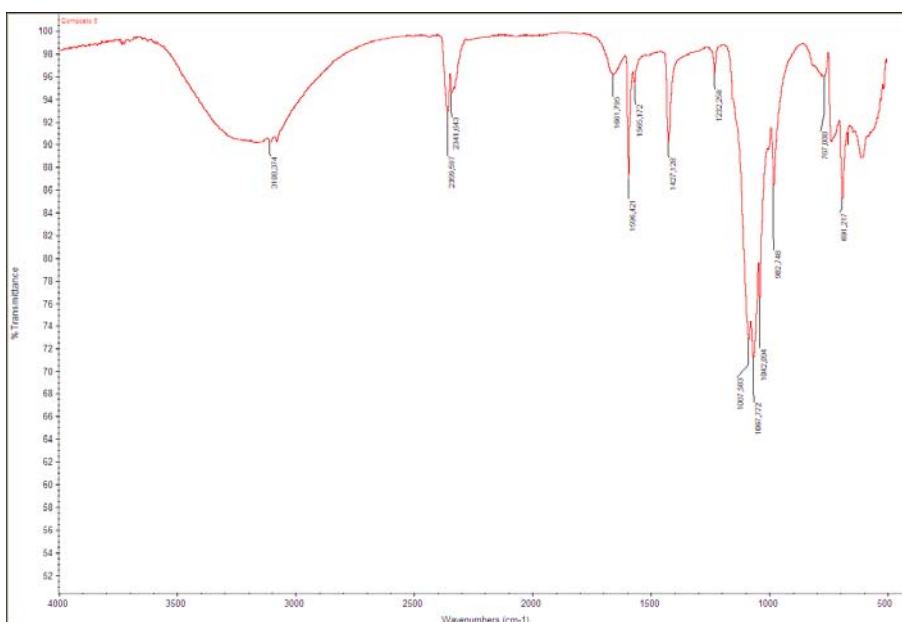


Spettro IR del composto 5.

- **Composto 6** (Tecnica di cristallizzazione: evaporazione lenta del solvente):

Reazione: $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) + $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) + bpym (0.5 mmol) + NaOH.

Il composto **6** è stato per la prima volta isolato, in tracce, durante dei tentativi di sintesi finalizzati all'ottenimento di specie dimeriche eteronucleari di formula $[\text{CuM}(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, con $\text{M} = \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ e $\text{Zn}(\text{II})$, un progetto che è stato in seguito abbandonato, a causa degli scarsi risultati. La formazione del composto **6** non richiede condizioni di reazione basiche, essendo stata osservata a pH pari a ca. 4-5. Tuttavia, l'aggiunta di NaOH fino al raggiungimento di un $\text{pH} \approx 6.5-7$ ha consentito un notevole incremento della resa di reazione (fino all'80%). I cristalli sono stati ottenuti per evaporazione lenta del solvente.



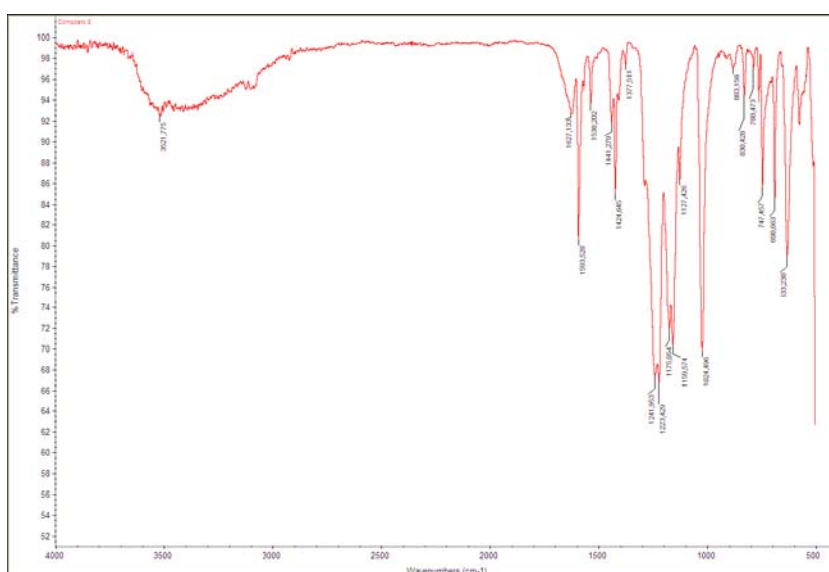
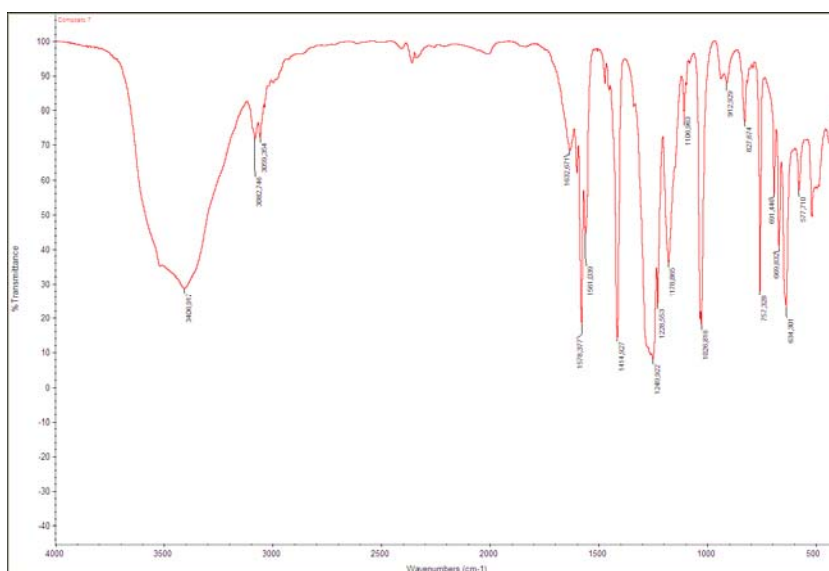
Spettro IR del composto 6.

- **Composti 7-8** (Tecnica di cristallizzazione: evaporazione lenta del solvente):

Reazione: $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ (1 mmol) + bpym (1 mmol) + NaOH.

I due composti sono stati ottenuti in seguito all'evaporazione lenta di una soluzione contenente il sale triflato di rame(II) e la bpym nelle quantità indicate. Per valori di pH <6 non è stato possibile ottenere complessi contenenti il doppio ponte idroxo, così come osservato invece in presenza di altri controioni (perclorato, nitrato, esafluorosilicato, solfato). Il composto **7** è stato ottenuto a pH molto basici, maggiori di 8, con ottima resa. I cristalli, che si ottengono soltanto a soluzione quasi a secco, perdono solvente molto velocemente. Per rallentare il più possibile questo processo, essi sono stati sottoposti ad analisi diffrattometrica montati in paratone, e a bassa temperatura (100 K).

La formazione di cristalli del composto **8** è stata invece osservata in condizioni di pH iniziale \approx 6-7. Il composto cristallizza insieme al complesso dimero di formula $[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2] \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8bis**), che può essere considerato il suo precursore. La resa di reazione è piuttosto bassa, intorno al 30%.



Spettri IR dei composti **7** (in alto) e **8** (in basso).

Tabella 2.2a Dati cristallografici dei complessi $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SiF}_6)\}_n$ (**5**), $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2\}_n$ (**6**), $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**) e $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{SO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**).

Composto	5	6	7	8
Formula	$\text{C}_4 \text{H}_8 \text{Cu F}_3 \text{N}_2 \text{O}_3 \text{Si}_{0.5}$	$\text{C}_4 \text{H}_{14} \text{Cu Mn}_{0.50} \text{N}_2 \text{O}_{10} \text{S}$	$\text{C}_9 \text{H}_{13} \text{Cu F}_3 \text{N}_4 \text{O}_7 \text{S}$	$\text{C}_{11} \text{H}_{16} \text{Cu}_2 \text{F}_9 \text{N}_4 \text{Na O}_{15} \text{S}_3$
<i>Mr</i>	266.71	373.24	441.83	861.53.00
Nuclearità	1D	1D	dimero	2D ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{Na}^{\text{I}}$)
Morfologia del crist.	parallelepipedo	prisma esagonale	parallelepipedo	parallelepipedo
Colore del cristallo	azzurro-verde	celeste-azzurro	blu scuro	azzurro
Sistema cristallino	$C2/c$	$P2_1/c$	P-1	$P2_1/c$
Gruppo spaziale	monoclinio	monoclinio	triclino	monoclinio
<i>a</i> /Å	13.3364(8)	11.2224(3)	7.022(9)	13.781(1)
<i>b</i> /Å	8.2735(8)	8.2587(2)	10.19(1)	12.303(1)
<i>c</i> /Å	14.999(1)	13.2628(4)	11.97(2)	16.616(2)
α /°	90	90	105.95(3)	90
β /°	97.258(5)	99.2450(10)	91.31(6)	112.341(2)
γ /°	90	90	97.81(4)	90
<i>U</i> / Å ³	1641.8(2) Å ³	1213.26(6)	814.0(19)	2605.5(4)
<i>Z</i>	8	4	2	4
<i>T</i> /K	298(2)	298(2)	100(2)	100(2)
<i>D</i> _{calc} /gcm ⁻³	2.158	2.043	1.803	2.196
<i>F</i> (000)	1064	758	446	1712
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ mm ⁻¹	2.766	2.519	1.544	2.032
Rifl. raccolti	23450	27905	9225	30721
Rifl. Indip. [Rint]	3085 [0.0190]	4609 [0.0258]	3972 [0.0613]	8236 [0.0407]
Rifl. osserv. [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	2641	3310	3425	6216
Num. parametri	159	238	320	436
Num. restraints	7	36	48	14
<i>R</i> ₁ ^a [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] (all)	0.0238 (0.0280)	0.0347 (0.0506)	0.0458 (0.0522)	0.0359 (0.0531)
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] (all)	0.0759 (0.0809)	0.1039 (0.1149)	0.1259 (0.1312)	0.0872 (0.0952)
<i>GOOF</i> ^c	1.065	1.046	1.061	1.072
Densità residua/eÅ ⁻³	0.735 / -0.481	0.764 / -0.765	0.765 / -0.882	0.701 / -0.920

Analisi strutturale dei composti $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SiF}_6)\}_n$ (**5**),

$\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2\}_n$ (**6**),

$[\text{Cu}_2(\text{bpym})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**7**) e

$\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{CF}_3\text{SO}_3)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**).

I complessi di bpym **5** – **8** hanno tutti in comune l'entità $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})_2\text{Cu}]^{2+}$. **5** e **6**, entrambi composti monodimensionali, presentano strutture simili e sono stati ottenuti, rispettivamente, con controioni esafluorosilicato e solfato/manganese esa-acquo. I composti **7** (dimero) e **8** (bidimensionale misto $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Na}^{\text{I}}$) rappresentano, invece, i risultati ottenuti con l'impiego del controione triflato. Interazioni di tipo elettrostatico, $\pi\text{-}\pi$ *stacking*, anione- π e legami a ponte idrogeno occorrono tra i diversi costituenti (cationi, anioni ed eventualmente solvente), contribuendo alla stabilità degli edifici cristallini. L'analisi strutturale rivela la presenza di *networks* supramolecolari interessanti, in cui emerge la presenza di catene infinite di molecole d'acqua e/o di motivi estesi (acqua-anione) classici (classificabili in base alla terminologia correntemente in uso). Inoltre, i parametri strutturali associati al doppio ponte idroxo (Schema 2.2.1) fanno di questi complessi dei probabili candidati alla manifestazione delle proprietà magnetiche desiderate (alternanza della costante di accoppiamento magnetico J attraverso il ponte bpym (J_{AF}) e idroxo (J_{F})).

$\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{SiF}_6)\}_n$ (**5**) e $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2\}_n$ (**6**). La struttura cristallina dei complessi **5** e **6** è costituita da catene cationiche di ioni Cu(II) alternativamente legati da ponti bpym e di- μ -idroxo. Anioni esafluorosilicato completano la struttura di **5**, mentre anioni solfato e manganese esa-acquo contribuiscono insieme al raggiungimento dell'elettroneutralità in **6**. Lo scheletro della catena è abbastanza simile nei due complessi (figure 2.2.1 e 2.2.2). Infatti, in entrambi i casi si registra l'occorrenza di motivi monodimensionali lineari. A conferma di ciò, si possono analizzare i valori dell'angolo diedro tra il piano equatoriale degli ioni Cu(II) e i piani medi associati al legante ed al doppio ponte idroxo, che risultano prossimi a 0° [$4.5(1)$ e $4.1(1)^\circ$ in **5** e $4.6(1)$ e $4.5(1)^\circ$ in **6**]. Inoltre, in entrambi i casi gli atomi di rame sono esacoordinati (secondo una geometria ottaedrica distorta per elongazione assiale), con molecole d'acqua ad occupare le posizioni assiali. Questa eventualità è stata finora riscontrata soltanto nella catena ottenuta con controione percholorato, il composto di formula $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5a**)⁴ mentre negli altri complessi di letteratura, contenenti nitrato, il rame risulta pentacoordinato [$\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5b**) e $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_2\}_n$ (**5c**)], oppure esacoordinato per coordinazione dell'anione [$\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5d**)] (figura 2.2.3).³ È interessante notare che, nel lavoro di Hatfield e *co-workers*⁴ non vengono riportati i parametri strutturali di **5a**, né essi sono contenuti nella banca dati CCD. Per sopperire a questa mancanza, il composto **5a** è stato riottenuto nel corso di questo lavoro di tesi, ma l'estrema instabilità dei cristalli, dovuta alla repentina perdita di solvente, ha compromesso la bontà dei dati di diffrazione. Il miglior modello per la descrizione della strutturale di **5a** è stato trovato utilizzando il set di dati provenienti da una raccolta effettuata a 100 K ($R_1 = 0.103$). Tuttavia, essendo anche questo poco soddisfacente, come si è detto, si è scelto di considerare il risultato come puramente qualitativo. Ciò significa che la descrizione strutturale di **5a** non verrà presentata in questa tesi, né potrà essere presa in considerazione alcuna comparazione strutturale con i composti **5** e **6**. Al contrario, la struttura del composto **6** può

essere messa a confronto con una struttura analoga, ottenuta in passato in questo stesso gruppo di ricerca, in cui sono presenti soltanto ioni Cu(II), il composto di formula $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2\}$ (**6a**).

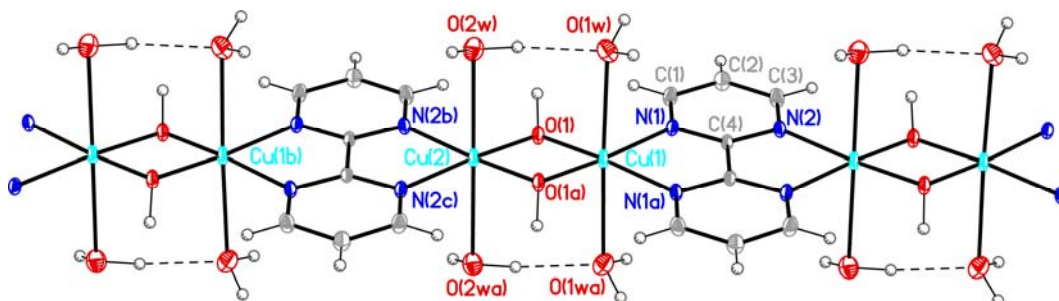


Figura 2. 2. 1. Frammento della catena cationica nel composto **5** e schema di numerazione degli atomi. Rappresentazione ORTEP con ellissoidi termici al 30% di probabilità [(a) $-x+1, y, -z-1/2$; (b) $x, y+1, z$; (c) $-x+1, y+1, -z-1/2$].

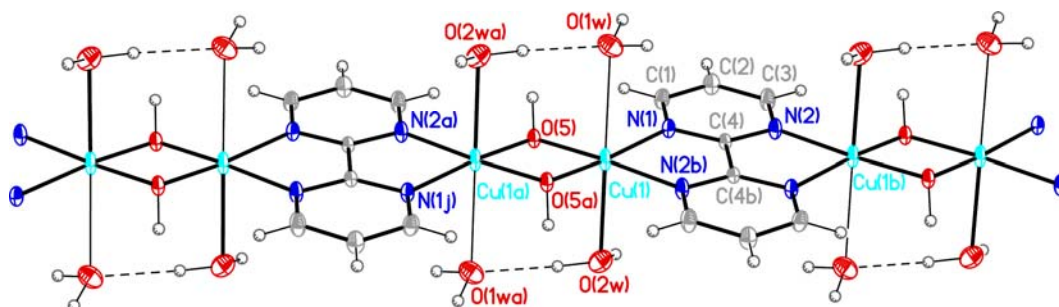


Figura 2. 2. 2. Frammento della catena cationica nel composto **6** e schema di numerazione degli atomi. Rappresentazione ORTEP con ellissoidi termici al 30% di probabilità. Le distanze Cu1-O_w sono sensibilmente diverse (corta-lunga), come evidenziato dalla linea piena o sottile utilizzata per indicare il legame (tabella 2.2.2) [(a) $-x+1, -y+2, -z$; (b) $-x+1, -y+1, -z$; (c) $-x, -y+2, -z$].

Le piccole differenze nella struttura delle catene cationiche in **5** e **6** hanno carattere essenzialmente cristallografico. Infatti, **5** cristallizza nel gruppo spaziale C2/c, mentre **6** in P21/c. Dunque, un elemento di simmetria in più caratterizza la struttura di **6**, in cui infatti gli ioni Cu(II) sono tutti equivalenti (mentre nell'unità asimmetrica di **5** ce ne sono due indipendenti, Cu(1) e Cu(2)). A ciò si può aggiungere una leggera discrepanza nell'intorno ottaedrico degli atomi di rame, che pur presentando un identico cromoforo $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}_w$, mostrano una geometria di tipo 4+2 in **5**, e 4+1+1 in **6**, in cui le distanze assiali Cu-O_w sono sensibilmente differenti [2.609(2) e 2.445(2)].

Gli anelli pirimidinici sono planari e, per motivi di simmetria (asse C2 in **5** e centro d'inversione collocato nel mezzo del legame C-C inter-ring in **6**), assolutamente co-planari. Nel complesso, la bpym mostra una minima deviazione media dalla planarità, pari a 0.007(1) Å per entrambe le strutture. L'angolo di bite sotteso al metallo è ca. 82° (vedi tabelle 2.2.1 e 2.2.2), valore sensibilmente più alto rispetto a quello registrato nei complessi **1** – **4** per la bpym a ponte [range 78.1(1) – 74.7(1)°] ma assolutamente in linea con quello riportato nei tre complessi con nitrato [range 81.4(2) – 81.8(2)°], in **6a** [82.0(1)°] e, in generale, in accordo coi valori riportati per la coordinazione di tipo terminale [vedi anche i complessi **1** – **4**, range per la bpym terminale: 80.1(1) – 81.0(1)°]. Di conseguenza, essendo le distanze Cu-N in accordo con quelle aspettate, anche le separazioni Cu...Cu attraverso il ponte bpym

[ca. 5.45 e ca. 5.43 Å in **5** e **6**, rispettivamente] sono del tutto paragonabili a quelle riportate in **5b**, **5c**, **5d** [ca. 5.47, 5.46 e 5.45 Å, rispettivamente] e **6a** [ca. 5.44 Å].

Tabella 2.2.1. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame nel composto **5**.

Cu(1)-O(1)	1.919(1)	Cu(2)-O(1)	1.920(1)
Cu(1)-N(1)	2.037(1)	Cu(2)-N(2b)	2.037(1)
Cu(1)-O(1w)	2.583(1)	Cu(2)-O(2w)	2.556(1)
Cu(1)···Cu(2)	2.824(1)	Cu(1b)···Cu(2)	5.449(1)
O(1)-Cu(1)-O(1a)	85.26(5)	O(1)-Cu(2)-O(1a)	85.24(5)
O(1)-Cu(1)-N(1)	96.83(4)	O(1)-Cu(2)-N(2b)	96.76(4)
O(1)-Cu(1)-N(1a)	173.84(4)	O(1)-Cu(2)-N(2c)	174.28(4)
O(1)-Cu(1)-O(1w)	92.47(4)	O(1)-Cu(2)-O(2w)	90.34(4)
O(1)-Cu(1)-O(1wa)	89.00(4)	O(1)-Cu(2)-O(2wa)	89.91(4)
N(1)-Cu(1)-N(1a)	81.68(5)	N(2b)-Cu(2)-N(2c)	81.76(5)
N(1)-Cu(1)-O(1w)	85.13(4)	N(2b)-Cu(2)-O(2w)	84.72(4)
N(1)-Cu(1)-O(1wa)	93.35(4)	N(2b)-Cu(2)-O(2wa)	95.01(4)
O(1w)-Cu(1)-O(1wa)	178.00(5)	O(2w)-Cu(2)-O(2a)	179.65(5)
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	94.75(4)		

(a) $-x+1, y, -z-1/2$; (b) $x, y+1, z$; (c) $-x+1, y+1, -z-1/2$

Tabella 2.2.2. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame nel composto **6**.

Intorno Cu(II)

Cu(1)-O(5)	1.930(1)	Cu(1)-N(2b)	2.025(2)
Cu(1)-O(5a)	1.939(1)	Cu(1)-O(1w)	2.609(2)
Cu(1)-N(1)	2.036(2)	Cu(1)-O(2w)	2.445(2)
Cu(1)···Cu(1a)	2.832(1)	Cu(1)···Cu(1b)	5.428(1)
O(5)-Cu(1)-N(1)	97.46(6)	O(5a)-Cu(1)-O(2w)	93.07(6)
O(5)-Cu(1)-N(2b)	175.95(6)	N(1)-Cu(1)-N(2b)	82.04(6)
O(5)-Cu(1)-O(1w)	89.04(6)	N(1)-Cu(1)-O(1w)	82.09(6)
O(5)-Cu(1)-O(2w)	88.19(6)	N(1)-Cu(1)-O(2w)	94.26(6)
O(5)-Cu(1)-O(5a)	85.89(6)	N(2b)-Cu(1)-O(1w)	94.86(6)
O(5a)-Cu(1)-N(1)	172.04(6)	N(2b)-Cu(1)-O(2w)	87.83(6)
O(5a)-Cu(1)-N(2b)	95.12(6)	O(1w)-Cu(1)-O(2w)	175.10(5)
O(5a)-Cu(1)-O(1w)	90.77(6)	Cu(1)-O(5)-Cu(1a)	94.11(6)

Intorno Mn(II)

Mn(1)-O(3w)	2.200(2)	O(3w)-Mn(1)-O(3wc)	180.0(1)
Mn(1)-O(4w)	2.170(2)	O(4w)-Mn(1)-O(4wc)	180.0(1)
Mn(1)-O(5w)	2.161(2)	O(5w)-Mn(1)-O(5wc)	180.0(1)
O(3w)-Mn(1)-O(5w)	93.62(7)	O(3w)-Mn(1)-O(4wc)	90.16(9)
O(3w)-Mn(1)-O(5wc)	86.38(7)	O(4w)-Mn(1)-O(5w)	91.11(7)
O(3w)-Mn(1)-O(4w)	89.84(9)	O(4w)-Mn(1)-O(5wc)	88.89(8)

(a) $-x+1, -y+2, -z$; (b) $-x+1, -y+1, -z$; (c) $-x, -y+2, -z$

Piccole ma importanti differenze con i composti di letteratura si hanno invece nei parametri strutturali legati al doppio ponte idroxo. L'angolo θ (Cu-O-Cu) vale, infatti, 94.75(4)° in **5** e 94.11(6)° in **6**, valori leggermente più piccoli rispetto a quelli riportati per **5b–5d** [range 95.0(1)–96.2(2)°], con

conseguente separazione metallo–metallo attraverso il ponte di- μ -OH pari a ca. 2.83 Å in **5–6** vs. 2.85–2.89 Å in **5b–5d**. La separazione Cu...Cu attraverso il doppio ponte idroxo registrata in **5–6** è praticamente identica a quella trovata in **6a** [2.830(1) Å], mentre il primato del più piccolo valore di angolo θ rimane, per il momento, a quest'ultimo complesso [93.3(1)°].

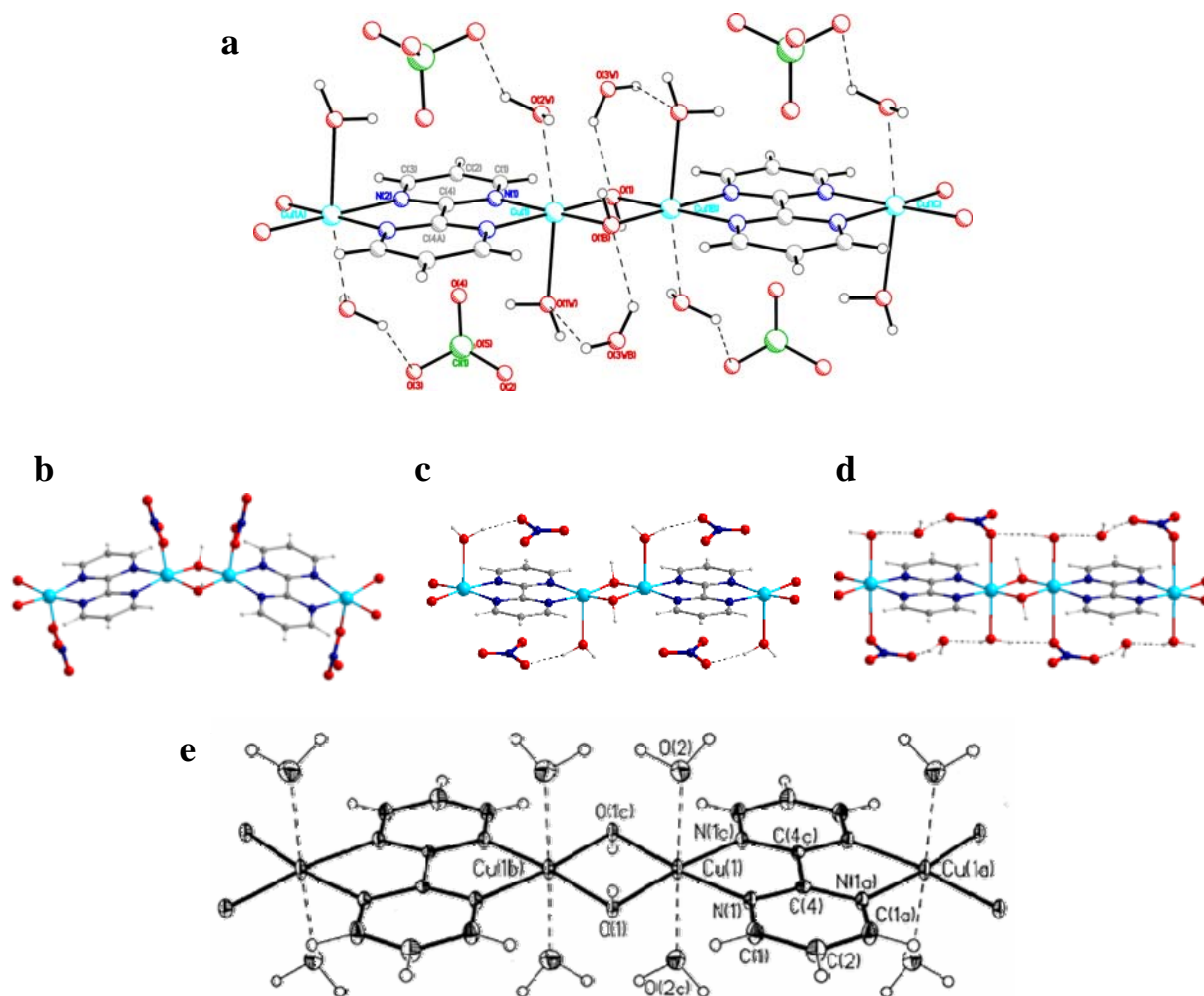
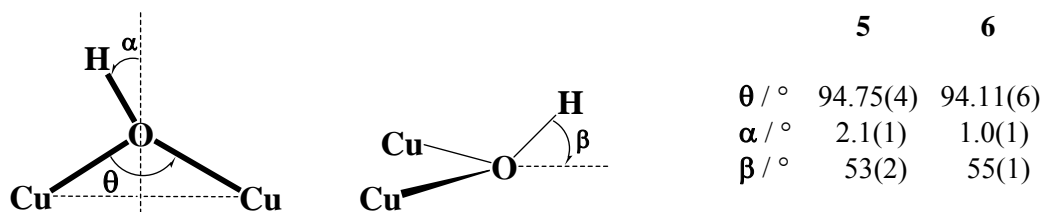


Figura 2.2.3. *Sopra.* (a) Frammento della catena cationica ed interazioni a ponte idrogeno che coinvolgono gli anioni e le molecole d’acqua nel composto **5a**, $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (l’immagine si riferisce alla struttura dei cristalli di **5a** riottenuti durante il corso di questa tesi).

In mezzo. Frammento dei motivi monodimensionali osservati nei composti di Cu(II) e bpym/di- μ -OH noti in letteratura, ottenuti con controione nitrato: (b) $[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5b**), (c) $[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2](\text{NO}_3)_2$ (**5c**), (d) $[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5d**). Soltanto nel complesso **5c** la catena è cationica, come in **5** e **6** (l’anione non è coordinato), mentre soltanto in **5d** il rame è esacoordinato.

Sotto. (e) Frammento della catena cationica osservata nella struttura del composto **6a**, $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2\}$.

Le misure magnetiche sul composto **6a** non sono mai state effettuate, mentre quelle sui composti **5** e **6** sono in attesa di essere ultimate ed interpretate. Il comportamento atteso, a giudicare dai valori di $\theta \ll 97.5^\circ$, è analogo a quello dei complessi **5a–5d**, con valori di J_F (la costante di accoppiamento magnetico attraverso il ponte di- μ -OH, “Ferromagnetica”) possibilmente più grandi, in linea con gli andamenti di θ . L’influenza dello *shift* dell’idrogeno dal piano resta comunque da verificare. I valori dei tre parametri θ , α e β per i composti **5** e **6** si riportano nello schema 2.2.3.



Schema 2. 2. 3. Ponte di- μ -OH: parametri strutturali in **5** e **6**.

5 – 6 : Struttura tridimensionale. La struttura tridimensionale supramolecolare dei complessi **5** e **6** è il frutto di interazioni inter-catene e catene-anioni (elettrostatiche, van der Waals, legami a ponte idrogeno). Ancora una volta, è possibile osservare la presenza di importanti interazioni *anion- π* , mentre le catene sono ben distanziate le une dalle altre al punto che le classiche interazioni grafite tra gli anelli pirimidinici risultano impedito. In accordo con i valori di densità calcolata, più grande in **5** che in **6** [ca. 2.16 e 2.04 g/cm³ per **5** e **6**, rispettivamente], questo effetto è particolarmente marcato in **6**, dove gli spazi intercatene risultano riempiti tanto dal piccolo anione solfato quanto dal catione manganese esa-acquo. Le tabelle 2.2.3 e 2.2.4, in cui sono racchiusi i parametri strutturali associati alla presenza di legami a ponte idrogeno in **5** e **6**, unitamente alle figure che seguono, risultano particolarmente utili per descrivere le principali caratteristiche dell’impaccamento cristallino dei due composti.

A tale proposito, è necessario precisare che l’anione esafluorosilicato, in **5**, è stato trovato disordinato, sebbene in maniera poco pronunciata. Il disordine è quello classico, che segue la rotazione attorno ad un asse degli atomi di fluoro in piano. I fattori di occupanza, affinati, sono risultati tali da individuare un set principale (77%) ed uno secondario (23%) (figura 2.2.4 c). Il set secondario non consente di individuare legami a ponte idrogeno forti e direzionali come il primo, in accordo con l’occupanza ridotta. Al contrario, ammette interazioni *anion- π* più intense (dove con ciò si intende una minore distanza degli atomi di fluoro dal piano medio della bpym), come rappresentato in figura 2.2.4.

Tabella 2.2.3. Legami a ponte idrogeno nel composto **5**.

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA)/°
O(1)-H(1)···F(1)	0.96(1)	1.81(1)	2.758(2)	173(2)
O(1w)-H(1w)···F(2e)	0.93(1)	1.88(1)	2.781(2)	163(2)
O(1w)-H(1w)···F(3Ag)	0.93(1)	2.23(1)	3.082(2)	154(2)
O(1w)-H(2w)···O(2we)	0.93(1)	1.93(1)	2.857(2)	174(2)
O(2w)-H(3w)···O(1w)	0.95(1)	1.94(1)	2.879(2)	169(2)
O(2w)-H(4w)···F(3f)	0.94(1)	1.81(1)	2.733(2)	167(2)
O(2w)-H(4w)···F(3f)	0.94(1)	2.11(1)	3.013(2)	161(2)

(e) $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$; (f) $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$; (g) $x, -y-1, z-1/2$

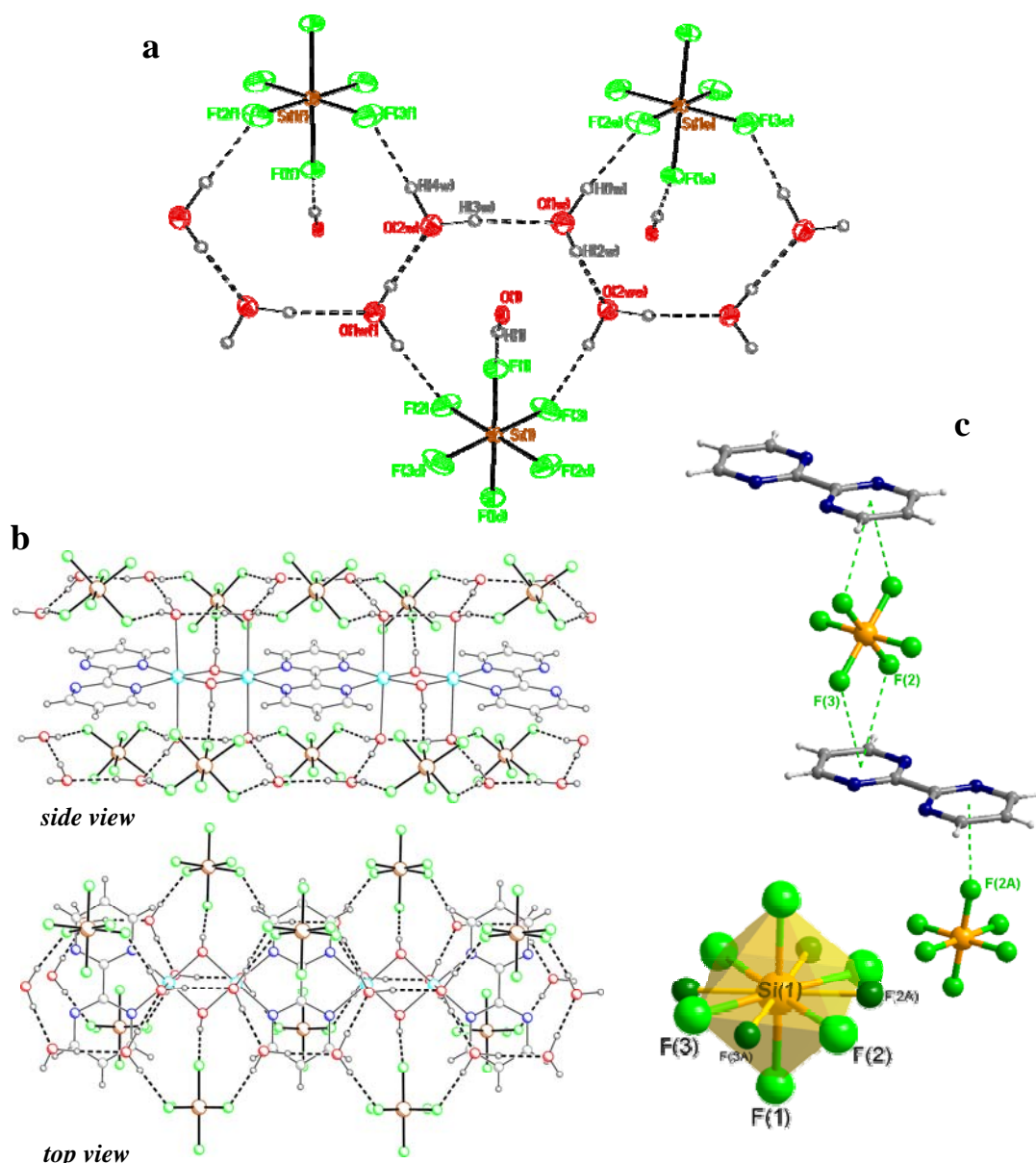


Figura 2. 2. 4. (a) Interazioni a ponte idrogeno in **5** (solo gli atomi di fluoro del set principale sono stati rappresentati); (b) vista laterale e dall'alto delle interazioni fra le catene cationiche e gli anioni nell'immediato intorno. La top view evidenzia la presenza delle interazioni bpym-anioni, chiarite in (c); (c) Interazioni bpym-SiF₆²⁻ che portano alla formazione di motivi 1D supramolecolari lungo la direzione della diagonale *ac*. Si noti la diversa orientazione dell'anione rispetto al piano dell'anello aromatico se si considerano gli atomi del set principale o secondario. Distanze dal piano medio della bpym: 2.975(3) F2, 3.166(3) F3 e 2.686(7) Å F2A. L'inserto mostra l'anione così come definito cristallograficamente, con entrambi i sets.

Un problema di disordine analogo è stato riscontrato durante la risoluzione strutturale di **6**. Due sets di atomi di ossigeno sono stati trovati per descrivere in maniera più completa l'anione solfato, a ciascuno quali è stata assegnata una occupanza del 50% (figura 2.2.5). Le tabelle 2.2.3 e 2.2.4 tengono conto della presenza di disordine sugli anioni (il secondo set dei quali è indicato con A, come di consueto), elencando le interazioni a ponte idrogeno presenti nei due casi.

Tabella 2.2.4. Legami a ponte idrogeno nel composto **6**.

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA)/°
O(5)-H(5)...O(2)	0.94(1)	1.70(2)	2.603(3)	159(4)
O(5)-H(5)...O(2A)	0.94(1)	1.82(1)	2.761(4)	174(3)
O(1w)-H(1w)...O(2wd)	0.95(1)	1.92(1)	2.844(3)	167(3)
O(1w)-H(2w)...O(4e)	0.95(1)	2.02(2)	2.902(5)	154(3)
O(1w)-H(2w)...O(2e)	0.95(1)	2.66(2)	3.487(6)	146(2)
O(2w)-H(3w)...O(1wa)	0.95(1)	1.97(1)	2.876(3)	158(3)
O(2w)-H(4w)...O(3f)	0.94(1)	1.85(1)	2.779(4)	174(3)
O(2w)-H(4w)...O(3Af)	0.94(1)	1.90(1)	2.794(4)	159(3)
O(3w)-H(5w)...O(1g)	0.95(1)	1.66(1)	2.585(4)	165(3)
O(3w)-H(5w)...O(1Ag)	0.95(1)	1.82(2)	2.700(3)	153(3)
O(3w)-H(6w)...O(1Ah)	0.94(1)	2.04(1)	2.975(4)	169(3)
O(4w)-H(7w)...O(5a)	0.94(1)	1.82(1)	2.759(2)	171(3)
O(4w)-H(8w)...O(4Ae)	0.94(1)	1.70(2)	2.575(3)	155(3)
O(4w)-H(8w)...O(4e)	0.94(1)	1.95(1)	2.881(4)	172(3)
O(5w)-H(9w)...O(3Ai)	0.95(1)	1.83(1)	2.740(4)	160(3)
O(5w)-H(9w)...O(3i)	0.95(1)	1.85(2)	2.669(4)	142(3)
O(5w)-H(10w)...O(4Ae)	0.94(1)	1.78(2)	2.656(4)	153(3)
O(5w)-H(10w)...O(1e)	0.94(1)	1.92(2)	2.766(5)	149(3)

(d) $x, -y+3/2, z+1/2$; (e) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (f) $x, -y+3/2, z-1/2$; (g) $x-1, y, z$;
(h) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (i) $x-1, -y+3/2, z-1/2$

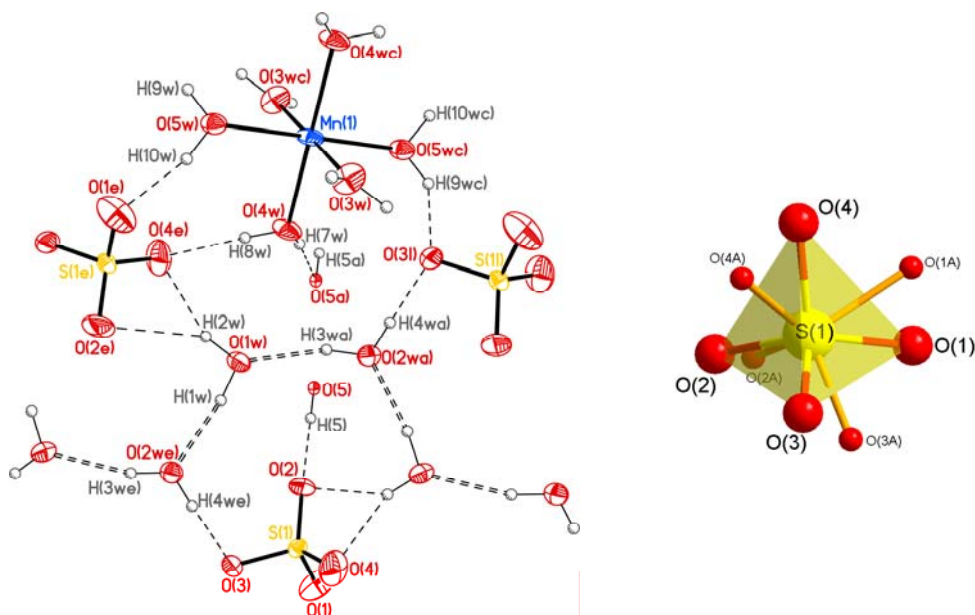


Figura 2. 2. 5. Interazioni a ponte idrogeno in **6** (solo gli atomi di O del set principale sono stati rappresentati per l'anione SO_4^{2-}). *A destra*: disordine rotazionale dell'anione che coinvolge tutti e 4 gli atomi di ossigeno in **6**.

Come mostrato in figure 2.2.4 – 2.2.7, le interazioni a ponte idrogeno, che coinvolgono le molecole d'acqua coordinate, i gruppi idrossido ed i controioni (SiF_6^{2-} in **5** ed $\text{SO}_4^{2-}/\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in **6**), dominano gli impaccamenti cristallini di entrambi i composti. La presenza di catene infinite di molecole d'acqua, formate dalle interazioni a ponte idrogeno tra le molecole d'acqua di coordinazione e classificabili come C2 [l'unità ripetitiva comprende soltanto O(1w) e O(2w)], è osservabile in entrambe le strutture (figura 2.2.7).⁹

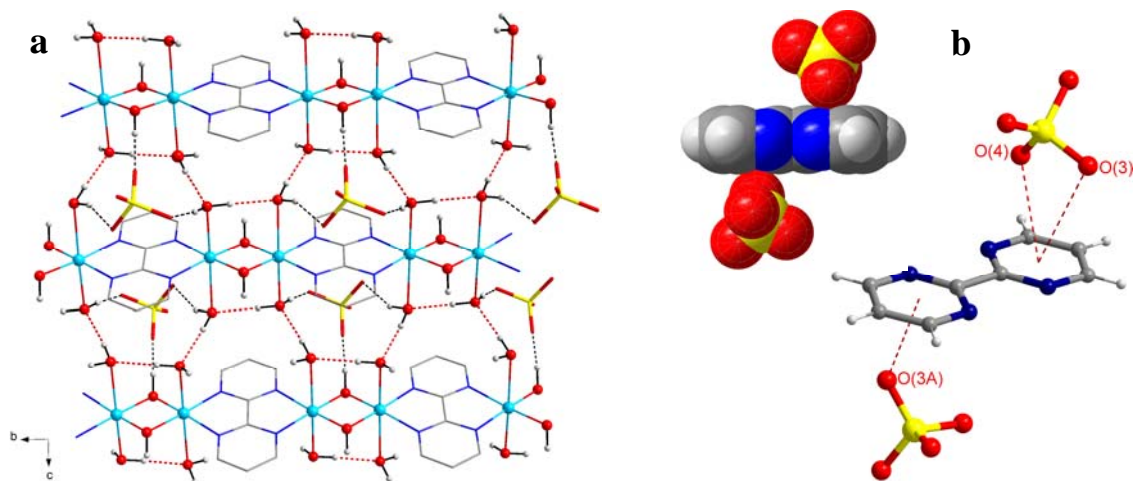


Figura 2. 2. 6. (a) Interazioni a ponte idrogeno in **6**: 1) inter-catena: le catene si arrangiano in strati paralleli al piano *bc*, e 2) catena-anione, con il solfato tra gli starti cationici (per l'anione, sono stati rappresentati gli atomi di ossigeno di un solo set); (b) Interazioni *anion-π* in **6** (qui non si osserva il motivo già osservato in **5**). Modello a sfere di van der Waals: interazione *bpym-SO₄²⁻* [set di atomi S(1)O(1)O(2)O(3)O(4)]; modello *ball and stick*: interazione *bpym-SO₄²⁻* in presenza dell'uno o dell'altro set di atomi per l'anione [distanze dal piano medio della *bpym*: 3.533(4) O3, 2.800(4) O4 e 2.877(3) O3A].

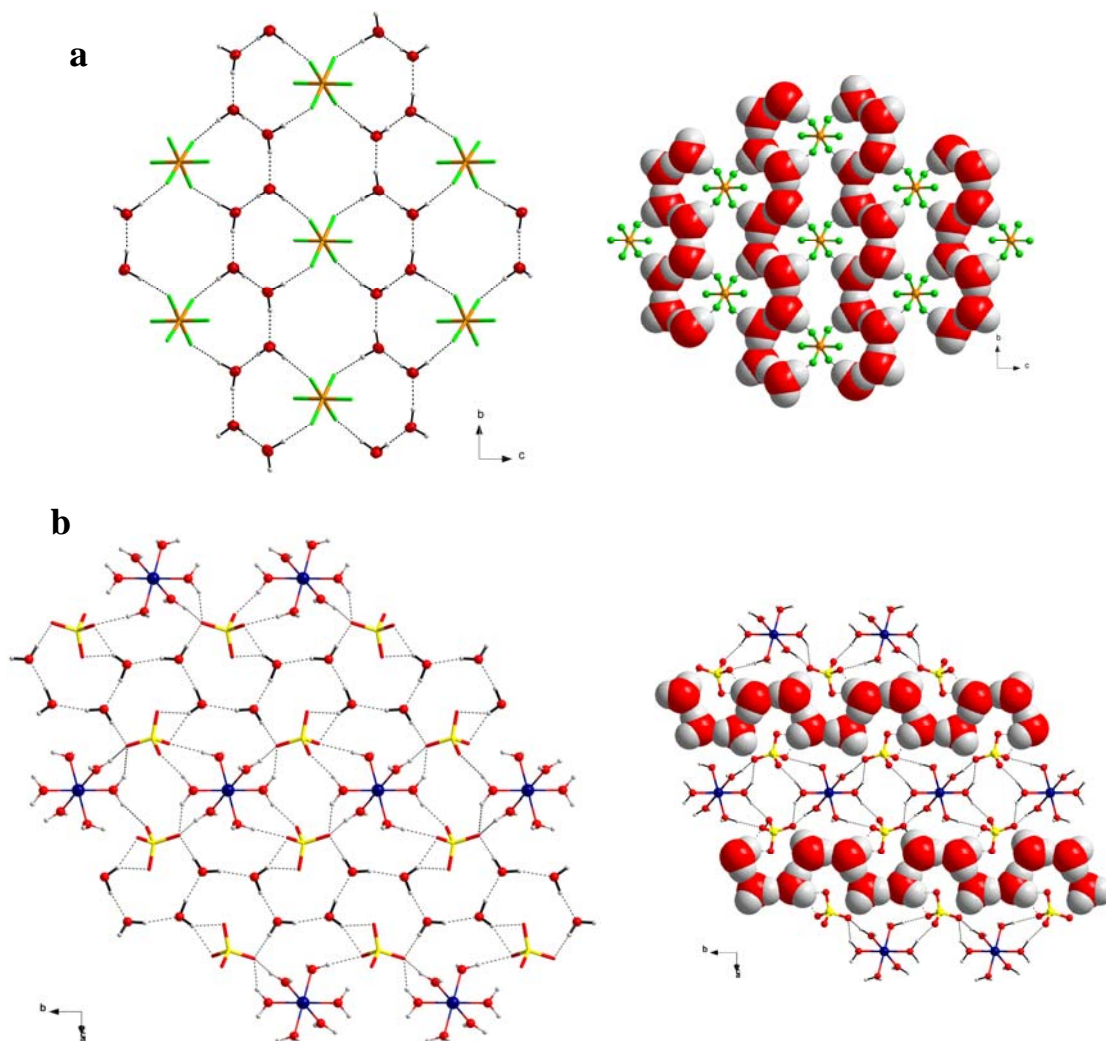
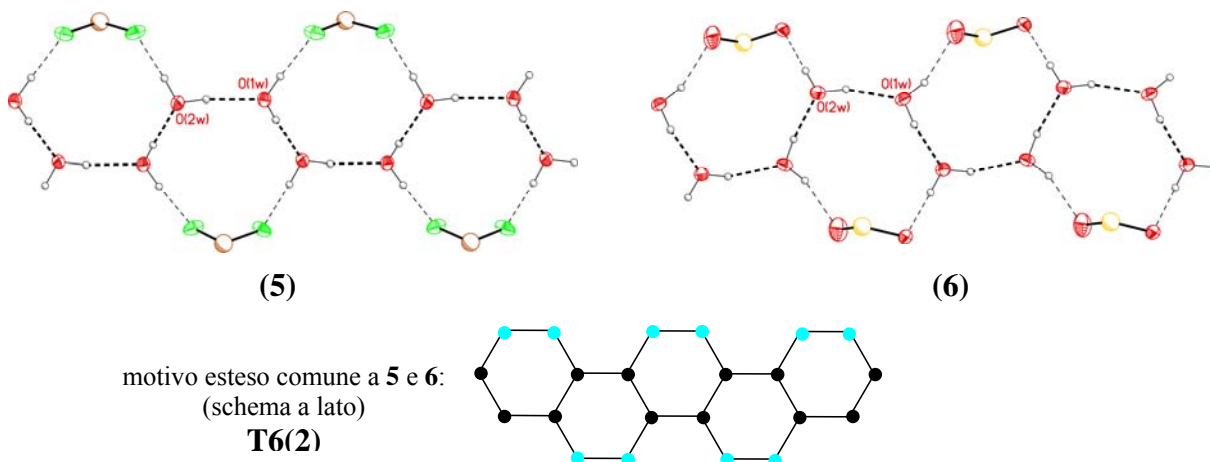


Figura 2. 2. 7. *Networks* supramolecolari 2D formati dalle interazioni a ponte idrogeno in **5** (a) e **6** (b). In entrambe le strutture cristalline le molecole d'acqua coordinate, O(1w) e O(2w), si arrangiano in catene (*infinite water chains*, C2), come evidenziato a destra dal modello a sfere di van der Waals.

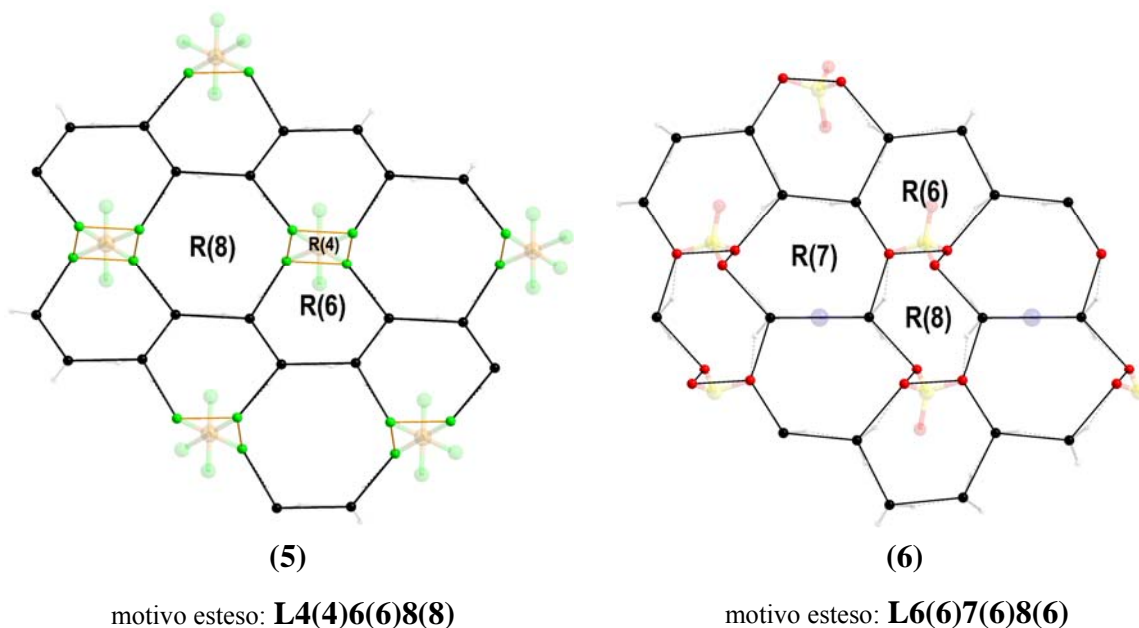
Considerando le interazioni tra le *water-chains* ed i controioni nell'immediato intorno, si possono individuare motivi "estesi" (H₂O-anione misti): "nastri" (*tapes*), dal profilo identico in **5** e **6**, e infine strati bidimensionali, come illustrato di seguito:

Schema 2. 2. 4

a dalle "*water chains*" ai "*water-counterions tapes*":



b dai "*water-counterions tapes*" ai "*water-counterions layers*":



Sebbene del lavoro sia stato fatto per classificare ed individuare le diverse tipologie di clusters di molecole d'acqua nelle strutture cristalline depositate nel Cambridge Crystallographic Database e, come discusso nel Capitolo 1, esistono già dei *reports*⁹ che esaminano alcuni motivi "estesi", la classificazione di questi ultimi sembra ancora non del tutto chiarita. Il problema principale consiste nel numero di atomi appartenenti alle molecole extra-acqua da includere nei clusters. Ad esempio, il motivo che è stato classificato come T6(2), sia in **5** che in **6**, andrebbe chiamato T7(2) se gli atomi dell'anione da considerare fossero 3 (atomi di F o O accettori + atomo centrale_Si o S), oppure T5(2),

se la molecola extra-acqua dovesse essere considerata come 1, indipendentemente dal numero di atomi coinvolti nell'interazione. Le classificazioni suggerite in questa tesi per gli *extended-motif* sono da considerarsi, pertanto, delle proposte.

[Cu₂(bpym)₂(μ-OH)₂(H₂O)₄](CF₃SO₃)₂·2H₂O (7). La struttura del composto **7** è costituita da unità cationiche centrosimmetriche [Cu₂(bpym)₂(μ-OH)₂(H₂O)₄]²⁺, in cui due ioni Cu(II) risultano legati da un doppio ponte idrossido, mentre due molecole di bpym cristallograficamente equivalenti fungono da leganti terminali (figura 2.2.8). Anioni CF₃SO₃⁻ assicurano il raggiungimento dell'elettroneutralità, mentre un certo numero di molecole d'acqua (2 per ciascuna unità dimerica) consente la cristallizzazione di **7**.

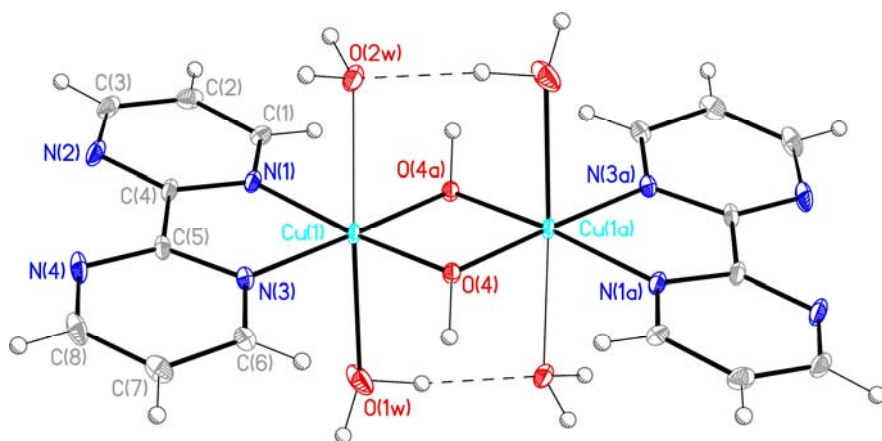


Figura 2. 2. 8. Rappresentazione ORTEP (ellissoidi termici al 30% di probabilità) dell'unità cationica di **7** e schema di numerazione degli atomi [(a) -x+1, -y, -z+1].

Tabella 2.2.5. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame nel composto **7**.

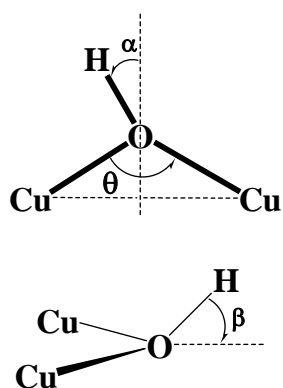
Cu(1)-O(4)	1.971(3)	Cu(1)-O(1w)	2.477(3)
Cu(1)-O(4a)	1.975(3)	Cu(1)-O(2w)	2.709(4)
Cu(1)-N(1)	2.056(3)	Cu(1)-N(3)	2.052(3)
Cu(1)···Cu(1a)	2.906(3)		
O(4)-Cu(1)-O(4a)	85.2(1)	O(4a)-Cu(1)-O(2w)	92.3(1)
O(4)-Cu(1)-N(1)	172.5(1)	N(1)-Cu(1)-N(3)	81.1(1)
O(4a)-Cu(1)-N(1)	96.7(1)	N(1)-Cu(1)-O(1w)	98.2(1)
O(4)-Cu(1)-N(3)	97.0(1)	N(3)-Cu(1)-O(1w)	89.2(1)
O(4a)-Cu(1)-N(3)	177.9(1)	N(1)-Cu(1)-O(2w)	88.2(1)
O(4)-Cu(1)-O(1w)	89.0(1)	N(3)-Cu(1)-O(2w)	87.7(1)
O(4a)-Cu(1)-O(1w)	91.1(1)	O(1w)-Cu(1)-O(2w)	172.4(1)
O(4)-Cu(1)-O(2w)	84.4(1)	Cu(1)-O(4)-Cu(1a)	94.8(1)

(a) -x+1, -y, -z+1

Ciascun atomo di rame presenta un intorno N₄O₂ ottaedrico, distorto per elongazione assiale, con tipologia 4+1+1. Le distanze Cu-O_w assiali sono, infatti, sensibilmente diverse (tabella 2.2.5), così come osservato nei composti di letteratura simili, ottenuti con controione nitrato ([Cu₂(bpym)₂(μ-OH)₂(H₂O)₂(NO₃)₂]⁺·4H₂O, (**7a**)) e perclorato ([Cu₂(bpym)₂(μ-OH)₂(H₂O)₄](ClO₄)₂·2H₂O, (**7b**)), e nel complesso con solfato [Cu₂(bpym)₂(μ-OH)₂(H₂O)₄](SO₄)₂·7H₂O (**7c**), ottenuto in passato nel mio stesso gruppo di ricerca, insieme al composto **6a** di cui si è discusso in precedenza.

Il piano equatoriale è definito da N(1), N(3), O(4) ed O(4a), con deviazione media dalla planarità di 0.063(1) Å e con l'atomo di rame fuori dal piano di 0.065(1) Å. Così come osservato in **5** e **6**, l'interazione attraverso il doppio ponte OH giace su di un perfetto piano, il quale forma un angolo diedro minimo [3.7(2)°] con il piano equatoriale di Cu(1) (figura 2.2.9 a).

Anche gli anelli pirimidinici sono abbastanza planari, e formano un angolo diedro pari a 7.3(2)°, così che il legante risulta, nel complesso, leggermente distorto [deviazione media dalla planarità 0.06(1) Å]. Tutti questi valori (angolo diedro tra il piano equatoriale e il piano definito dal doppio ponte idroxo, angolo diedro tra gli anelli pirimidinici della bpym) sono del tutto in accordo con quelli trovati nei complessi di letteratura ed in **7c**. Lo schema che segue mette in relazione i parametri strutturali associati al ponte di- μ -OH nei diversi casi.



	7 (CF ₃ SO ₃ ⁻)	7a (NO ₃ ⁻)	7b (ClO ₄ ⁻)	7c (SO ₄ ²⁻)
Cu...Cu / Å	2.906(3)	2.870(1)	2.870(1)	2.91(1)
θ / °	94.8(1)	95.7 (1)	95.0(1)	[95.4(6) e 96.6(7)]
α / °	4.7(1)	1.5	17.7	-
β / °	49(1)	62	57	-
J / cm ⁻¹	-	+114	+147	-

Schema 2. 2. 5. Ponte di- μ -OH: parametri strutturali in **5** e **6**

La struttura tridimensionale di **7** vede l'alternanza, lungo l'asse *c*, di strati cationici (formati per interazione di *stacking*, *face-to-face* ed *OFF-set*, tra le molecole di bpym di unità adiacenti nel piano *ab*, assistite, in entrambi i casi, da *pathways* aggiuntivi O_wH...N) e anionici, che interagiscono tra loro attraverso legami a ponte idrogeno che coinvolgono gli anioni triflato, le molecole d'acqua di cristallizzazione e gli ioni idroxo (tabella 2.2.6).

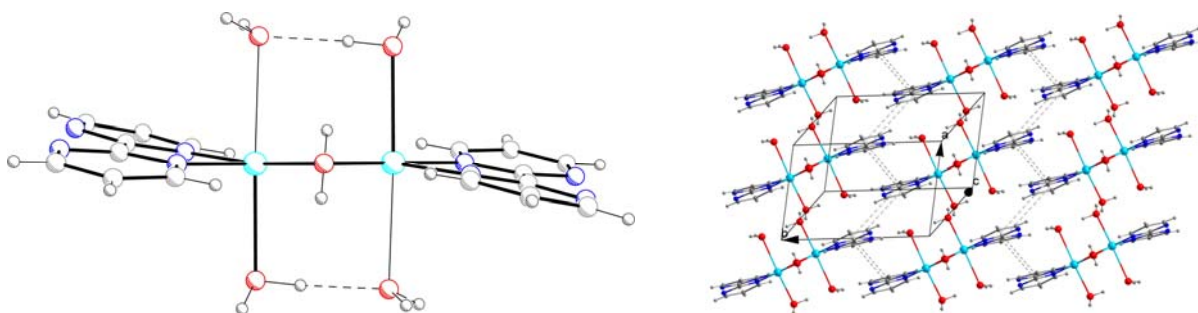
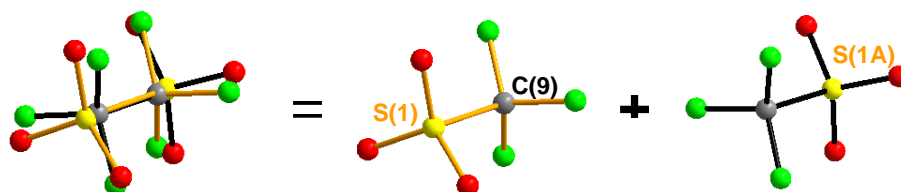


Figura 2. 2. 9. (a) Unità dinucleare in **7**: vista in direzione perpendicolare al piano contenente l'interazione Cu-(OH)₂-Cu; (b) interazioni grafittiche tra i leganti bpym in **7**, che portano alla formazione di strati cationici paralleli al piano cristallografico *ab*.

Gli anioni non sono risultati correttamente definibili attraverso la simmetria del gruppo, per problemi di "sovrapposizione". Con ciò si intende che, ad esempio, le posizioni assegnate per simmetria ad atomi di ossigeno devono essere assegnate, invece, ad atomi di fluoro e viceversa. In sostanza, l'anione non risponde al centro di inversione previsto dal gruppo spaziale P-1.

Il disordine è stato risolto definendo l'anione su due posizioni equivalenti, ruotate di ca. 180° l'una rispetto all'altra, con occupanza del 50% ciascuna (Schema 2.2.6). Di conseguenza, nell'impaccamento cristallino, devono essere previste interazioni catione-anioni *via* legami a ponte idrogeno OH...O (più forti) e anche OH...F (più deboli ed in generale rari¹⁰ quando il gruppo accettore è un "fluoruro organico", F-C), come riportato in tabella 2.2.6 (vedi anche figura a lato).

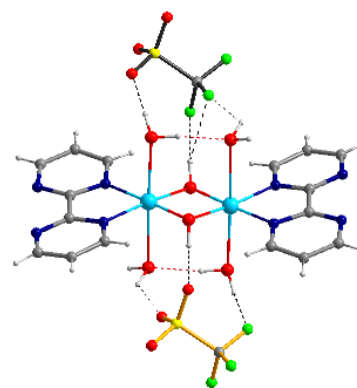


Schema 2.2.6. Disordine dell'anione triflato in 7.

Tabella 2.2.6. Legami a ponte idrogeno nel composto 7.

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA)/°
O(4)-H(4)...O(1)	0.95(1)	2.14(3)	3.01(2)	153(3)
O(4)-H(4)...F(1Aa)	0.95(1)	2.45(3)	3.32(2)	152(3)
O(4)-H(4)...F(2Aa)	0.95(1)	2.47(3)	3.33(2)	150(3)
O(1w)-H(1w)...O(2wa)	0.94(1)	1.90(1)	2.83(1)	171(3)
O(1w)-H(2w)...O(1Aa)	0.95(1)	2.30(2)	3.20(1)	158(3)
O(1w)-H(2w)...F(1)	0.95(1)	2.45(3)	3.31(2)	150(3)
O(2w)-H(3w)...N(2b)	0.95(1)	2.14(2)	3.06(1)	162(3)
O(2w)-H(4w)...O(2a)	0.95(1)	2.25(3)	2.30(1)	134(3)
O(2w)-H(4w)...F(2A)	0.95(1)	2.35(3)	3.01(1)	126(3)
O(2w)-H(4w)...N(4b)	0.95(1)	2.39(3)	3.07(1)	128(3)
O(3w)-H(5w)...O(3Aa)	0.93(1)	2.07(2)	2.96(1)	161(3)
O(3w)-H(5w)...F(3)	0.93(1)	2.20(2)	3.04(1)	150(3)
O(3w)-H(6w)...O(4c)	0.95(1)	2.08(1)	3.03(1)	176(3)

(a) -x+1, -y, -z+1; (b) -x+1, -y-1, -z+1; (c) -x+1, -y, -z+2



Con il complesso **6a**, contenente controioni solfato, il composto **7** ha in comune una spiccata instabilità dovuta alla perdita del solvente, che causa la perdita della cristallinità (evenienza che, curiosamente, non si osserva per i cristalli dei composti **7a** e **7b**). Come indicato nella sezione sperimentale, però, la raccolta dei dati di diffrazione di **7** è stata effettuata a bassa temperatura per rallentare il processo di disgregazione. La trattazione di questi dati, ha condotto a buoni risultati ($R_1 = 0.046$).

[[Cu₂(bpym)(μ-OH)₂(H₂O)(CF₃SO₃)₂][Na(H₂O)(CF₃SO₃)]·2H₂O]_n (8**). Il composto **8** rientra nella categoria di composti di Cu(II) esaminati finora, in cui si registra la presenza tanto del legante bpym (chelante o bis-chelante) quanto di ioni OH⁻ bidentati. In particolare, anche in **8** si trovano catene di ioni Cu(II) connessi attraverso ponti alternati bpym/di-μ-OH, così come in **5** e **6**. La struttura cristallina del complesso **8**, però, è abbastanza atipica se si considerano i complessi finora esaminati e quelli di letteratura. Si tratta, infatti, del primo composto 2D contenente tali tipologie di leganti. La bidimensionalità è raggiunta attraverso ioni Na⁺, che connettono catene adiacenti attraverso due diversi ponti triflato (figura 2.2.10).**

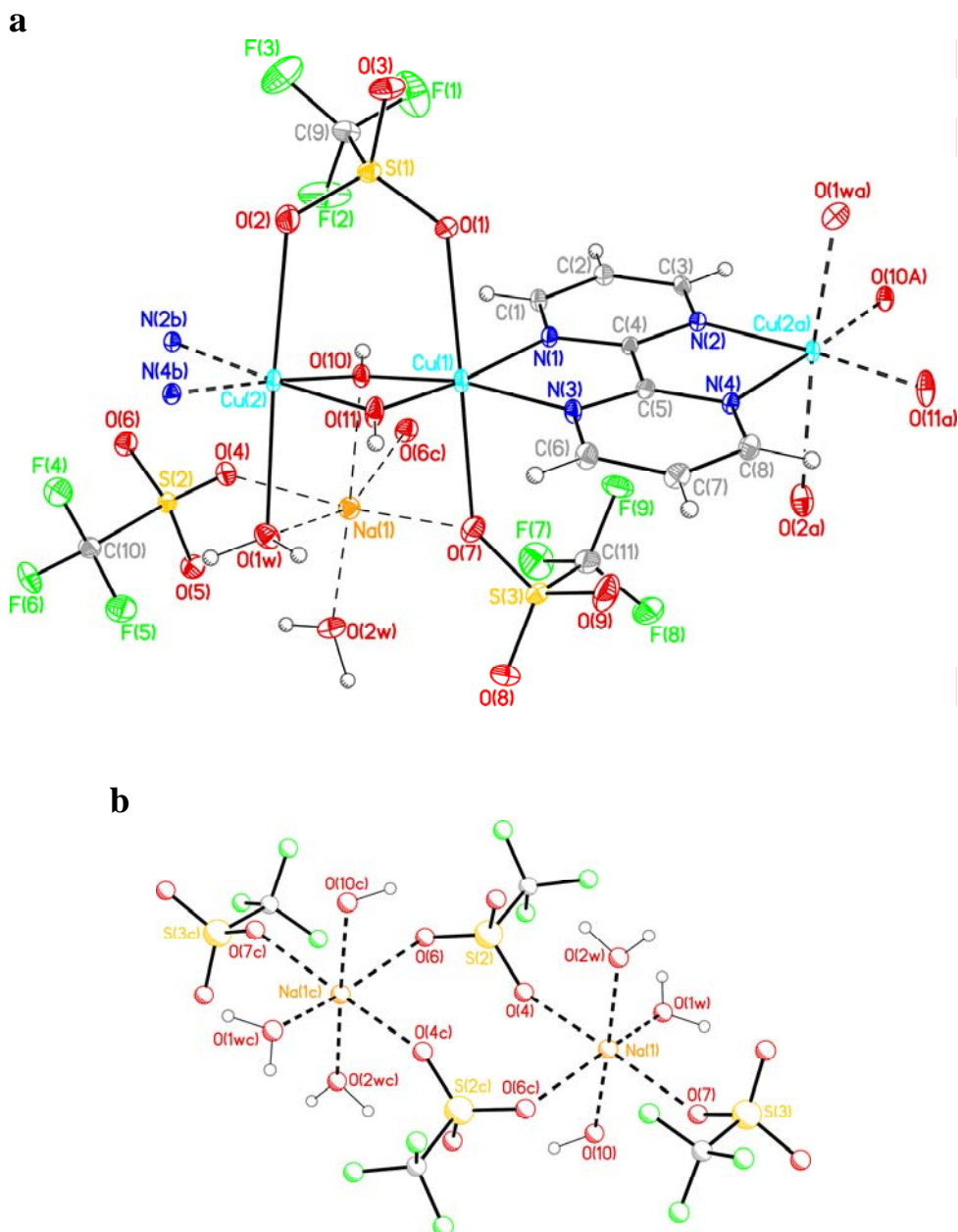
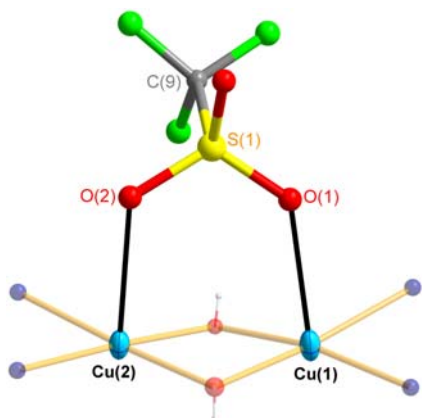


Figura 2. 10. (a) Composto **8**: unità asimmetrica e schema di numerazione degli atomi. Rappresentazione ORTEP con ellissoidi termici al 30% di probabilità. (b) Intorno di coordinazione degli ioni Na(I): la connessione inter-catene avviene attraverso il doppio ponte μ -1,3-triflato, che connette due ioni Na^+ , e un ponte μ -triflato, che connette atomi di sodio e rame, attraverso O(7) (vedi sopra e schema 2.2.7).

Contrariamente a quanto osservato nel composto **7**, gli anioni triflato in **8** sono tutti coordinati e, come chiarito nello schema 2.2.7, mostrano diversi modi di coordinazione.

Come si vede, la connessione tra catene avviene tramite i modi di coordinazione indicati come II e III. Lo scheletro della catena in **8** è in sé già differente rispetto a quello, pressoché identico, trovato in **5** e **6**. Innanzitutto, la catena in **8** è neutra, non cationica, a causa della coordinazione da parte di due dei tre anioni triflato cristallograficamente indipendenti. Secondariamente, il motivo definito dagli ioni Cu(II) non è perfettamente lineare, ma piuttosto “ondeggiante”, ricordando in questo il composto di letteratura $[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-OH})_2(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**5b**), uno dei due con nitrato coordinato (figura 2.2.11). Un buon parametro per stabilire l’entità di questa deviazione dalla linearità può essere il valore dell’angolo diedro tra i piani equatoriali dei due atomi di rame non equivalenti presenti in **8**, Cu(1) e Cu(2), pari a ca. 15° .

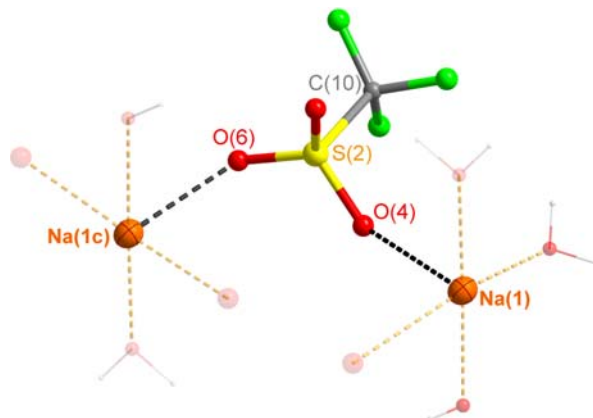
Schema 2.2.7



I :

“closed μ -1,3”, o anche “ μ -1,3 assiale-assiale”

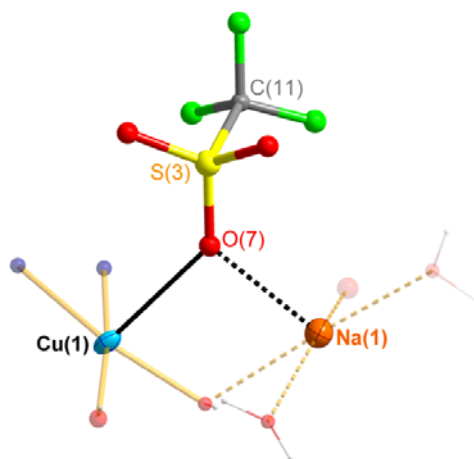
S(1)-O(1)-Cu(1) = 118.0(1) $^\circ$
 S(1)-O(2)-Cu(2) = 132.5(1) $^\circ$
 Cu(1) \cdots Cu(2) = 2.872(1) Å



II :

“open μ -1,3”, o anche “ μ -1,3 assiale-equatoriale”

S(2)-O(4)-Na(1) = 142.6(1) $^\circ$
 S(2)-O(6)-Na(1c) = 120.9(1) $^\circ$
 Na(1) \cdots Na(1c) = 5.707(1) Å



III : μ -1

Cu(1) \cdots Na(1) = 3.561(1) Å
 Cu(1)-O(7)-Na(1) = 92.4(1) $^\circ$

I due atomi, che presentano entrambi il cromoforo CuN_2O_4 , sono caratterizzati da un intorno chimicamente differente. Infatti, l'esacoordinazione viene raggiunta attraverso un atomo di ossigeno di un gruppo triflato nel caso di Cu(1), e di una molecola d'acqua nel caso di Cu(2). La deviazione media dalla planarità degli atomi di N_{bpym} ed $\text{O}_{\text{idrossido}}$ che compongono il piano equatoriale dei due atomi è più marcata per Cu(1) [0.148(2) vs 0.058(2) Å], con *shift* di Cu(1) e Cu(2) dal piano di 0.028(1) e 0.001(1) Å, rispettivamente. Gli anelli biperimidinici sono planari, così come la bpym nel suo complesso [l'angolo diedro formato dai due *rings* è di ca. 1.8 $^\circ$]. L'angolo tra i piani medi di due bpym consecutive è dello stesso ordine di grandezza di quello esistente tra i piani equatoriali dei due atomi di rame, precisamente, 14.0(1) $^\circ$. La separazione Cu \cdots Cu attraverso il ponte bpym è pari a ca. 5.47 Å, in linea con i valori attesi. Allo stesso modo l'angolo di bite, ca. 81 $^\circ$, è in accordo con quanto già osservato in **5** e **6**.

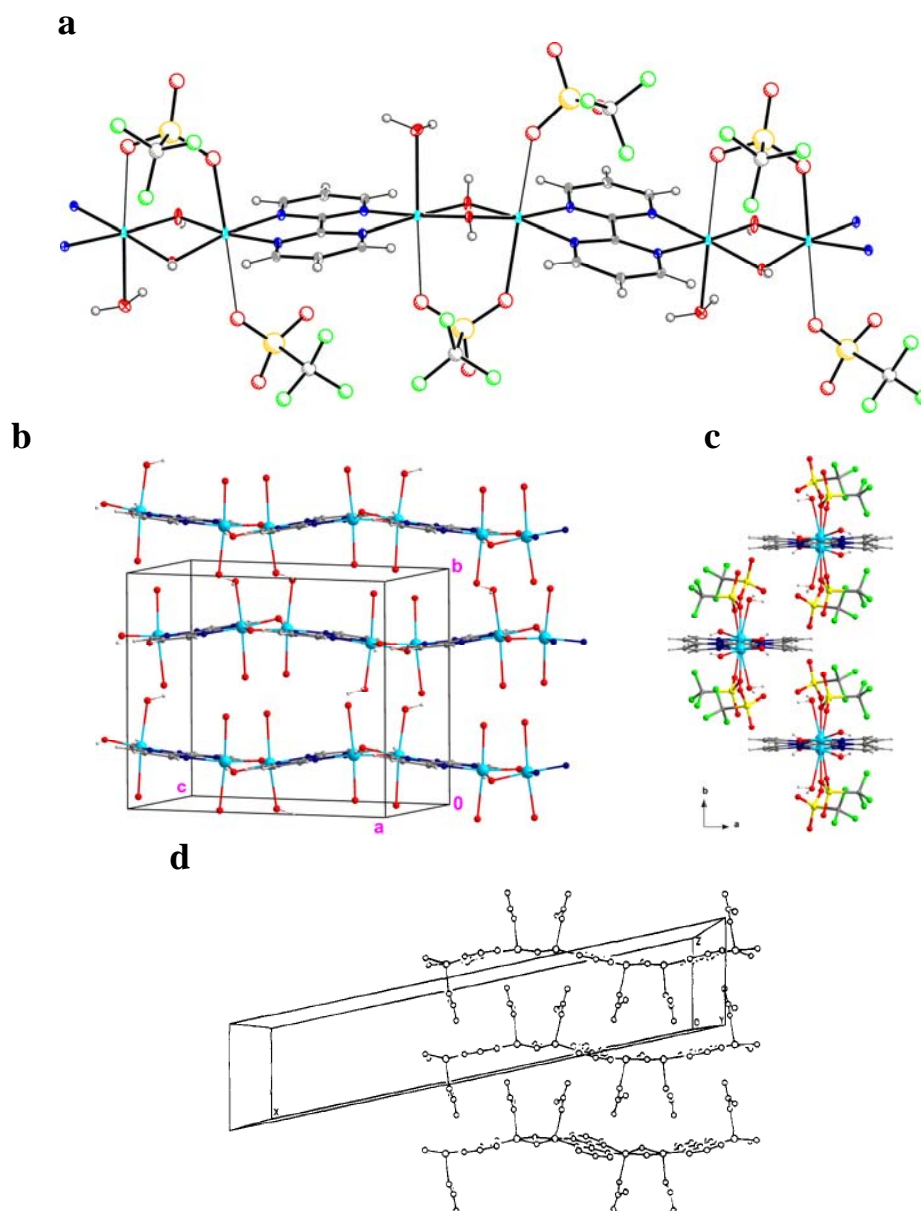


Figura 2. 2. 10. (a) Frammento della catena neutra $\{[Cu_2(bpym)(\mu-OH)_2(H_2O)(CF_3SO_3)_2]\}$ nel composto **8**. (b) una vista del motivo ondeggiante descritto dalle catene in **8**: è stato rappresentato soltanto lo scheletro delle catene, per maggiore chiarezza (c) vista lungo l'asse c delle tre catene proposte in (b), complete degli anioni. (d) una vista dell'impaccamento del composto **5b**, così come proposto dal ref.3.

Una delle caratteristiche più importanti della catena neutra in **8** è che l'interazione $Cu \cdots Cu$ attraverso il doppio ponte $\mu-OH$ non giace su un piano, come nei casi esaminati fin'ora (sia di nuova sintesi, sia di letteratura). Una distorsione simile è già stata osservata soltanto nel composto **5b** (figura 2.2.3b e 2.2.10d), e in alcuni complessi di rame contenenti altri leganti amminici o piridinici.^{8a} Inoltre, l'angolo θ sotteso ad O(10) è sensibilmente diverso da quello sotteso ad O(11) (tabella 2.2.7). Ciò deriva sostanzialmente dal fatto che la distanza di legame $Cu-O_{idrossido}$, che varia nel range 1.93-1.94 Å per Cu(1)-O(10), Cu(2)-O(10) e Cu(2)-O(11), è decisamente più corta, 0.915(2) Å, per Cu(1)-O(11). In sostanza, le caratteristiche del ponte asimmetrico e della distorsione “a cardine” o “a tetto” sono entrambe presenti nell'unità $Cu_2(\mu-OH)_2$ in **8** (figura 2.2.11). Ruiz *et al.* hanno trattato questo tipo di sistema dal punto di vista teorico, introducendo un nuovo parametro, γ , che definisce l'entità del piegamento rispetto alla situazione ideale di planarità.^{8a} Nei sistemi che presentano questo tipo di distorsione “a tetto”, lo *shift out-of-plane* dell'idrogeno (l'angolo τ , per i sistemi precedenti chiamato

β) sembra giocare un ruolo ancora più determinante nello spostare la costante di accoppiamento magnetico nella zona del ferromagnetismo. Da questo punto di vista, lo studio delle proprietà magnetiche del composto **8** sembra accattivante. I valori di θ e τ per il doppio ponte μ -OH in **8** sono 96.61(7) e 95.82(6) [angolo θ per O(10) e O(11), rispettivamente] e 25(1)° e 42(1)° [angolo τ per H(10) e H(11), rispettivamente], mentre il valore di γ calcolato per la definire l'entità della distorsione è ca. 8°. La figura 2.2.11 mostra in dettaglio la geometria del sistema.

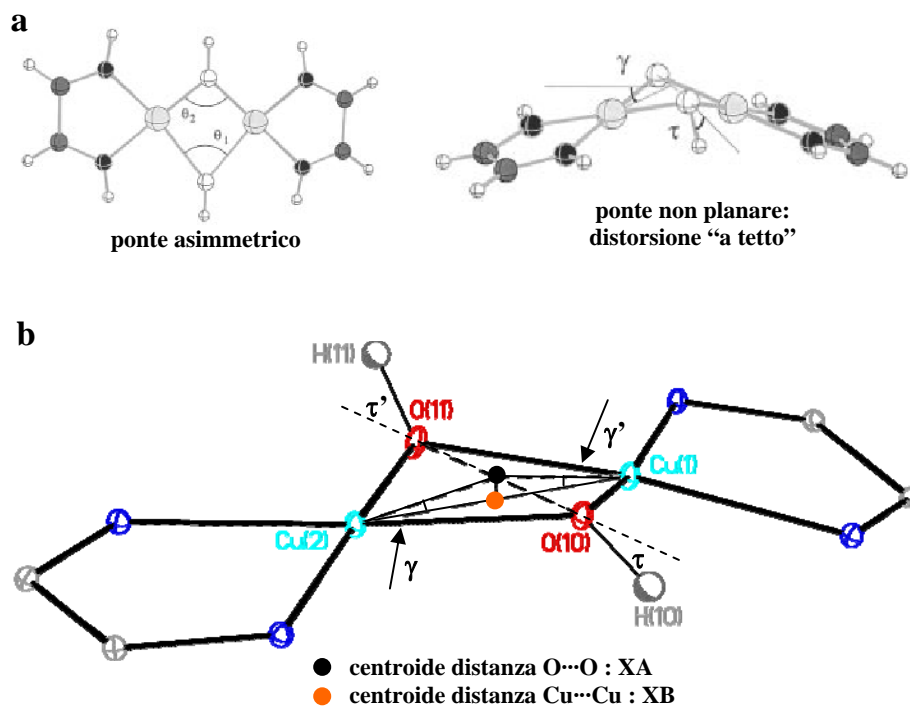


Figura 2. 2. 11. (a) Modelli di ponte asimmetrico e distorto riportati in [8a]. (b) geometria dell'interazione attraverso il doppio ponte idroxo in **8**, con indicazione degli angoli τ e γ .

Curiosamente, la distorsione del ponte μ -idroxo non implica, in **8**, una separazione $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ particolarmente corta, né angoli θ piccoli rispetto a quelli trovati nelle strutture precedenti. Ciò sembra indicare che essa non dipenda dal ponte μ -1,3 triflato aggiuntivo, che interessa gli stessi atomi di rame. Infatti, se il triflato riesce a coordinare da bidentato senza contribuire ad avvicinare i due ioni, significa probabilmente che la separazione imposta dal ponte idroxo è idonea per l'osservazione di tale modo di coordinazione. Una spiegazione più plausibile per la distorsione viene invece dalla presenza degli ioni Na^+ , che condividono uno dei due ioni idroxo con gli atomi di rame.

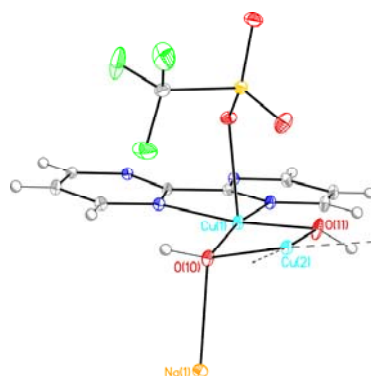


Figura 2.2.12. La distorsione dalla planarità dell'unità $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})_2\text{Cu}]^{2+}$ può essere imputata alla coordinazione Na-OH .

Infatti, come illustrato in figura 2.2.12, la deviazione dalla planarità può essere imputata solo al gruppo O(10)-H(10), che viene spinto verso il basso dalla coordinazione con il sodio. Il gruppo O(10)-H(10) è, di fatto, tridentato. Lo *shift* di O(11) dal piano equatoriale di Cu(1) e Cu(2), considerando per questi soltanto gli atomi di azoto biperimidinici e quello di ossigeno del gruppo idroxo bidentato, vale 0.583(3) e 0.228(3) Å, rispettivamente, o, in angoli: 17.5 e 6.8°. Il secondo di questi valori dà una valutazione quantitativa della distorsione praticamente identica a quella ricavata con il parametro γ .

Tabella 2.2.7. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame nel composto **8**.

<i>Intorno Cu(II)</i>			
Cu(1)-O(10)	1.940(2)	Cu(2)-O(10)	1.931(2)
Cu(1)-O(11)	1.915(2)	Cu(2)-O(11)	1.934(2)
Cu(1)-N(1)	2.031(2)	Cu(2)-N(2b)	2.045(2)
Cu(1)-N(3)	2.039(2)	Cu(2)-N(4b)	2.029(2)
Cu(1)-O(1)	2.413(2)	Cu(2)-O(2)	2.600(2)
Cu(1)-O(7)	2.580(2)	Cu(2)-O(1w)	2.455(2)
Cu(1)···Cu(2)	2.872(1)	Cu(1)···Cu(2a)	5.469(1)
O(10)-Cu(1)-O(11)	82.66(6)	O(10)-Cu(2)-O(11)	82.47(6)
O(10)-Cu(1)-N(1)	100.31(7)	O(10)-Cu(2)-N(2b)	98.65(7)
O(10)-Cu(1)-N(3)	169.74(7)	O(10)-Cu(2)-N(4b)	176.70(7)
O(10)-Cu(1)-O(1)	92.06(6)	O(10)-Cu(2)-O(2)	99.65(6)
O(10)-Cu(1)-O(7)	82.04(6)	O(10)-Cu(2)-O(1w)	86.31(6)
O(11)-Cu(1)-N(1)	172.63(7)	O(11)-Cu(2)-N(2b)	176.42(7)
O(11)-Cu(1)-N(3)	96.83(7)	O(11)-Cu(2)-N(4b)	97.90(7)
O(11)-Cu(1)-O(1)	89.05(6)	O(11)-Cu(2)-O(2)	86.49(6)
O(11)-Cu(1)-O(7)	96.80(6)	O(11)-Cu(2)-O(1w)	84.58(6)
N(1)-Cu(1)-N(3)	81.45(7)	N(2b)-Cu(2)-N(4b)	81.17(7)
N(1)-Cu(1)-O(1)	84.12(6)	N(2b)-Cu(2)-O(2)	89.97(6)
N(1)-Cu(1)-O(7)	90.32(6)	N(2b)-Cu(2)-O(1w)	98.87(6)
N(3)-Cu(1)-O(1)	98.18(6)	N(4b)-Cu(2)-O(2)	83.64(6)
N(3)-Cu(1)-O(7)	87.86(6)	N(4b)-Cu(2)-O(1w)	90.46(6)
O(1)-Cu(1)-O(7)	171.07(5)	O(2)-Cu(2)-O(1w)	168.53(5)
Cu(1)-O(11)-Cu(2)	96.61(7)	Cu(2)-O(10)-Cu(1)	95.82(6)
<i>Intorno Na(I)</i>			
Na(1)-O(1w)	2.434(2)	Na(1)-O(7)	2.348(2)
Na(1)-O(2w)	2.371(2)	Na(1)-O(10)	2.450(2)
Na(1)-O(4)	2.312(2)	Na(1)-O(6c)	2.463(2)
O(4)-Na(1)-O(1w)	84.75(6)	O(1w)-Na(1)-O(2w)	102.39(6)
O(4)-Na(1)-O(2w)	84.19(6)	O(1w)-Na(1)-O(10)	76.50(6)
O(4)-Na(1)-O(7)	169.08(7)	O(1w)-Na(1)-O(6c)	157.37(7)
O(4)-Na(1)-O(10)	93.08(6)	O(2w)-Na(1)-O(10)	177.16(7)
O(4)-Na(1)-O(6c)	85.89(6)	O(2w)-Na(1)-O(6c)	97.09(6)
O(7)-Na(1)-O(1w)	87.55(7)	O(10)-Na(1)-O(6c)	83.49(6)
O(7)-Na(1)-O(2w)	105.07(7)	O(7)-Na(1)-O(6c)	98.47(6)
O(7)-Na(1)-O(10)	77.56(6)		
(a) $x, -y+3/2, z-1/2$; (b) $x, -y+3/2, z+1/2$; (c) $-x+1, -y+1, -z+2$			

8 : *Struttura tridimensionale*. La propagazione nella terza dimensione è assicurata, in **8**, dalla formazione di un interessante network di legami a ponte idrogeno in cui risultano coinvolti gli atomi di ossigeno degli anioni e le molecole d'acqua, sia coordinate che di cristallizzazione (tabella 2.2.8 e figura 2.2.13). Così come già osservato in **5** e **6**, le catene sono ben distanziate le une dalle altre, precludendo l'instaurarsi delle classiche interazioni grafittiche tra le bpym.

Tabella 2.2.8. Legami a ponte idrogeno nel composto **8**.

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA)/°
O(10c)-H(10c)···O(5g)	0.94(1)	2.34(1)	3.220(2)	156(2)
O(11)-H(11)···O(8d)	0.95(1)	2.11(1)	3.006(3)	157(2)
O(1w)-H(1w)···O(3w)	0.94(1)	1.87(1)	2.743(2)	153(2)
O(1w)-H(2w)···O(9d)	0.94(1)	2.16(2)	2.959(2)	142(2)
O(2wg)-H(3wg)···O(3d)	0.93(1)	2.01(1)	2.919(2)	163(2)
O(2wg)-H(4wg)···O(5g)	0.94(1)	2.09(1)	2.964(2)	153(2)
O(3w)-H(5w)···O(4w)	0.95(1)	1.80(1)	2.743(3)	172(2)
O(3w)-H(6w)···O(9d)	0.94(1)	2.43(2)	3.007(2)	120(2)
O(3w)-H(6w)···O(2f)	0.94(1)	2.46(2)	3.221(2)	138(2)
O(4w)-H(7w)···O(3b)	0.93(1)	2.01(2)	2.873(2)	154(3)
O(4w)-H(8w)···O(11f)	0.94(1)	1.88(1)	2.804(3)	167(2)

(b) $x, -y+3/2, z+1/2$; (c) $-x+1, y-1/2, -z+5/2$; (d) $-x+2, -y+1, -z+2$; (e) $x, y-1, z$; (f) $-x+2, y-1/2, -z+5/2$; (g) $x, -y+1/2, z+1/2$

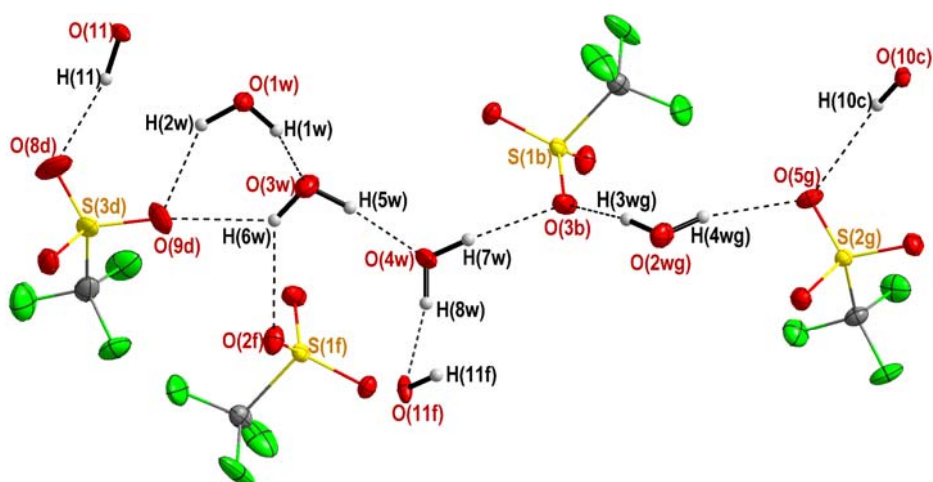


Figura 2. 2. 13. Interazioni a ponte idrogeno in **8**. Si noti la presenza di clusters lineari di H₂O del tipo D3.

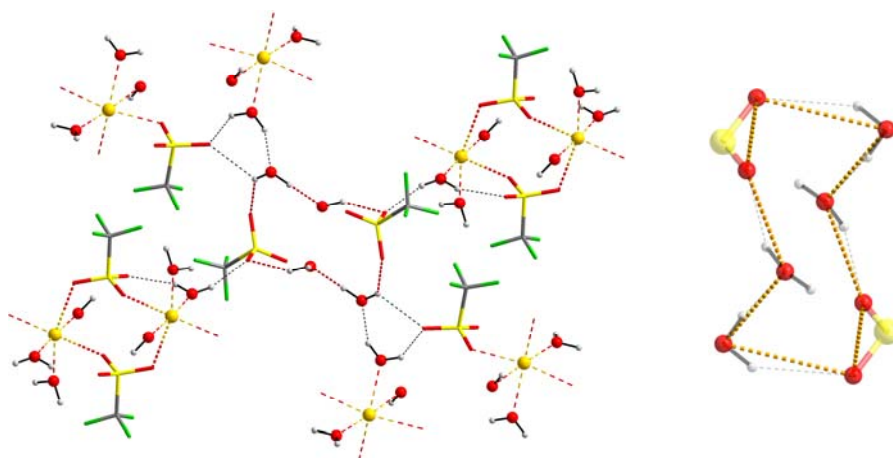


Figura 2. 2. 14. Legami a ponte idrogeno in **8**: interazioni intercatena. Si noti la formazione di un ring ottamerico misto (H₂O/anione: motivo esteso R8), in cui vengono incluse due delle tre molecole d'acqua del motivo D3.

Come illustrato in figura 2.2.14, l'interazione inter-catene avviene attraverso la formazione di un *ring* di tipo EM (*extended motif*) R8,⁹ in cui vengono incluse soltanto le molecole d'acqua di cristallizzazione, mentre quelle di coordinazione collegano il ring alle catene. L'impaccamento cristallino tridimensionale di **8** è illustrato in figura 2.2.15.

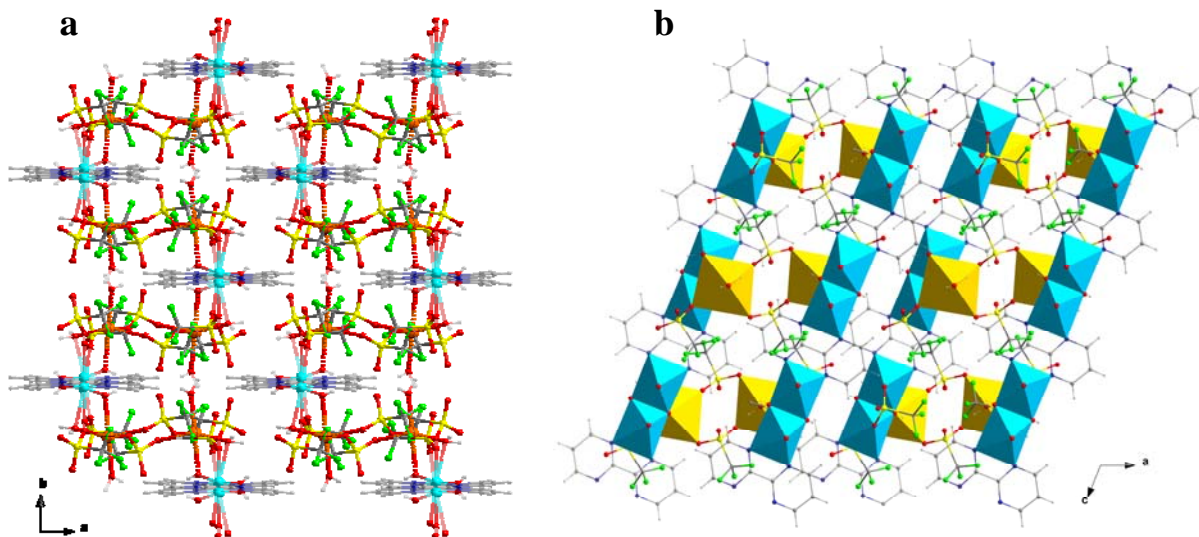


Figura 2. 2. 15. (a) Vista lungo l'asse *c* del *crystal packing* di **8**. le molecole d'acqua di cristallizzazione sono state omesse per chiarezza. Il link intercatene deve immaginarsi in corrispondenza della fascia centrale. La figura mostra come gli strati bidimensionali generati dalla coordinazione del sodio abbiano spessore doppio rispetto a quello delle singole catene. (b) *Crystal packing* di **8**: vista lungo l'asse *b* nel modello poliedrico per i metalli, che chiarisce la posizione del sodio rispetto alle catene adiacenti che esso connette.

La presenza di interazioni di tipo anione-sistema π è rilevabile in **8**, sebbene non influenzi la struttura 3D ma soltanto l'aspetto delle catene. A questo proposito, sembra abbastanza rilevante che l'anione bidentato verso Cu(1) ed Na(1) non sia coinvolto in un legame a ponte idrogeno intramolecolare con la molecola d'acqua coordinata a Cu(2), bensì interagisca con la bpym dal lato opposto, con distanze CF $\cdots\pi$ abbastanza corte (figura 2.2.13).

Per inciso, un legame intramolecolare del tipo citato è presente, invece, nella struttura del composto dimerico [Cu₂(bpym)(H₂O)₆(CF₃SO₃)₂](CF₃SO₃)₂·2H₂O (**8bis**), già caratterizzato durante il corso della mia tesi di laurea, i cui cristalli sono cresciuti dallo stesso ambiente di reazione del composto **8**. Sebbene la spiegazione a tale occorrenza possa essere imputata ad un fatto sterico [la distanza tra il triflato e l'acqua è commisurata ad un ponte idroxo in **8** (ca. 3 Å), e bpym in **8bis** (ca. 5.5 Å)], il composto **8bis** si evoca qui volutamente, come probabile precursore di **8** in soluzione.

Il fatto che i due composti possano essere cristallizzati dallo stesso ambiente di reazione suggerisce che il pH della soluzione madre non sia sufficientemente basico per convertire tutte le unità dimeriche in catene. Ciò offre l'opportunità di continuare ad esplorare la possibilità di ottenere sistemi diversi dal composto **8**, ad esempio un composto monodimensionale più simile a **5** e **6** [senza anioni coordinati] o a quelli di letteratura [i composti di nitrato con l'anione coordinato]. Infatti, sebbene il lavoro effettuato su questo sistema (Schema 2.2.8) suggerisca che il composto **8** sia l'anello di congiunzione tra il composto **8bis** ed il composto **7**, che si ottiene solo a pH>8 [si ricorda che **7** è il dimerico con bpym terminale, in cui il rapporto metallo legante raggiunge il minimo possibile assestandosi sull'1:1, vs. 2:1 necessario per ottenere una catena alternata bpym/OH], non si può escludere che sistemi differenti, termodinamicamente stabili, possano essere ottenuti impiegando il triflato come controione.

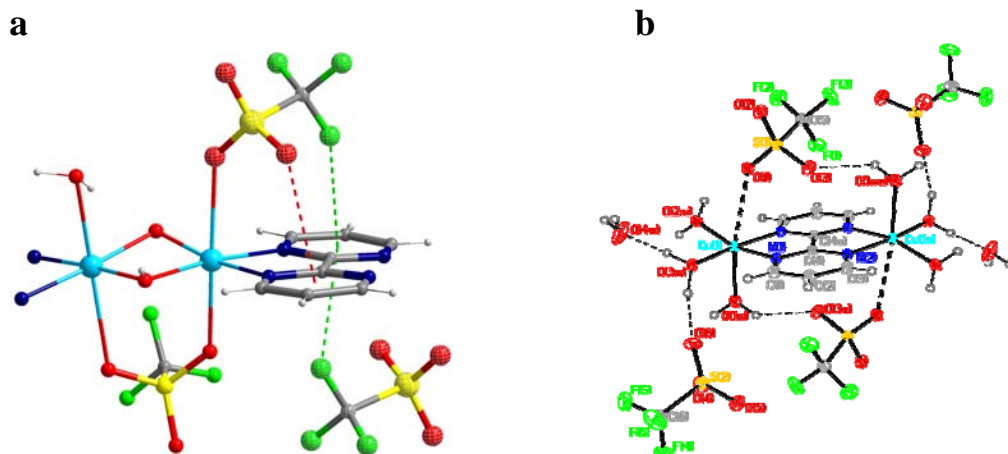
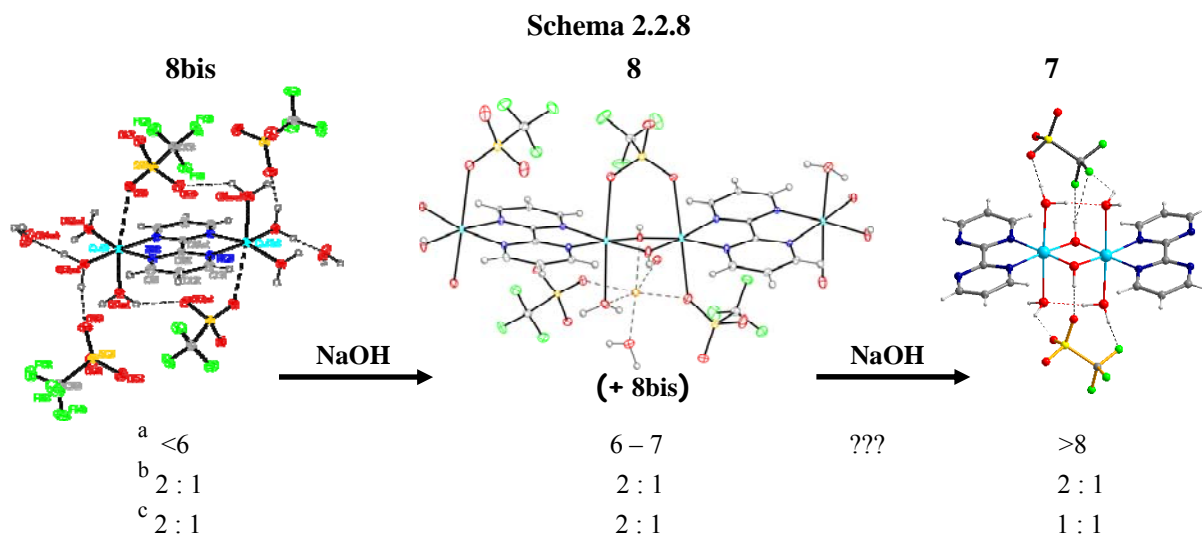


Figura 2. 2. 13. (a) Interazioni *anion-π* in **8**. Distanza dal piano medio della bpym: : 2.872(2) F(9), 2.927(2) F(4h) e 3.063(2) Å O(9) [(h) $x, -y+3/2, z-1/2$]. (b) Struttura del composto $[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]-(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8bis**).



^apH soluzione; ^brapporto Cu:bpym di sintesi; ^crapporto Cu:bpym nel composto ottenuto, rappresentato in figura. I punti interrogativi indicano il range di pH da continuare ad esplorare.

Bibliografia

1. W. H. Hatfield, Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems, eds R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn, NATO-ASI serie, Reidel, Dordrecht, 1985; W. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. H. Hatfield, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2107.
2. I. Castro, M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, J. A. Real, F. Lloret, J. Faus., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1793, e riferimenti ivi contenuti.
3. G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdager, A. Caneschi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 157-165
4. M. L. Kirk, W. E. Hatfield, M. S. Lah, D. Kessissoglou, V. L. Pecoraro, L. W. Morgan, J. D. Petersen, *J. Appl. Phys.* **1991**, 69(8), 6013-6015.
5. O. Kahn, *Comments Znorg. Chem.* **1984**, 3, 105.
6. De Groot, H. J. M.; de Jongh, L. I.; Willett, R. D.; Reedijk, J. *J. Appl. Phys.* **1982**, 53, 8038; Benelli. C., Gatteschi. D., Carozzi. D. W., Carlin. R. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2560; Vasilevskv, I.; Rose, N. R.; Stenkamu, R.; Willett, R. D. *Znorn. Chem.* **1991**, 30, 4082.
7. Landee, C. P. In *Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials*; Delhaes, P., Drillon, M., Eds.; NATO ASI Series 168; Plenum: New York, 1987.
8. a) E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3683 e riferimenti ivi contenuti; b) E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1297.
9. a) L. Infantes, S. Motherwell, *CrystEngComm*, **2002**, 4, 454-461; b) L. Infantes, J. Chisholm, S. Motherwell, *CrystEngComm*, **2003**, 5, 480-486; c) M. Mascal, L. Infantes, J. Chisholm, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 32-36.
10. K. Reichenbacher, H. I. Süss, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 22 e riferimenti ivi contenuti.

2.3

Complessi di Cu(II) contenenti bpym e alogenuri.

*Risultati preliminari con gli anioni fluoruro e ioduro:
Composti di Cu(II), Cu(I) e a valenza mista, Cu(I)/Cu(II).*

Lo studio dei sistemi con alogenuri a ponte è reso particolarmente stimolante dalla mancanza di una teoria che, come invece accade per i complessi di- μ -OH di Cu(II), possa aiutare a “prevederne” le proprietà magnetiche in base a determinati parametri strutturali. Dati di letteratura indicano che l’interazione attraverso un ponte alogenuro può variare da antiferromagnetica a debolmente o anche fortemente ferromagnetica,¹ ma la mancanza di numerose caratterizzazioni magnetiche ha impedito, finora, una razionalizzazione di questi risultati in termini di correlazione struttura-proprietà.

La recente pubblicazione di un dimero di- μ -Cl di nichel(II) (figura 2.3.1a) ferromagnetico, il composto di formula $[(\text{bipy})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{1a}$ (bipy = 2,2’-bipiridina), ha rappresentato l’input per “ritornare” ad investigare il sistema Cu(II)-bpym-cloruro e Cu(II)-bpym-bromuro, di cui esistono in letteratura solo rari esempi. In particolare, i composti bidimensionali $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})\text{Cl}_4]\}_n$ e $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})\text{Br}_4]\}_n$,^{2a} rappresentano gli unici composti noti di Cu(II) e bpym caratterizzati dalla presenza di un doppio ponte alogenuro (figura 2.3.1b). Esiste poi un terzo ed ultimo complesso, di formula $[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{ox})\text{Cl}_2]$,^{2b} nel quale però il ponte cloruro è singolo (figura 2.3.1c).

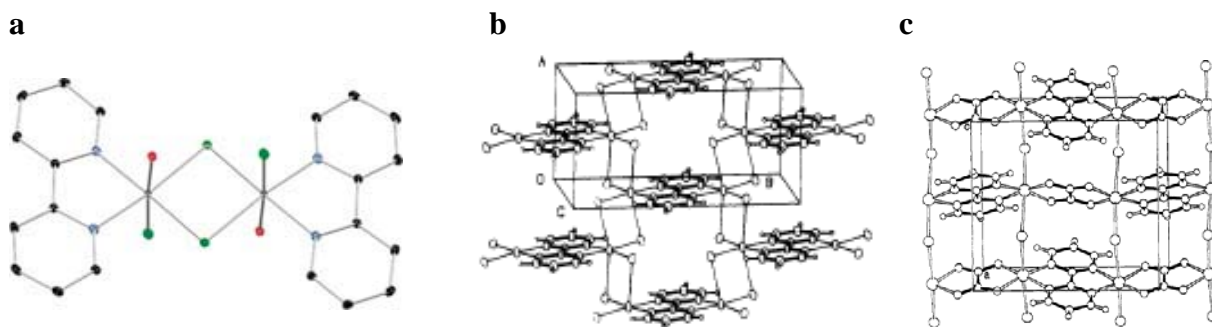


Figura 2. 3. 1 (a) Vista dell’unità dinucleare di- μ -Cl del composto di formula $[(\text{bipy})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{1a}$
(b) Frammento del motivo bidimensionale comune ai complessi di letteratura $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})\text{Cl}_4]\}_n$ e $\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})\text{Br}_4]\}_n$.^{2a}

I motivi che hanno portato ad intraprendere questo studio sono almeno due:

- 1) la volontà di indagare meglio l’entità dell’accoppiamento magnetico attraverso il doppio ponte alogenuro nel caso di composti di rame (II) contenenti bpym: ciò con l’intento di verificare sia la bontà della correlazione magnetico-strutturale fornita per i composti di letteratura, sia la possibilità di “utilizzare” il doppio ponte alogenuro per la costruzione di sistemi lineari con costanti di accoppiamento magnetico di segno alterno, simili a quelli discussi nel paragrafo precedente;
- 2) la volontà di esplorare il sistema bpym-alogenuri in generale, allargando la ricerca anche agli ioni fluoruro e ioduro, e a ioni metallici della prima serie di transizione diversi dal rame(II).

E' interessante che il tipo (antiferro) e l'entità dell'accoppiamento magnetico riscontrato nei polimeri 2D di letteratura con cloro e bromo siano stati attribuiti essenzialmente al ponte bpym: ciò potrebbe apparire strano alla luce di quanto verificato per il dimero $\mu\text{-Cl}$ di nichel(II) a cui è stato accennato. Esiste però una differenza importante tra le due tipologie di composti: la posizione del ponte rispetto all'intorno ottaedrico dello ione metallico, sulla cui determinazione, nel caso del rame(II), gioca un ruolo decisivo la distorsione assiale per effetto Jahn-Teller. E' stato teorizzato che, in presenza di una geometria tipo quella osservata nei bidimensionali citati, con i piani equatoriali degli ioni Cu(II) tra loro paralleli ed il piano contenente il ponte alogenuro ad essi perpendicolare (vedi figura 2.3.1b), l'accoppiamento magnetico è minimo (J prossima a 0) e, in presenza di percorsi alternativi e più rilevanti (tipo il ponte bpym, il cui piano medio è coplanare ai piani equatoriali dei due ioni connessi a ponte), del tutto trascurabile. Sperimentalmente, ciò è stato verificato in diverse occasioni,^{2a,3a} osservando la riproducibilità degli andamenti della suscettività magnetica molare con la temperatura mediante leggi valide per composti dimeri. In un unico caso, il complesso di formula $\{[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{NCS})_2]\}_n$ ^{3a} (figura 2.3.2a), l'entità dell'interazione attraverso il doppio ponte tiocianato (anione pseudo-alogenidrico) è stata determinata univocamente, data l'assenza di percorsi di accoppiamento magnetico ulteriori (nel complesso la bpym funge da legante terminale). La curva di $\chi_M T$ vs T relativa a quest'ultimo complesso è stata riprodotta con soddisfacente accuratezza applicando la legge empirica proposta da Estes *et. al.*^{3b} per catene di ioni con spin $S = 1/2$, grazie alla quale è stato possibile ricavare un valore di J pari a -0.6 cm^{-1} .

Valori di J così prossimi a 0 fanno presupporre che piccole variazioni strutturali possano essere rilevanti per mutare il segno della costante, in altre parole per passare da un accoppiamento debolmente antiferro- ad uno debolmente ferro-magnetico.

Tuttavia, l'analisi dei sistemi alogenidrici non è stata finora eseguita sistematicamente, almeno nel caso dello ione Cu(II). Abbastanza più studiato è stato, invece, il magnetismo dei composti contenenti ioni pseudo-alogenidrici come azide, cianato e tiocianato, soprattutto in seguito alla scoperta della dipendenza della tipologia di accoppiamento mediato da questi ioni dal modo di coordinazione adottato: antiferro, se *end-to-end* (EE), ferro se *end-on* (EO).

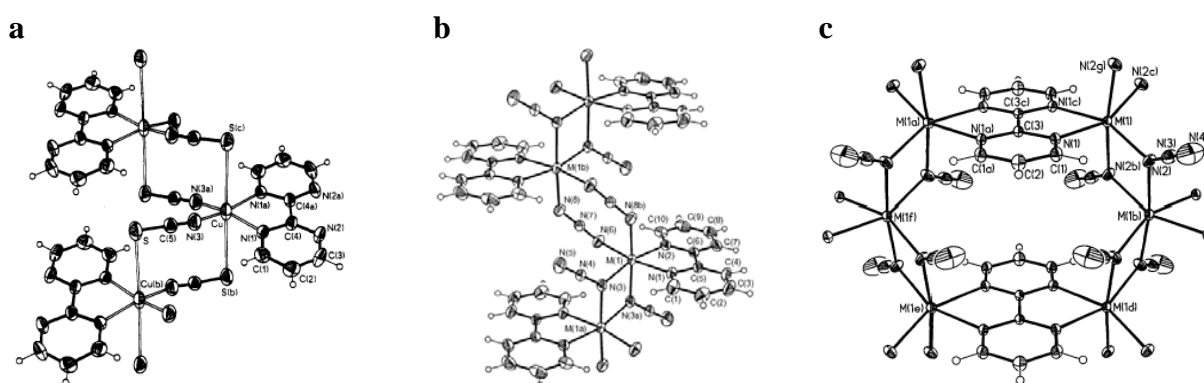


Figura 2. 3. 2. (a) Frammento del composto 1D di letteratura $\{[\text{Cu}(\text{bpym})(\text{NCS})_2]\}_n$.³ (b) Frammento della catena neutra riscontrata nei composti noti di formula generale $\{[\text{M}(\text{bipy})(\text{N}_3)_2]\}_n$ [$\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$,⁴ $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$].⁵ (c) Motivo esagonale comune ai complessi bidimensionali di formula generale $\{[\text{M}(\text{bpym})(\text{N}_3)_4]\}_n$ [$\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$,^{6a,b} $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$].^{6c}

Con lo ione N_3^- , in particolare, è stato possibile ottenere sia sistemi tipo “catene alternate ferro-antiferro” di formula generale $\{[\text{M}(\text{bipy})(\text{N}_3)_2]\}_n$ [$\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$,⁴ $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$].⁵, sia composti bidimensionali di formula generale $\{[\text{M}(\text{bpym})(\text{N}_3)_4]\}_n$ [$\text{M} = \text{Mn}(\text{II})$,^{6a,b} $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$].^{6c} ed architettura

identica ai bidimensionali di Cu(II) ottenuti con cloruro e bromuro. Nei primi (figura 2.3.2b), l'alternanza del segno della costante di accoppiamento magnetico J è raggiunta grazie alla presenza di due tipi distinti di ponti, di-EE-azide ed di-EO-azide, rispettivamente. Nei secondi (figura 2.3.2c), l'accoppiamento mediato dal legante bpym a ponte è, come sempre, antiferromagnetico, mentre il contributo attraverso il doppio ponte EO-azide è di tipo ferromagnetico.

Nel corso di questo lavoro di ricerca sono stati effettuati diversi tentativi per sintetizzare e cristallizzare nuovi complessi di ioni metallici della prima serie di transizione con bpym e anioni alogenidrici.

Le condizioni sperimentali di sintesi, in particolare il rapporto metallo-legante, sono state determinate dalla volontà di ottenere composti monodimensionali simili alla catena con tiocianato di letteratura, in modo da studiare l'interazione attraverso il ponte alogenuro in maniera non ambigua, oppure composti monodimensionali con ponti alternati bpym-alogenuro.

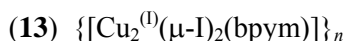
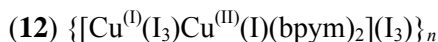
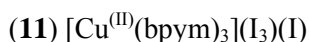
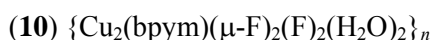
I risultati preliminari ottenuti con lo ione Cu(II) costituiscono l'argomento di questo paragrafo e possono essere schematizzati come segue, in base all'alogenuro utilizzato:

- con F⁻: sono stati caratterizzati tre complessi, un monomero (**9**), un dimero ed una catena (**10**), in ciascuno dei quali si ha coordinazione di almeno uno ione fluoruro. Il dimero è il composto **3a** di cui si è discusso in §2.1. La catena presenta, in effetti, ponti bpym e fluoruro alternati, ma la loro disposizione relativa non è quella desiderata, come si vedrà in seguito.
- con Cl⁻, Br⁻: non è stato possibile ottenere risultati diversi da quelli noti $[\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})\text{Cl}_4]\}_n]$ e $[\{[\text{Cu}_2(\text{bpym})\text{Br}_4]\}_n]$. Anche variando il rapporto metallo-legante, si osserva sempre la formazione dei polimeri bidimensionali di letteratura. I due composti sono stati ottenuti e cristallizzati sia con la tecnica della diffusione lenta, sia per evaporazione del solvente di reazione (acqua); si tratta, infatti, di specie poco solubili (come la maggior parte dei polimeri) e termicamente stabili, ma dalla cinetica di formazione lenta, legata alla coordinazione non immediata degli anioni cloruro e bromuro da parte degli ioni Cu(II).

Le analisi magnetiche, ripetute sui composti cristallini di nuova sintesi, hanno confermato la vecchia interpretazione dei dati, escludendo la possibilità di un contributo ferromagnetico alle proprietà magnetiche di bulk attraverso il doppio ponte alogenuro.

- con I⁻: sono stati ottenuti tre complessi (**11-13**), che esulano completamente dagli obiettivi preposti, ma che rappresentano un interessante caso di studio nell'ambito generale della chimica inorganica e di coordinazione. Di essi, soltanto in uno lo stato di ossidazione del rame (II) viene mantenuto (**11**), mentre gli altri due costituiscono nuovi esempi, rispettivamente, di composti a valenza mista Cu(II)/Cu(I) (**12**) o di Cu(I) (**13**). Il composto **12** ha caratteristiche peculiari che verranno discusse in seguito, e può essere considerato un "intermedio di reazione solido", dove per reazione si intende quella di riduzione della specie Cu(II) a Cu(I) ad opera degli ioni ioduro.

Sintesi, cristallizzazione, e dati cristallografici dei complessi :



I composti **9** – **13** sono stati ottenuti secondo le procedure riportate di seguito.

I dati cristallografici dei complessi sono riportati in tabella 2.3a.

- **Composti 9 – 10** (Tecnica di cristallizzazione: evaporazione del solvente):

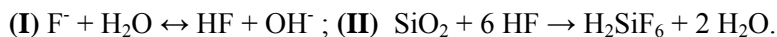
I complessi **9** e **10** [così come il composto **3a** di cui si è già discusso] sono stati ottenuti entrambi nelle stesse condizioni di reazione, insieme a diverse altre specie altamente instabili al di fuori della soluzione madre, sulle quali non è stato possibile effettuare l'analisi diffrattometrica.

La reazione è stata condotta in contenitore di plastica. I reagenti sono stati disciolti in etanolo e mescolati nell'ordine indicato. *La strategia di sintesi qui indicata è stata determinata dalla volontà di ottenere un composto 1D contenente ponti bpym e di- μ -F alternati.*

Reazione: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) + ${}^t\text{Bu}_4\text{NF}$ (4 mmol) + bpym (2 mmol).

Lo ione $\text{Cu}(\text{II})$ si è dimostrato fortemente reattivo verso il piccolo anione F^- , sebbene la strategia di sintesi “diretta” impiegata qui non sia tra le più comuni. Dati di letteratura indicano, infatti, che la maggior parte dei complessi di $\text{Cu}(\text{II})$ con fluoruro coordinato sono stati ottenuti in via “indiretta”, per decomposizione di anioni contenenti fluoruro,⁷ come il BF_4^- .

A questo proposito, sembra rilevante sottolineare che uno dei problemi legati alla sintesi “diretta” in acqua, sia la repentina formazione di acido fluoridrico, in accordo con la reazione **I**, che attacca facilmente il vetro dei normali beakers di reazione, portando alla formazione di anioni esafluorosilicato (**II**), come già illustrato in §2.2:



Come si vede, l'utilizzo di acqua come solvente e la conduzione della reazione in contenitori di vetro hanno come conseguenze un triplo inconveniente:

- 1) formazione di HF e poi di SiF_6^- (non desiderato),
- 2) basificazione della soluzione (conseguente alla comparsa di anioni OH^-),
- 3) erosione del contenitore di reazione, che rientra a pieno titolo nei “reagenti” che partecipano al processo.

La conoscenza di semplici nozioni di chimica generale (reazioni **I** e **II**) ha determinato la scelta della strategia di sintesi qui illustrata.

Alcuni dettagli ed evidenze della procedura sperimentale:

Mentre la bipyrimidina si scioglie completamente in etanolo ed anche i sali di Cu(II) risultano ben solubilizzati [tentativi di sintesi più infruttuosi sono stati effettuati anche con Cu(II) triflato e tetrafluoroborato], lo stesso non avviene, chiaramente, per i normali sali inorganici di fluoruro.

Le sintesi sono state tutte condotte, quindi, utilizzando un sale organico, nello specifico, il tetrabuttilammonio, ${}^t\text{Bu}_4\text{NF}$.

- L'etanolo non è stato anidrificato. In questo modo, pur ottenendo un incremento della solubilità dei sali di rame, si è affrontato il rischio della perdita di un po' di Cu(II) come $\text{Cu}(\text{OH})_2$, dopo mescolamento con la soluzione di F^- (vedi reazione I);
- la solubilità del "complesso" Cu-bpym si è rivelata essere estremamente ridotta rispetto ai singoli componenti;
- aumentando la quantità di sale organico di fluoruro, si è ottenuto un incremento della solubilità del complesso Cu-bpym.

Nonostante i punti 1 e 3 vadano in direzioni opposte [il primo inducendo a diminuire la quantità di ${}^t\text{Bu}_4\text{NF}$ per evitare la perdita di Cu(II) sotto forma di idrossido, il terzo inducendo ad aumentarla, per evitare la precipitazione di un complesso Cu-bpym (con nuclearità dipendente in parte dal rapporto di sintesi metallo:legante)], la presenza del punto 2 ha guidato l'ottimizzazione della strategia nella seguente direzione:

- a) in termini di rapporto tra i reagenti: $\text{bpym} < \text{Cu}(\text{II}), \text{F}^- > \text{Cu}(\text{II}), \text{F}^- >> \text{bpym}$;
- b) in termini di "contatto" tra i reagenti: mescolamento delle soluzioni etanoliche contenenti i sali di Cu(II) ed F^- , *in seguito* aggiunta di bpym (in soluzione o come solido).

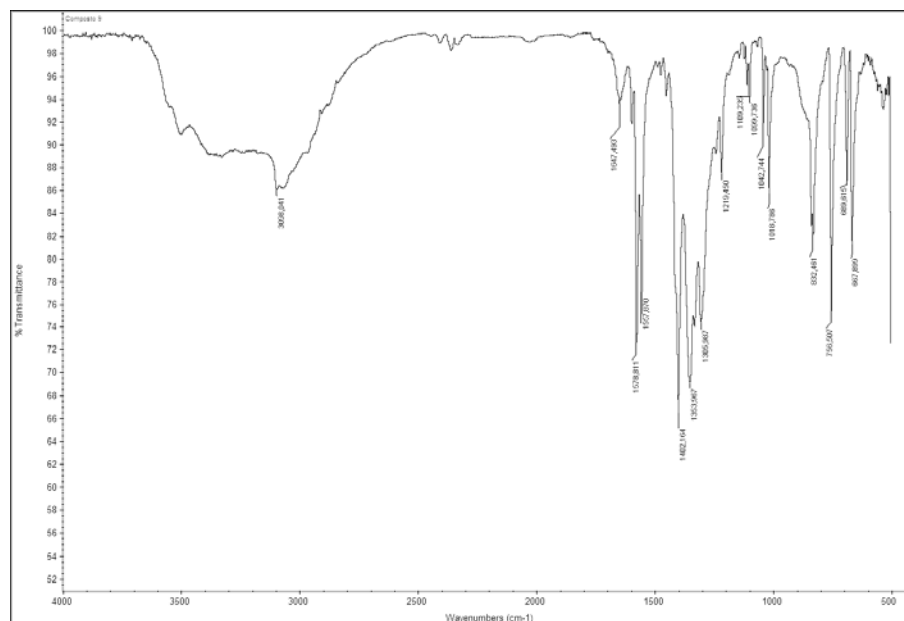
Si ricorda che nel composto desiderato, la catena alternata bpym/di- μ -F, il rapporto metallo:legante è identico a quello riscontrato nei composti **5** e **6**, contenenti il più classico ponte di- μ -OH, vale a dire 2:1. Considerando questo come punto di partenza ed in linea con le condizioni di sintesi ottimali per la minor perdita di ioni Cu(II), il composto monodimensionale auspicato (**10**) è stato ottenuto in eccesso di sale di fluoruro, nello specifico dalla reazione $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{bpym} + {}^t\text{Bu}_4\text{NF}$ in rapporto 2 : 1 : 4.

*Tutti gli altri composti strutturalmente caratterizzati, il **3a** (il dimero, con rapporto metallo:bpym: F^- = 2: 3: 2) ed il **9** (il monomero, con rapporto metallo:bpym: F^- = 1: 1: 1) sono stati ottenuti dalla medesima miscela di reazione, semplicemente variando le condizioni di cristallizzazione (giocando sui tempi di evaporazione del solvente), e mai variando i rapporti stechiometrici di sintesi. Quest'ultimo approccio, infatti, si è rivelato fallimentare per motivi legati ai punti 1, 2 e 3 illustrati precedentemente.*

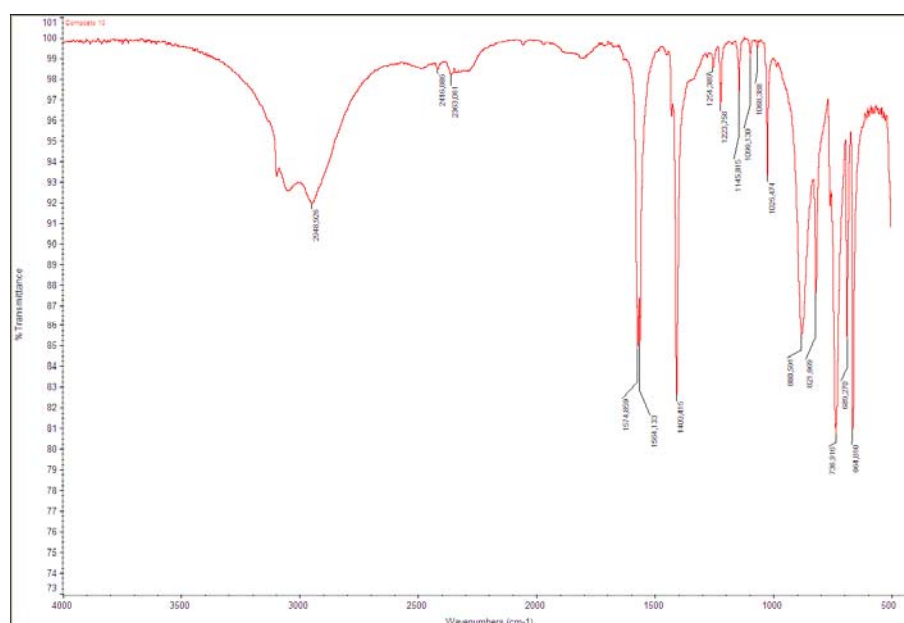
I tempi di evaporazione del solvente sono stati modulati secondo le esigenze.

Tutti i composti ottenuti sono risultati insolubili in etanolo.

Il composto **9** è stato ottenuto dopo un paio di giorni, sotto forma di parallelepipedi azzurri molto allungati, in seguito all'evaporazione parziale del solvente; il composto **10** è stato ottenuto dopo ca. una settimana, sotto forma di parallelepipedi (quasi cubi) di colore celeste chiaro, in un contenitore di reazione dotato di tappo, chiuso.



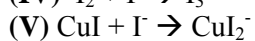
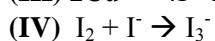
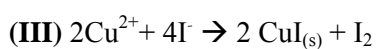
Spettro IR del composto **9**.



Spettro IR del composto **10**.

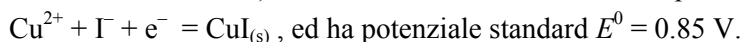
- **Composti 11 – 13:**

Il sistema Cu(II)/ioduro è dipendente, in acqua, dalle reazioni:



Un'aggiunta di ioni ioduro ad una soluzione contenente rame(II) comporta l'ossidazione quantitativa dello ioduro a iodio, secondo la reazione **III**, dove il rame è ridotto allo stato di ossidazione 1. Si noti

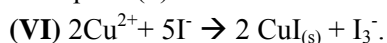
che il potenziale standard per la coppia $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (reazione: $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$) vale solo 0.153 Volt, che è minore di quello di riduzione dello iodio, che vale 0.535 Volt (reazione $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$); dunque lo iodio si riduce più facilmente del rame(II), e potrebbe apparire a prima vista che la reazione **III** debba essere spostata verso sinistra (ciò apparirebbe logico anche considerando che Cu^+ in acqua è instabile e dismuta a $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$). In realtà la corretta semireazione per il rame in presenza di ioduro è:



Il fatto che la riduzione del rame(II) sia molto più favorita in presenza di ioduro, è dovuto alla bassissima solubilità dello ioduro rameoso, che precipitando sottrae prodotto dall'equilibrio e sposta quest'ultimo completamente verso destra.

Questi noti equilibri sono alla base delle tecniche di titolazione iodometrica (diretta e indiretta), impiegate in chimica analitica, che possono essere applicate alle soluzioni acquose a patto di lavorare in eccesso di ioduro. Infatti, lo iodio molecolare (I_2) è molto poco solubile in acqua. Tuttavia, esso può essere facilmente solubilizzato come "ione complesso" I_3^- (triioduro), in base alla reazione **IV**.

Le reazioni **III** e **IV** possono essere inglobate in una reazione unica, che descrive a pieno il sistema (a) in acqua e (b) in eccesso di ioduro:



La reazione indicata come **V**, in queste condizioni, non è competitiva e solitamente non si considera. Tuttavia, essa può avvenire più facilmente laddove si rallenti la reazione **IV**: ciò può essere realizzato, sperimentalmente, lavorando in mezzi che siano solventi per lo iodio molecolare.

La possibilità di "sciogliere" un polimero come CuI (ad esempio, sotto forma di CuI_2^-) è molto importante qualora si voglia progettare la sintesi di composti di coordinazione di Cu(I) .

In tutti gli altri casi, "impedire" la riduzione è fortemente auspicabile. Ovviamente, stiamo dando per scontato che le condizioni di sintesi siano quelle standard (temperatura e pressione ambiente) e che il materiale di partenza sia un sale di Cu(II) .

Questo ultimo obiettivo può essere raggiunto "proteggendo" gli ioni metallici dagli attacchi degli ioni ioduro [si suppone che la riduzione del rame (II) a rame (I) avvenga secondo un meccanismo cosiddetto "a sfera interna"], ad esempio sfruttando la tecnica del "complesso legante" (*complex as ligand approach*): ciò significa far interagire lo ioduro non con ioni Cu(II) nudi bensì con complessi pre-formati, la cui stabilità in soluzione sia elevata.

Nel corso di questo lavoro di tesi, sono stati effettuati tentativi di sintesi per ottenere composti di coordinazione di Cu(II) con bpym e ioduro coordinato seguendo quest'ultimo approccio. I composti **12** e **13** sono stati dapprima ottenuti in miscela, poi cristallizzati separatamente individuando le giuste strategie. Il composto **11** è stato ottenuto in un secondo momento, unendo i vantaggi della strategia del complesso legante a quelli dell'utilizzo di un solvente diverso dall'acqua. Ad ogni modo, di seguito si riportano le sintesi di **11** – **13** seguendo l'ordine logico di presentazione dei diversi composti.

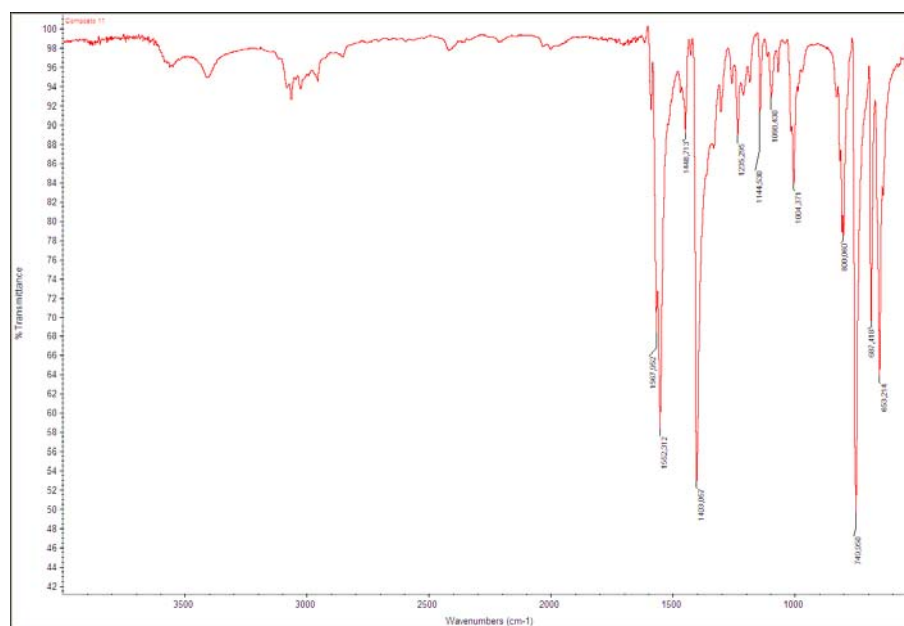
Metodo A (cristalli di **11**, polvere di **12** e **13**. Cristallizzazione per evaporazione del solvente):

Reazione: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol) + bpym (0.4 mmol) + KI (0.4 mmol).

I reagenti sono stati solubilizzati in 50 ml di acetone (puro per sintesi); soltanto KI è stato aggiunto direttamente come solido alla soluzione contenente il sale di Cu(II) e la bpym [Si noti che KI non si scioglie da solo in acetone, ma nella soluzione contenente già Cu(II) e bpym si]. All'aggiunta del sale di ioduro la soluzione passa da verde a rosso mattone, assumendo dei riflessi gialli, e si forma subito

un precipitato, anch'esso rosso mattone. Dopo una prima filtrazione, si assiste alla precipitazione lenta di una seconda frazione di prodotto, dal colore questa volta più scuro. L'osservazione al microscopio elettronico ha permesso di distinguere, nel secondo precipitato, granellini rossi e neri [contro i rossi della prima frazione]. Entrambe le polveri sono state sottoposte ad analisi spettroscopica (FT-IR). La polvere rossa (prima frazione) ha rivelato uno spettro IR perfettamente sovrapponibile a quello del composto **13**, mentre la polvere mista (rossa/nera, seconda frazione) è risultata essere una miscela dei composti **12** e **13**.

Nel tempo (a distanza di 1-2 giorni) il colore della soluzione è ritornato verde e, ad evaporazione quasi completa dell'acetone, il composto **11** è apparso sotto forma di piccoli parallelepipedi color ambra.



Spettro IR del composto **11**.

Metodo B (miscela di **12** e **13**. Tecnica di cristallizzazione: diffusione liquido-liquido):

Reazione: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol) + bpym (0.1 mmol) + KI (0.4 mmol).

La tecnica di sintesi/cristallizzazione impiegata è quella della diffusione lenta in tubo ad H. Le quantità su riportate si riferiscono ai tentativi effettuati in tubo ad H grande (braccia di 15 cm $h \times$ 1,5 cm \varnothing), mentre per le sintesi in tubo ad H piccolo (braccia di 10 cm $h \times$ 0,5 cm \varnothing) devono essere considerate le stesse quantità, ridotte ad un quarto.

I reagenti sono stati disciolti nella minima quantità di acqua. Le soluzioni contenenti il sale di Cu(II) e la bpym sono state mescolate ed il volume della soluzione risultante (verde scuro) è stato ulteriormente ridotto su piastra fino a raggiungere i 2 ml (al massimo). La soluzione è stata introdotta in un braccio del tubo, inserendo quella di KI (incolore) nel braccio opposto. Il riempimento del tubo è stato lentamente completato con acqua. Il processo di diffusione lenta dei reagenti ed il conseguente svolgimento della reazione sono risultati osservabili grazie al cambiamento di colore associato a quest'ultimo. Infatti, il contatto tra le due soluzioni è stato segnalato dalla comparsa del colore giallo. Il contatto è avvenuto dal lato più ricco in Cu(II), indicando, come prevedibile, una maggiore mobilità dello ione ioduro rispetto al complesso Cu-bpym. Notare che il rapporto metallo:legante di sintesi è

stato fissato sul 2:1 per un duplice motivo: (a) è il rapporto stechiometrico presente in un eventuale composto catena con ponti alternati bpym/ioduro; (b) per proteggere il metallo relativamente, senza rischiare di non avere la coordinazione dello ioduro (vedi metodo A).

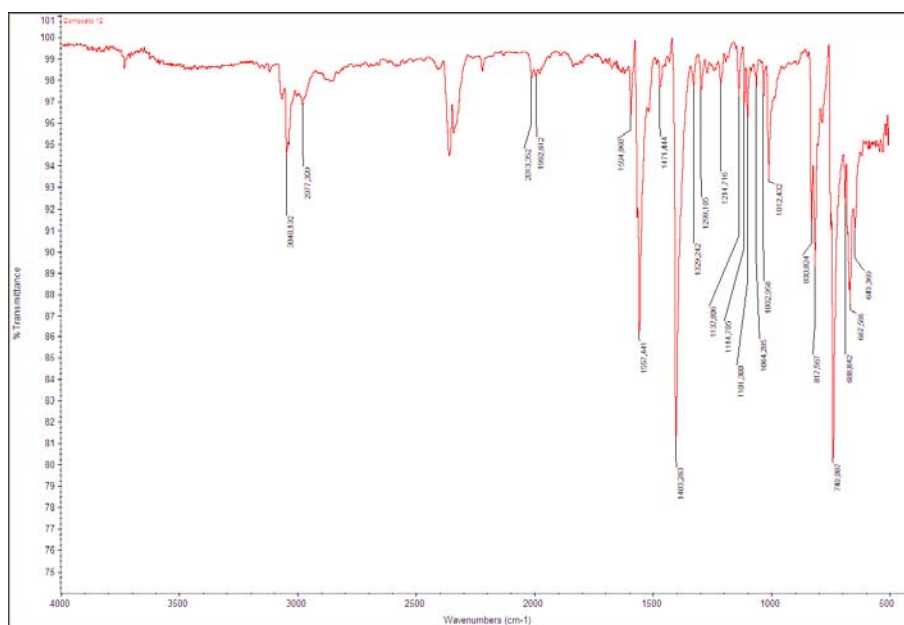
Dopo alcune settimane, è stato possibile rilevare la presenza di cristalli prismatici neri di **12**, sulla superficie dei quali risultavano cresciuti piccoli parallelepipedi rossi, che si è scoperto in seguito essere cristalli del composto **13**. I cristalli sono stati prelevati e lavati con tetracloruro di carbonio che, come noto, è un ottimo solvente per lo iodio molecolare (in presenza di iodio il CCl₄ assume una colorazione rosa). Essi sono stati sottoposti a microscopia elettronica (SEM), che ha rivelato i seguenti rapporti Cu/I : ca. 1/2 per **12**, ed 1/1 per **13**.

Metodo C (**12** come prodotto principale. Tecnica di cristallizzazione: diffusione liquido-liquido):

Reazione: Cu(NO₃)₂ · 6H₂O (0.2 mmol) + bpym (0.1 mmol) + KI (0.2 mmol).

Il procedimento è identico a quello appena descritto. Partendo da una quantità dimezzata di KI si riescono ad ottenere cristalli di **12** come prodotto principale, osservando dopo molte settimane anche la comparsa di cristalli di **13** che crescono separatamente, non più sulla superficie dei primi.

I cristalli ottenuti in base a questo metodo sono stati ri-caratterizzati e sottoposti ad analisi magnetica, dopo averne determinato l'identità come cristalli del composto **12**.

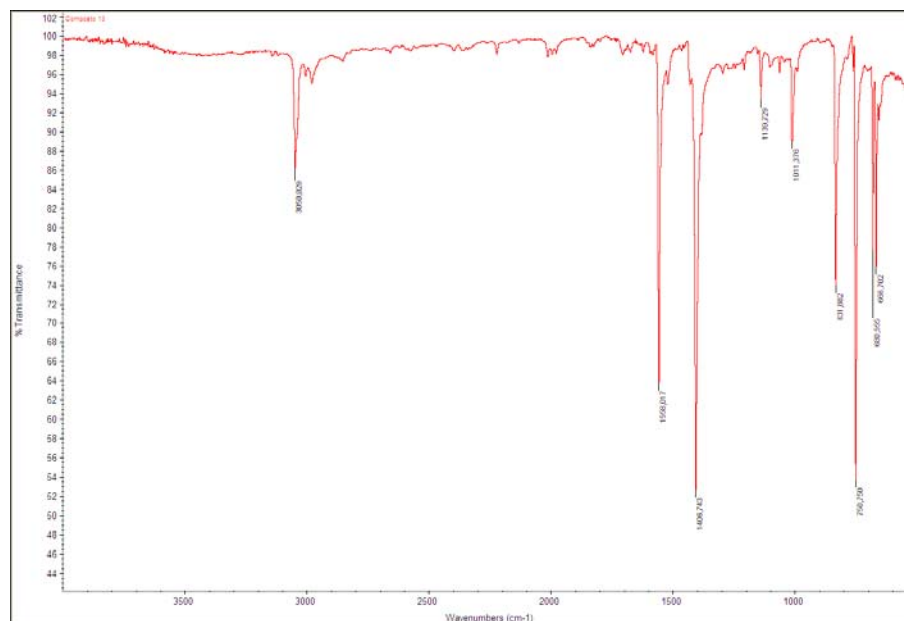


Spettro IR del composto **12**.

Metodo D (**13** come unico prodotto. Tecnica di cristallizzazione: diffusione liquido-liquido):

Reazione: Cu(NO₃)₂ · 6H₂O (0.2 mmol) + bpym (0.1 mmol) + KI (0.1 mmol).

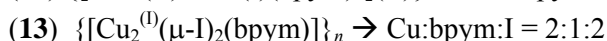
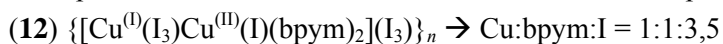
Ancora una volta, il procedimento è identico a quello descritto in B. Questa volta, però, si osserva soltanto la crescita di cristalli del composto **13**, di dimensioni finalmente adeguate ad essere sottoposti ad analisi diffrattometrica.



Spettro IR del composto **13**.

Sintesi e cristallizzazione dei composti 12 – 13: considerazioni.

I complessi monodimensionali **12** e **13** hanno formula, rispettivamente:



mentre le quantità iniziali di reagenti utilizzate sono state:

metodo B : Cu:bpym:I = 2:1:4;

metodo C : Cu:bpym:I = 2:1:2;

metodo D : Cu:bpym:I = 2:1:1.

Nonostante il sistema sia evidentemente complesso e la tecnica di cristallizzazione per diffusione lenta sia legata a fattori non controllabili (primo fra tutti la velocità di diffusione dei diversi reagenti, influenzata anche dagli sbalzi di temperatura nell'ambiente di lavoro e da spostamenti più o meno violenti e casuali dei contenitori (provette o tubi ad H) di reazione), i risultati ottenuti operando come descritto nei metodi B-D possono essere razionalizzati almeno in parte come segue, dato che il rapporto Cu:bpym di sintesi è stato mantenuto sempre costante:

- La riduzione del Cu(II) a Cu(I) da parte degli ioni ioduro, in presenza del legante bpym e in condizioni di soluzione diluita, avviene preferibilmente in difetto di ioduro (metodo D): in questo modo, la reazione su indicata come IV, di formazione di triioduro, non è competitiva, ed avviene soltanto la III, con formazione del complesso **13** al posto del sale inorganico CuI.
- Quando la quantità di ioduro in soluzione è tale che le reazioni III e IV diventano competitive, si osserva la crescita di cristalli del composto **12**, per la cui formazione sono necessari due anioni triioduro ogni due atomi di rame. La formazione di cristalli di **13** segue sempre quella dei cristalli di **12** (sebbene il processo possa essere più o meno rallentato dalla quantità di ioduro di partenza), mentre non avviene il contrario. Il composto **12** può essere dunque considerato un intermedio di reazione, stabile al punto di poter essere isolato e caratterizzato allo stato solido cristallino.

Tabella 2.3a Dati cristallografici dei complessi

[Cu(F)(bpym)(H₂O)₂(NO₃)] [Cu(F)(bpym)(H₂O)₃](NO₃)·2H₂O (**9**), {Cu₂(bpym)(μ-F)₂(F)₂(H₂O)₂}_n (**10**),
 [Cu^(II)(bpym)₃](I₃)(I) (**11**), {[Cu^(I)(I₃)Cu^(II)(I)(bpym)₂](I₃)_n (**12**) e {[Cu₂^(I)(μ-I)₂(bpym)]_n (**13**).

Composto	9	10	11	12	13
Formula	C ₁₆ H ₂₆ Cu ₂ F ₂ N ₁₀ O ₁₃	C ₄ H ₅ Cu F ₂ N ₂ O	C ₂₄ H ₁₈ Cu I ₄ N ₁₂	C ₁₆ H ₁₂ Cu ₂ I ₇ N ₈	C ₂ H _{1.50} Cu _{0.50} I _{0.50} N
Mr	731.55	198.64	1045.64	1331.72	134.76
Nuclearità	monomero	1D	monomero (Cu ^{II})	1D (Cu ^{II} /Cu ^I)	1D (Cu ^I)
Morfologia del crist.	parallelepipedo	cubo	parallelepipedo	prismatico	parallelepipedo
Colore del cristallo	azzurro	celeste chiaro	marrone (ambra)	nero	terra bruciata
Sistema cristallino	monoclino	monoclino	triclino	ortorombico	monoclino
Gruppo spaziale	Cc	P2 ₁ /n	P-1	Pna2 ₁	C2/m
a/Å	22.4518(4)	8.0661(1)	10.7606(3)	22.9658(6)	12.7554(9)
b/Å	14.2483(4)	7.6108(2)	11.3856(3)	10.8435(3)	8.1499(9)
c/Å	8.6925(2)	10.0272(2)	13.6376(3)	11.7187(3)	6.2362(6)
α/°	90	90	88.454(1)	90	90
β/°	106.161(1)	111.5350(10)	87.043(1)	90	102.737(4)
γ/°	90	90	72.620(1)	90	90
U/ Å ³	2670.8(1)	572.59(2)	1592.29(7)	2918.3(1)	632.3(1)
Z	4	4	2	4	8
T/K	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)	295(2)
D _{calc} /gcm ⁻³	1.819	2.304	2.181	3.031	2.831
F(000)	1488	392	974	2372	492
μ(Mo-Kα)mm ⁻¹	1.690	3.775	4.600	8.884	8.222
Rifl. raccolti	14234	6212	22922	60622	5095
Rifl. Indip. [Rint]	7522 [0.0223]	1786 [0.0196]	7847	9912	839
Rifl. osserv. [I>2σ(I)]	6904	1653	5551	8616	723
Num. parametri	430	97	370	298	42
Num. restraints	23	3	0	1	0
R ₁ ^a [I>2σ(I)] (all)	0.0251 (0.0283)	0.0198 (0.0221)	0.0350 (0.0559)	0.0332 (0.0411)	0.0427 (0.0507)
wR ₂ ^b [I>2σ(I)] (all)	0.0600 (0.0612)	0.0561 (0.0570)	0.0803 (0.0901)	0.0779 (0.0818)	0.1016 (0.1083)
GOOF ^c	0.996	1.139	1.038	1.054	1.115
Densità residua/eÅ ⁻³	0.274 / -0.410	0.540 / -0.252	1.202 / -1.224	1.523 / -1.430	2.384 / -1.217

Analisi strutturale dei composti

$[\text{Cu}(\text{F})(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)][\text{Cu}(\text{F})(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9**) e

$\{\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-F})_2(\text{F})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (**10**).

$[\text{Cu}(\text{F})(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)][\text{Cu}(\text{F})(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9**). Il complesso **9** è costituito da due distinte unità monomeriche, una delle quali neutra, $[\text{Cu}(\text{F})(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]$, e l'altra cationica, $[\text{Cu}(\text{F})(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ (figura 2.3.1). Anioni NO_3^- non coordinati assicurano il raggiungimento dell'elettroneutralità e completano la struttura di **9**, insieme ad certo numero di molecole d'acqua di cristallizzazione.

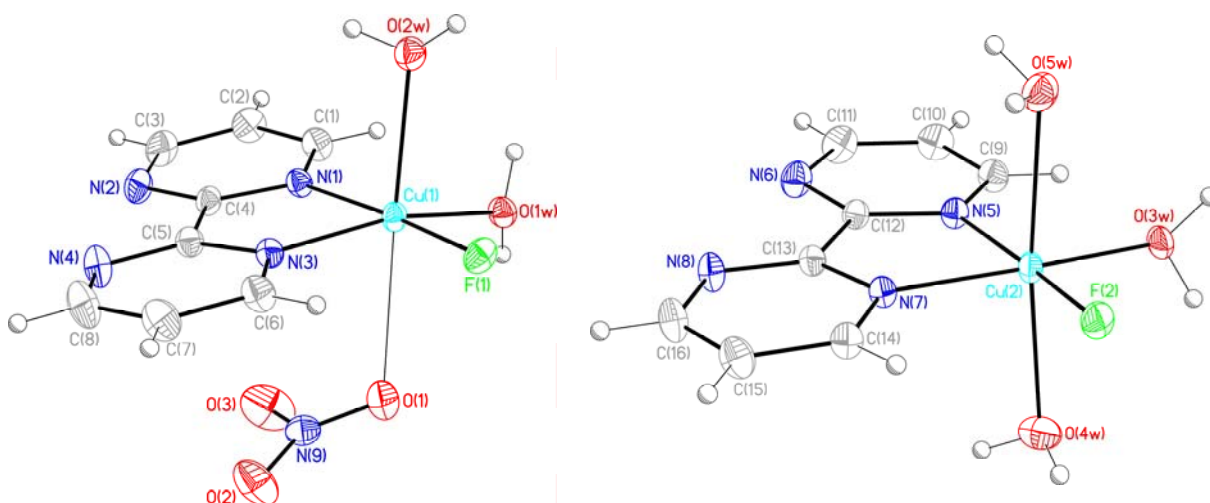


Figura 2.3.1. Rappresentazione ORTEP (ellissoidi termici al 30% di probabilità) delle due unità monomeriche, neutra (a sinistra) e cationica (a destra), in **9** e schema di numerazione degli atomi.

In ciascuna unità, gli ioni $\text{Cu}(\text{II})$ presentano un intorno ottaedrico di tipo $\text{N}_3\text{O}_2\text{F}$, distorto per elongazione assiale, dove uno ione F^- monodentato occupa una delle posizioni equatoriali. Le due sfere di coordinazione differiscono soltanto in una delle due posizioni assiali, occupate da un atomo di ossigeno di uno ione nitrato monodentato in un caso, e di una molecola d'acqua nell'altro. In tabella 2.3.1 sono elencati i valori di distanze ed angoli selezionati per ciascuna unità nel composto **9**.

L'atomo di Cu nell'unità neutra $[\text{Cu}(1)]$ è piuttosto fuori dal piano equatoriale $[0.123(1) \text{ \AA}]$, spostato verso l'atomo di ossigeno della molecola d'acqua in assiale $[\text{O}(2\text{w})]$, mentre nell'unità neutra questo effetto non si osserva [la deviazione di $\text{Cu}(2)$ dal piano equatoriale è di appena $0.001(1) \text{ \AA}$]. Ciò contribuisce ad accorciare la distanza $\text{Cu}(1)\text{-O}(2\text{w})$ e, nel medesimo tempo, ad allungare quella $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ rispetto alle distanze di legame Cu-O assiale registrate per $\text{Cu}(2)$ (vedi tabella 2.3.1). Alcune delle piccole differenze tra le due unità coinvolgono, di conseguenza, gli angoli di legame in cui sono coinvolti gli atomi di ossigeno assiali.

Per quanto riguarda il legante, non si registrano deviazioni dai valori attesi di distanze ed angoli di legame; gli anelli pirimidinici sono abbastanza planari così come l'intera molecola [deviazioni medie dalla planarità di ca. 0.03 e 0.04 \AA per le due differenti bpym]. I valori dell'angolo diedro formato dal piano equatoriale di $\text{Cu}(\text{II})$ ed il piano medio della bpym nelle due diverse unità corrispondono a $10.28(3)^\circ$ e $3.53(4)^\circ$ per l'unità neutra e quella cationica, rispettivamente.

Tabella 2.3.1. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per il composto **9**.

Cu(1)-F(1)	1.895(1)	Cu(2)-F(2)	1.901(1)
Cu(1)-N(1)	1.995(2)	Cu(2)-N(5)	2.022(2)
Cu(1)-N(3)	2.018(2)	Cu(2)-N(7)	2.016(2)
Cu(1)-O(1w)	1.973(1)	Cu(2)-O(3w)	1.959(2)
Cu(1)-O(2w)	2.300(2)	Cu(2)-O(4w)	2.379(2)
Cu(1)-O(1)	2.640(2)	Cu(2)-O(5w)	2.459(2)
F(1)-Cu(1)-N(1)	174.19(6)	F(2)-Cu(2)-N(5)	174.90(7)
F(1)-Cu(1)-N(3)	93.55(6)	F(2)-Cu(2)-N(7)	94.95(6)
F(1)-Cu(1)-O(1w)	91.03(6)	F(2)-Cu(2)-O(3w)	93.08(6)
F(1)-Cu(1)-O(2w)	92.43(6)	F(2)-Cu(2)-O(4w)	88.11(6)
F(1)-Cu(1)-O(1)	85.67(7)	F(2)-Cu(2)-O(5w)	85.71(6)
N(1)-Cu(1)-N(3)	80.65(7)	N(7)-Cu(2)-N(5)	80.51(7)
N(1)-Cu(1)-O(2w)	88.67(7)	N(5)-Cu(2)-O(4w)	94.32(7)
N(1)-Cu(1)-O(1)	93.30(7)	N(5)-Cu(2)-O(5w)	92.12(6)
N(3)-Cu(1)-O(2w)	101.69(6)	N(7)-Cu(2)-O(4w)	91.45(7)
N(3)-Cu(1)-O(1)	79.28(7)	N(7)-Cu(2)-O(5w)	92.51(6)
O(1w)-Cu(1)-N(1)	94.62(7)	O(3w)-Cu(2)-N(5)	91.53(7)
O(1w)-Cu(1)-N(3)	165.26(7)	O(3w)-Cu(2)-N(7)	171.72(7)
O(1w)-Cu(1)-O(2w)	92.09(6)	O(3w)-Cu(2)-O(4w)	86.84(7)
O(1w)-Cu(1)-O(1)	87.11(6)	O(3w)-Cu(2)-O(5w)	90.05(6)
O(2w)-Cu(1)-O(1)	177.93(6)	O(4w)-Cu(2)-O(5w)	172.93(6)

9: Struttura tridimensionale. A causa dell'elevato contenuto di molecole d'acqua (ben 7, considerando sia quelle di coordinazione che di cristallizzazione), l'impaccamento cristallino del composto **9** è dominato da una fitta rete di legami a ponte idrogeno, che coinvolgono sia gli atomi di ossigeno degli anioni nitrato che gli ioni fluoruro, ottimi accettori (tabella 2.3.2). Le unità sono disposte in catene pseudo-elicoïdali (il composto cristallizza nel gruppo non-centrosimmetrico Cc) che si sviluppano lungo la direzione [1 0 -1] con pseudo-pitch di ca. 25 Å, corrispondente alla distanza fra 4 unità [il valore è stato ottenuto raddoppiando quello della distanza tra O(4w) ed N(10), 12.36(1) Å, che sembra dare una buona indicazione circa lo spazio occupato, lungo l'asse di sviluppo, da due unità](figura 2.3.2 a).

Tabella 2.3.2 Legami a ponte idrogeno nel composto **9**.

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA)/°
O(1w)-H(1w)...F(1a)	0.94(1)	1.67(1)	2.599(2)	176(3)
O(1w)-H(2w)...O(6wb)	0.93(1)	1.81(1)	2.688(3)	156(2)
O(2w)-H(3w)...O(4)	0.93(1)	1.82(1)	2.725(3)	163(3)
O(2w)-H(4w)...F(2a)	0.95(1)	1.88(1)	2.821(2)	174(3)
O(3w)-H(5w)...F(1)	0.94(1)	1.70(1)	2.608(2)	163(3)
O(3w)-H(6w)...F(2a)	0.93(1)	1.64(1)	2.530(2)	161(3)
O(4w)-H(7w)...O(5c)	0.92(1)	1.85(1)	2.760(3)	168(3)
O(4w)-H(8w)...F(1d)	0.93(1)	2.57(2)	3.439(2)	155(3)
O(5w)-H(9w)...O(7w)	0.94(1)	1.82(1)	2.754(3)	177(3)
O(5w)-H(10w)...O(2e)	0.93(1)	2.13(2)	2.875(3)	136(3)
O(5w)-H(10w)...O(3e)	0.93(1)	2.23(1)	3.112(3)	157(3)
O(6w)-H(11w)...N(6)	0.96(1)	2.08(1)	3.014(3)	164(3)
O(7w)-H(13w)...N(4f)	0.93(1)	2.45(2)	3.228(3)	141(2)
O(7w)-H(13w)...N(2f)	0.93(1)	2.35(2)	3.156(3)	144(2)
O(7w)-H(14w)...O(5wd)	0.95(1)	1.94(1)	2.875(3)	171(3)

(a) x, -y-1, z+1/2; (b) x+1/2, y-1/2, z+1; (c) x, y, z-1; (d) x, -y-1, z-1/2; (e) x-1/2, -y-1/2, z-1/2; (f) x-1/2, y-1/2, z-1

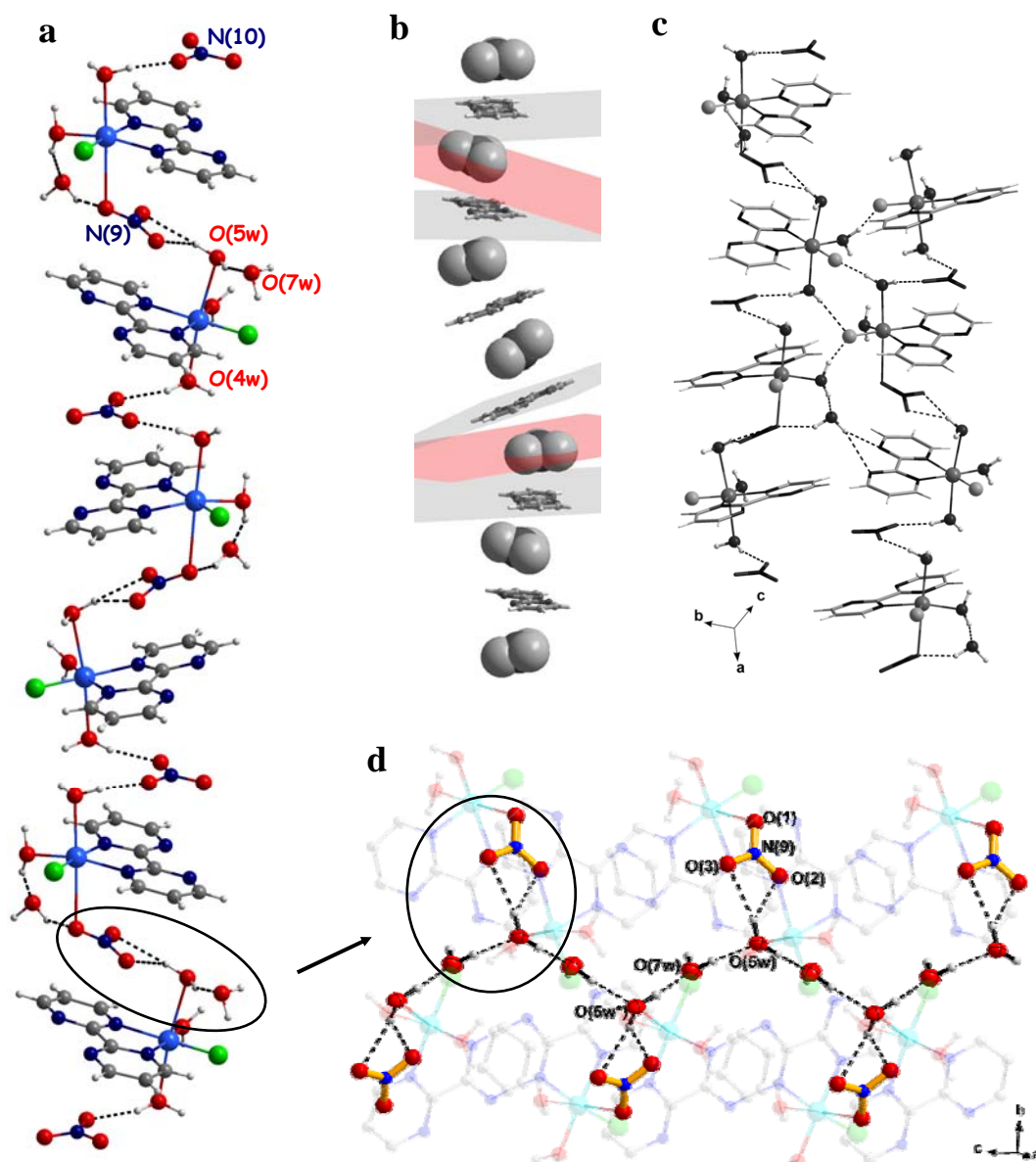


Figura 2.3.2. (a) Motivo elicoidale generato dalle interazioni a ponte idrogeno coinvolgenti gli anioni nitrato e le molecole d’acqua in **9**. (b) Disposizione a sandwich degli anioni nitrato tra le molecole di bpym lungo la direzione di sviluppo del motivo 1D supramolecolare mostrato in (a). (c) Legami a ponte idrogeno che coinvolgono gli anioni fluoruro e appaiano catene adiacenti (d) Una vista della catena C2 di molecole d’acqua in **9** ed interazioni con anioni nitrato vicini.

Interazioni di tipo $\text{NO}_3^- \cdots \text{ sistema-}\pi$ contribuiscono alla stabilità del motivo elicoidale supramolecolare, generato dalle interazioni a ponte idrogeno che coinvolgono le molecole d’acqua coordinate, quelle di cristallizzazione ed entrambi gli anioni nitrato (figura 2.3.2a). Gli anioni sono disposti “a sandwich” tra molecole di bpym appartenenti ad unità monomeriche contigue di carica differente, risultando in un motivo che ricorda, in parte, quello già osservato nel composto **3**. La distanza tra gli atomi di ossigeno $\text{O}_{\text{NITRATO}}$ ed i piani medi dei leganti varia nel range 2.668(3) – 3.543(3); i valori di angolo diedro formato dall’intersezione tra i piani medi delle due molecole di bpym e dei due anioni nitrato corrispondono a 18.1(1) e 14.6(1)° per l’anione coordinato, e 4.5(1) e 17.5(1)° per l’anione non coordinato (figura 2.3.2b). Legami a ponte idrogeno appaiano catene adiacenti nel piano perpendicolare all’asse di sviluppo (figura 2.3.2c). La formazione di catene infinite di molecole d’acqua “C2” (il medesimo tipo riscontrato nei composti **5** e **6**) è anche osservabile nel composto **9** (figura 2.3.2d).

$\{\text{Cu}_2(\text{bpym})(\mu\text{-F})_2(\text{F})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (**10**). La struttura cristallina del complesso **10** è costituita da catene “step like” neutre di ioni Cu(II) alternativamente legati da ponti bpym e di- $\mu\text{-F}$, mentre un secondo atomo di fluoruro agisce da legante terminale (figura 2.3.3).

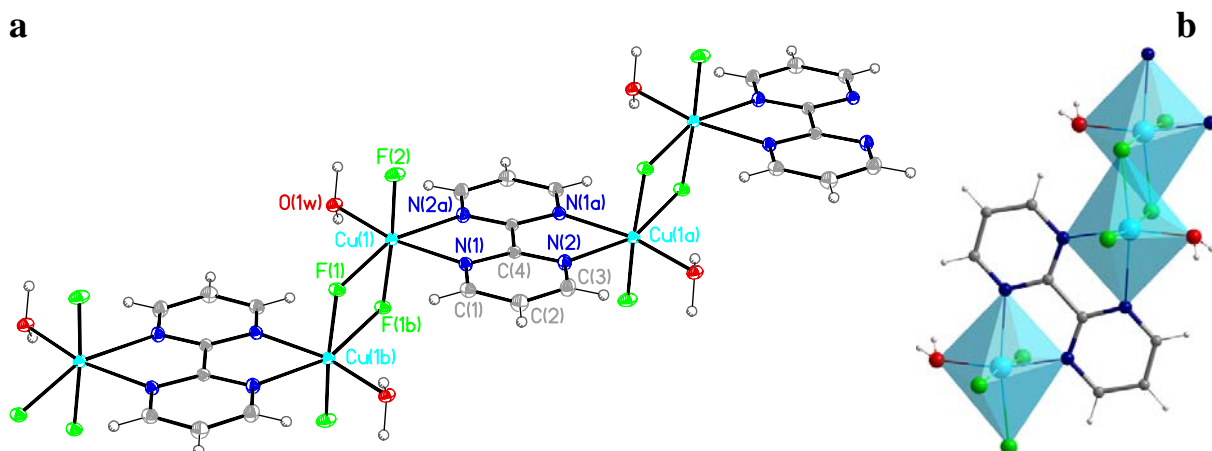


Figura 2. 3. 3. (a) Frammento della catena neutra nel composto **10** e schema di numerazione degli atomi. Rappresentazione ORTEP con ellissoidi termici al 30% di probabilità [(a) $-x+1,-y+2,-z$; (b) $-x+2,-y+2,-z$]. (b) Modello poliedrico per gli ioni Cu(II): vista di un frammento di catena in direzione perpendicolare all’asse dell’ottaedro e disposizione relativa di cromofori adiacenti lungo la catena.

Tabella 2.3.3. Principali distanze (Å) ed angoli ($^\circ$) di legame per il composto **10**.

Cu(1)-F(2)	1.883(1)	Cu(1)-N(1)	2.070(1)
Cu(1)-F(1b)	1.917(1)	Cu(1)-F(1)	2.336(1)
Cu(1)-O(1w)	1.985(1)	Cu(1)-N(2a)	2.401(1)
Cu(1)---Cu(1b)	3.3027(4)	Cu(1)---Cu(1a)	5.9250(4)
F(2)-Cu(1)-F(1b)	172.67(4)	O(1w)-Cu(1)-F(1)	100.82(4)
F(2)-Cu(1)-O(1w)	89.82(5)	N(1)-Cu(1)-F(1)	92.61(4)
F(1b)-Cu(1)-O(1w)	90.96(5)	F(2)-Cu(1)-N(2a)	97.43(5)
F(2)-Cu(1)-N(1)	87.62(5)	F(1b)-Cu(1)-N(2a)	89.80(5)
F(1b)-Cu(1)-N(1)	93.27(5)	O(1w)-Cu(1)-N(2a)	93.05(5)
O(1w)-Cu(1)-N(1)	166.48(5)	N(1)-Cu(1)-N(2a)	74.14(5)
F(2)-Cu(1)-F(1)	94.13(4)	F(1)-Cu(1)-N(2a)	161.95(4)
F(1b)-Cu(1)-F(1)	78.57(4)	Cu(1)-F(1)-Cu(1b)	101.43(4)

(a) $-x+1,-y+2,-z$; (b) $-x+2,-y+2,-z$

Ciascuno ione Cu(II) presenta un intorno ottaedrico distorto, con cromoforo $\text{CuN}_3\text{O}_2\text{F}$ e geometria 4+2, dove le posizioni assiali sono occupate da un atomo di azoto biperimidinico [N(2a)] ed uno ione fluoruro bidentato [F(1b)] (tabella 2.3.3). Il doppio ponte fluoruro è fortemente asimmetrico, occupando i due ioni F^- coinvolti una posizione che è vicendevolmente assiale o equatoriale, rispetto all’intorno geometrico dei due ioni Cu(II) legati a ponte. L’angolo Cu-F-Cu è pari a ca. 101° , mentre la distanza $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ è ca. 3.3 \AA .

I piani equatoriali di ioni Cu(II) adiacenti risultano perpendicolari a quelli di entrambi i leganti [formando angoli diedri di $89.2(1)$ e $82.2(1)^\circ$ con il piano medio della bpym e quello contenente il ponte alogenuro, rispettivamente] e paralleli tra loro (figura 2.3.3b) con una separazione di ca. 3.60 \AA attraverso il ponte bpym e 2.34 \AA attraverso il ponte fluoruro.

La molecola di bpym è planare e le distanze C-C e C-N al suo interno sono come atteso. L'angolo di *bite* sotteso al metallo è il più piccolo mai registrato per lo ione Cu(II), $74.14(5)^\circ$ e, di conseguenza, la distanza Cu...Cu attraverso il ponte bpym, pari a ca. 5.9 Å, una delle più grandi mai riportate.

L'impaccamento tridimensionale è dominato dalla presenza di legami a ponte idrogeno inter-catene forti e direzionali, con O(1w) che funge da donatore sia per lo ione fluoruro a ponte che per quello terminale (tabella 2.3.4). Mentre le catene crescono seguendo la direzione dell'asse cristallografico *a*, le interazioni si propagano lungo entrambe le diagonali del piano *bc*. Ciascuna catena risulta così circondata da altre quattro, che si orientano in maniera da formare con la prima un angolo di ca. 74° (figura 2.3.4).

Tabella 2.3.4 Legami a ponte idrogeno nel composto **10**.

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA)/°
O(1w)-H(2w)...F(1a)	0.94(1)	1.68(1)	2.620(2)	179(3)
O(1w)-H(1w)...F(2b)	0.94(1)	1.62(1)	2.548(3)	171(3)

(a) $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$; (b) $-x+3/2, y+1/2, -z-1/2$.

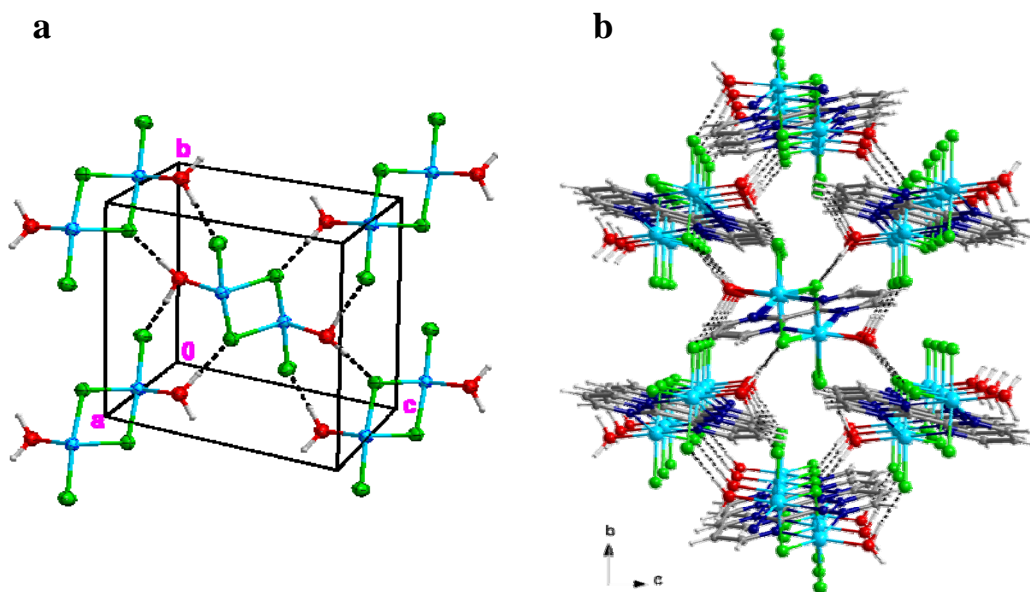


Figura 2.3.4. (a) Interazioni inter-catene nel composto **10**: particolare. Le molecole di bpym sono state omesse per semplicità. (b) Vista del *packing* tridimensionale del composto **10** lungo l'asse *a*.

Il motivo 1D riscontrato nel composto **10** è molto diverso rispetto a quelli dei composti già discussi contenenti un ponte di- μ -OH (sia di nuova sintesi che di letteratura), e non soltanto per un fatto topologico (catena “*step-like*” in **10** vs. lineare negli altri casi). Infatti, come già osservato nei composti bidimensionali di bpym con cloruro e bromuro, il doppio ponte alogenuro non va in posizione equatoriale, ma tende ad una forte asimmetria, esibendo un solo atomo nella posizione desiderata (tabella 2.3.3). Sebbene le misure magnetiche sul composto **10** non siano ancora state effettuate, ciò fa ragionevolmente supporre che il doppio ponte fluoruro non sia adatto a mediare un accoppiamento ferromagnetico, indipendentemente dall'angolo Cu-F-Cu (corrispondente all'angolo θ nei composti di- μ -OH). Piuttosto, l'accoppiamento magnetico attraverso questo ponte potrebbe risultare del tutto trascurabile, proprio come già osservato per i bidimensionali citati.

Lo studio di questo sistema è di fondamentale importanza per l'indicazione che fornisce sul comportamento del ponte di- μ -F, tanto dal punto di vista strutturale (o della chimica di coordinazione) tanto dal punto di vista delle proprietà magnetiche.

Per quanto riguarda il primo punto, in particolare, l'osservazione obbligatoria quando si guarda alla struttura di **10** è che non soltanto essa mostra la presenza di anioni fluoruro bidentati e a ponte, bensì anche anioni fluoruro terminali, in posizione equatoriale. Ciò significa che in effetti sono 2 i fluoruri in equatoriale in questa struttura. Eppure, lo sviluppo della catena segue un'altra direzione: equatoriale-assiale-equatoriale-assiale...e così via. Sebbene rimanga da verificare la possibilità di ottenere una catena cationica, con soli due ioni fluoruro coordinati e non tre, come in **10**, questo risultato sembra suggerire la predilezione del ponte di-fluoruro per l'asimmetria, dunque l'impossibilità di ottenere catene simili a quelle con ponte di-idroxo, dove l'alternanza nel segno della costante di accoppiamento magnetico J corre lungo i piani equatoriali di ioni Cu(II) adiacenti.

Analisi strutturale dei composti $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpym})_3](\text{I}_3)(\text{I})$ (**11**),

$\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{I}_3)\text{Cu}^{\text{II}}(\text{I})(\text{bpym})_2](\text{I}_3)\}_n$ (**12**) e $\{[\text{Cu}_2^{\text{I}}(\mu\text{-I})_2(\text{bpym})]\}_n$ (**13**).

I complessi **11**, **12** e **13** sono il risultato dello studio effettuato sul sistema Cu(II)-bpym-ioduro e rappresentano, rispettivamente, un composto di Cu(II), un composto a valenza mista Cu(II)/Cu(I) ed un composto di Cu(I). Ciascuno di questi composti è stato cristallizzato da un ambiente di reazione in cui è avvenuta una parziale (1 e 2) o totale (3) riduzione di ioni Cu^{2+} a ioni Cu^+ , ad opera di I^- , con sviluppo della specie I_2 e, conseguentemente, I_3^- .

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpym})_3](\text{I}_3)(\text{I})$ (**11**). Si tratta di una specie monomerica, in cui la riduzione degli ioni Cu(II) risulta impedita dallo "schermo" protettivo di tre bpym coordinate (figura 2.3.5). La presenza di ioni triioduro come controioni indica che un processo di riduzione è comunque avvenuto nella soluzione dalla quale il composto è stato cristallizzato.

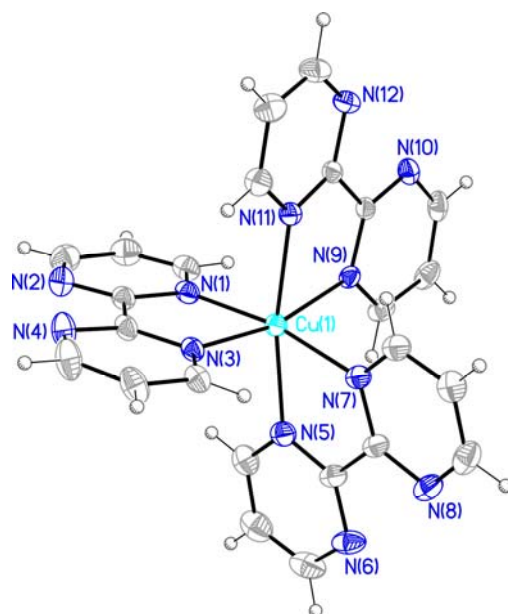


Figura 2. 3. 5. Vista dell'unità monomerica cationica $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpym})_3]^{2+}$ del composto **11**. Rappresentazione ORTEP con ellipsoidi termici al 30% di probabilità.

Tabella 2.3.5. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per il composto **11**.

Cu(1)-N(1)	2.096(4)	Cu(1)-N(7)	2.108(4)
Cu(1)-N(3)	2.044(3)	Cu(1)-N(9)	2.060(3)
Cu(1)-N(5)	2.236(4)	Cu(1)-N(11)	2.244(3)
I(1)-I(2)	2.9835(5)	I(2)-I(3)	2.8679(5)
N(1)-Cu(1)-N(3)	78.8(1)	N(3)-Cu(1)-N(11)	91.3(1)
N(1)-Cu(1)-N(5)	96.3(1)	N(5)-Cu(1)-N(7)	76.1(1)
N(1)-Cu(1)-N(7)	169.9(1)	N(5)-Cu(1)-N(9)	97.2(1)
N(1)-Cu(1)-N(9)	95.7(1)	N(5)-Cu(1)-N(11)	169.7(1)
N(1)-Cu(1)-N(11)	92.2(1)	N(7)-Cu(1)-N(9)	92.0(1)
N(3)-Cu(1)-N(5)	95.9(1)	N(7)-Cu(1)-N(11)	96.0(1)
N(3)-Cu(1)-N(7)	95.1(1)	N(9)-Cu(1)-N(11)	76.2(1)
N(3)-Cu(1)-N(9)	166.3(1)	I(1)-I(2)-I(3)	177.90(2)

Il composto **11** rappresenta il primo esempio di complesso Cu(II)-tris-bpym caratterizzato strutturalmente mediante la tecnica di diffrazione a Raggi X [in letteratura esistono, infatti, soltanto sali di Cu(II)-tris-bipy].⁸

Gli ioni Cu(II) presentano, all'interno dell'unità cationica $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpym})_3]^{2+}$, un intorno ottaedrico distorto per elongazione assiale (tabella 2.3.5). Le tre molecole di bpym sono abbastanza planari, presentando deviazioni medie dalla planarità nel range 0.020(4) – 0.049(4) Å, e formano tra loro angoli diedri di 79.2(1), 86.6(1) e 85.9(1)°.

11: Struttura tridimensionale. La struttura tridimensionale del composto **11** si sviluppa essenzialmente per mezzo di interazioni di *stacking off-set* classiche che coinvolgono tutte e tre le molecole di bpym. Particolare degno di nota è che ciascuno dei leganti, che possiamo indicare con A, B e C, interagisce sempre con un suo equivalente per simmetria, come illustrato in figura 2.3.6.

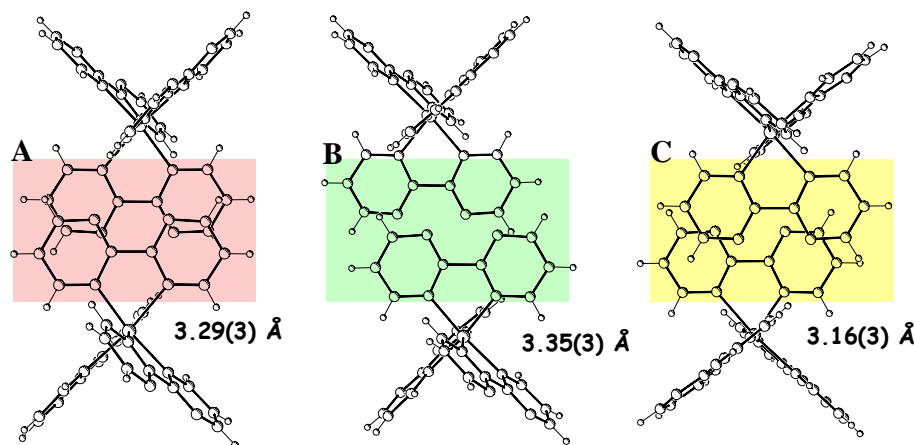


Figura 2.3.6. Interazioni π - π *off-set* classiche che coinvolgono le tre molecole di bpym [A...Aa, B...Bb, C...Cc] nel composto **11**, con indicazione della distanza di *stacking* [(a) $-x+1, -y, -z$; (b) $-x, -y+2, -z$; (c) $-x, -y+1, -z$].

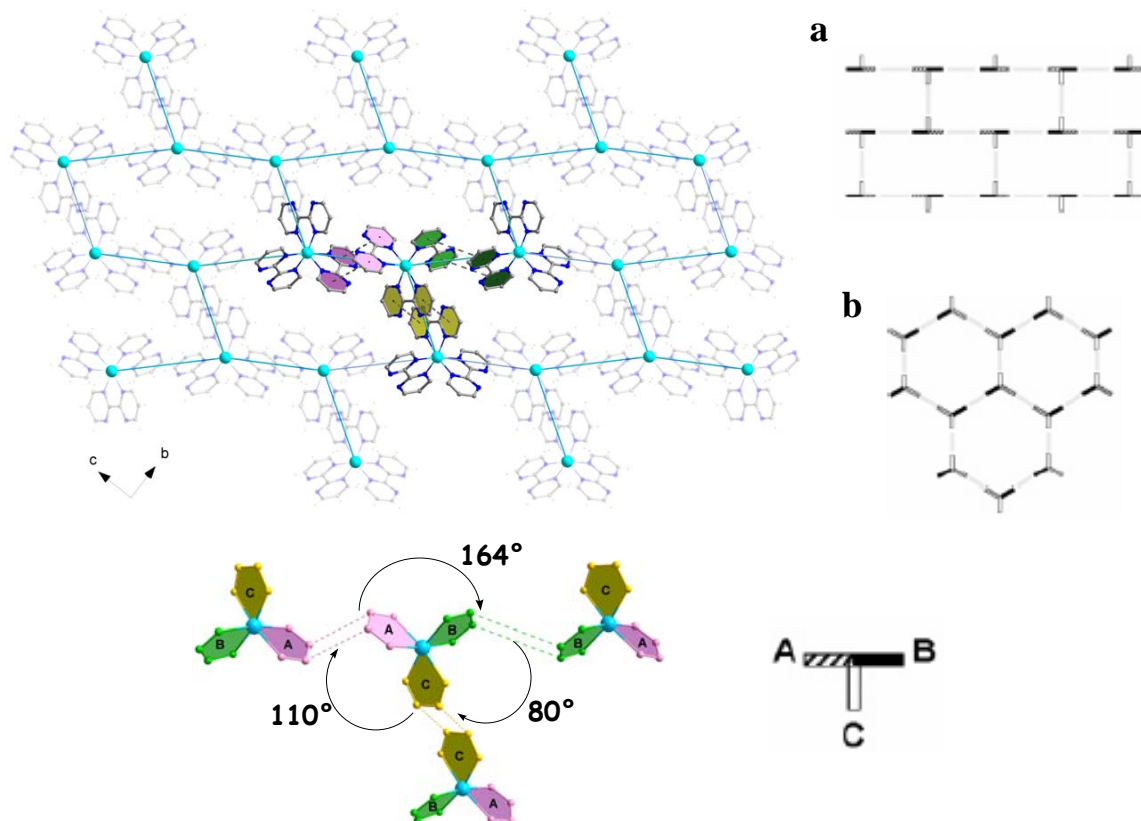


Figura 2.3.7. *A destra.* Rappresentazione schematica dei motivi bidimensionali (a: brick-wall e b: honeycomb) cui può dare luogo l'interazione tra braccia dello stesso tipo utilizzando sintoni a T. *A sinistra.* Motivo bidimensionale generato dalle interazioni di stacking tra paia di bpym dello stesso tipo nel composto **11**.

Le interazioni grafitiche si propagano nel piano *bc*, generando strati bidimensionali supramolecolari. Gli ioni Cu(II) al loro interno si dispongono in rings esamerici, disegnando un motivo che è a metà strada tra le griglie (6,3) classiche, *brick-wall* ed *honeycomb*, ottenibili quando dei sintoni molecolari triangolari (a T nel primo caso, con simmetria C_3 nel secondo) interagiscono secondo percorsi di tipo A...A, B...B e C...C (figura 2.3.7). Gli strati cationici si impilano lungo l'asse *a* in maniera perfettamente eclissata, formando pseudo-canali esagonali capaci di ospitare al loro interno gli anioni triioduro (figura 2.3.8). Forze di tipo elettrostatico ed interazioni di tipo CH...I tra le molecole di bpym e gli anioni ioduro e triioduro contribuiscono a stabilizzare la struttura cristallina del complesso **11**.

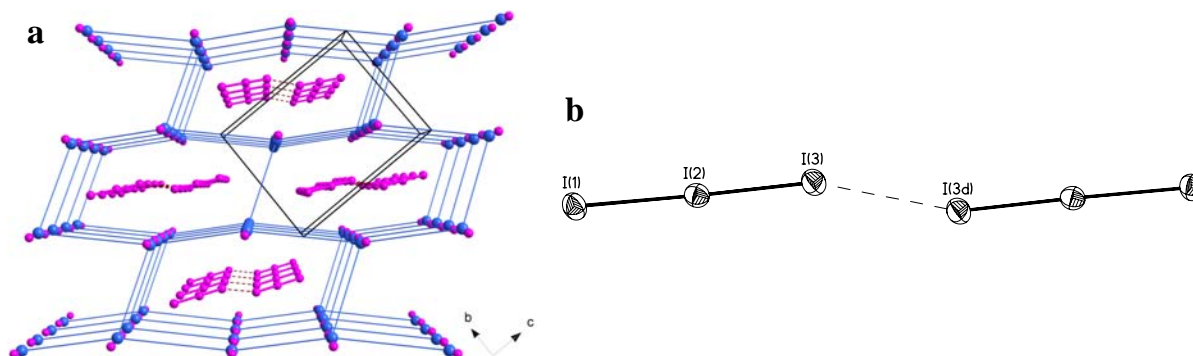


Figura 2.3.8. (a) Rappresentazione schematica dell'impaccamento cristallino del composto **11** (Cu = azzurro, I = rosa); disposizione degli anioni ioduro tra gli strati bidimensionali cationici e degli ioni triioduro all'interno dei canali esagonali generati per sovrapposizione di questi ultimi secondo uno schema AA. Si noti l'interazione I...I tra coppie di anioni triioduro. (b) Particolare illustrante l'interazione tra coppie di anioni triioduro: I(3)...I(3d) ca. 3.7 Å, I(2)-I(3)-I(3d) ca. 161° [(d) = -x+2, -y, -z+1].

$\{[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{I}_3)\text{Cu}^{\text{II}}(\text{I})(\text{bpym})_2](\text{I}_3)\}_n$ (**12**). Il composto **12** è costituito da catene cationiche di ioni Cu(II) e Cu(I) connessi, in maniera perfettamente alternata, da molecole di bpym a ponte, e anioni triioduro non coordinati (figure 2.3.9 e 2.3.10). Piccole ma significative differenze nelle distanze di legame Cu-N e Cu-I all'interno della catena permettono di assegnare senza ambiguità uno stato di ossidazione preciso (+2 o +1) ai due ioni rame non equivalenti dell'unità asimmetrica (tabella 2.3.6).

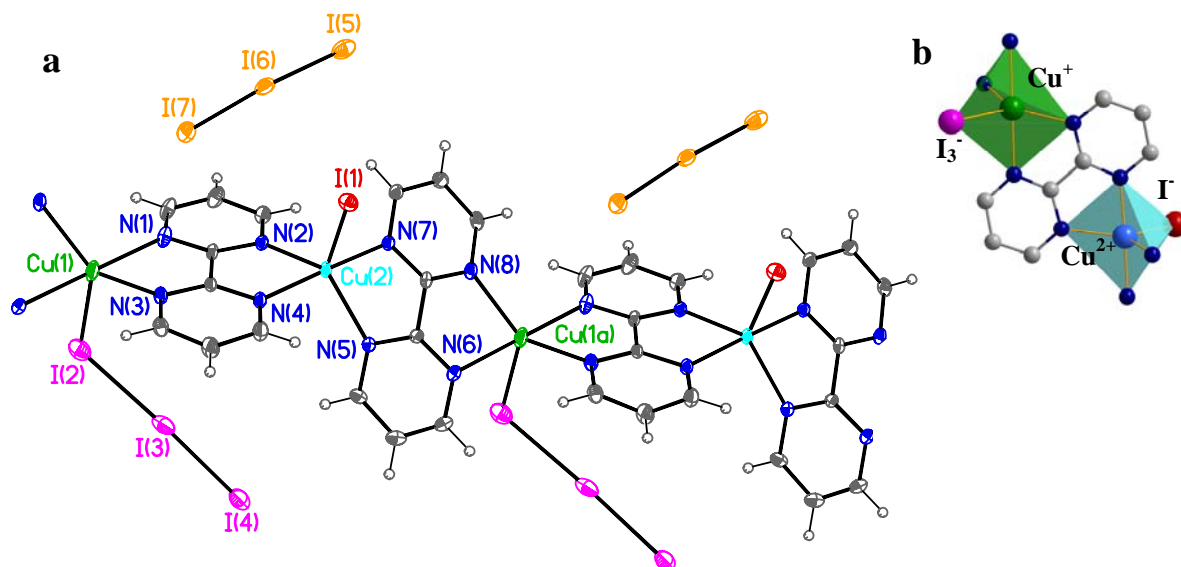


Figura 2.3.9. (a) Frammento della catena cationica nel composto **12** nel suo immediato intorno anionico e schema di numerazione degli atomi. Rappresentazione ORTEP con ellissoidi termici al 20% di probabilità. Gli ioni Cu(I) e Cu(II) sono stati rappresentati con colori differenti (verde e azzurro, rispettivamente), così come gli atomi di iodio degli ioni ioduro (rosso) e triioduro coordinato (rosa) o non coordinato (arancione). (b) Intorno pentamerico dei due ioni Cu(I) e Cu(II). Il modello poliedrico vuole evidenziare la geometria bipyramidale trigonale associata ai due cromofori.

Tabella 2.3.6. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per il composto **12**.

Cu(1)-N(1)	2.240(5)	Cu(2)-N(2)	2.140(4)
Cu(1)-N(3)	2.106(4)	Cu(2)-N(4)	1.993(3)
Cu(1)-N(6a)	2.260(4)	Cu(2)-N(5)	2.121(4)
Cu(1)-N(8a)	2.097(4)	Cu(2)-N(7)	1.985(3)
Cu(1)-I(2)	2.791(1)	Cu(2)-I(1)	2.618(1)
N(1)-Cu(1)-N(3)	77.7(2)	N(2)-Cu(2)-N(4)	80.0(1)
N(1)-Cu(1)-N(6a)	179.3(2)	N(2)-Cu(2)-N(5)	122.7(2)
N(1)-Cu(1)-N(8a)	103.2(2)	N(2)-Cu(2)-N(7)	97.5(1)
N(1)-Cu(1)-I(2)	89.6(1)	N(2)-Cu(2)-I(1)	115.2(1)
N(3)-Cu(1)-N(6a)	101.6(2)	N(4)-Cu(2)-N(5)	98.1(2)
N(3)-Cu(1)-N(8a)	128.8(2)	N(4)-Cu(2)-N(7)	175.5(2)
N(3)-Cu(1)-I(2)	107.3(1)	N(4)-Cu(2)-I(1)	91.0(1)
N(6a)-Cu(1)-N(8a)	77.2(1)	N(5)-Cu(2)-N(7)	80.0(1)
N(6a)-Cu(1)-I(2)	90.7(1)	N(5)-Cu(2)-I(1)	122.1(1)
N(8a)-Cu(1)-I(2)	123.9(1)	N(7)-Cu(2)-I(1)	93.5(1)
Cu(1)-I(2)-I(3)	91.36(2)		
<i>I₃⁻ coordinato</i>			
I(2)-I(3)	3.0321(8)	I(2)-I(3)-I(4)	176.71(2)
I(3)-I(4)	2.8704(8)		
<i>I₃⁻ non coordinato</i>			
I(5)-I(6)	2.9291(7)	I(5)-I(6)-I(7)	176.45(2)
I(6)-I(7)	2.9448(7)		

(a) *x, y+1, z*

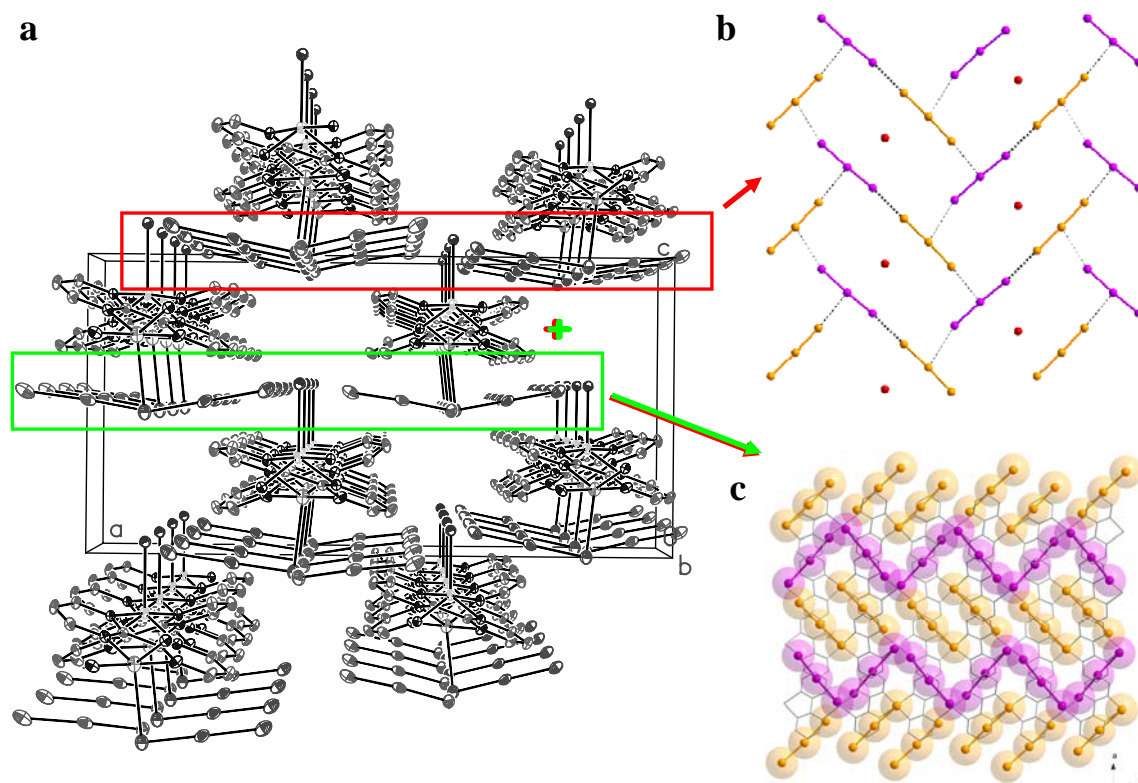


Figura 2.3.10. (a) Vista prospettica dell'impaccamento cristallino di **12** lungo l'asse cristallografico *b*. (b) Contatti I··I nel piano *ab*. (c) Vista lungo l'asse *c* di due strati anionici paralleli (impaccamento di tipo AB).

In particolare, cariche formali +1 e +2 possono essere attribuite agli ioni indicati, rispettivamente, come Cu(1) e Cu(2), essendo le distanze di legame Cu-N e Cu-I più lunghe nel primo caso.

E' abbastanza rilevante che nessuna indicazione possa provenire dall'intorno di coordinazione dei due ioni, che è pentamerico in entrambi i casi, e con identica geometria bpiramidale trigonale distorta [parametro di trigonalità τ^9 pari a 0.84 per Cu(1) e 0.88 per Cu(2)]. Entrambe queste caratteristiche, la presenza di uno ione Cu(I) pentacoordinato e l'occorrenza di intorni geometrici identici per i due ioni Cu(II) e Cu(I), possono essere considerate peculiarità del composto **12**. Infatti, il primo evento è molto raro, dato che lo ione Cu(I) esibisce preferibilmente bi-, tri- o tetra-coordinazione [vedi i risultati della ricerca nel CSD, presentati a fine paragrafo], mentre il secondo è del tutto nuovo ed unico all'interno dei composti di rame a valenza mista caratterizzati strutturalmente. I composti a valenza mista noti sono in genere costituiti da unità che crescono separatamente, ognuna delle quali contenente soltanto ioni Cu(II) o Cu(I),¹⁰ oppure mostrano strutture polimeriche all'interno delle quali i due ioni sono distinguibili per numero di legami e geometria di coordinazione.¹¹ Nessuno dei due eventi si verifica in **12**, eppure la natura del composto è confermata inequivocabilmente dalle analisi magnetiche, che rivelano un comportamento da classico paramagnete, tipico di ioni Cu(II) isolati (figura 2.3.11) [la separazione Cu(2)···Cu(2a) all'interno della catena è di 10.844(1) Å]. L'alternanza perfetta di ioni Cu(II) e Cu(I) all'interno della catena, supposta sulla base di considerazioni strutturali, è così convalidata, fugando i dubbi relativi ad un possibile composizione random [miscela Cu(I)/Cu(II)].

Poiché il composto cristallizza soltanto in presenza di ioni triioduro (vedi sintesi), possiamo ragionevolmente supporre che la stabilità di questo motivo monodimensionale insolito tragga un vantaggio non indifferente dalle interazioni I··I¹² che si instaurano tra questi ioni [contatti nel range 3.787(1)-3.969(1) Å](figura 2.3.10).

$\{[\text{Cu}_2^{(\text{I})}(\mu\text{-I})_2(\text{bpym})]\}_n$ (**13**). Il composto **13** è costituito da catene neutre di ioni Cu(I) connessi da ponti bpym e di- $\mu\text{-I}$ che si alternano lungo la direzione di crescita della catena (figura 2.3.11).

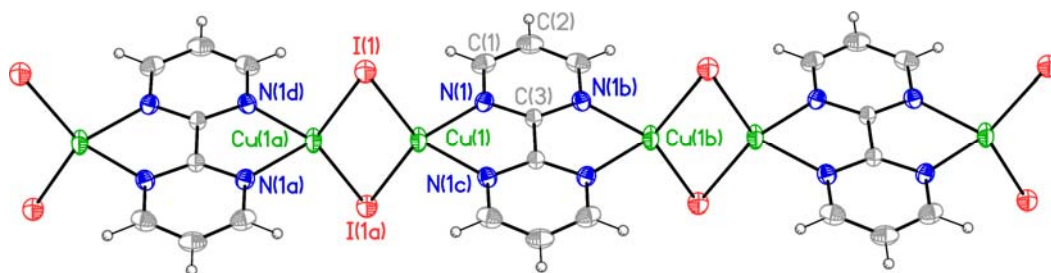


Figura 2.3.11. Frammento della catena neutra del composto **13** e schema di numerazione degli atomi. [(a) $-x+1, -y, -z+1$; (b) $x, -y+1, z$; (c) $-x+1, y, -z+1$; (d) $x, -y, z$]

Gli atomi di rame(I) sono tetracoordinati, e adottano la classica geometria tetraedrica distorta. La differenze nelle distanze di legame Cu-N e Cu-I [2.11 vs. 2.58 Å], il piccolo angolo di *bite* della bpym [N-Cu-N, 79.5°] e, di contro, quello grande dovuto alla coordinazione del doppio ponte ioduro [I-Cu-I, 112°], sono i fattori che determinano questa distorsione (tabella). La molecola di bpym è praticamente planare [massima deviazione di 0.004(4) in corrispondenza di N(1)] così come il ponte ioduro, che giace su un piano per simmetria. I due tipi di ponte si alternano nella catena con un angolo diedro di 89.6(1)°.

Tabella 2.3.7. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per il composto **13**.

Cu(1)-I(1)	2.5835(7)	N(1)-Cu(1)-N(1b)	79.5(2)
Cu(1)-N(1)	2.106(5)	N(1)-Cu(1)-I(1)	112.1(1)
Cu(1)-Cu(1a)	2.539(2)	Cu(1a)-Cu(1)-I(1a)	60.57(2)
		Cu(1)-I(1)-Cu(1a)	58.86(4)
(a) $-x+1, -y, -z+1$; (b) $-x+1, y, -z+1$			

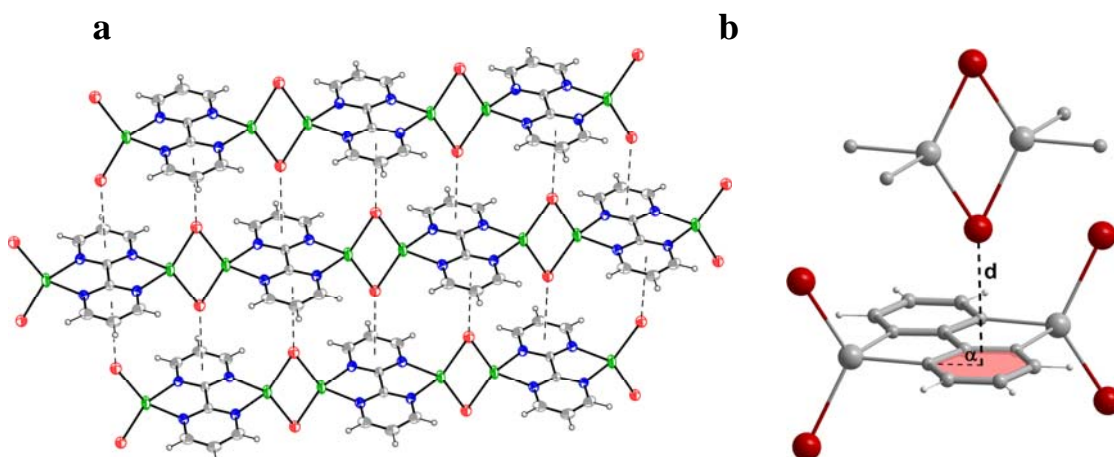
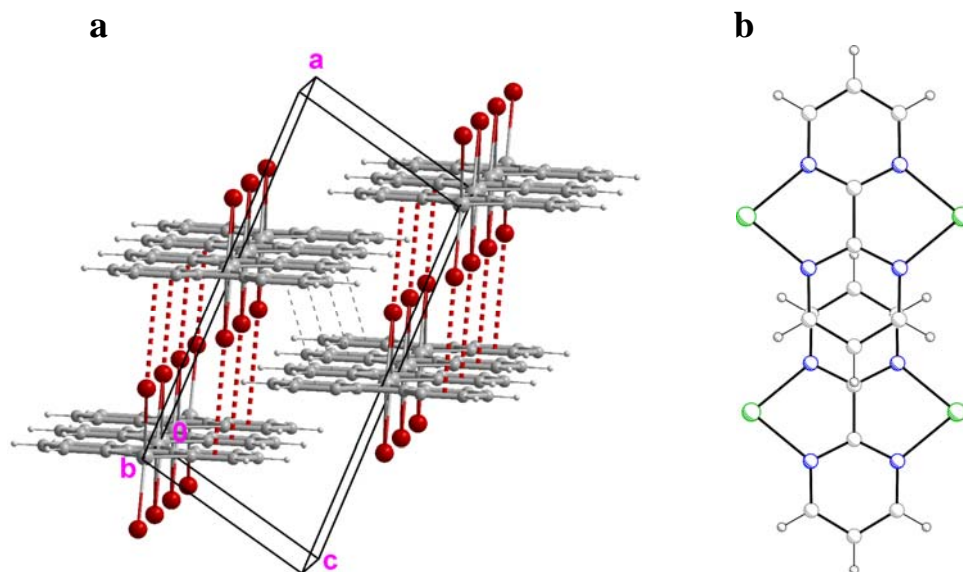


Figura 2.3.12. (a) Interazioni *anion- π* tra catene adiacenti che portano alla formazione di piani supramolecolari paralleli al piano cristallografico *ab*. (b) L'interazione ioduro-bpym in **13** è particolarmente direzionale: la distanza centroide \cdots I è pari a 3.751(3) Å (identica alla distanza dal piano medio) e l'angolo α [I \cdots centroide \cdots N] è praticamente uguale a 90° [90.9(9)°].

Nonostante una ricerca nel Cambridge Structural Database riveli l'occorrenza di diversi composti di Cu(I) caratterizzati dalla coordinazione da parte di ioni ioduro a ponte, il composto **13** mostra un impaccamento cristallino mai osservato prima, dominato da deboli ma fortemente direzionali interazioni anione $\cdots\pi$, con distanza ioduro \cdots bpy_m (piano medio) pari a 3.749(3) Å, che determinano l'assemblaggio di catene adiacenti in piani (figura 2.3.12).

Interazioni di stacking *face-to-face* [distanza tra piani pari a *ca.* 3.4 ed overlap relativo al singolo anello di *ca.* l'80%] tra gli anelli pirimidinici sono anch'esse osservabili in **13** e assicurano la coesione tridimensionale, impilando piani adiacenti lungo l'asse *c*, con una sequenza di tipo AB (figura 2.3.13).



Bibliografia.

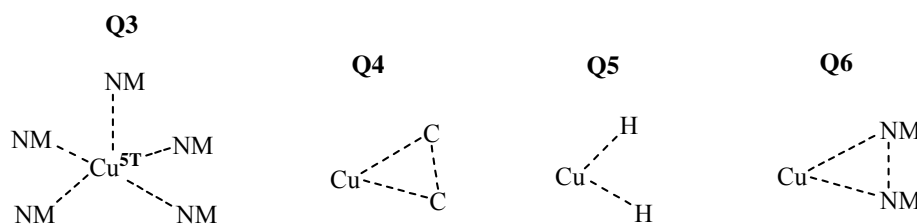
1. Solo alcuni esempi: (a) O. F. Ikotun, W. Ouellette, F. Lloret, M. Julve, R. P. Doyle, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2083–2088; (b) F. Tuna, L. Patron, Y. Journaux, M. Andruh, W. Plass, J.-C. Trombe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 539; (c) W. E. Marsh, K. C. Patel, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 511; (d) K. Emerson, A. Emad, R. W. Brookes, R. L. Martin, *Inorg. Chem.*, **1973**, 12, 978.; (e) C. Mealli, F. Zanobini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 97; (f) W. C. Velthuisen, J. G. Haasnoot, A. J. Kinneking, F. J. Rietmeijer, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1366.
2. (a) M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, M. Verdaguer, *J. Chem. Res.* **1987**, 152; *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3160; (b) S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, Li-Min Zheng, J. Ensling, A. Hauser **1995** *Inorg. Chem.*, 34, 5501.
3. (a) Julve, M.; Verdaguer, M.; De Munno, G.; Real, J. A.; Bruno, G., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 795; (b) Estes, W. E.; Gavel, D. P.; Hatfield, W. E.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1415.
4. R. Cortés, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, X. Solans, T. Rojo, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2488; R. Cortés, M. Drillon, X. Solans, L. Lezama, T. Rojo, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 677.
5. G. Viau, M. G. Lombardi, G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, J. M. Clemente-Juan, *Chem. Commun.*, **1997**, 1195
6. (a) G. De Munno, M. Julve, G. Viau, F. Lloret, J. Faus, D. Viterbo, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1807; (b) R. Cortés, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Fojo, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1810; (c) G. De Munno, T. Poerio, G. Viau, M. Julve, F. Lloret, Y. Journaux, E. Rivière, *Chem. Commun.*, **1996**, 2587
7. F. J. Rietmeijer, R. A. G. de Graaff, J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 151 e riferimenti ivi contenuti.
8. P. Majumdar, A. K. Ghosh, L. R. Falvello, Shie-Ming Peng, S. Goswami **1998** *Inorg. Chem.*, 37, 1651; V. V. Pavlishchuk, A. V. Kalaida, E. A. Goreshnik **1999**, *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)*, 25, 542; B. Murphy, M. Aljabri, A. M. Ahmed, G. Murphy, B. J. Hathaway, M. E. Light, T. Geilbrich, M. B. Hursthouse **2006** *Dalton Trans.*, 357; M. Juric, B. Peric, N. Brnicevic, P. Planinic, D. Pajic, K. Zadro, G. Giester, B. Kaitner **2008** *Dalton Trans.*, 742; O. P. Anderson **1972**, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2597; Zong-Ming Liu, Zong-Hui Jiang, Dai-Zheng Liao, Geng-Lin Wang, Xin-Kan Yao, Hung-Gen Wang **1991** *Polyhedron*, 10, 101; A. -C. Chamayou, C. Biswas, C. Janiak, A. Ghosh **2007** *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 63, m1936; C. Faulmann, Y. S. J. Veldhuisen, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, P. Cassoux **1998** *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 54, 1827; Li Wang, Xue-Yun Yang, Wei Huang **2007** *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 63, m835.
9. A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
10. Chang-Chuan Chou, Chan-Cheng Su, Hui-Lien Tsai, Kwang-Hwa Lii (**2005**) *Inorg. Chem.*, 44, 628.
11. You Song, Yan Xu, Tian-Wei Wang, Zhao-Xi Wang, Xiao-Zeng You (**2006**) *J. Mol. Struct.*, 796, 36; R. M. Golding, A. D. Rae, B. J. Ralph, L. Sulligoi (**1974**) *Inorg. Chem.*, 13, 2499; Do-hyeon Kim, Ja-eung Koo, Chang Seop Hong, Sangjun Oh, Youngkyu Do (**2005**) *Inorg. Chem.*, 44, 4383
12. Lu, J. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 327 e riferimenti ivi contenuti.
13. V. R. Pedireddi, D. S. Reddy, B. S. Goud, D. C. Craig, A. D. Raeb, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2353.

Cu(I) pentacoordinato: una ricerca nel Cambridge Structural Database

Le particolarità della struttura cristallina del composto **12** sono state confermate dall'analisi dei dati di letteratura, per ricavare i quali è stata effettuata una ricerca nel Cambridge Structural Database (CSD, versione 5.29), la cui procedura viene riportata di seguito, a titolo di micro-review.

Utilizzando il programma ConQuest (versione 1.10), sono state lanciate le *searches* relative alle seguenti *queries* (il numero di risultati è indicato a lato):

- Q1 (con la funzione *name/class*): copper(i) : 5796 hits
- Q2 (con la funzione *name/class*): copper(ii) : 18802 hits
- (con la funzione *draw*, tipo di legame: *any*; NM = “not metal”):



Q3: Cu legato a 5 “non-metalli” (con numero di coordinazione 5 bloccato) : 10185 hits

Q4: 628 hits

Q5: 94 hits

Q6: 722 hits

Nota: La scelta della tipologia di *query*, nel caso di Q4, Q5 e Q6, è stata dettata dall'analisi di un primo campione grezzo, non affinato, che ha rivelato la presenza di composti che non si voleva includere nella lista di quelli da esaminare, ossia quelli in cui 2 dei 5 legami imposti sono con un sistema π (Q4), con 2 idrogeni di un gruppo BH_4 (o BH_2R_2 , con R = sostituente, vedi Q5), o con piccole molecole come O_2 (Q6).

Il numero di *entries* rispondenti ai requisiti richiesti, ossia:

- Cu(I)
- 5 legami (penta coordinazione)
- no legami metallo-metallo, metallo-sistema π (o simili), metallo-idrogeno

si è ricavato con la funzione “combine queries”, impostando: “match” Q1+Q3, e “do not match” Q2+Q4+Q5+Q6. Il risultato ottenuto è di **81 hits**¹⁻⁵ (**1.4%** delle entrate totali per il Cu^+ , 5796).

Dall'analisi della lista è emerso che la *driving force* che conduce alla pentacoordinazione dello ione Cu^+ è quasi sempre l'effetto chelato. I due estremi, vale a dire i casi in cui un solo legante (pentadentato) completa la sfera di coordinazione del metallo, formando dai 4 ai 5 anelli chelati, e quelli in cui nessuno dei leganti è chelante bensì agisce da monodentato verso ciascun metallo, rappresentano, rispettivamente, il 7.3 (6 hits)¹ ed il 2.4 % (2 hits)² del campione totale. In mezzo, si trovano una serie di combinazioni³⁻⁵ in cui la coordinazione di almeno un legante conduce alla formazione di almeno un anello chelato. Ad esempio, sono 45 (61%) i composti in cui soltanto uno dei 5 legami di coordinazione è con una specie monodentata^{3,4} e, fra questi, 19 (23%) sono quelli in cui gli altri 4 siti sono occupati da due distinti leganti chelanti⁴, così come riscontrato nel complesso **12** [l'altra combinazione possibile è 1 monodentato + 1 tetracoordinato tri- o tetra-chelante] (figura 2.3.14).

Tirando le somme, dunque, si può dire che la sfera di coordinazione del Cu^+ in **12** è assimilabile soltanto allo 0.16% (19/5796) dei composti strutturalmente caratterizzati di Cu(I), senza con ciò considerare la geometria dell'intorno (piramide quadrata vs bipiramide trigonale) né tantomeno i leganti. In realtà, come si è detto, la caratteristica fondamentale unica del composto **12** è quella di essere costituito da catene di ioni rame in cui l'alternanza tra le specie Cu(II) e Cu(I) è perfetta, avendo come principale conferma di ciò le proprietà paramagnetiche mostrate dal composto e soltanto una variazione nelle distanze di legame. In letteratura non esiste nessun esempio simile, bensì in tutti i composti a valenza mista Cu(II)/Cu(I) le due specie hanno numero di coordinazione e/o intorno geometrico differente.

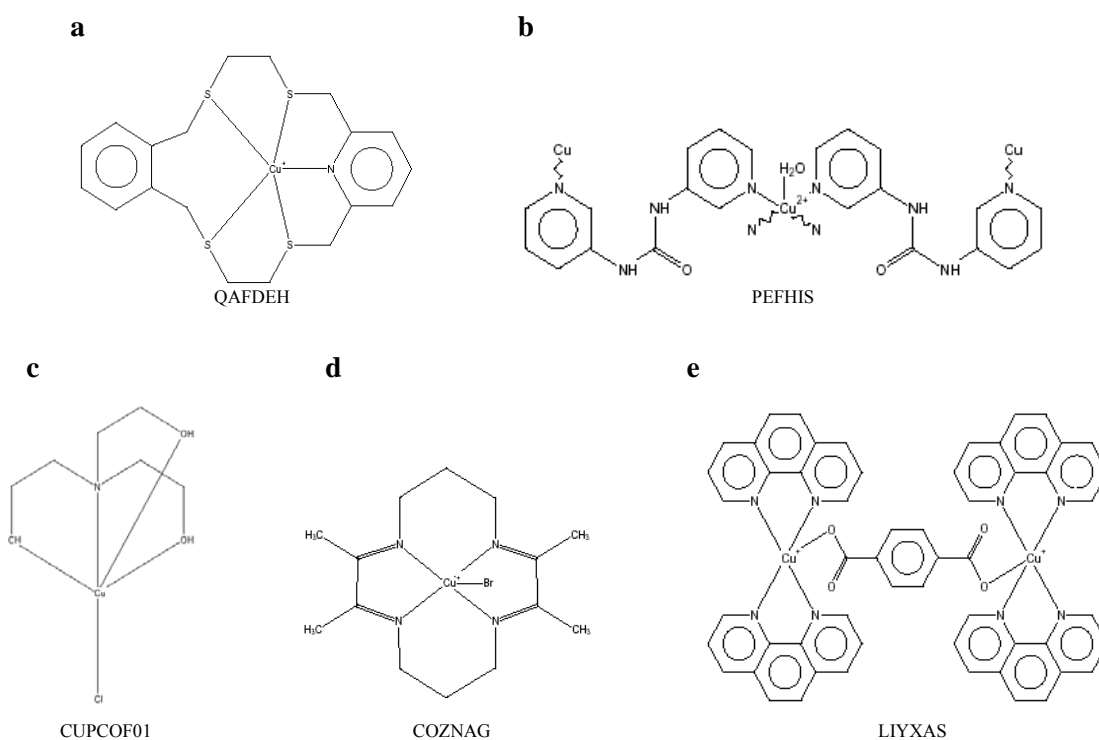


Figura 2.3.14. Alcuni esempi tratti dal campione di riferimento (82 hits per uno ione Cu^+ pentacoordinato). **a)** un solo legante pentadentato coordina il metallo, con formazione di 5 anelli chelati. **b)** non c'è formazione di anelli chelati, i leganti agiscono da monodentati (pur presentando diversi siti donatori nel complesso) nei riguardi di ciascun metallo. **c)** la coordinazione avviene da parte di un legante tetradentato tri-chelante + un legante monodentato. **d)** la coordinazione avviene da parte di un legante tetradentato tetra-chelante + un legante monodentato. **e)** la coordinazione avviene da parte di due leganti bidentati chelanti + un legante monodentato, come in **12**. La sigla sotto ciascuna figura indica il *refcode* CSD del composto.

Bibliografia.

- 1) DEPRAS: S. El Ghachtouli, C. Cadiou, I. Dechamps-Olivier, F. Chuburu, M. Aplincourt, T. Roisnel (2006) *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3472; FIBDOJ: J. A. Goodwin, D. M. Stanbury, L. J. Wilson, C. W. Eigenbrot, W. R. Scheidt (1987) *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2979; KADFIE: J. A. Goodwin, G. A. Bodager, L. J. Wilson, D. M. Stanbury, W. R. Scheidt (1989) *Inorg. Chem.*, 28, 35; QAFDEH: M. Vetrichelvan, Yee-Hing Lai, Kum Fun Mok (2003) *Dalton Trans.*, 295; TZBICA: M. G. B. Drew, C. Cairns, S. G. McFall, S. M. Nelson (1980) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2020; VEXKIT: T. Fujii, S. Yamaguchi, Y. Funahashi, T. Ozawa, T. Tosha, T. Kitagawa, H. Masuda (2006) *Chem. Commun.*, 4428.
- 2) KIBCAA: H. Lin, P. A. Maggard (2007) *Inorg. Chem.*, 46,1283; PEFHIS: R. Custelcean, B. A. Moyer, V. S. Bryantsev, B. P. Hay (2006) *Cryst. Growth Des.*, 6, 555.
- 3) CLTCUA01, COZNAG: M.J.Maroney, N.J.Rose (1984) *Inorg.Chem.*, 23,2252; FMNBCU: R.R.Gagne, J.L.Allison, R.S.Gall, C.A.Koval (1977) *J.Am.Chem.Soc.*, 99, 7170; FMOABR: M.W.McCool, R.E.Marsh, D.M.Ingle, R.R.Gagne (1981) *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst.Chem.*, 37, 935; GOWCUQ: M.Harata, K.Hasegawa, K.Jitsukawa, H.Masuda, H.Einaga (1998) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71,1031; HEQWIJ: B.S.Lim, R.H.Holm (1998) *Inorg.Chem.*, 37,4898; LAQLUK: M.Becker, F.W.Heinemann, S.Schindler (1999) *Chem.-Eur.J.*, 5,3124; LIHZAD: Ning Wei, Dong-Heon Lee, N.N.Murthy, Z.Tyeklar, K.D.Karlin, S.Kaderli, B.Jung, A.D.Zuberbuhler (1994) *Inorg.Chem.*, 33, 4625; MAQBIP, MAQBOV : H.Borzel, P.Comba, K.S.Hagen, C.Katsichtis, H.Pritzkow (2000) *Chem.-Eur.J.*, 6, 914; NUSKAN: J. S. Fleming, K. L. V. Mann, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward (1998) *J. Chem. Soc.,Dalton Trans.*, 2047; ODABOK: S.Brooker, T.C.Davidson, S.J.Hay, R.J.Kelly, D.K.Kennepohl, P.G.Plieger, B.Moubaraki, K.S.Murray, E.Bill, E.Bothe (2001) *Coord.Chem.Rev.*, 216,3; ODO DAM: M.Leschke, H.Lang, M.Melter, G.Rheinwald, C.Weber, H.A.Mayer, H.Pritzkow, L.Zsolnai, A.Driess, G.Huttner (2002) *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 628,349; OMT HCB10: K.von Deuten, G.Klar (1981) *Cryst.Struct.Commun.*, 10,765; PEGDAG: Z.Tyeklar, R.R.Jacobson, Ning Wei, N.N.Murthy, J.Zubieta, K.D.Karlin (1993) *J.Am.Chem.Soc.*, 115,2677; PETTEO: A.Khan, J.D.Silversides, L.Madden, J.Greenman, S.J.Archibald (2007) *Chem.Commun.*, 416; QABBEB: H.Borzel, P.Comba, K.S.Hagen, M.Kerscher, H.Pritzkow, M.Schatz, S.Schindler, O.Walter (2002) *Inorg.Chem.*, 41,5440; QITZAU, QITZEY: N.R.Brooks, A.J.Blake, N.R.Champness, P.A.Cooke, P.Hubberstey, D.M.Proserpio, C.Wilson, M.Schroder (2001) *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*, 456; UHOWOD: K.Kamaraj, Eunsuk Kim, B.Galliker, L.N.Zakharov, A.L.Rheingold, A.D.Zuberbuhler, K.D.Karlin (2003) *J.Am.Chem.Soc.*, 125,6028; XIFNIJ: M.Weitzer, M.Schatz, F.Hampel, F.W.Heinemann, S.Schindler (2002) *J. Chem. Soc.,Dalton Trans.*, 686; XUQCIV: P.Comba, M.Kerscher, M.Merz, V.Muller, H.Pritzkow, R.Remenyi, W.Schiek, Yun Xiong (2002) *Chem.-Eur.J.*, 8,5750; XEWBAD: E. W. Ainscough, A. M. Brodie, G. B. Jameson, C. A. Otter (2007) *Polyhedron*, 26, 460; SIYTOK, SIYTUQ: H.C.Fry, H.R.Lucas, A.A.N.Sarjeant, K.D.Karlin, G.J.Meyer(2008) *Inorg.Chem.*, 47,241; YIWLAS: W.T.Eckenhoff, S.T.Garrity, T.Pintauer (2008) *Eur.J.Inorg.Chem.*, 563.
- 4) BIZPUV: D. A. Wroblewski, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss (1982) *Inorg. Chem.*, 21, 2114; GEHMOW: A. S. Lyakhov, T.V. Serebryanskaya, P.N.Gaponik, S. V. Voitekhovich, L. S. Ivashkevich (2006) *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 62, m223; HEGKOU: Zi-Qiang Hu, Guo-Qiao Lai, Jian-Xiong Jiang, Fu-Min Ma, Ying-Zhi Li (2006) *Jiegou Huaxue(Chin.J.Struct.Chem.)*, 25, 41; HEGKOU01: H.Zhong, X.-R.Zeng, X.-M. Yang, Q.-Y. Luo, S.-Z. Xiao (2007) *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 63, m826; KOQCEY: M. Bao, J. Weng, W. Su, R. Cao, M. Hong (2000) *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct.Commun.*, 56, e185; KOWWEY: N. V. Pervukhina, N. V. Podberezskaya, V. I. Ovcharenko (1991) *Zh.Strukt.Khim.(Russ.)(J.Struct.Chem.)*, 32, 92-3; LIYXAS: Daofeng Sun, Rong Cao, Yucang Liang, Maochun Hong, Weiping Su, Jiabao Weng (2000) *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 56, e240; NEFZII: M. Shatrak, A.Chouai, K. R. Dunbar (2006) *Dalton Trans.*, 2184; NOMFEA, NOMFIE: K. Singh, J. R. Long, P. Stavropoulos (1998) *Inorg.Chem.*, 37, 1073; PEMJOH: Peng-Tao Ma, Fu-Xin Hu, Ming-Xue Li, Jing-Ping Wang (2006) *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 62, m2241; REPGOJ: Jingping Wang, Pengtao Ma, Jingyang Niu (2006) *Inorg. Chem. Commun.*, 9, 1049; RUJBON: F.Ugozzoli, A.M.M.Lanfredi, N.Marsich, A.Camus (1997) *Inorg. Chim. Acta*, 256,1; UFUSOD: P. Kulkarni, S. Padhye, E. Sinn, C. E. Anson, A. K. Powell (2002)

- Inorg. Chim. Acta , 332, 167; UFUSUJ: P. Kulkarni, S. Padhye, E. Sinn, C. E. Anson, A. K. Powell (2002) Inorg. Chim. Acta, 332, 167; XEFEM: Zhen Li, Bi-Zhou Lin, Guo-Hua Han, Feng Geng, Pei-De Liu (2005) Jiegou Huaxue(Chin.J.Struct.Chem.), 24, 608; ZIMYUP: G. Pilloni, G. Valle, C. Corvaja, B. Longato, B. Corain (1995) Inorg. Chem., 34, 5910; ZOGJOU: M. Munakata, L. P. Wu, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, S. Kawata, S. Kitagawa (1995) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 4099; SOJYEV: L. N. Zakharov, Yu N. Saf'yanov, Yu T. Struchkov, G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, V. A. Garnov (1990) *Koord. Khim. (Russ.)(Coord. Chem.)* ,16, 802.
- 5) DIGKEJ: M. A. Cabras, L. Naldini, M. A. Zoroddu, F. Cariati, F. Demartin, N. Masciocchi, M. Sansoni (1985) Inorg. Chim. Acta , 104, L19; FAVDAI, FAVDEM: A. E. Mauro, P. S. Haddad, H. E. Zorel Junior, R. H. A. Santos, S. R. Ananias, F. R. Martins, L. H. R. Tarrasqui (2004) Transition Met. Chem., 29, 893; IXISUD: P. V. Solntsev, J. Sieler, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch (2004) Dalton Trans.,1153; MAMXAZ: B. M. Mykhalichko, M. G. Mys'kiv (1999) *Koord. Khim. (Russ.)(Coord.Chem.)*, 25, 533; NEXZEW: Shu-Mei Chen, Can-Zhong Lu, Li-Juan Chen, Ze-Rong Meng, Zhen-Guo Zhao (2006) Jiegou Huaxue(Chin.J.Struct.Chem.), 25, 1465; NUJXAR: M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, K. Moriwaki, S. Kitagawa (1997) Inorg. Chem., 36, 5416; QEPRUY: A. J. Blake, D. E. Hibbs, P. Hubberstey, C. E. Russell (1998) Polyhedron, 17, 3583; RUFBOJ: M. R. Baumgartner, H. Schmalle, E. Dubler (1996) Inorg. Chim. Acta, 252, 319; TOZVEJ: M. A. Beswick, C. Brasse, M. A. Halcrow, P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, R. Snaith, D. S. Wright (1996) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3793; WUTLIG: K. Barthelet, M. Nogue, D. Riou, G. Ferey (2002) Chem. Mater., 14, 4910; RINWAN: Y. Sevryugina, A. Yu. Rogachev, M. A. Petrukhina (2007) Inorg. Chem., 46, 7870; XEWBEH: E. W. Ainscough, A. M. Brodie, G. B. Jameson, C. A. Otter (2007); Polyhedron, 26, 460; CAGBOC: M. Cvetkovic, S. R. Batten, B. Moubaraki, K. S. Murray, L. Spiccia (2001) *Inorg. Chim. Acta*, 324,131; COVRIO: K.D.Karlin, J.C.Hayes, Y.Gultneh, R.W.Cruse, J.W.McKown, J. P. Hutchinson, J.Zubieta (1984) *J.Am.Chem.Soc.* ,106,2121; CUPCOF01 : L.A.Kovbasyuk, O.Yu.Vassilyeva, V.N.Kokozay, Hyungphil Chun, I.Bernal, J.Reedijk, G.Van Albada, B.W.Skelton (2001) *Crystal Engineering* ,4,201; DEJGOP, DEJGUV: Xiao-Ping Zhou, Dan Li, Tao Wu, Xuanjun Zhang (2006) *Dalton Trans.* ,2435; FENBUV: J.L.Schneider, S.M.Carrier, C.E.Ruggiero, V.G.Young Junior, W.B.Tolman (1998) *J.Am.Chem.Soc.* ,120,11408; FUSHUW: K.Matsumoto, S.Ooi, W.Mori, Y.Nakao (1987) *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 60, 4477; HORNAD: M.Wanner, T.Sixt, K.-W.Klinkhammer, W.Kaim (1999)*Inorg.Chem.* ,38,2753; LEHNER: E.W.Ainscough, A.M.Brodie, S.L.Ingham, J.M.Waters (1994) *J. Chem. Soc.,Dalton Trans.* ,215; LESTIM: R. Sillanpaa, R. Kivekas, L. Escriche, J. Casabo, G. Sanchez-Castello (1994) *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.*, 50, 1062; MOLSOV: Xian-He Bu, He Liu, Miao Du, K.Man-Chung Wong, V.Wing-Wah Yam (2002) *Inorg.Chim.Acta* ,333,32; NIDHOY: Zhou Lei, D.Powell, K.M.Nicholas (2007) *Inorg.Chem.* ,46, 2316; NOMFUQ: K.Singh, J.R.Long, P.Stavropoulos (1998) *Inorg.Chem.*, 37,1073; OBOWOS, OBOWUY: S.P.Foxon, D.Utz, J.Astner, S.Schindler, F.Thaler, F.W.Heinemann, G.Liehr, J.Mukherjee, V.Balamurugan, D.Ghosh, R.Mukherjee (2004) *Dalton Trans.* ,2321; POYNOG, POYNUM: S.Ryan, H.Adams, D.E.Fenton, M.Becker, S.Schindler (1998) *Inorg.Chem.* ,37,2134; QEVFUT: Yunho Lee, Dong-Heon Lee, A.A.N.Sarjeant, L.N.Zakharov, A.L.Rheingold, K.D.Karlin (2006) *Inorg.Chem.* ,45,10098; REJMIC: E.W.Ainscough, A.M.Brodie, S.L.Ingham, J.M.Waters (1996) *Inorg.Chim.Acta* , 249,47; XUVHIF: Qiao Feng, Dan Li, Ye-Gao Yin, Xiao-Long Feng, Ji-Wen Cai (2002) *Huaxue Xuebao(Chin.)(Acta Chim.Sinica)* ,60,2167; NIRFUQ, NIRGAX: E.A.Medlycott, G.S.Hanan (2007) *Chem.Commun.* ,4884; XIQLIT: C.Batistakis, Yu.Gan, C.J.Cardin, D.G.Paschalidis, C.A.Kavounis (2007) *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.* ,222, 251.

2.4

Complessi di Ni(II), Co(II) e Zn(II) contenenti bpm e ossalato.

L'interesse verso i sistemi contenenti bpm e ossalato (ox) trae origine e spunto dallo sviluppo di una tematica che, come verrà brevemente illustrato, ruota intorno ad un complesso di Cu(II) descritto nel 1995 da De Munno *et al.*,¹ di formula $[\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 2.4.1a), la cui struttura consiste di unità cationiche dinucleari $[\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, ioni solfato non coordinati e molecole d'acqua di cristallizzazione. Le caratteristiche strutturali di questo complesso sono insolite ed interessanti, e mettono in risalto la ben nota flessibilità della sfera di coordinazione dello ione Cu(II) a causa dell'effetto Jahn-Teller. Infatti, sebbene all'interno dell'unità cationica dinucleare $[\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ gli ioni rame si trovino entrambi in un intorno ottaedrico distorto, uno di essi presenta la classica *elongazione* assiale, mentre l'altro mostra una *compressione*.

Ciò è abbastanza rilevante perché la compressione della sfera di coordinazione per effetto Jahn-Teller, seppur teoricamente ipotizzabile, costituisce una notevole eccezione² tra i composti di Cu(II) sintetizzati fino a questo momento.

L'indagine dei motivi per i quali, nel sistema otta-acquo, gli intorni ottaedrici dei due ioni Cu(II) risultano differentemente distorti sembra interessante e tuttavia problematica, dato che non si è ancora riusciti ad isolare in fase solida un complesso con catione analogo e anione diverso dal solfato.

Nel contempo, la spiccata tendenza del rame (II) esacordinato verso la geometria ottaedrica allungata offre, in linea di principio, la possibilità di progettare materiali eterometallici di ipotetica formula generale $[\text{CuM}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, in cui uno ione metallico bivalente (M) occupi idealmente il sito dello ione Cu(II) "compresso".

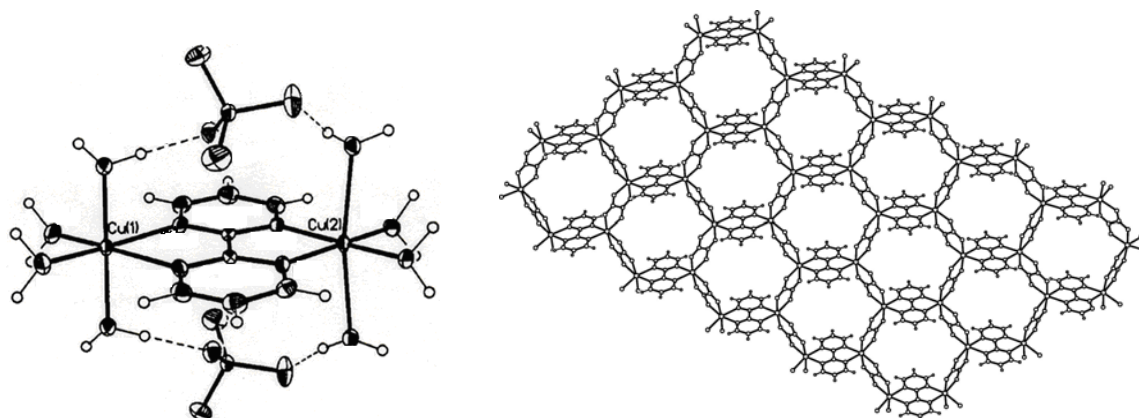


Figura 2. 4. 1. (a) Struttura del complesso dinucleare $[\text{Cu}_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (b) Struttura bidimensionale del composto $[\text{Cu}_2(\text{bpm})(\text{ox})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nel corso di questo lavoro di tesi, notevoli sforzi sono stati profusi nello sviluppo di quest'ultima tematica, con la ricerca di composti dimeri eteronucleari di Cu(II) e ioni metallici bivalenti della prima serie di transizione [complessi simili sono noti in letteratura con gli ioni Fe(II),^{3a} Co(II),^{3b} Ni(II)^{3c} e Zn(II)^{3d}], e con l'intento di indagare la possibilità di accrescerne la dimensionalità mediante l'impiego del legante ossalato. La scelta del legante ausiliario è caduta sull'ossalato in virtù del fatto che in

passato sono già stati caratterizzati complessi polimerici contenenti bpym e ox, di formula generale $[M_2(\text{bpym})(\text{ox})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dove $M = \text{Cu(II)}$,^{4a} Fe(II) ^{4b} [$n = 5$] e Mn(II) ^{4c} [$n = 6$], la cui struttura bidimensionale sembra derivare proprio dalla “polimerizzazione” dell’unità metallo-bpym attraverso la sostituzione delle molecole d’acqua terminali con ponti ossalato (figura 2.4.1b). Inoltre, è già stato dimostrato che composti eteronucleari con identica impalcatura possono essere ottenuti. Un esempio è rappresentato dal composto di Cr(III)/Na(I) di formula $[\text{NaCr}(\text{bpym})(\text{ox})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,^{4d} il cui precursore è stato però individuato nell’unità monomerica anionica $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{bpym})(\text{ox})_2]^-$.

Nonostante l’interesse verso i sistemi eterometallici derivi dal fatto che situazioni particolarmente interessanti dal punto di vista magnetico possono essere più facilmente raggiunte quando ad interagire sono due o più centri metallici paramagnetici di natura differente,⁵ questa linea di ricerca va dunque inserita in primo luogo nell’ambito della chimica di coordinazione e dell’ingegneria cristallina.

A questo proposito, è significativo che non esistano ancora in letteratura casi in cui la biperimidina sia stata impiegata in composti contenenti ioni metallici di transizione differenti. Restringendo il campo agli ioni della prima serie, questa mancanza di esempi potrebbe essere imputata ad una serie di problematiche sperimentali associate alle differenze di reattività relativamente lievi e, non da ultimo, alle difficoltà legate alla caratterizzazione strutturale di eventuali composti eterometallici mediante diffrazione a raggi X. L’affidabilità di questa tecnica nello stabilire l’identità dei due ioni metallici considerati può diminuire, infatti, quando la rispettiva configurazione elettronica non è significativamente differente. In questo contesto, l’analisi del comportamento magnetico dei composti ottenuti può fornire utili indicazioni sulla loro stechiometria, ancor prima di rappresentarne lo scopo ultimo della sintesi.

Un pre-requisito importante quando si intende affrontare lo studio strutturale di sistemi eterometallici è quello di avere a disposizione dati strutturali relativi alle specie omometalliche, una strategia tanto più utile, ovviamente, quanto più evidenti sono le differenze strutturali all’interno della serie omometallica. L’esistenza stessa di una “serie” di composti omometallici permette di apprezzare la presenza o meno di specifici *trends* in distanze ed angoli di legame con gli atomi dei leganti al variare dello ione metallico, e di valutare la possibilità di distinguere ioni differenti in fase di risoluzione strutturale. Poiché, come si è accennato, sistemi dimerici otta-acquo con bpym ponte sono noti in letteratura per gli ioni Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) e Zn(II), mentre l’esistenza di specie polimeriche con bpym e ox è documentata soltanto per gli ioni Mn(II), Fe(II) e Cu(II), lo sviluppo di questo progetto ha previsto in primo luogo tentativi di completamento della serie dei composti bidimensionali omometallici.

Ad oggi, questa linea di ricerca ha condotto all’ottenimento sia di specie dimeriche eteronucleari, che polimeriche omometalliche. Per quanto riguarda la prima categoria, il sistema meglio investigato è rappresentato dal complesso di Cu(II)/Co(II) di formula $[\text{CuCo}(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 2.4.2), la cui stechiometria definita e costante è stata confermata da analisi diffrattometrica, ICP-MS ed analisi magnetica. Analisi sono tuttora in corso per stabilire la natura dei complessi ottenuti con le coppie Cu(II)/Ni(II) e Cu(II)/Zn(II). La classe dei polimeri bidimensionali è stata arricchita con la caratterizzazione di complessi analoghi di Co(II) e Zn(II), mentre un caso a sé stante è rappresentato dallo ione Ni(II), per il quale non è stato ancora possibile individuare condizioni di sintesi e cristallizzazione adatte all’ottenimento del composto.

Data la complessità dell’intero progetto, le numerose analisi effettuate e quelle ancora in corso, si è scelto di non riportare in questa tesi il lungo lavoro di indagine sui sistemi eterometallici.

I risultati presentati in questo paragrafo, dunque, si riferiscono ai sistemi omometallici.

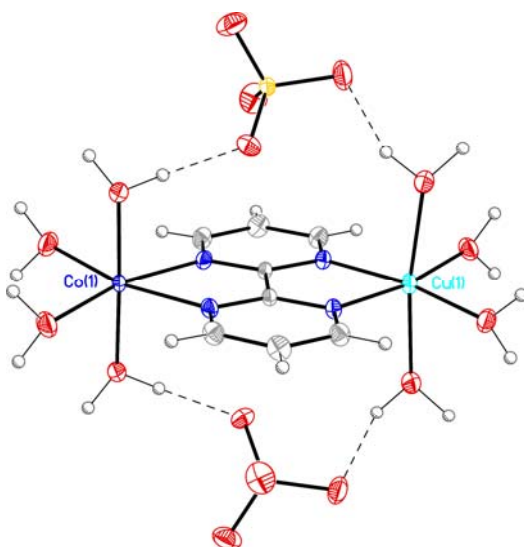
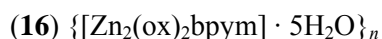
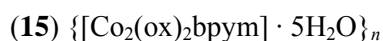
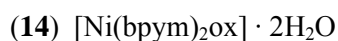


Figura 2. 4. 2. Struttura del complesso dinucleare $[\text{CuCo}(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in cui lo ione $\text{Co}(\text{II})$ occupa idealmente il sito lasciato vacante dallo ione $\text{Cu}(\text{II})$ in geometria ottaedrica compressa.

Sintesi, cristallizzazione, e dati cristallografici dei complessi :

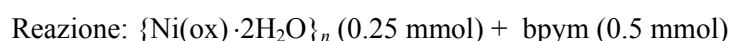


- I composti **15** – **16** sono stati entrambi ottenuti direttamente dall'ambiente di reazione sotto forma di cristalli, adottando la tecnica di sintesi/cristallizzazione della diffusione lenta in tubo ad H.

La precipitazione del prodotto in forma di polvere microcristallina è stata prevenuta “bloccando” alcuni siti di coordinazione del metallo con la bpym. In particolare, i rispettivi complessi $[\text{M}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (con $\text{M} = \text{Co}(\text{II})$ e $\text{Zn}(\text{II})$), precedentemente sintetizzati come da letteratura, sono stati utilizzati come precursori e fatti lentamente reagire con un sale di ossalato. La quantità di reagenti che porta all'ottenimento dei due composti è esattamente quella stechiometrica.

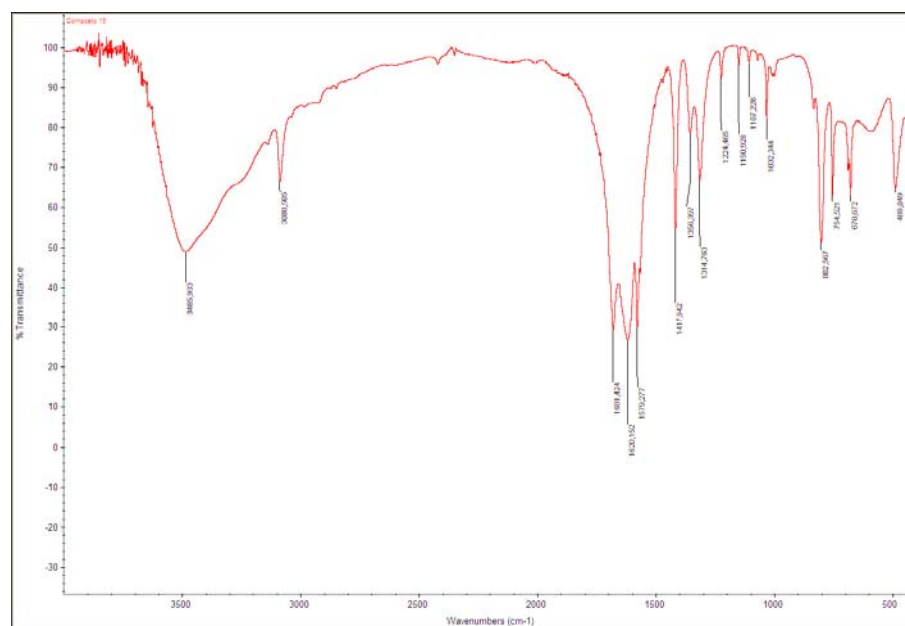
Reazione: $[\text{M}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmol) + A_2ox (0.5 mmol),
con $\text{A} = \text{Na}^+$ per $\text{M} = \text{Co}(\text{II})$ ed $\text{A} = \text{NH}_4^+$ per $\text{M} = \text{Zn}(\text{II})$

- Tutti i tentativi effettuati per ottenere il composto analogo di $\text{Ni}(\text{II})$ con la medesima tecnica si sono rivelati, fin'ora, infruttuosi. Il problema principale nel caso dello ione $\text{Ni}(\text{II})$ sembra derivare dall'elevata affinità verso l'ossigeno, che facilita la formazione del polimero $\text{Ni}(\text{ox})$ a discapito di prodotti con bpym coordinata. Nello stesso tempo, l'esistenza della specie $\text{Ni}(\text{bpym})_3^{2+}$, comprovata da studi in soluzione, rende il problema difficilmente eliminabile attraverso una procedura sintetica che preveda un eccesso di bpym. Tuttavia, strategie di sintesi orientate in questa direzione sono state esplorate, nel tentativo di trovare un precursore più adatto alla polimerizzazione desiderata. Una di queste, in particolare, ha condotto all'ottenimento del complesso **14**:

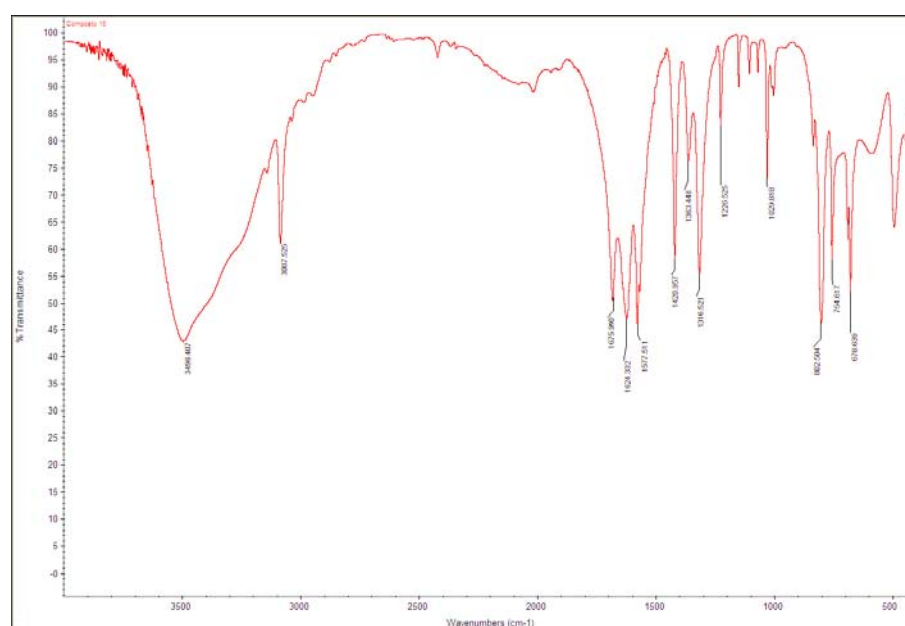


La reazione è stata condotta in acqua. Il nichel-ossalato (sotto forma di polvere microcristallina verde chiaro) è stato lentamente solubilizzato in 20 ml di una soluzione acquosa incolore contenente la bpym già disciolta, a caldo (90° C) e sotto continua agitazione. La soluzione finale, di colore viola-verde, è stata lasciata evaporare a temperatura e pressione ambiente. La ricristallizzazione da acetonitrile del prodotto di questa reazione ha portato all'ottenimento del composto **14**, sotto forma di cristalli prismatici di colore violaceo.

Tentativi di impiegare il composto **14** come precursore per l'ottenimento del prodotto desiderato $\{[Ni_2(ox)_2bpym] \cdot 5H_2O\}_n$ si sono però rivelati, ancora una volta, inefficaci.



Spettro IR del composto **15**



Spettro IR del composto **16**

Tabella 2.4a Dati cristallografici dei complessi $[\text{Ni}(\text{bpym})_2\text{ox}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**14**), $\{[\text{Co}_2\text{bpym}(\text{ox})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15**) e $\{[\text{Zn}_2\text{bpym}(\text{ox})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**16**)

Composto	14	15	16
Formula	$\text{C}_9 \text{H}_8 \text{N}_4 \text{Ni}_{0.50} \text{O}_3$	$\text{C}_3 \text{H}_4 \text{Co}_{0.50} \text{N O}_{3.25}$	$\text{C}_3 \text{H}_4 \text{Zn}_{0.50} \text{N O}_{3.25}$
<i>Mr</i>	249.55	135.54	138.78
Nuclearità	monomero	2D	2D
Morfologia del crist.	prismatico	prisma esagonale	prisma esagonale
Colore del cristallo	rosa-viola	arancione	incolore
Sistema cristallino	monoclino	monoclino	monoclino
Gruppo spaziale	C2/c	C2/m	C2/m
<i>a</i> /Å	19.038(2)	9.4514(2)	9.534(1)
<i>b</i> /Å	8.8357(8)	16.7427(4)	16.614(2)
<i>c</i> /Å	15.294(1)	6.1969(2)	6.1915(6)
α /°	90	90	90
β /°	128.246(6)	101.455(1)	101.659(3)
γ /°	90	90	90
<i>U</i> / Å ³	2020.5(3)	961.08(4)	960.4(2)
<i>Z</i>	8	8	8
<i>T</i> /K	295(2)	295(2)	295(2)
<i>D</i> _{calc} /gcm ⁻³	1.641	1.873	1.919
<i>F</i> (000)	1024	548	560
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	1.017	1.804	2.576
Rifl. raccolti	18070	7834	10829
Rifl. Indip. [Rint]	3204 [0.0211]	1603 [0.0234]	1520 [0.0356]
Rifl. osserv. [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	2860	1361	1361
Num. parametri	156	73	73
Num. restraints	3	0	0
<i>R</i> ₁ ^a [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0.0259 (0.0298)	0.0355 (0.0456)	0.0307 (0.0829)
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0.0727 (0.0748)	0.0935 (0.1004)	0.0357 (0.860)
<i>GOOF</i> ^c	1.062	1.076	1.096
Densità residua/eÅ ⁻³	0.372 / -0.205	0.377/ -0.082	1.087 / -0.368

Descrizione strutturale del composto $[\text{Ni}(\text{bpym})_2\text{ox}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**14**).

Il complesso **14** è costituito da unità mononucleari neutre $[\text{Ni}(\text{bpym})_2\text{ox}]$ (figura 2.4.3) e molecole d'acqua di cristallizzazione. Distanze ed angoli di legame nell'intorno del nichel(II) (tabella 2.4.1) e all'interno dei leganti sono in accordo con i valori di letteratura.⁶

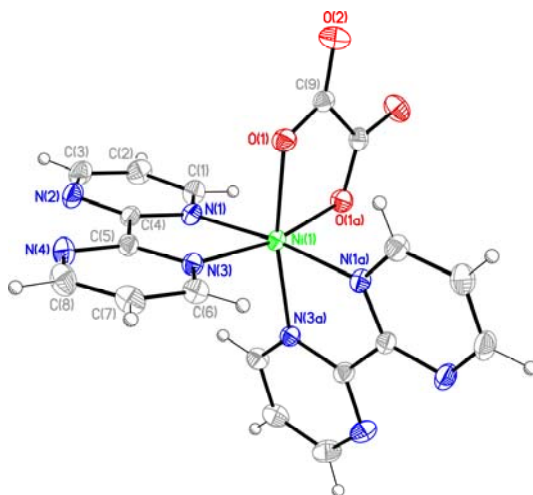


Figura 2. 4. 3. Rappresentazione ORTEP (ellissoidi termici al 30% di probabilità) dell'unità monometrica in **14** e schema di numerazione degli atomi [(a) = -x, y, -z+1/2].

Tabella 2.4.1. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame ed interazioni a ponte idrogeno in **14**.

Ni(1)-O(1)	2.032(1)	Ni(1)-N(3)	2.081(1)	
Ni(1)-N(1)	2.084(1)			
O(1)-Ni(1)-O(1a)	80.95(5)	N(1)-Ni(1)-N(3)	78.14(4)	
O(1)-Ni(1)-N(1)	91.64(4)	N(1)-Ni(1)-N(3a)	97.09(4)	
O(1)-Ni(1)-N(1a)	93.86(4)	N(1)-Ni(1)-N(1a)	172.76(6)	
O(1)-Ni(1)-N(3)	90.56(4)	N(3)-Ni(1)-N(3a)	98.93(5)	
O(1)-Ni(1)-N(3a)	168.23(4)			
D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA)/°
O(1w)-H(1w)...N(4b)	0.937(9)	2.03(1)	2.897(2)	154(2)
O(1w)-H(2w)...O(1)	0.947(9)	1.88(1)	2.803(1)	166(2)
(a) -x, y, -z+1/2; (b) -x+1/2, y-1/2, -z+1/2				

L'impaccamento cristallino tridimensionale risulta stabilizzato da interazioni a ponte idrogeno che coinvolgono le molecole d'acqua di cristallizzazione ed entrambi i leganti (figura 2.4.4), e da interazioni di stacking aromatico classiche tra le molecole di bpym.

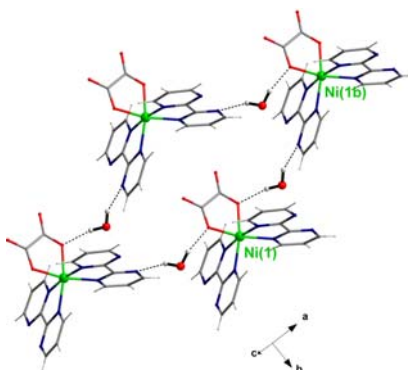


Figura 2. 4. 4. Legami a ponte idrogeno nel complesso **14** (vedi tabella 2.4.1).

Descrizione strutturale dei composti $\{[\text{Co}_2\text{bpym}(\text{ox})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**15**) e $\{[\text{Zn}_2\text{bpym}(\text{ox})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**16**).

La struttura dei composti **15-16** è costituita da strati paralleli contenenti atomi di Cobalto(II) (**15**) e Zinco(II) (**16**) coordinati a ponte da leganti ox e bpm bis-bidentati, disposti secondo un motivo esagonale. Il network poroso ospita molecole di solvente, in rapporto 5:2 rispetto allo ione metallico. Gli strati, che si propagano nel piano *ab*, interagiscono tra loro attraverso interazioni di tipo π - π tra gli anelli aromatici della bpym, e legami a ponte idrogeno in cui risultano coinvolte le molecole d'acqua di cristallizzazione e atomi di ossigeno dei gruppi ox, impilandosi lungo l'asse *c* in maniera perfettamente eclissata, seguendo una sequenza del tipo **AA**. Le molecole d'acqua di cristallizzazione, unite da legami a ponte idrogeno in *clusters* pentamerici, si dispongono nei canali esagonali generati dalla sovrapposizione degli strati bidimensionali. (fig.2.4.5).

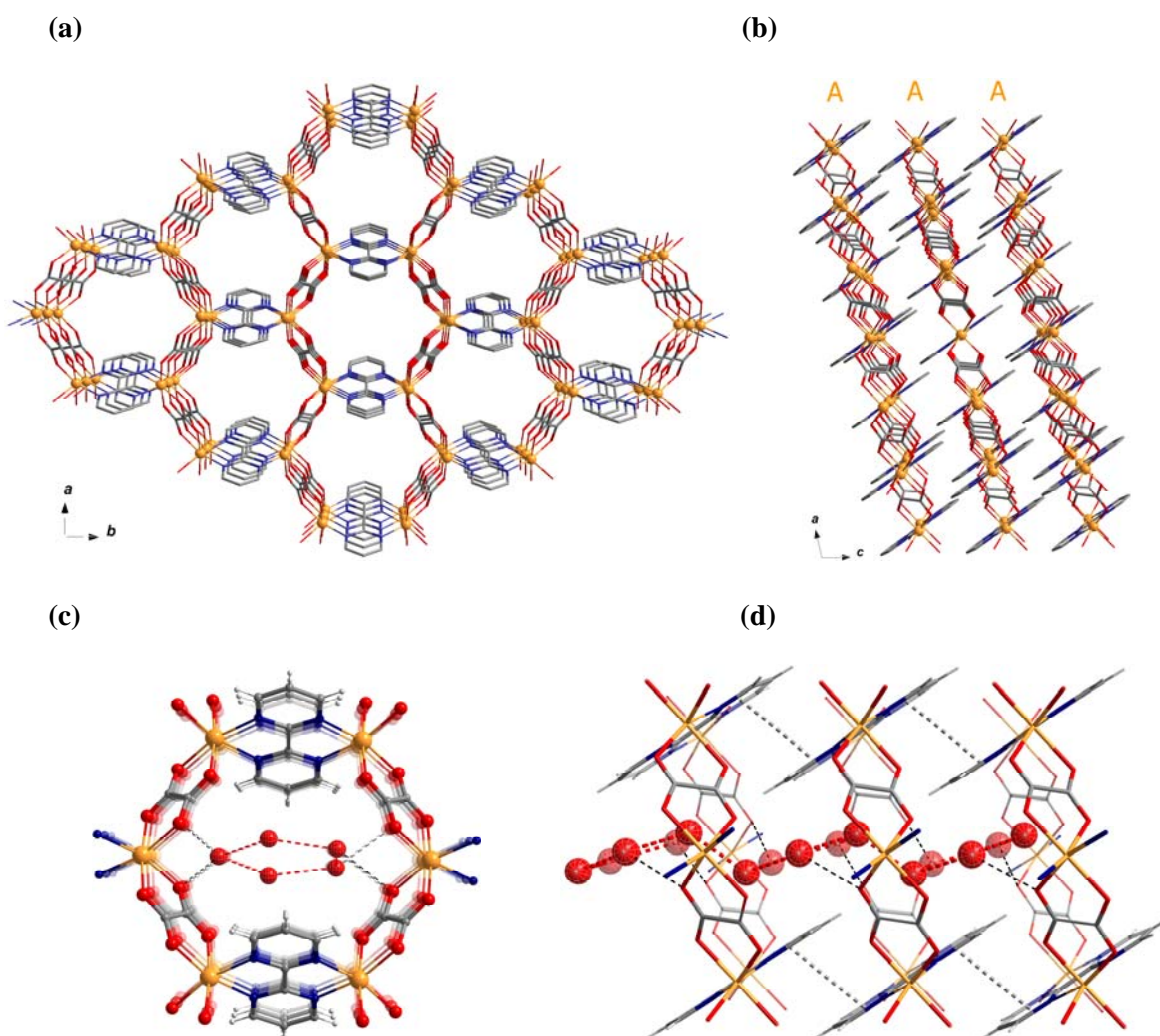


Figura 2. 4. 5. Vista prospettica lungo gli assi cristallografici *c* (**a**) e *b* (**b**) dell'impaccamento cristallino dei composti isostrutturali **15** e **16**. Le molecole d'acqua di cristallizzazione, contenute all'interno dei canali esagonali, sono state qui omesse per maggiore chiarezza; (**c**) disposizione delle molecole d'acqua di cristallizzazione all'interno dei canali; la posizione degli atomi di idrogeno è risultata cristallograficamente non determinabile; le linee tratteggiate indicano i legami a ponte idrogeno più probabili; (**d**) interazioni grafittiche tra le molecole di biperimidina di starti adiacenti contribuiscono ad imporre l'impaccamento lungo l'asse *c* e a stabilizzare la struttura 3D.

Gli atomi metallici sono esacoordinati secondo una geometria ottaedrica distorta, essendo coordinati a quattro atomi di ossigeno dei gruppi ox e due atomi di azoto del legante bpym (fig. 2.4.6).

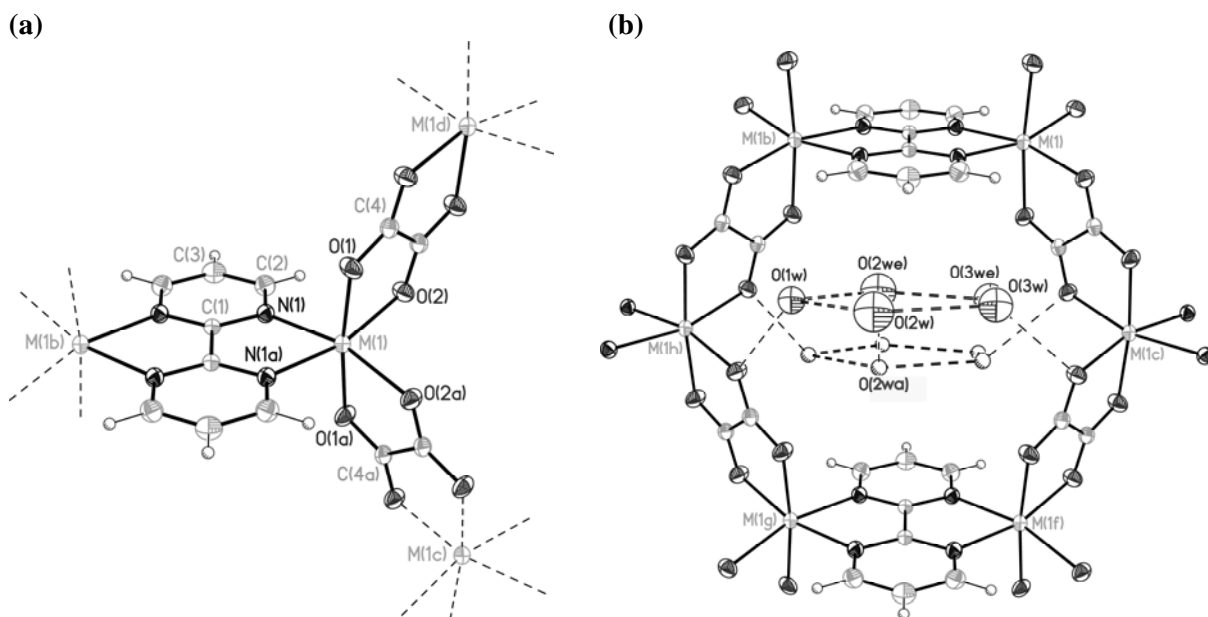


Figura 2.4.6. (a) Frammento del network dei composti **15** (M=Co) e **16** (M=Zn) e numerazione degli atomi dell'unità asimmetrica (rappresentazione ORTEP con ellissoidi termici al 30% di probabilità). (b) Vista del *ring* esagonale e di due *clusters* di acqua contigui; le linee tratteggiate indicano i legami a ponte idrogeno più probabili. Codici di simmetria utilizzati per generare atomi equivalenti: (a) $-x+1, y, -z+1$; (b) $x, -y+1, z$; (c) $x-1/2, -y+3/2, z$; (d) $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$; (e) $-x+1, y, -z+2$; (f) $x-1, y, z$; (g) $-x, -y+1, -z+1$; (h) $x-1/2, y-1/2, z$.

Tabella 2.4.2. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per i composti **15** e **16**.

	M=Co(II) (15)	M=Zn(II) (16)
M(1)-O(1)	2.079(2)	2.082(2)
M(1)-O(2)	2.089(2)	2.074(2)
M(1)-N(1)	2.135(2)	2.165(2)
O(1)-M(1)-O(1a)	173.04(9)	173.23(8)
O(1)-M(1)-O(2)	79.69(6)	80.01(5)
O(1)-M(1)-N(1)	97.48(7)	98.14(6)
O(1)-M(1)-N(1a)	87.96(6)	87.20(6)
O(2)-M(1)-O(1a)	95.54(6)	95.50(6)
O(2)-M(1)-O(2a)	94.5(1)	97.93(9)
O(2)-M(1)-N(1)	95.26(6)	94.22(6)
O(2)-M(1)-N(1a)	164.93(6)	163.11(6)
N(1)-M(1)-N(1a)	77.69(8)	76.59(8)
Distanze M...M intra-ring		
M(1)···M(1c)	5.4306(4)	5.4058(5)
M(1)···M(1b)	5.6956(7)	5.7572(9)
M(1)···M(1f)	9.4514(2)	9.534(1)
M(1)···M(1h)	9.6131(2)	9.577(1)
M(1)···M(1g)	11.0349(4)	11.137(1)
(a) $-x+1, y, -z+1$; (b) $x, -y+1, z$; (c) $x-1/2, -y+3/2, z$; (f) $x-1, y, z$; (g) $-x, -y+1, -z+1$; (h) $x-1/2, y-1/2, z$		

Come si evince dalla tabella 2.4.2, i piccoli valori di angolo di *bite* dei due leganti [$77.69(8)^\circ$ in **15** e $76.59(8)^\circ$ in **16** per la bpym; $79.69(6)^\circ$ in **15** e $80.01(5)^\circ$ in **16** per l'ossalato, rispettivamente] sono i

fattori cui è maggiormente imputabile tale distorsione dalla geometria ottaedrica ideale. Va notato, inoltre, che le distanze di legame M-N [2.135(2) in **15** e 2.165(2) in **16**] sono, in entrambe le strutture, abbastanza più lunghe rispetto alle distanze M-O [valore medio 2.085(2) in **15** e 2.078(2) in **16**], sebbene questo effetto sia più marcato nel composto di zinco.

I leganti sono abbastanza planari [deviazione media dal piano ideale di 0.0210(1) e 0.0006(1) Å in **15** e di 0.0169(1) e 0.0003(1) Å in **16**, per bpym e ox, rispettivamente] e formano tra loro angoli diedri di 79.75(6)° [**15**] 80.24(6)° [**16**]. Molecole di bpym appartenenti a piani adiacenti risultano coinvolte in interazioni di *stacking*, mostrando una parziale sovrapposizione (ca.40%, figura 2.4.7) e distanza centroide-piano di ca. 3.52 e 3.54 Å in **15** e **16**, rispettivamente.

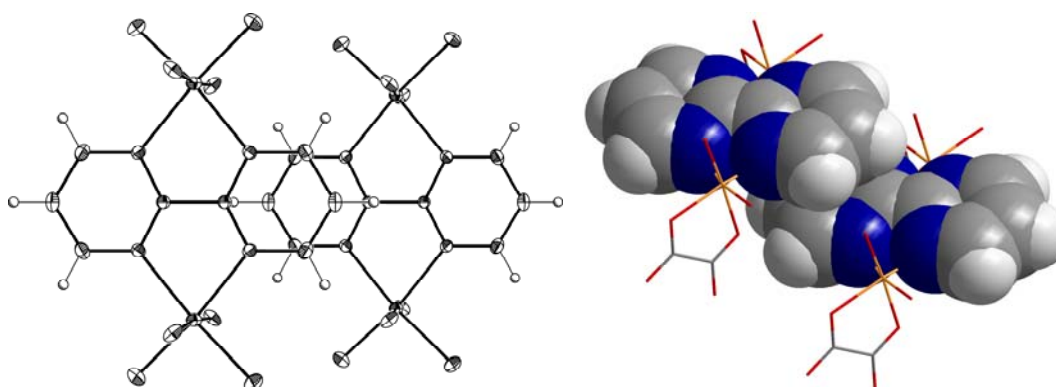


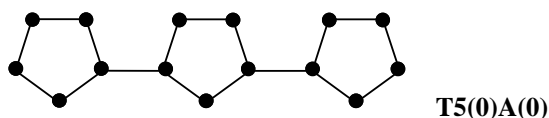
Figura 2. 4. 7. Parziale sovrapposizione tra molecole di bipirimidina di strati adiacenti. A sinistra: rappresentazione ORTEP. A destra: modello van der Waals per il legante bpym.

Tabella 2.4.3. Legami a ponte idrogeno nei composti **15** e **16**.

	(15)	(16)
D...A		D...A/Å
Intra-cluster		
O(1w)···O(2w)	2.90(1)	2.906(9)
O(2w)···O(3w)	2.80(1)	2.77(1)
O(3w)···O(3we)	2.67(1)	2.68(1)
Inter-clusters		
O(2w)···O(2wa)	2.59(2)	2.59(2)
Cluster-ox		
O(1w)···O(2)	2.915(4)	2.931(4)
O(3w)···O(2i)	2.838(7)	2.842(7)

(a) $-x+1, y, -z+1$; (e) $-x+1, y, -z+2$; (i) $x, -y+2, z$.

Come già osservato nelle strutture cristalline dei composti noti, le cinque molecole d'acqua di cristallizzazione risultano disordinate su due posizioni statiche, definendo due diversi *sets* (figura 2.4.8). Tuttavia, ragioni di simmetria impongono la presenza di un solo tipo di *set* all'interno di ciascun canale. La presenza di un legame a ponte idrogeno inter-cluster è responsabile della formazione di un motivo monodimensionale del tipo indicato:



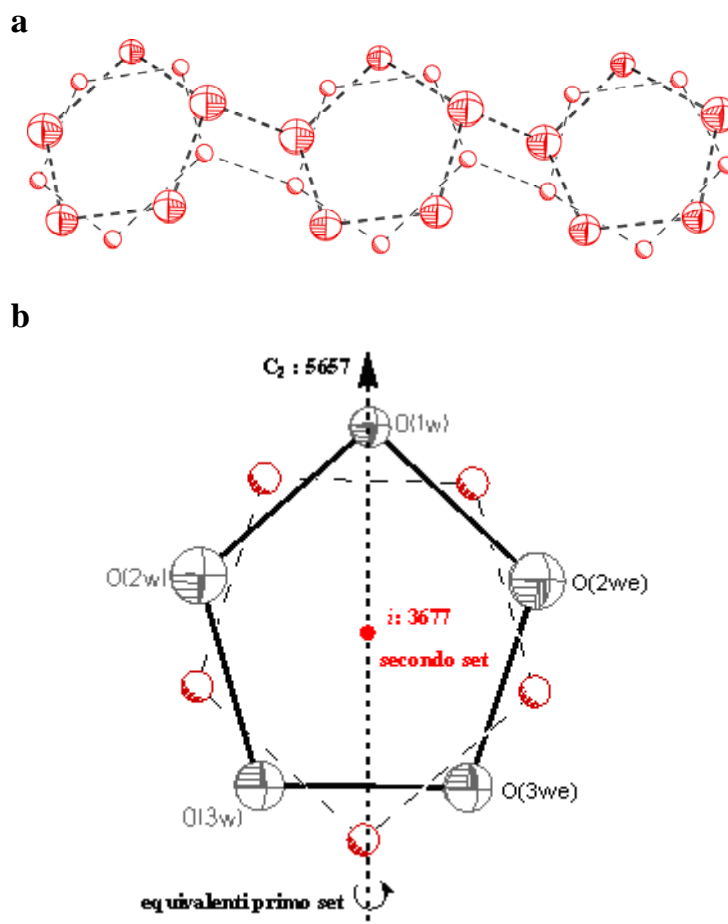


Figura 2. 4. 8. (a) Vista del motivo bidimensionale generato da interazioni *inter-clusters* nei composti **15** e **16**, con indicazione di entrambi i *sets*. **(b)** Trattazione del disordine statico delle molecole d'acqua di cristallizzazione nei composti bidimensionali noti di Fe(II) e Cu(II) e in **15** e **16**, così come elegantemente proposto in [4a]. Due operazioni di simmetria proprie del gruppo spaziale di cristallizzazione (C2/m) [5657 = (e) = $-x+1, y, -z+2$; 3677 = $-x+1, -y+2, -z+2$] producono un ring decamerico con 10 distanze O··O corte, che è stato interpretato come l'immagine di due ring sovrapposti, legati da centro di inversione.

I composti **15** e **16**, isostrutturali, rappresentano gli analoghi di Co(II) e Zn(II) dei complessi bidimensionali già noti in letteratura ottenuti con Cu(II) e Fe(II), $\{[\text{Cu}_2(\text{ox})_2\text{bpym}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ e $\{[\text{Fe}_2(\text{ox})_2\text{bpym}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, rispettivamente, e sono inoltre molto simili al composto di Mn(II), $\{[\text{Mn}_2(\text{ox})_2\text{bpym}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$, in cui il numero di acque di cristallizzazione è maggiore di una unità, e a quello misto di Cr(III)/Na(I), $\{[\text{CrNa}(\text{ox})_2\text{bpym}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$.⁴

I principali parametri strutturali dei complessi omometallici sono messi a confronto in tabella 2.4.4. Come si può notare, il complesso di cobalto(II) si inserisce perfettamente all'interno della serie, permettendo di individuare *trends* discendenti nelle distanze M-O, M-N ed M-M intra-ring (due delle quali coincidono con le separazioni M··M attraverso i ponti ossalato e bpym). Un'eccezione a questo andamento generale è rappresentato dal complesso di Zn(II) anche se, a ben guardare, le differenze strutturali all'interno dei composti di Co(II), Cu(II) e Zn(II) sono minime, ed i tre composti andrebbero messi a confronto "in blocco" con quelli di Fe(II) e Mn(II).

L'indicazione che può essere tratta da questi dati è che, in fase di risoluzione strutturale, ad esempio, le posizioni di ioni Cu(II) e Fe(II) potrebbero risultare definibili in maniera meno ambigua rispetto a quelle di ioni Cu(II) e Zn(II). Tuttavia, qualora proprio quest'ultima assegnazione risultasse

complicata, si ricorda che la natura di specie eterometalliche contenenti Zn(II) può essere facilmente chiarita attraverso l'analisi magnetica, dato il carattere diamagnetico dello ione.

Tabella 2.4.4. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per i composti bidimensionali omometallici noti e di nuova sintesi (**15** e **16**).

M =	Mn(II) ¹	Fe(II) ²	Co(II) [15]	Cu(II) ³	Zn(II) [16]
M(1)-O(1)	2.128(5)	2.101(3)	2.079(2)	2.076(3)	2.082(2)
M(1)-O(2)	2.159(3)	2.126(3)	2.089(2)	2.086(3)	2.074(2)
M(1)-N(1)	2.313(3)	2.191(3)	2.135(2)	2.129(3)	2.165(2)
O(1)-M(1)-O(1a)	162.8(1)	171.9(1)	173.04(9)	173.8(1)	173.23(8)
O(1)-M(1)-O(2)	76.7(1)	78.3(1)	79.69(6)	79.7(1)	80.01(5)
O(1)-M(1)-N(1)	102.8(1)	97.9(1)	97.48(7)	97.0(1)	98.14(6)
O(1)-M(1)-N(1a)	89.2(1)	88.5(1)	87.96(6)	87.8(1)	87.20(6)
O(2)-M(1)-O(1a)	93.1(1)	96.3(1)	95.54(6)	96.0(1)	95.50(6)
O(2)-M(1)-O(2a)	104.2(1)	97.1(2)	94.5(1)	94.6(1)	97.93(9)
O(2)-M(1)-N(1)	92.9(1)	95.0(1)	95.26(6)	95.2(1)	94.22(6)
O(2)-M(1)-N(1a)	156.9(1)	163.0(1)	164.93(6)	164.9(1)	163.11(6)
N(1)-M(1)-N(1a)	72.3(1)	76.1(1)	77.69(8)	77.7(1)	76.59(8)
Distanze M...M intra-ring					
M(1)···M(1 _{#1})	5.608(1)	5.513(1)	5.4306(4)	5.406(1)	5.4058(5)
M(1)···M(1 _{#2})	6.052(1)	5.824(1)	5.6956(7)	5.680(1)	5.7572(9)
M(1)···M(1 _{#3})	9.750(1)	9.674(3)	9.4514(2)	9.445(2)	9.534(1)
M(1)···M(1 _{#4})	10.233(1)	9.754(2)	9.6131(2)	9.559(2)	9.577(1)
M(1)···M(1 _{#5})	11.748(1)	11.292(2)	11.0349(4)	11.022(2)	11.137(1)

Bibliografia

1. De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Caneschi, A., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2048.
2. Alcuni esempi: a) T. Miyoshi, T. Iwamoto, Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 97; b) J. Suarez-Varela, H. Sakiyama, J. Cano, E. Colacio, *Dalton Trans.* **2007**, 249; c) E. Yang, Jian Zhang, Zhao-Ji Li, Song Gao, Yao Kang, Yu-Biao Chen, Yi-Hang Wen, Yuan-Gen Yao, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6525; d) J. Granifo, M. T. Garland, R. Baggio, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 568; e) M. Jagoda, S. Warzeska, H. Pritzkow, H. Wadepohl, P. Imhof, J. C. Smith, R. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15061.
3. (a) Andrés, E.; De Munno, G.; Julve, M.; Real, J. A.; Lloret, F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2169; (b) De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Faus, J.; Caneschi, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1175 ; (c) De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Derory, A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1179 ; (d) De Munno, G.; Julve, M, *Acta Cryst.*, **1994**, C50, 1034.
4. (a) G. De Munno, M. Julve, F. Nicolò , F. Lloret, J. Faus, R. Ruiz, E. Sinn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 795; (b) D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, J. Curély, A. M. Babb, J. Y. Lu, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 161; (c) G. De Munno, R. Ruiz, F. Lloret, J. Faus, R. Sessoli, M. Julve, *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 408; (d) G. De Munno, D. Armentano, M. Julve, F. Lloret, R. Lescouezec, J. Faus, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2234.
5. O. Kahn, 'Molecular Magnetism', VCH Publishers, 1993; F. Lloret, R. Ruiz, M. Julve, J. Faus, Y. Journaux, I. Castro, M. Verdaguer, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 1150 O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 782; H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 6738.
6. E. Colacio, F. Lloret, M. Navarrete, A. Romerosa, H. Stoeckli-Evans, J. Suarez-Varela (**2005**) *New J. Chem.*, *29*, 1189; S. Martin, M. G. Barandika, R. Cortes, J. I. Ruiz de Larramendi, M. K. Urriaga, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo (**2001**) *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2107; J. Suarez-Varela, H. Sakiyama, J. Cano, E. Colacio (**2007**) *Dalton Trans.*, 249; G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, A. Derory (**1993**) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1179.
7. R. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag: Berlin, 1986, p 121.
8. L. Banci, A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi and C. Zanchini, *Struct. Bonding (Berlin)* **1982**, *52*, 37.
9. G. Brewer and E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 45580.
10. G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus and A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1175.
11. G. De Munno, T. Poerio, M. Julve, F. Lloret and G. Viau, *New J. Chem.* **1998**, 299.
12. J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson and K. Michelsen, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6255.
13. D.J. Price, A. K. Powell and P. T. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3566.
14. O. Castillo, A. Luque, P. Román, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5526.
15. J. P. García-Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, P. Román and F. Lloret, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5761.
16. U. García-Couceiro, O. Castillo, A. Luque, G. Beobide and P. Román, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 339.

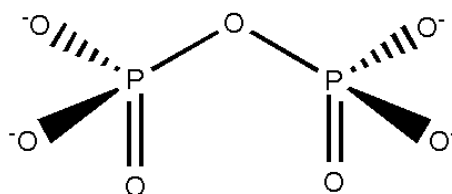
2.5

Studio di composti contenenti i leganti bpym e pirofosfato.

Uno degli approcci più efficaci per la sintesi di nuovi *Metal-Organic Frameworks* con particolari strutture e proprietà chimico-fisiche consiste nell'esplorare le proprietà di *self-assembling* di opportuni ioni metallici con leganti *bridging* e multifunzionali.

Uno degli ultimi argomenti sviluppati nel corso del triennio di Dottorato ha riguardato lo studio di nuovi composti di coordinazione contenenti un particolare bifosfato, il $P_2O_7^{4-}$ (schema 2.5.1), una molecola nota nell'ambito biologico con il nome di pirofosfato (pyr).

L'interesse dei ricercatori verso la chimica e la biochimica associata ai polifosfati sta rapidamente aumentando, probabilmente a causa del coinvolgimento di questa classe di molecole in processi di rilevanza biologica¹ [produzione di ATP, carbossilazione ossidativa, sintesi dell'acetil-CoA, sintesi di basi azotate, proteine, DNA, RNA, ecc.], all'interno dei quali il pirofosfato gioca spesso un ruolo cruciale. Anche al di fuori del contesto biologico, i sali inorganici di pirofosfato stanno ultimamente suscitando un certo interesse, ad esempio come materiali per possibili applicazioni elettriche, magnetiche o catalitiche.^{1b}

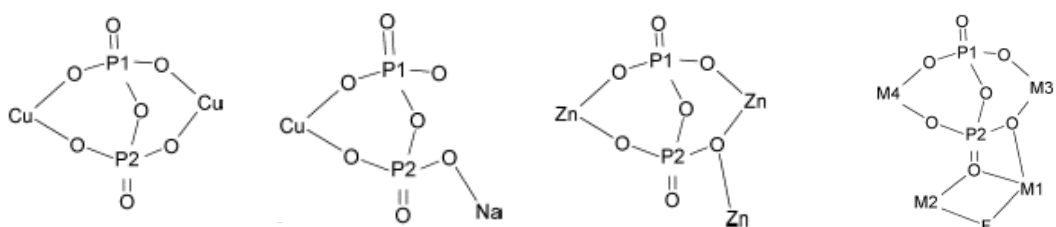


Schema 2.5.1

Il carattere “multidentato” dello ione rende il pirofosfato un buon candidato per la progettazione di sistemi polimetallici. Nel contempo, il suo impiego come “legante” sembra la via naturale per studiarne le interazioni con quegli ioni metallici spesso implicati nei medesimi processi cellulari in cui lo ione risulta coinvolto. Ciononostante, la chimica di coordinazione dello ione pirofosfato si può considerare ancora quasi del tutto inesplorata, dal momento che l'indagine, iniziata nel 2001 con il lavoro pionieristico di Kruger, Julve *et al.*, procede lentamente a causa delle difficoltà sperimentali legate all'ottenimento di composti con questo legante. L'elevata carica negativa (4-) dello ione e la facilità con cui incorre in processi di idrolisi, specialmente in presenza di ioni metallici bivalenti, sono stati proposti come principali motivi a giustificazione della significativa scarsità di dati strutturali relativi a complessi metallici contenenti pirofosfato.^{1a,2}

Il principale contributo all'esplorazione della chimica di coordinazione dello ione è stato fornito, dal 2001 ad oggi, da Doyle, Julve e *co-workers*,¹ i cui studi sono stati principalmente focalizzati sull'analisi delle capacità dello ione come mediatore di accoppiamento magnetico. Le strategie di sintesi adottate da questi ricercatori, che hanno previsto l'impiego di leganti ausiliari terminali (essenzialmente bipyridina (bipy) e fenantrolina (phen)), hanno portato all'isolamento ed alla

caratterizzazione di composti a bassa nuclearità (dimeri-tetrameri) di VO(II), Mn(II), Co(II), Cu(II), Cu(II)/Na(I), Ni(II), Zn(II),¹ in cui lo ione adotta la coordinazione bis-chelante, e che costituiscono oggi importanti riferimenti tanto strutturali quanto magnetici. Modi di coordinazione particolari sono stati osservati soltanto nel caso del complesso tetranucleare di zinco, $\{[(\text{bipy})\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-P}_2\text{O}_7)\text{Zn}(\text{bipy})]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}\}$, ed in quello eteronucleare di Cu(II)/Na(I), $\{[(\text{bipy})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-P}_2\text{O}_7)\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$,^{1d} come mostrato nello schema 2.5.2. Questi due modi di coordinazione “inusuali” (sebbene sia ancora troppo presto per giudicare correttamente cosa sia “solito” o cosa “insolito”, dati i pochi *reports* strutturali contenuti nel database CSD) sono particolarmente interessanti, perché più simili a quelli riscontrati verso lo ione Mn(II) nel sito attivo di alcuni enzimi^{1d,3} (vedi schema). A questo proposito, è utile ricordare che nell’unico complesso di Mn(II) noto in letteratura, il dimero $\{[(\text{phen})_2\text{Mn}]_2(\mu\text{-P}_2\text{O}_7)\} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, il legante esibisce invece una coordinazione a ponte classica.



Schema 2.5.2

Da sinistra a destra: modo di coordinazione usuale adottato dallo ione pirofosfato; modi di coordinazione osservati nei complessi di Cu/Na e Zn; modo di coordinazione osservato nel sito attivo dell’enzima Pirofosfatasi-inorganica fluoruro-inibita, nel lievito di birra (*Saccharomyces cerevisiae*), dove $M=\text{Mn}(\text{II})$.^{1d,3}

Dati magnetici sono disponibili per il complesso di Mn(II) appena citato, per l’analogo di nichel(II), $\{[(\text{phen})_2\text{Ni}]_2(\mu\text{-P}_2\text{O}_7)\} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, per un dimero di cobalto(II), $\{[(\text{phen})_2\text{Co}]_2(\mu\text{-P}_2\text{O}_7)\} \cdot 6\text{MeOH}$ e per il capostipite della famiglia, il dimero di rame(II) con bipy terminale, il composto di formula $\{[(\text{bipy})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu_4\text{-P}_2\text{O}_7) \cdot 7\text{H}_2\text{O}\}$. In ciascun caso, le misure sono consistenti con la presenza di un debole accoppiamento antiferromagnetico [con $-J$ nel range 20 (nel complesso di Cu^{II}) – 0.88 (nel complesso di Mn^{II})], come atteso. Infatti, sebbene la capacità di coordinare “a ponte” centri metallici adiacenti renda il pirofosfato simile ai leganti della famiglia dell’ossalato ed alla stessa bipyrimidina, la geometria che ne deriva risulta profondamente differente, lontana dalla planarità (figura 2.5.1), il che impedisce notevolmente la sovrapposizione degli orbitali magnetici dei metalli.^{1c} Questa caratteristica rende l’analisi delle proprietà magnetiche particolarmente intrigante per questa classe di composti, per i quali non si può *a priori* escludere l’occorrenza casuale di deboli accoppiamenti ferromagnetici.

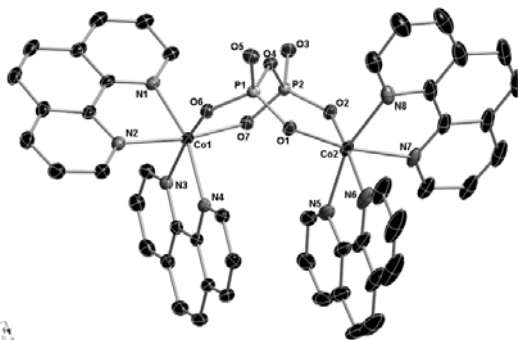


Figura 2. 5. 1. Struttura del dimero di cobalto(II) $\{[(\text{phen})_2\text{Co}]_2(\mu\text{-P}_2\text{O}_7)\}$ (**17a**). Si noti la geometria “a farfalla” del ponte pirofosfato.

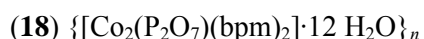
Nel corso di questo lavoro di ricerca la volontà di esplorare il sistema bpym-pirofosfato è nata essenzialmente dalla scarsità di caratterizzazioni strutturali a cui si è accennato prima. L'intento primario è stato quello di unire le potenzialità del pirofosfato a quelle ben note della bupirimidina come leganti a ponte per la costruzione di edifici ad alta dimensionalità. Nello stesso tempo, si è voluta investigare la possibilità di ottenere composti dimeri, con bpym terminale, per poter investigare il fenomeno di accoppiamento magnetico attraverso il ponte pirofosfato, alla luce dei risultati preliminari ottenuti con bipy nel caso di Cu(II), e phen nel caso di Mn(II), Co(II) e Ni(II).

La ricerca è stata estesa a pressoché tutti gli ioni bivalenti della prima serie di transizione [Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II)].

La strategia adottata è ancora una volta quella del "complesso legante", che in questo caso, come suggerito da Doyle, Julve *et al.*,¹ permette di ridurre al minimo gli inconvenienti legati all'idrolisi del pirofosfato in ambienti ricchi di metalli. Tuttavia, l'impiego simultaneo di due leganti polimerizzanti ha complicato la messa a punto di strategie di sintesi e cristallizzazione idonee all'ottenimento dei prodotti desiderati. Cristalli adatti ad essere sottoposti ad analisi diffrattometrica sono stati ottenuti, per il momento, soltanto con lo ione Co(II).

Questi risultati preliminari comprendono una specie monodimensionale eteronucleare di Co(II)/Na(I) (**17**) ed un polimero tridimensionale di soli ioni Co(II) (**18**). Come verrà evidenziato nella descrizione strutturale, il composto **17** presenta diverse analogie con il composto di letteratura $\{[(\text{phen})_2\text{Co}]_2(\mu\text{-P}_2\text{O}_7)\}$ (**17a**), la cui struttura è mostrata in figura 2.5.1. Il composto **18**, invece, non ha simili all'interno di questa classe di composti, né dal punto di vista strutturale né, tantomeno, dal punto di vista delle proprietà magnetiche. L'importanza di questo risultato è chiarita in una comunicazione su Dalton Transaction di recente pubblicazione, consultabile come **Allegato 1**.^{1a}

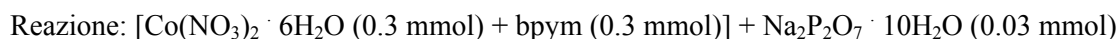
Sintesi e dati cristallografici dei complessi



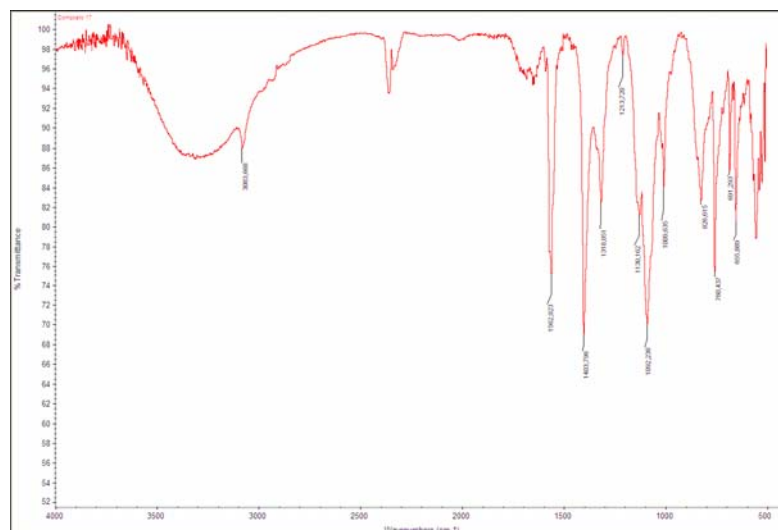
I composti **17** – **18** sono stati ottenuti secondo le procedure riportate di seguito.

I dati cristallografici dei complessi sono riportati in tabella 2.5a.

- **Composto 17** (Tecnica di cristallizzazione: evaporazione del solvente):



Il sodio pirofosfato è stato aggiunto lentamente e sotto continua agitazione ad una soluzione molto diluita (50 ml) contenente il sale di Co(II) e la bpym nelle quantità indicate. La soluzione acquosa risultante, di colore arancione, è stata lasciata evaporare a temperatura e pressione ambiente fino alla comparsa dei cristalli (rombi arancioni) del composto **17**, dopo 2-3 settimane, a soluzione praticamente a secco. Tentativi di migliorare la resa di reazione partendo dalle quantità stechiometriche dei reagenti si sono rivelati infruttuosi, così come quelli volti alla sintesi di un composto dimero di Co(II)-bpym e pirofosfato senza l'inclusione di ioni sodio nel reticolo. L'osservazione sperimentale indica che il composto **17** può essere ottenuto solo in eccesso di sodio, dunque in eccesso del sale di pirofosfato.



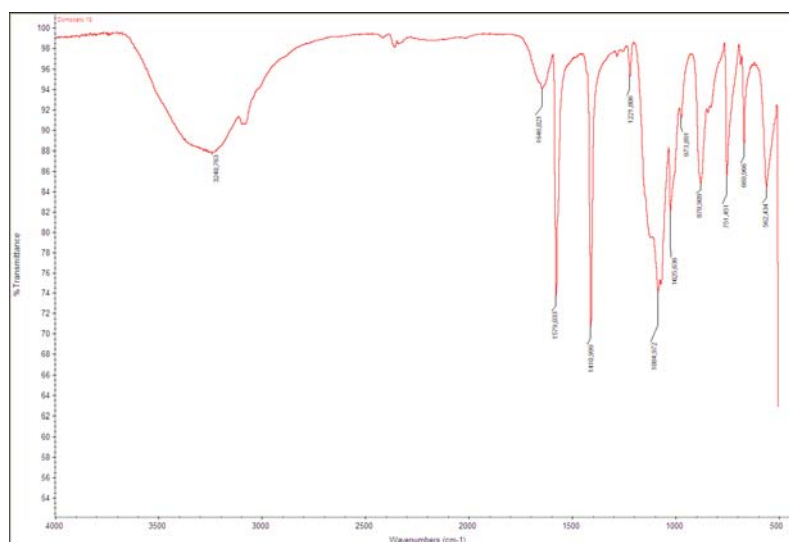
Spettro IR del composto **17**.

- **Composto 18** (Tecnica di cristallizzazione: diffusione liquido-liquido):

Reazione: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (0.3 \text{ mmol}) + \text{bpym} (0.3 \text{ mmol})] + \text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} (0.03 \text{ mmol})$
 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} (0.3 \text{ mmol}) + \text{bpym} (0.6 \text{ mmol})] + \text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} (0.03 \text{ mmol}).$

La tecnica di sintesi/cristallizzazione impiegata è quella della diffusione lenta in tubo ad H. Le quantità su riportate si riferiscono ai tentativi effettuati in tubo ad H grande (braccia di 15 cm $h \times 1,5$ cm \varnothing) [le sintesi in tubo ad H piccolo (braccia di 10 cm $h \times 0,5$ cm \varnothing) non hanno consentito una cristallizzazione di buona qualità]. Entrambi i rapporti stechiometrici di sintesi indicati (non stechiometrici) hanno portato all'ottenimento di cristalli di **18**.

I reagenti sono stati disciolti nella minima quantità di acqua. Le soluzioni contenenti il sale di Co(II) e la bpym sono state mescolate ed il volume della soluzione risultante (arancione) è stato ulteriormente ridotto su piastra fino a raggiungere i 2 ml (al massimo). La soluzione è stata introdotta in un braccio del tubo, inserendo quella del sodio pirofosfato (incoloro) nel braccio opposto. Il riempimento del tubo è stato lentamente completato con acqua. Il processo di diffusione lenta si è concluso in ca. 2 mesi ed ha portato all'ottenimento di cristalli romboedrici arancioni di **18** di ottima qualità.



Spettro IR del composto **18**.

Purtroppo, la repentina perdita di solvente al di fuori della soluzione madre, che caratterizza questi cristalli, ha complicato le operazioni di analisi strutturale. Fortunatamente, dati di diffrazione abbastanza soddisfacenti sono stati raggiunti impostando raccolte brevi, a bassa temperatura (100 K) e montando il cristallo in paratone.

Tabella 2.5a Dati cristallografici dei complessi

$\{[\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{bpm})_4][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot 6 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**17**) e $\{[\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{bpm})_2]\cdot 12 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**18**)

Composto	17	18
Formula	$\text{C}_{16} \text{H}_{20} \text{Co} \text{N}_{8.50} \text{Na}_{0.50} \text{O}_9 \text{P}$	$\text{C}_8 \text{H}_{18} \text{Co} \text{N}_4 \text{O}_{9.50} \text{P}$
<i>Mr</i>	576.80	412.16
Nuclearità	2D ($\text{Co}^{\text{II}}/\text{Na}^{\text{I}}$)	3D
Morfologia del crist.	rombico	rombico
Colore del cristallo	arancione	arancione
Sistema cristallino	monoclino	monoclino
Gruppo spaziale	C2/c	C2/c
<i>a</i> /Å	18.0045(4)	11.4271(10)
<i>b</i> /Å	16.3463(4)	16.4123(10)
<i>c</i> /Å	16.3135(4)	16.3599(10)
α /°	90	90
β /°	101.574(1)	99.629(3)
γ /°	90	90
<i>U</i> / Å ³	4703.55(19)	3025.0(4)
<i>Z</i>	8	8
<i>T</i> /K	295(2)	100(2)
<i>D</i> _{calc} /gcm ⁻³	1.629	1.810
<i>F</i> (000)	2360	1696
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	0.873	1.299
Rifl. raccolti	43434	21657
Rifl. Indip. [Rint]	8221 [0.0218]	4771 [0.0327]
Rifl. osserv. [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	6709	3838
Num. parametri	348	207
Num. restraints	18	0
<i>R</i> ₁ ^a [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0.0442 (0.0556)	0.0557 (0.0709)
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0.1453 (0.1586)	0.1444 (0.1560)
<i>GOOF</i> ^c	1.093	1.021
Densità residua/eÅ ⁻³	1.442 / -0.421	1.083 / -0.789

Analisi strutturale dei composti $\{[\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{bpm})_4][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot 6 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (17**) e $\{[\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{bpym})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**18**).**

$\{[\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{bpm})_4][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)\cdot 6 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**17**). Nella struttura del composto **17**, unità dinucleari neutre, di formula $\{[\text{Co}(\text{bpym})_2]_2(\mu\text{-P}_2\text{O}_7)\}$, sono assemblate in catene lungo la direzione dell'asse cristallografico *c*, attraverso degli ioni Na^+ , mentre la presenza di ioni nitrato assicura l'elettroneutralità della fase solida. Un discreto numero di molecole d'acqua di cristallizzazione (sei per ciascuna unità dimerica) contribuisce alla stabilità dell'edificio cristallino partecipando ad un esteso network di legami a ponte idrogeno. Un frammento della catena cationica è riportato in figura 2.5.3, mentre i parametri strutturali (principali distanze ed angoli di legame) per **17** sono racchiusi in tabella 2.5.1.

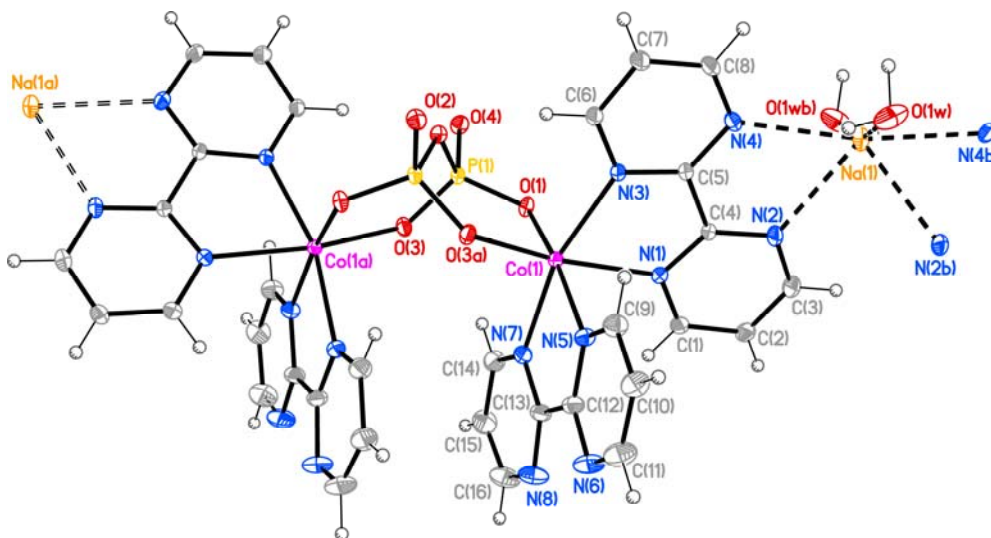


Figura 2. 5. 3. Frammento della catena cationica mista Co(II)-Na(I) del composto **17** e schema di numerazione degli atomi. Rappresentazione ORTEP con ellissoidi termici al 30% di probabilità [(a) $-x+1, y, -z+3/2$; (b) $-x+1, y, -z+1/2$]

Ciascun atomo di cobalto(II) è legato a 4 atomi di azoto appartenenti a due molecole di bipyrimidina cristallograficamente non equivalenti, disposte tra loro in *cis*, e a 2 atomi di ossigeno di un gruppo pirofosfato, che esibisce il classico modo di coordinazione bis-bidentato producendo una separazione $\text{Co}(1)\cdots\text{Co}(1a)$ pari a $4.870(1) \text{ \AA}$ [(a) $-x+1, y, -z+3/2$], valore decisamente in accordo con quello osservato nel complesso **17a**^{1b} $\{[(\text{phen})_2\text{Co}]_2(\mu\text{-P}_2\text{O}_7)\}\cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$ [4.857 \AA].

La geometria dell'intorno è ottaedrica distorta, soprattutto a causa del ridotto angolo di *bite* della bpym [valore medio $75.2(1)^\circ$]. I valori delle distanze di legame Co-O [valore medio $2.036(1) \text{ \AA}$] e Co-N [valore medio $2.174(2) \text{ \AA}$] (vedi tabella 1.5.1) sono in buon accordo con quelli osservati in **17a** e nei complessi noti di Co(II) con bpym, così come le distanze e gli angoli di legame all'interno dei leganti. Una delle peculiarità del composto **17** è senza dubbio quella di contenere il legante bpym in entrambi i modi di coordinazione comuni, quello bidentato (terminale) e quello bis-bidentato, caratteristica che abbiamo già discusso nel paragrafo dedicato ai dimeri di Cu(II) e bpym con stechiometria 2:3. Gli anelli pirimidinici delle due molecole di bpym sono planari, e formano angoli diedri di circa 6° [$6.6(1)$ e $5.4(1)^\circ$] per la bpym terminale e quella a ponte tra

Tabella 2.5.1. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per il composto **17**.

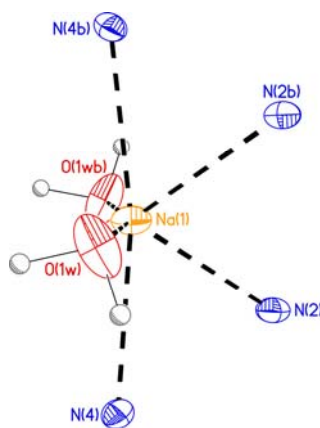
Intorno Co(II)			
Co(1)-O(1)	2.045(1)	Co(1)-O(3a)	2.027(1)
Co(1)-N(1)	2.217(2)	Co(1)-N(5)	2.144(2)
Co(1)-N(3)	2.183(2)	Co(1)-N(7)	2.150(2)
Co(1)⋯Co(1a)	4.870(1)	Co(1)⋯Na(1)	6.297(1)
O(1)-Co(1)-N(1)	92.55(6)	O(3a)-Co(1)-N(7)	99.16(6)
O(1)-Co(1)-N(3)	92.95(6)	N(3)-Co(1)-N(1)	74.64(6)
O(1)-Co(1)-N(5)	168.65(6)	N(5)-Co(1)-N(1)	85.54(6)
O(1)-Co(1)-N(7)	93.06(6)	N(5)-Co(1)-N(3)	97.31(6)
O(1)-Co(1)-O(3a)	93.59(5)	N(5)-Co(1)-N(7)	75.81(7)
O(3a)-Co(1)-N(1)	167.87(6)	N(7)-Co(1)-N(1)	90.94(6)
O(3a)-Co(1)-N(3)	94.59(6)	N(7)-Co(1)-N(3)	164.61(6)
O(3a)-Co(1)-N(5)	90.42(6)		
Intorno Na(I)			
Na(1)-N(2)	2.553(2)	Na(1)-O(1w)	2.383(2)
Na(1)-N(4)	2.583(2)	O(1w)-Na(1)-N(4b)	96.91(9)
O(1w)-Na(1)-O(1wb)	161.0(1)	N(2)-Na(1)-N(4)	64.24(6)
O(1w)-Na(1)-N(2)	117.06(9)	N(2)-Na(1)-N(2b)	80.73(9)
O(1w)-Na(1)-N(2b)	78.30(7)	N(2)-Na(1)-N(4b)	124.74(7)
O(1w)-Na(1)-N(4)	81.39(8)		

(a) $-x+1, y, -z+3/2$; (b) $-x+1, y, -z+1/2$

Co(1) ed Na(1), rispettivamente]. Ciononostante, entrambe le molecole, nel complesso, non deviano significativamente dalla planarità [deviazioni medie osservate di 0.046 e 0.056 Å]. I valori degli angoli diedri tra i rispettivi piani medi equivalgono a 78.72(4)° e, attraverso il ponte pirofosfato, 59.32(3)° (*bridged-bridged*), 79.17(4)° (*bridged-terminale*) e 0.87(5)° (*terminale-terminale*).

La separazione Co(II)-Na(I) attraverso il ponte bpym è 6.297(1) Å, così come atteso dati i valori delle distanze Na-N, 2.553(2) e 2.583(2) Å, sensibilmente più lunghe rispetto a quelle Co-N ma in linea con quelle riportate in letteratura per il sodio [range 2.49 – 2.68 Å].⁴

L'atomo di sodio occupa una posizione speciale (asse di simmetria C₂) ed è esacoordinato, con un intorno N₄O₂ (dove gli atomi di ossigeno appartengono a due molecole d'acqua) fortemente distorto (figura 2.5.4). L'allungamento dei legami Na-N rispetto a quelli Co-N fa registrare per la bpym un piccolissimo angolo di bite [ca. 64°], il più piccolo riportato fin'ora per il sodio [range di letteratura 65 – 69°].⁴

**Figura 2. 5. 4.** Intorno di Na(1) nel composto **17**.

17 : Disordine. Considerazioni sull'elettroneutralità della fase cristallina portano a concludere che le quantità relative di cationi sodio ed anioni nitrato devono necessariamente coincidere. Quindi, essendo ciascun atomo di sodio condiviso tra due unità dinucleari neutre, un solo ione nitrato è sufficiente a garantire l'elettroneutralità di coppie di dimeri. Tuttavia, la posizione del nitrato non coincide con quella di elementi di simmetria per il composto **17**, e la molecola si presenta infatti molto disordinata, confermando la necessità di imporre un fattore di occupanza pari a 0.5. Questa situazione è tutt'altro che insolita tra composti mono-, bi- o tri-dimensionali, in cui capita frequentemente che la struttura portante sia molto simmetrica, ed i piccoli controioni necessari al raggiungimento dell'elettroneutralità, non rispettino la stessa simmetria (a) essendo assenti statisticamente in posizioni definite (è il caso del composto **17**), oppure (b) presentando disordine statico posizionale. Dal punto di vista cristallografico, la presenza di disordine impone spesso delle scelte di carattere soggettivo sulla trattazione dei dati. La logica che ha guidato la risoluzione strutturale dei composti presentati in questa tesi in caso di disordine è stata quella di preferire, al più classico *refining* anisotropo, l'assegnazione di doppie posizioni statiche. Considerazioni caso per caso sono poi state effettuate per dare un senso chimico alle soluzioni presentate.

Nel caso del composto **17**, un modello accettabile per la trattazione del disordine dello ione nitrato è stato trovato individuando per la molecola due distinti *sets* di atomi, ai quali ci riferiremo in seguito come N(9) ed N(9A). Fattori di occupanza pari a 0.2 per il primo *set* [N(9)] e 0.3 per il secondo [N(9A)] hanno permesso la migliore ottimizzazione dei dati. Entrambi i *sets* definiscono molecole planari, così come atteso per uno ione nitrato; l'angolo diedro tra i rispettivi piani medi è di ca. 54° (figura 2.5.5).

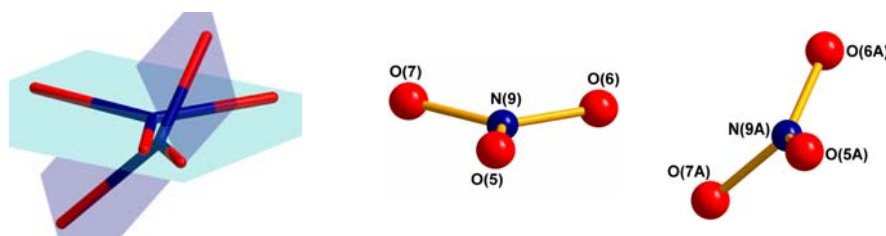


Figura 2. 5. 5. (a) *A sinistra:* i due *sets* di atomi che definiscono l'anione nitrato nel composto **17**. *A destra:* schema di numerazione degli atomi per i due *sets*.

Sfortunatamente, l'individuazione di questi due *sets* non elimina completamente i problemi di disordine legati all'anione, come dimostra la permanenza di una piccola densità elettronica residua nei pressi della molecola. Inoltre, sebbene il secondo *set* abbia più peso del primo da un punto di vista cristallografico [fattore d'occupanza 0.3 vs 0.2], considerazioni di carattere chimico [legate alla esistenza di interazioni supramolecolari come legami a ponte idrogeno ed interazioni anione- π] individuano nel primo *set* la posizione più probabile dell'anione all'interno del cristallo. Tutto ciò porta a concludere che entrambi i *sets* abbiano in realtà lo stesso peso nel definire il disordine dell'anione, che appare sostanzialmente di tipo dinamico, e che la posizione reale dell'anione sia con buona approssimazione una media delle due individuate.

17 : Struttura tridimensionale. L'impaccamento tridimensionale del composto **17** è governato alla stessa maniera da classiche interazioni di *stacking* tra gli anelli aromatici del legante bpym e

da un esteso network di legami a ponte idrogeno che coinvolge il legante pirofosfato, le molecole d'acqua ed i controioni nitrato.

Così come osservato nei dimeri μ -pyr di manganese(II), cobalto(II) [**17a**] e nickel(II) con fenantrolina come legante ancillare, le unità dinucleari nel composto **17** sono caratterizzate dalla presenza di interazioni π - π *face-to-face* intra-molecolari che coinvolgono le molecole di bpm che "interne" (la distinzione tra terminale e *bridge* non è possibile nei composti citati con fenantrolina), con distanza centroide-piano di ca. 3.62(1) Å ed una sovrapposizione di ca. il 50%.

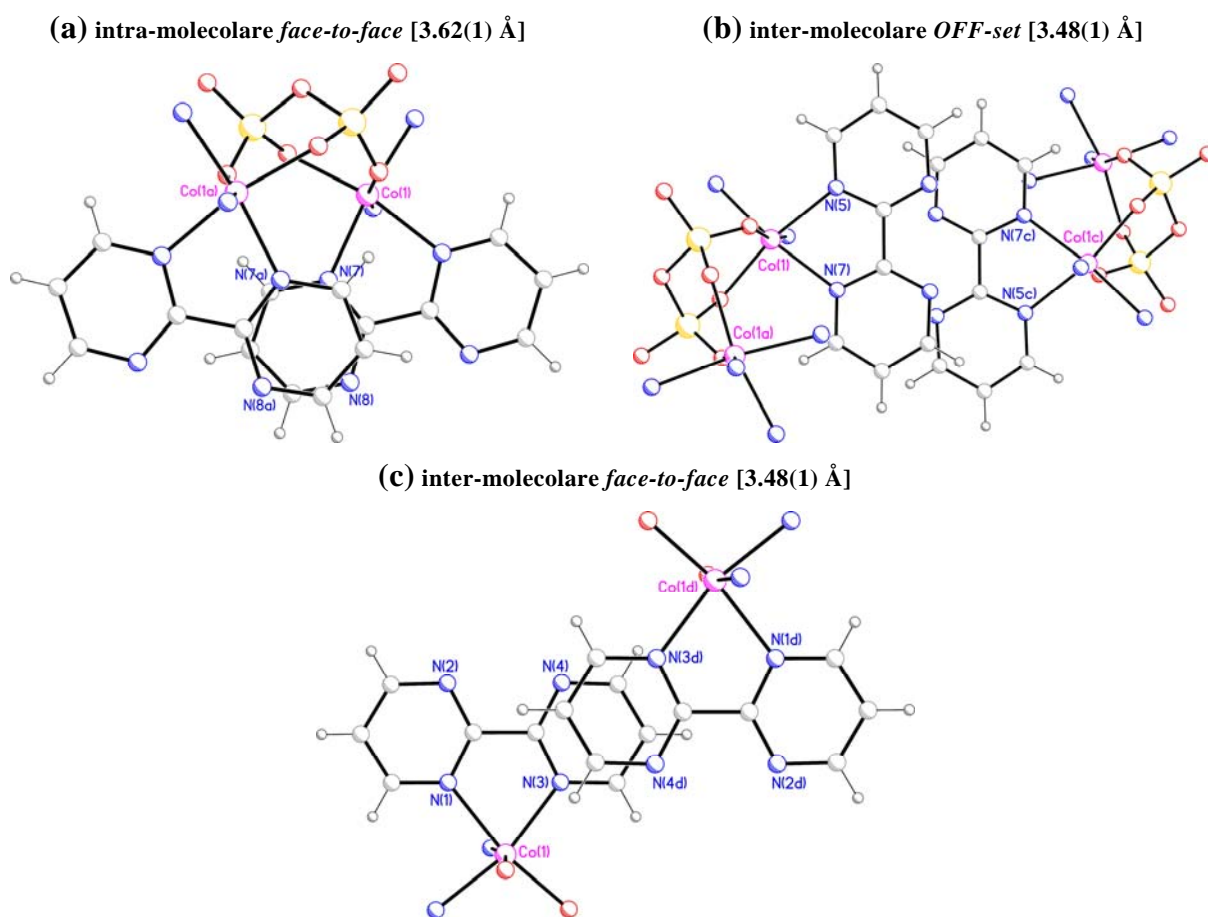


Figura 2. 5. 6. Interazioni π - π tra gli anelli aromatici dei leganti bpm che contribuiscono a stabilizzare l'edificio tridimensionale. (a) e (b) interessano la bpm terminale, (c) quella a ponte [(c) $-x+1, -y+1, -z+1$; (d) $-x+1, -y, -z+1$].

In linea con quanto già osservato per la separazione intramolecolare Co(1)⋯Co(1a) attraverso il ponte pyr, la distanza di *stacking* tra i due leganti interni in **17** è del tutto in accordo con quella trovata in **17a** (3.61 Å). Ulteriori interazioni grafittiche inter-molecolari di tipo *OFF-set* coinvolgenti le bpm terminali appaiano catene adiacenti producendo colonne che si estendono lungo la direzione cristallografica *c* [distanza di *stacking* 3.48(1) Å]; le colonne sono poi assemblate lungo *b* per mezzo di interazioni *face-to-face* in cui sono coinvolte le bpm a ponte [distanza di *stacking* 3.48(1) Å] (figura 2.5.6).

La formazione di simili *networks* bidimensionali supramolecolari era già stata osservata nell'impaccamento cristallino dei composti μ -pyr con fenantrolina di cobalto(II) [**17a**] e di manganese(II)^{1c} (figura 2.5.7).

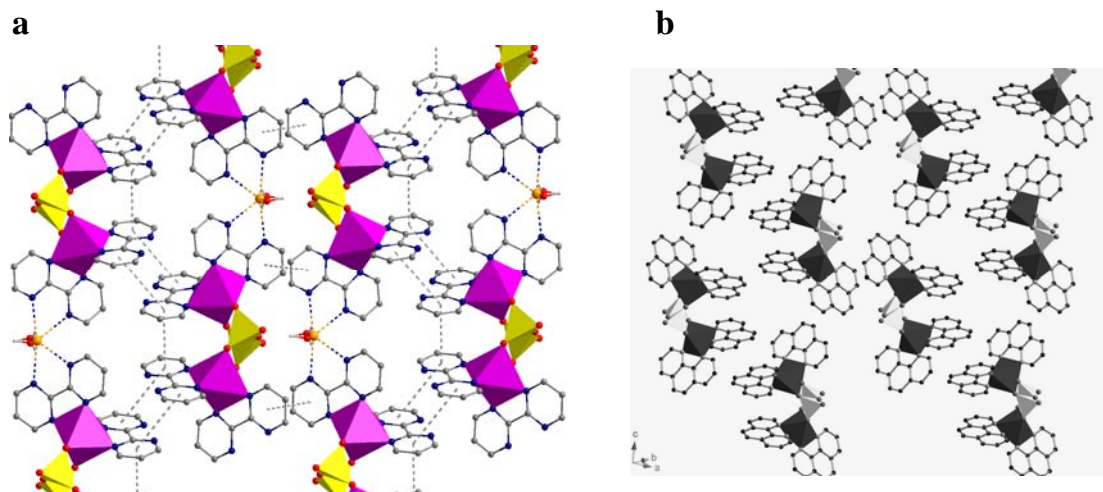


Figura 2. 5. 7. (a) Interazioni di *stacking* intra- ed inter-catena che portano alla formazione di *layers* supramolecolari che giacciono nel piano cristallografico *bc*. (b) Una vista dell'arrangiamento bidimensionale delle unità dinucleari nel composto **17a**. Immagine tratta da [1b].

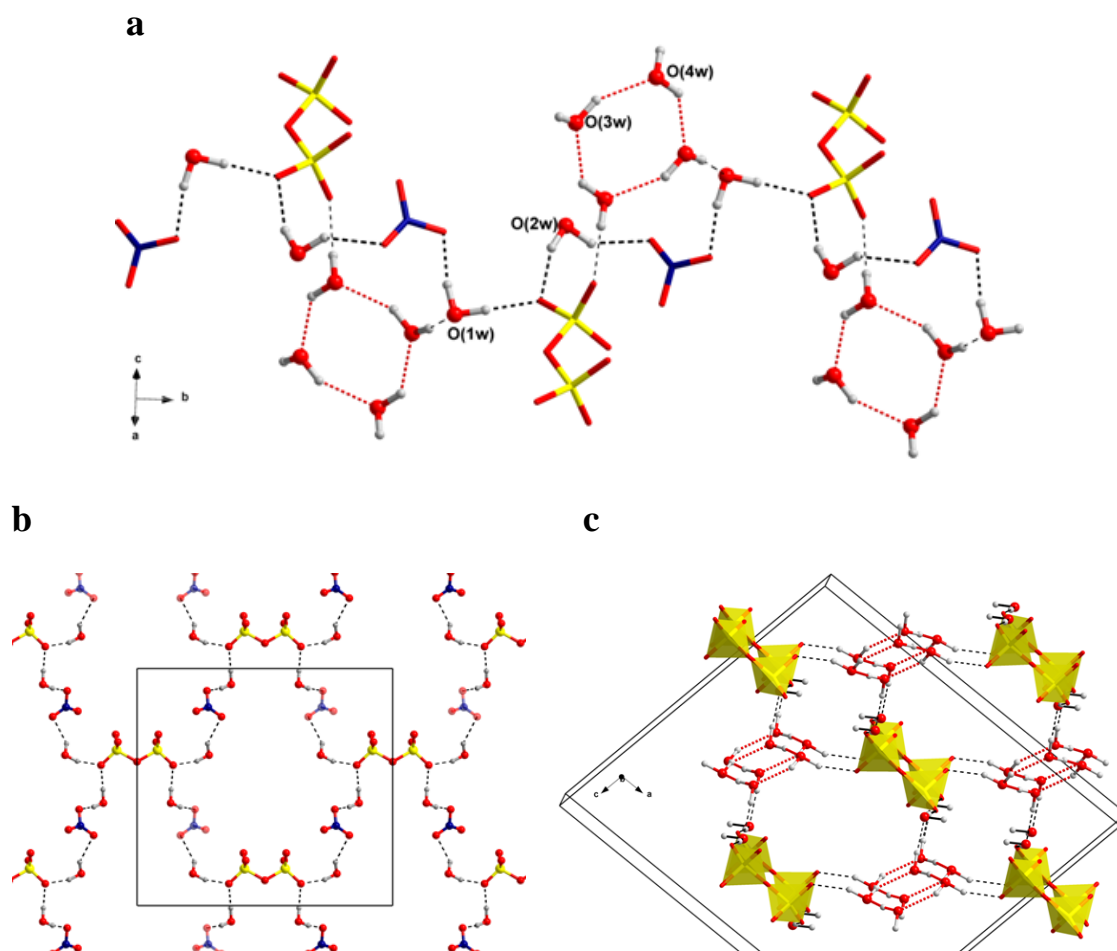


Figura 2. 5. 8. Legami a ponte idrogeno nel composto **17**: (a) una vista delle interazioni complessive tra molecole d'acqua, anioni nitrato e ioni pirofosfato; (b) le interazioni tra gli anioni e le molecole d'acqua non coinvolte nella formazione del cluster tetramerico generano un motivo pseudo-2D; (c) i cluster d'acqua tetramerici connettono i piani mostrati in (b) generando un motivo tridimensionale.

Come mostrato in figura 2.5.8, le interazioni a ponte idrogeno generano, in **17**, motivi ad elevata

dimensionalità. Due delle tre molecole d'acqua non coordinate dell'unità asimmetrica sono coinvolte nella formazione di un cluster tetrameric planare R(4) di tipo *uudd* [notazione graph-set $R_4^4(8)$] (vedi Capitolo 1) la cui posizione risulta “a sandwich” tra gli anelli aromatici di due biperimidine su unità adiacenti (figura 2.5.9). Questa motivo interessa soltanto i leganti “a ponte” che, possiamo ora puntualizzare, risultano coinvolti in deboli interazioni di stacking lungo *b* soltanto attraverso l'anello “non ingombrato”.

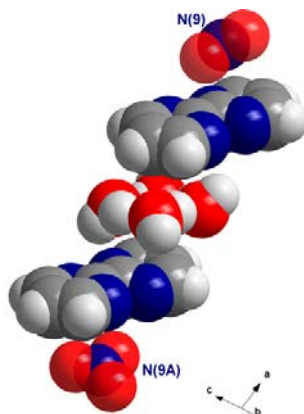


Figura 2. 5. 9. Vista del ring tetramerico generato dalle interazioni tra le molecole d'acqua O(3w) ed O(4w), posizionato “a sandwich” tra due molecole di biperimidina. In figura è mostrata anche la posizione degli anioni nitrato rispetto al legante.

Tabella 1.5.2. Legami a ponte idrogeno nel composto **17**.

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA) ^o
O(1w)-H(1w)...O(7)	0.95(1)	1.64(2)	2.58(2)	168(3)
O(1w)-H(1w)...O(7Ae)	0.95(1)	1.76(2)	2.62(1)	148(3)
O(1w)-H(2w)...O(4d)	0.95(1)	1.72(2)	2.666(2)	177(4)
O(2w)-H(3w)...O(4)	0.96(1)	1.87(1)	2.797(2)	160(3)
O(2w)-H(4w)...O(5f)	0.97(1)	2.16(2)	2.98(1)	142(2)
O(2w)-H(4w)...O(5Af)	0.97(1)	1.92(2)	2.696(8)	136(3)
O(3w)-H(5w)...O(4wh)	0.95(1)	2.01(1)	2.890(3)	153(4)
O(4w)-H(8w)...O(3w)	0.96(1)	2.01(1)	2.775(2)	136(2)
O(4w)-H(7w)...O(1i)	0.97(1)	1.83(1)	2.754(2)	160(3)

(d) $-x+1, -y, -z+1$; (e) $-x+1, y, -z+1/2$; (f) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (g) $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$; (h) $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$; (i) $x-1/2, y+1/2, z$

Proprietà magnetiche del composto **17**.

In figura sono rappresentati gli andamenti del prodotto $\chi_M T$ e χ_M in funzione di *T*, per il composto **17**, nell'intervallo di temperatura 1.9-300 K [χ_M è la suscettività magnetica per due ioni Co(II)]. A temperature ambiente, il valore di $\chi_M T$ (ca 5.5 cm³ mol⁻¹ K) è molto simile a quello riportato per il composto **17a** ($\{[(\text{phen})_2\text{Co}]_2(\mu\text{-P}_2\text{O}_7)\} \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$). Questo valore rimane praticamente costante fino a 100 K, per poi decrescere fino a 0.90 cm³ mol⁻¹ K a 1.9 K. Così come già rilevato per **17a**, la presenza di un massimo nel plot della suscettività magnetica è osservabile a 3 K, e ciò è indice di un debole ma significativo accoppiamento magnetico tra i due centri paramagnetici. Il valore di *J* calcolato per questo sistema equivale a -1.35 cm⁻¹ [1.23 nel caso di **17a**]. La trattazione di questi dati è esattamente

analoga a quella presentata da Julve *et al.* per il composto **17a**, ai quali si rimanda per ulteriori dettagli.^{1b}

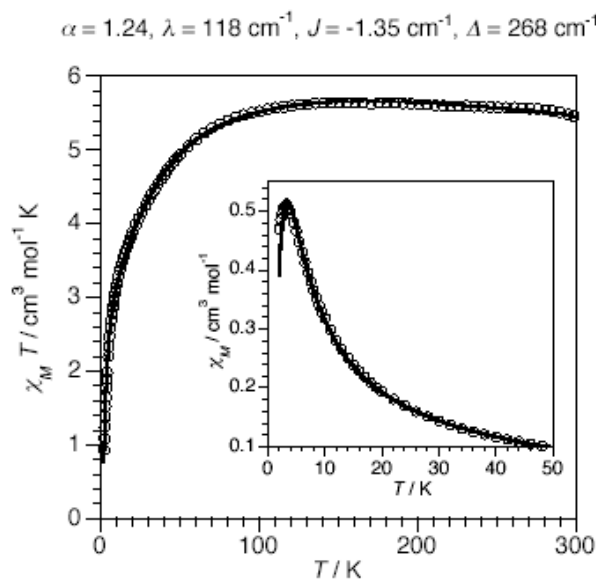


Figura 2. 5. 10. Variazione termica di $\chi_M T$ per il composto **17**: (o) dati sperimentali; (-) curva teorica. Nell’inserto è rappresentato l’andamento di χ_M vs T.

Il significato dei parametri indicati è riportato così come in [1b]: λ = parametro di accoppiamento spin-orbit; α = fattore di riduzione orbitalica definito come $\alpha = Ak$, dove A rappresenta un parametro di “campo cristallino” [$A = 1.5$ in un campo cristallino debole, e $A = 1$ in un campo cristallino forte] e k considera la riduzione del momento orbitalico causata dalla delocalizzazione degli elettroni spaiati; Δ = gap di energia tra i termini di singoletto e di doppietto generate dallo splitting del termine orbitalico T_1 dovuti alla simmetria assiale.

Questi parametri compaiono nell’espressione dell’Hamiltoniano utilizzato da Julve *et al.* per descrivere il fenomeno di accoppiamento magnetico in un dimerico di Co(II) [$S_1 = S_2 = 3/2$] con gli ioni metallici in geometria di coordinazione ottaedrica:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2 - \sum_{i=1}^2 \alpha\lambda\hat{L}_i\hat{S}_i + \sum_{i=1}^2 \Delta[\hat{L}_{zi}^2 - 2/3] + \beta H \sum_{i=1}^2 (-\alpha\hat{L}_i + g_e\hat{S}_i)$$

{[Co₂(P₂O₇)(bpym)₂] · 5H₂O}_n (18). Il composto **18** presenta una struttura tridimensionale polimerica porosa di formula [Co₂(P₂O₇)(bpym)₂] (figura 2.5.11), i cui canali risultano riempiti, in maniera disordinata, da un elevato numero di molecole di solvente. Come già osservato in **17**, ciascun atomo di cobalto(II) è legato a 4 atomi di azoto appartenenti a due molecole di bipyrimidina cristallograficamente non equivalenti, disposte tra loro in *cis*, e a 2 atomi di ossigeno di un gruppo pirofosfato, ed esibisce il classico intorno ottaedrico distorto, in cui la deviazione dalla geometria ideale è prevalentemente dovuta al piccolo angolo di bite della bpym [valore medio 75.75(1)°]. I valori delle distanze di legame Co-N [valore medio 2.169(1) Å] e Co-O [valore medio 2.032(1) Å] (vedi tabella 1.5.1) sono ancora una volta in accordo con quelli aspettati, così come le distanze e gli angoli di legame all’interno dei leganti bpym e pyr. A differenza di quanto rilevato per il composto **17**, questa volta entrambi i leganti presentano un unico modo di coordinazione [bis-bidentato] ed interconnettono ciascun centro metallico con altri 3, cristallograficamente equivalenti, con separazione Co...Co pari ca. a 5.34(1) Å [attraverso il ponte pyr] e 5.75(1) Å [valore medio attraverso il ponte bpym].

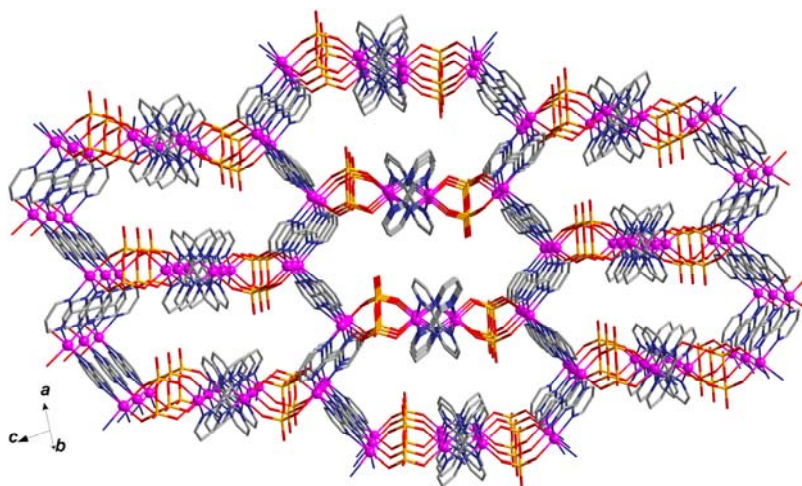


Figura 2. 5. 11. Vista del network tridimensionale del composto **18** nella direzione della diagonale degli assi *a* e *b*. Gli atomi di idrogeno sui leganti bpym e le molecole d'acqua di cristallizzazione sono stati omessi per maggiore chiarezza.

18: Disordine. Dal punto di vista cristallografico, il composto presenta una caratteristica atipica ed assai rilevante, ossia un elevato disordine statico a livello di una delle due molecole di bpym. L'elevata instabilità dei cristalli fuori dalla soluzione madre a causa della repentina perdita di solvente è da escludere come causa di tale disordine, che riguarda soltanto suddetta parte della struttura e naturalmente, ma per cause diverse, le molecole d'acqua contenute nei canali. Le difficoltà sperimentali legate all'instabilità dei cristalli sono state infatti minimizzate, come accennato nella sezione sperimentale, impostando delle raccolte brevi su dei cristalli montati in paratone. Per di più, i dati finali, quelli presentati in questa tesi e già depositati nella banca dati CSD, si riferiscono ad una raccolta effettuata a 100 K, che ha consentito un rilascio del solvente ancora più lento da parte del cristallo sottoposto ad analisi diffrattometrica e, conseguentemente, l'acquisizione di dati di diffrazione di migliore qualità. Un modello soddisfacente per la trattazione di questo disordine (permanente anche a bassa temperatura) è stato trovato individuando per la molecola disordinata due diversi *sets* di atomi, vale a dire splittandola su due posizioni differenti, con occupanza totale pari ad 1 (figura 2.5.12).

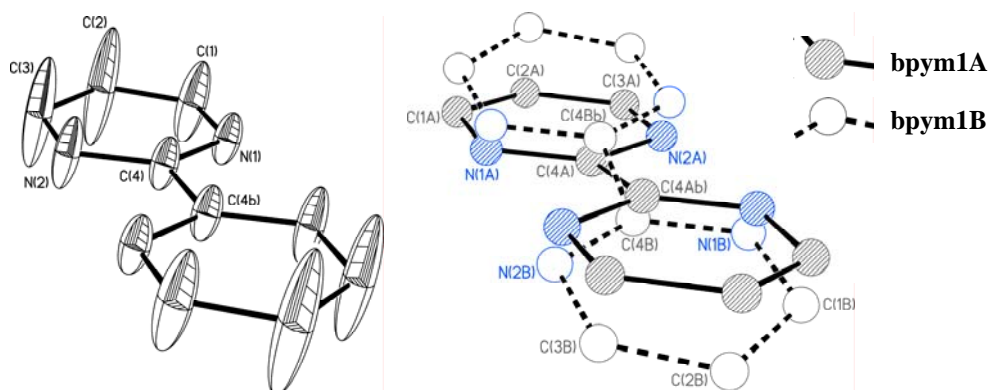


Figura 2. 5. 12. *A sinistra:* Aspetto degli ellissoidi termici (50% di probabilità) degli atomi della molecola di biperimidina disordinata: dati relativi alla raccolta a 100K. *A destra:* modello ottimizzato splittando la molecola in due (bpym1A e bpym1B). La permanenza di tale tipo di disordine a bassa temperatura fa presupporre che non si tratti di disordine dinamico bensì statico, come indicato nel testo.

I dettagli di questo procedimento sono ampiamente descritti nell' *Electronic Supporting Information file* associato alla comunicazione su *Dalton Trans.* riguardante il composto **18**. E' tuttavia utile, per poter proseguire con la descrizione della struttura, riprendere qui alcune delle informazioni ivi contenute, utilizzando per comodità il medesimo schema logico che ne ha guidato la compilazione.

In particolare, chiamando bpym1 e bpym2 le due molecole di bpym cristallograficamente indipendenti presenti nell'unità ripetitiva della struttura polimerica di **18**, dall'analisi effettuata risulta che:

- la molecola indicata come bpym1 è disordinata in modo statistico su due posizioni, A [N(1A)N(2A)/N(1Ab)N(2Ab)] e B [N(1B)N(2B)/N(1Bb)N(2Bb)], i cui fattori di occupanza sono risultati essere ca. 0.6 e 0.4, rispettivamente [(b) = 2-x, 1-y, 1-z].
- la molecola indicata come bpym2 ([N(3)N(4)/N(3c)N(4c)]) non presenta disordine rilevante e può essere definita in maniera classica, attraverso un singolo set di atomi [(c) = 1.5-x, 0.5-y, 1-z].

In sostanza, la descrizione strutturale del composto **18** risulterebbe inesatta se non si puntualizzasse che ciascun atomo di cobalto(II) è coordinato ad un gruppo pirofosfato ed un gruppo bipyrimidina, la cui posizione nel reticolo tridimensionale cristallino è con buona approssimazione quella ricavabile attraverso le operazioni di simmetria del gruppo spaziale in cui il composto cristallizza (C2/c), e ad una seconda molecola di bpym che, essendo disordinata su due posizioni, non risponde totalmente alle suddette operazioni di simmetria.

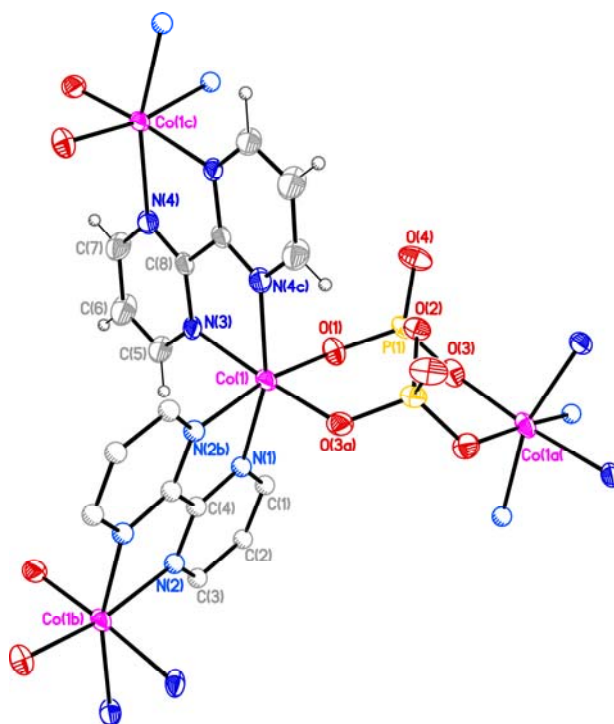


Figura 2. 5. 13. Rappresentazione ORTEP (ellissoidi termici al 50% di probabilità) dell'intorno degli atomi di cobalto(II) in **18**. Per chiarezza, viene riportato soltanto uno dei due distinti set di atomi che identificano la molecola di bpym disordinata. [(a) = 2-x, y, 3/2-z; (b) = 2-x, 1-y, 1-z; (c) = 3/2-x, 1/2-y, 1-z].

Sebbene le strutture cristalline contenenti disordine statico siano parecchie, nel composto **18** esso assume una rilevanza particolare (ed è per questo motivo che viene tanto discusso) per un duplice

motivo. (1) E' certamente la prima volta che un simile disordine statico viene osservato per una molecola di bpym a ponte; inoltre (2), nella struttura di **18**, sebbene ciascun atomo di cobalto occupi posizioni cristallograficamente equivalenti, la presenza di tale disordine implica la perdita locale del centro di inversione a livello del legame C-C tra gli anelli pirimidinici della bpym in questione, ed una lieve differenza, statistica, nell'intorno geometrico di atomi di cobalto adiacenti. In sostanza, sebbene il composto **18** cristallizzi nel gruppo centrosimmetrico C2/c, va necessariamente messa in conto una certa diminuzione locale di simmetria, probabilmente determinante per la comprensione delle proprietà magnetiche di bulk.

Un frammento del motivo polimerico viene riportato in figura 2.5.13, mentre i parametri strutturali [principali distanze ed angoli di legame] per **18** vengono riportati in tabella 2.5.3., tenendo conto del disordine statico di una delle due molecole di bpym di cui abbiamo appena discusso.

Tabella 2.5.3. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per il composto **18** [in nero: parametri fissi; in grigio: parametri in presenza di bpym1A ; in blu: parametri in presenza di bpym1B].

Co(1)-O(1)	2.053(2)	Co(1)-N(3)	2.176(3)
Co(1)-O(3a)	2.042(2)	Co(1)-N(4c)	2.180(3)
Co(1)-N(1A)	2.161(5)	Co(1)-N(1B)	2.115(6)
Co(1)-N(2Ab)	2.194(4)	Co(1)-N(2Bb)	2.142(6)
O(1)-Co(1)-O(3a)	92.5(1)	O(3a)-Co(1)-N(3)	174.7(1)
O(1)-Co(1)-N(3)	88.1(1)	O(3a)-Co(1)-N(4c)	98.8(1)
O(1)-Co(1)-N(4c)	94.5(1)	N(3)-Co(1)-N(4c)	75.9(1)
O(1)-Co(1)-N(1A)	92.8(1)	O(1)-Co(1)-N(1B)	95.0(2)
O(1)-Co(1)-N(2Ab)	170.0(1)	O(1)-Co(1)-N(2Bb)	166.1(2)
O(3a)-Co(1)-N(1A)	96.6(2)	O(3a)-Co(1)-N(1B)	86.4(2)
O(3a)-Co(1)-N(2Ab)	83.0(1)	O(3a)-Co(1)-N(2Bb)	97.1(2)
N(3)-Co(1)-N(1A)	88.6(2)	N(3)-Co(1)-N(1B)	98.8(2)
N(3)-Co(1)-N(2Ab)	97.3(2)	N(3)-Co(1)-N(2Bb)	83.3(2)
N(4c)-Co(1)-N(1A)	162.6(2)	N(4c)-Co(1)-N(1B)	169.0(2)
N(4c)-Co(1)-N(2Ab)	95.0(1)	N(4c)-Co(1)-N(2Bb)	93.9(2)
N(1)-Co(1)-N(2Ab)	79.0(2)	N(1A)-Co(1)-N(2Bb)	75.7(2)
Co(1)···Co(1a)	5.335(1)	Co(1a)-Co(1)-Co(1b)	114.7(1)
Co(1)···Co(1b)	5.744(1)	Co(1a)-Co(1)-Co(1c)	125.0(1)
Co(1)···Co(1c)	5.809(1)	Co(1b)-Co(1)-Co(1c)	119.9(1)

18: Struttura tridimensionale. Nella struttura del composto **18**, catene contenenti atomi di cobalto(II) legati da molecole di bipyrimidina si propagano in maniera ordinata secondo le direzioni delle due diagonali del piano *ab*, la [1 0 1] e la [-1 0 1], formando un angolo diedro pari ca. a 67°. Il network tridimensionale di **18** può essere descritto come derivante dal *self assembling* di queste catene attraverso gli ioni pirofosfato a ponte, processo che produce dei grandi canali elicoidali, con spazio accessibile per le molecole di solvente pari a ca. il 39% della cella unitaria (figura 2.5.14).

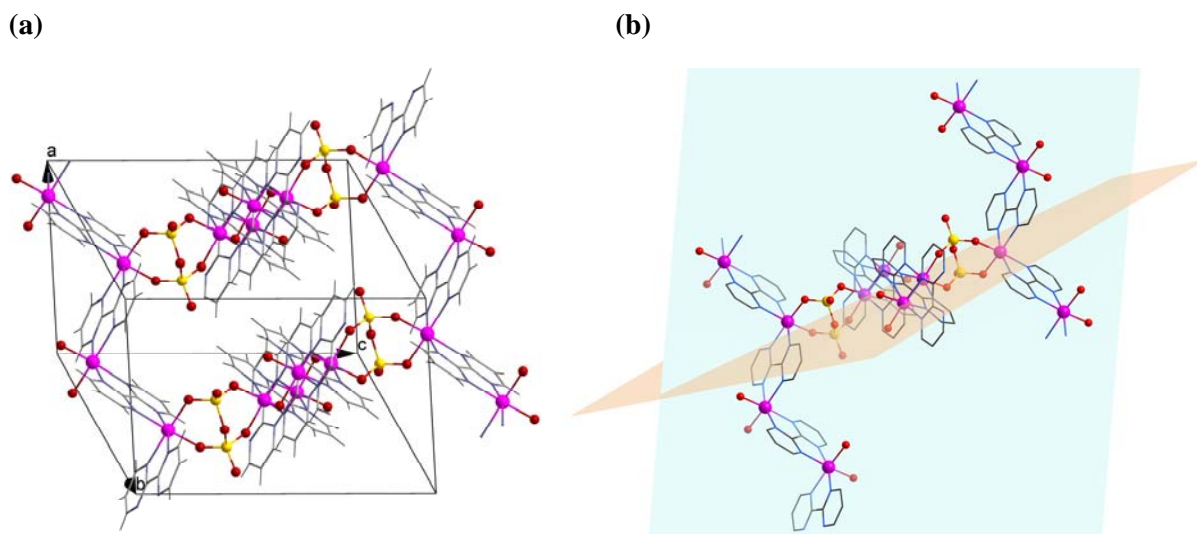


Figura 2.5.14. (a) Arrangiamento relativo delle catene μ -bpym di cobalto(II), connesse tra loro attraverso ponti pirofosfato, che crescono secondo le direzioni delle diagonali del piano ab . (b) angolo diedro tra le direzioni di crescita dei due gruppi di catene.

Connettendo idealmente centri metallici adiacenti, è possibile definire *rings* decanucleari, che conferiscono ai canali un profilo pseudo-esagonale. Il motivo decamerico può essere descritto come formato da 2 sub-unità, costituita ognuna da 3 ioni Co(II) e due bpym a ponte (I) e legate, attraverso 4 distinti ponti pirofosfato, ad altre 2 sub-unità contenenti soltanto 2 ioni Co(II) ed una bpym a ponte (II) (figura 2.5.15).

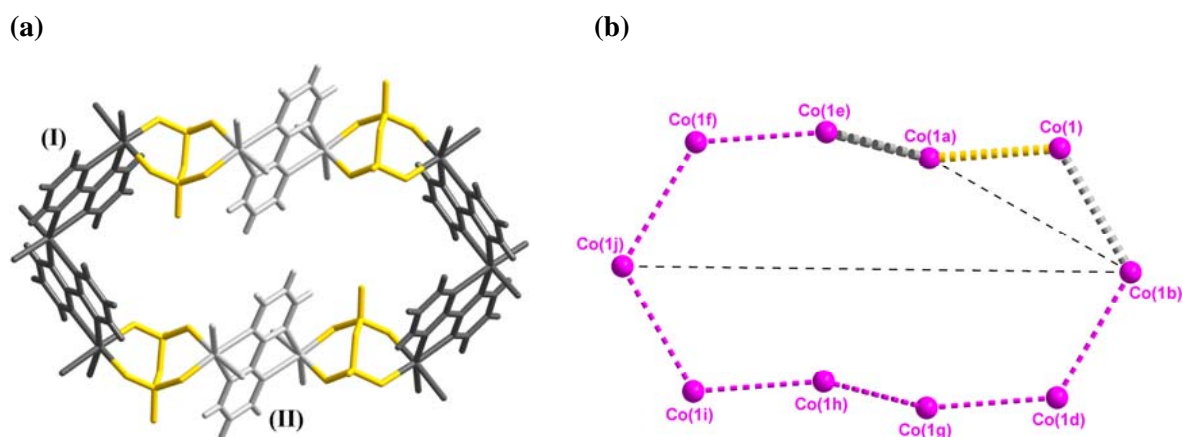


Figura 2.5.15. (a) Vista del *ring* decamerico in 18. Le sub-unità citate nel testo sono state evidenziate dai colori grigio scuro (I) e grigio chiaro (II), con gli anioni pirofosfato in giallo. (b) Scheletro del ring decamerico. Le distanze Co...Co evidenziate in grigio e giallo sono quelle attraverso i ponti bpym e pyr, rispettivamente [$\text{Co}(1a)\cdots\text{Co}(1e) \equiv \text{Co}(1)\cdots\text{Co}(1c)$, vedi tabella 2.5.3]. Le sottili linee tratteggiate, in nero, indicano la distanza più corta [9.33(1) Å] e quella più lunga [20.50(1) Å] all'interno del *ring*.

Lista completa delle distanze Co...Co *intra-ring* non equivalenti [escluse adiacenti]: $\text{Co}(1)\cdots\text{Co}(1d) = 9.99(1)$ Å, $\text{Co}(1)\cdots\text{Co}(1e) = 9.89(1)$ Å, $\text{Co}(1)\cdots\text{Co}(1f) = 14.79(1)$ Å, $\text{Co}(1)\cdots\text{Co}(1g) = 11.77(1)$ Å, $\text{Co}(1)\cdots\text{Co}(1h) = 13.65(1)$ Å, $\text{Co}(1)\cdots\text{Co}(1i) = 17.81(1)$ Å, $\text{Co}(1)\cdots\text{Co}(1j) = 18.32(1)$ Å, $\text{Co}(1a)\cdots\text{Co}(1b) = 9.33(1)$ Å, $\text{Co}(1a)\cdots\text{Co}(1d) = 10.89(1)$ Å, $\text{Co}(1a)\cdots\text{Co}(1h) = 10.60(1)$ Å, $\text{Co}(1a)\cdots\text{Co}(1j) = 13.39(1)$ Å, $\text{Co}(1b)\cdots\text{Co}(1e) = 13.78(1)$ Å, $\text{Co}(1b)\cdots\text{Co}(1f) = 18.34(1)$ Å, $\text{Co}(1b)\cdots\text{Co}(1j) = 20.50(1)$ Å [(a) $2-x, y, 3/2-z$; (b) $2-x, 1-y, 1-z$; (c) $3/2-x, 1/2-y, 1-z$; (d) $1/2+x, 1/2+y, z$; (e) $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; (f) $5/2-x, 1/2-y, 2-z$; (g)

$5/2-x, 1/2+y, 3/2-z$; (h) $1+x, 1-y, 1/2+z$; (i) $3-x, 1-y, 2-z$; (j) $1+x, y, 1+z$].

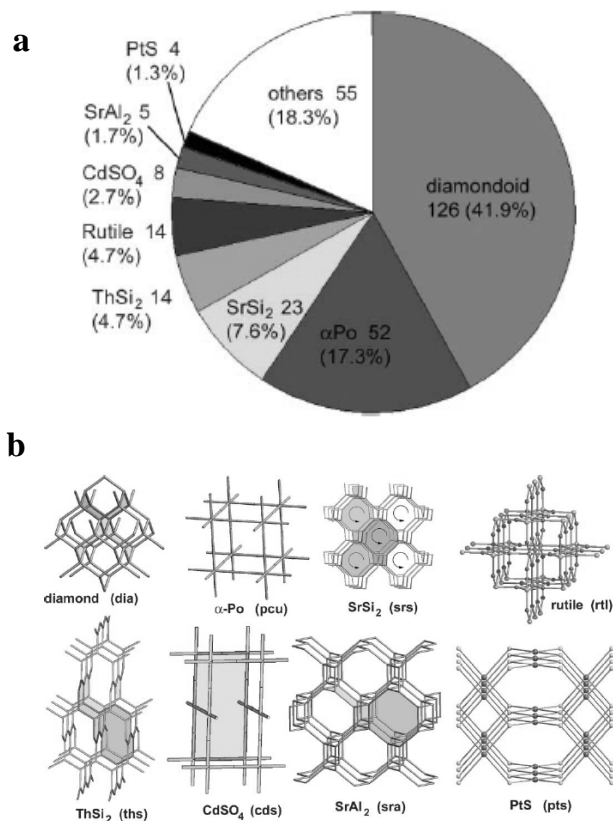


Figura 2.5.16. (a) Distribuzione statistica delle diverse tipologie di network all'interno delle 301 strutture interpenetrate depositate nelle banche dati CSD ed ICSD. (b) Le più comuni tipologie osservate tra le 301 strutture interpenetrate note; alcuni dei *rings* tipici di ciascun net sono evidenziati a colori. Immagine riprodotta dal [5].

In base alle sue caratteristiche, il network tridimensionale di **18** rientra in una tipologia specifica e ormai comune a diverse strutture 3D covalenti, quella del *3-connected-10-gon-net*, tipo ThSi₂. Uno studio effettuato sui composti che presentano strutture interpenetrate [in totale 301, tra quelle contenute nei databases CSD e ICSD], riportato in una review recente da Braga *et al.*,⁵ ha rivelato che, escludendo le strutture diamandoidi (ca.42%), circa il 10% delle rimanenti rientra nella tipologia del ThSi₂ (figura 2.5.16). Inoltre, secondo quanto riportato da O'Keeffe *et al.*,⁶ in un *Tutorial sui Principi del design geometrico dei solidi estesi*, tra le tre più comuni tipologie di 3-connected networks – quella bidimensionale della grafite e quelle tridimensionali del SrSi₂ [10₅.10₅.10₅] e del ThSi₂ [10₂.10₄.10₄]– quest'ultima sarebbe particolarmente favorita dalla presenza di due differenti tipi di *link* (leganti a ponte), arrangiati come a formare una T. Questa è, di fatto, la situazione che possiamo riscontrare nel composto **18**, con le due bpym a formare le braccia della T ed il pirofosfato il tronco.

La *tutorial review* citata è di grandissimo aiuto per la comprensione della simbologia associata alle geometrie dei network tridimensionali. Nel caso del composto **18** si ha un “3-connected 10-gon net (10₂.10₄.10₄)” perché: (1) ciascun atomo di cobalto è legato ad altri 3 attraverso i due ponti bpym e il ponte pyr (connettività = 3); (2) il più piccolo *ring* descrivibile in base alla connettività del cobalto è un decamero; (3) i tre angoli derivanti dalla connettività del cobalto sono più volte utilizzabili per costruire decameri differenti, in particolare uno di essi è comune a 2

rings (10_2), mentre gli altri due sono comuni ciascuno a 4 rings ($10_4.10_4$), come illustrato in figura 2.5.17.

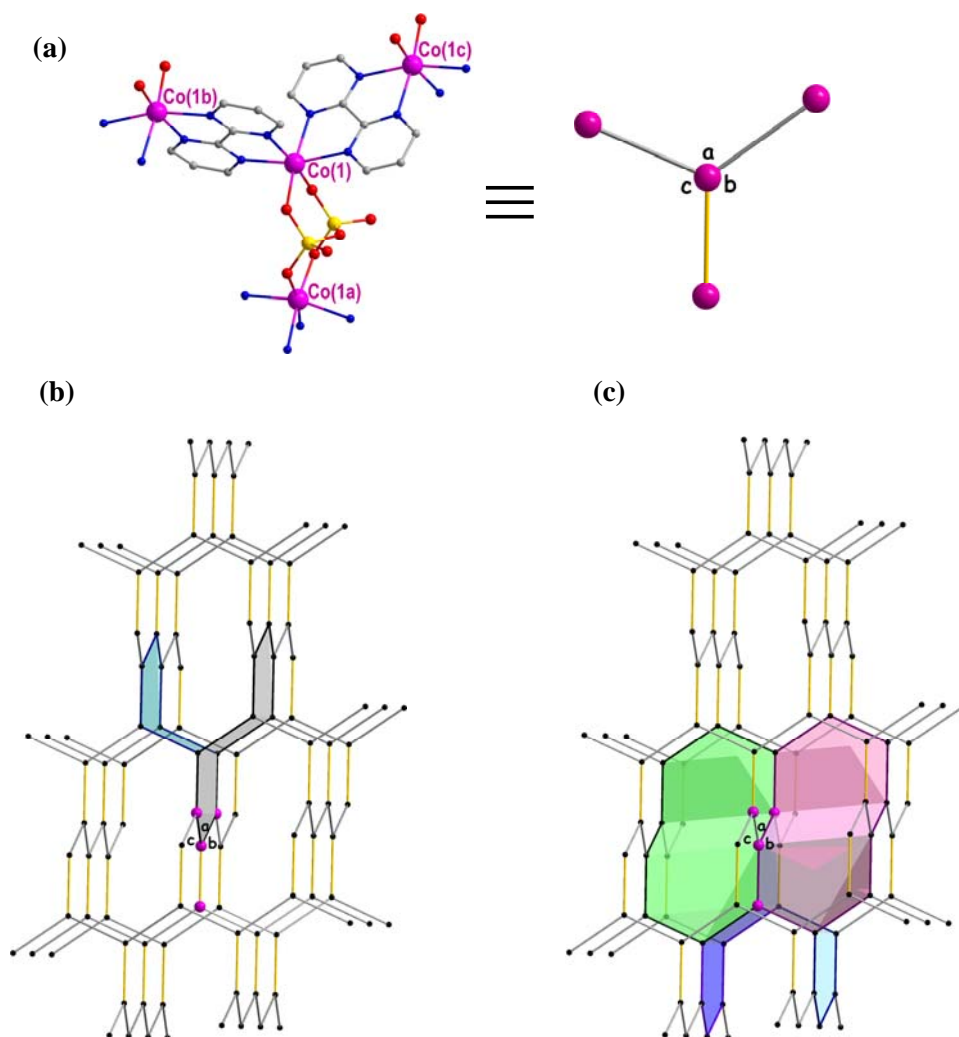


Figura 2. 5. 17. (a) Stilizzazione dell'unità ripetitiva di **18**; i tre differenti angoli derivanti dalla tripla connettività di Co(1) sono chiamati a, b e c [Si noti che $b \approx c$ (vedi tabella x)]; i segmenti in grigio simulano i ponti bpym, quello in giallo il ponte pyr; (b) i due possibili 10 -gon-rings che hanno in comune l'angolo a [ossia gli atomi Co(1b)-Co(1)-Co(1c)]; (c) i quattro possibili 10 -gon-rings che hanno in comune l'angolo b [ossia gli atomi Co(1c)-Co(1)-Co(1a)]; i quattro possibili rings con in comune l'angolo c sono equivalenti a questi ultimi.

Sebbene si sia appena detto che la tipologia tipo ThSi_2 non sia del tutto inusuale tra i composti 3D noti (soprattutto tra quelli a struttura interpenetrata), dal punto di vista della chimica di coordinazione sembra abbastanza interessante rilevare l'analogia esistente tra la struttura del composto **18** e quella riscontrata nella gabbia anionica di una serie di composti di Fe(III) contenenti ponti oxo- (o idrossido-) ed ossalato, di formula generale $\{\text{X}_2[\text{Fe}_2(\text{ox})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (o $\{\text{X}[\text{Fe}_2(\text{ox})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$) [dove X è un catione alcalino oppure ammonio-sostituito].⁷

La figura 2.5.18 mostra come si possa passare dal composto di Fe(III) a quello di Co(II) sostituendo idealmente leganti ossalato con biperimidina e i ponti oxo- (o idrossido-), insieme al cloruro terminale, con un ponte pirofosfato. L'esercizio è più di un semplice gioco, in quanto fa riflettere sulla possibilità di ottenere motivi identici a partire da *building blocks* dalle caratteristiche chimiche abbastanza differenti, che si riflettono poi sull'edificio risultante. Ad esempio, mentre nel caso dei composti di ferro(III) la gabbia è anionica e può ospitare al suo

interno sia molecole d'acqua di cristallizzazione sia piccoli cationi, nel caso del composto **18** il network è neutro, e i canali risultano riempiti soltanto da molecole di solvente. Inoltre, a causa delle dimensioni più ridotte dei leganti ossalato, oxo (o idroxo) e cloruro rispetto a bpym e pirofosfato, lo spazio vuoto accessibile alle molecole *guest* nei canali della prima struttura è leggermente maggiore che nel caso seconda, sebbene le distanze $\text{Fe}\cdots\text{Fe}^7$ *intra-ring* siano più corte di quelle $\text{Co}\cdots\text{Co}$ (figura 2.5.18).

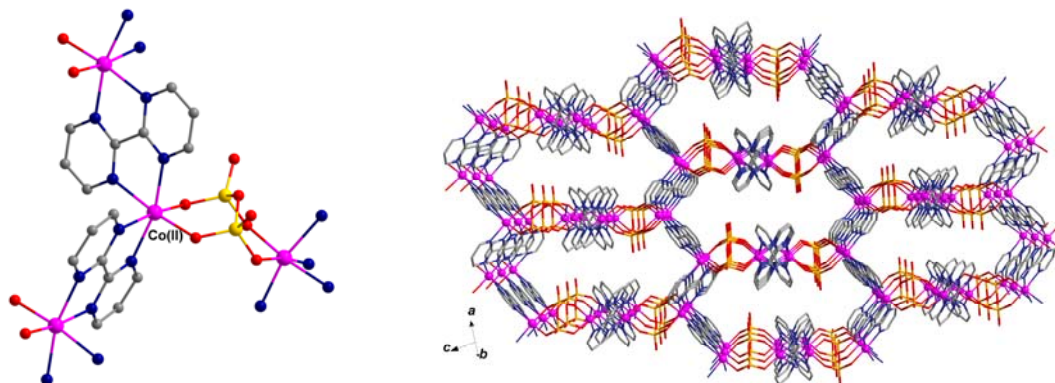
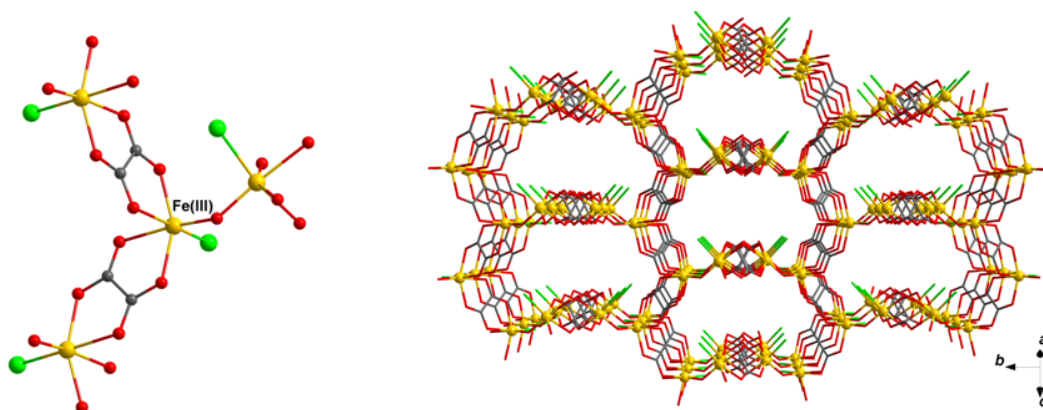
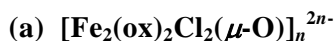


Figura 2. 5. 18. (a) *A sinistra*: unità ripetitiva comune alla serie di composti μ -ossalato, μ -oxo di ferro(III) e, *a destra*: network 3D risultante; (b) *a sinistra*: unità ripetitiva del composto **18** e, *a destra*: network 3D risultante.

L'ottenimento del tutto casuale del composto **18** (si ricorda che la crescita dei cristalli è avvenuta per diffusione lenta dei reagenti in tubo ad H, a partire da quantità non stechiometriche), non rappresenta propriamente un *goal* nel campo della *crystal engineering*, perché è mancata una programmazione a monte. Tuttavia, l'importanza del risultato si colloca nel campo dell'ingegneria cristallina perché fornisce un contributo a tale scienza, individuando nel trio di reagenti cobalto(II), bpym e pirofosfato un nuovo sistema idoneo a costruire *3-connected-10-gon-nets*. Poiché, come ben noto, il ruolo giocato dai controioni è spesso determinante ai fini del risultato, anche nel caso in cui essi siano assenti nella struttura finale, resta da verificare la possibilità di ottenere lo stesso network a partire da sali di Co(II) e pyr diversi da quelli qui utilizzati [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$]. Inoltre, fatto ancor più necessario, rimane da verificare la possibilità di ottenere composti analoghi con gli altri ioni metallici 2+ della prima serie di

transizione, così come è avvenuto per i composti bidimensionali di bpym e ossalato. Come accennato nell'introduzione, infatti, i tentativi condotti fino a questo momento per sintetizzare e cristallizzare composti contenenti bpym e pyr con altri ioni della prima serie come Mn(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II) non hanno portato a risultati positivi.

Soltanto nel caso del nichel si è ottenuto un composto la cui analisi preliminare sembra confermare che si tratti di un 3D analogo al composto **18** (lo spettro IR è praticamente sovrapponibile, ved figura 2.5.19). Tuttavia, mancando dei cristalli singoli di dimensioni opportune ad essere investigati tramite tecnica diffrattometrica standard e considerando i problemi già affrontati per il caso dei composti bidimensionali, si è scelto di non trattare ulteriormente il caso di questo composto in questa tesi, rimandando la sua discussione a tempi futuri, in attesa di più dati.

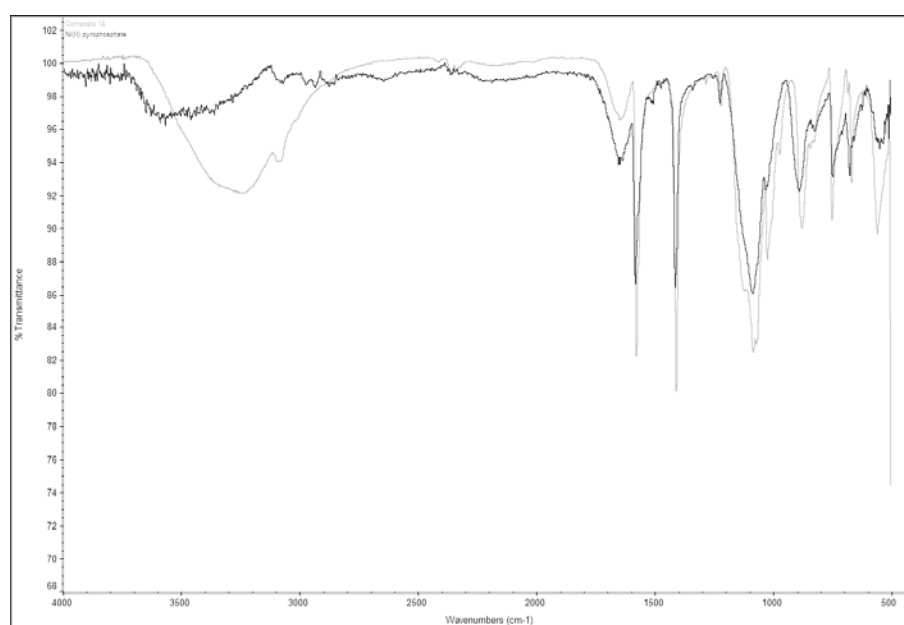


Figura 2. 5. 19. Confronto tra gli spettro IR del composto di Ni(II) (scuro) e del composto **18** (chiaro).

Le proprietà magnetiche del composto **18** risultano molto interessanti, in quanto rivelano la presenza di spin canting con $T_c = 19\text{K}$. Per i dettagli riguardanti il comportamento magnetico del composto si rimanda all'Allegato 1.

Bibliografia.

1. (a) N. Marino, T. F. Mastropietro, D. Armentano, G. De Munno, R. P. Doyle, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.* (2008), 38, 5152-5154 (allegato 1); (b) O. F. Ikotun, W. Ouellette, F. Lloret, P. E. Kruger, M. Julve and R. P. Doyle, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, doi: 10.1002/ejic.200800196; (c) O. F. Ikotun, N. G. Armatus, M. Julve, P. E. Kruger, F. Lloret, M. Nieuwenhuyzen and R. P. Doyle, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 6668; (d) R. P. Doyle, M. Nieuwenhuyzen and P. E. Kruger, *Dalton Trans.* 2005, 23, 3745; (e) P. E. Kruger, R. P. Doyle, M. Julve, F. Lloret, M. Nieuwenhuyzen, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 1726, e riferimenti ivi contenuti.
2. (a) Heikinheimo, P.; Tuominen, V.; Ahonen, A. -K.; Teplyakov, A.; Cooperman, B.S.; Baykov, A.A.; Lahti, R.; Goldman, A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2001, 98, 3121. (b) Zyryanov, A. B.; Shestakov, A. S.; Lahti, R.; Baykov, A. A. *Biochem. J.* 2002, 367, 901.
3. P. Heikinheimo, V. Tuominen, A.-K. Ahonen, A. Teplyakov, B. S. Cooperman, A. A. Baykov, R. Lahti and A. Goldman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2001, 98, 3121;
4. G. De Munno, D. Armentano, M. Julve, F. Lloret, R. Lescouezec, J. Faus 1999, *Inorg. Chem.*, 38, 2234; J. M. Dominguez-Vera, J. M. Moreno, E. Colacio 2004, *Inorg. Chim. Acta*, 357, 611; D. Armentano, G. De Munno, J. Faus, F. Lloret, M. Julve 2001, *Inorg. Chem.*, 40, 655; S. G. Baca, H. Adams, C. S. Grange, A. P. Smith, I. Sazanovich, M. D. Ward 2007 *Inorg. Chem.*, 46, 9779
5. D. Braga, L. Brammer, N. R. Champness, *CrystEngComm*, 2005, 7(1), 1–19
6. M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, *Journal of Solid State Chemistry* 152, (2000), 3.
7. (a) D. Armentano, T. F. Mastropietro, G. De Munno, P. Rossi, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 3772; (b) D. Armentano, G. De Munno, T. F. Mastropietro, M. Julve and F. Lloret, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 10778; (c) D. Armentano, G. De Munno, T. F. Mastropietro, D. Proserpio, M. Julve and F. Lloret, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 5177; (d) D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, A. V. Palii and M. Julve, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 2007.

Allegato 1
(pp. 143 – 145)

N. Marino, T. F. Mastropietro, D. Armentano, G. De Munno, R. P. Doyle, F. Lloret, M. Julve, “Spin Canting in an Unprecedented Three-Dimensional Pyrophosphate- and 2,2’-Bipyrimidine-Bridged Cobalt(II) Framework”, *Dalton Trans.* (2008), 38, 5152-5154 (Communication).

Spin canting in an unprecedented three-dimensional pyrophosphate- and 2,2'-bipyrimidine-bridged cobalt(II) framework†

Nadia Marino,^a Teresa F. Mastropietro,^a Donatella Armentano,^a Giovanni De Munno,^{*a} Robert P. Doyle,^b Francesc Lloret^c and Miguel Julve^{*c}

Received 29th July 2008, Accepted 5th August 2008

First published as an Advance Article on the web 30th August 2008

DOI: 10.1039/b813097n

The three-dimensional cobalt(II) compound of formula $\{[\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{bpym})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$, where the pyrophosphate and 2,2'-bipyrimidine act as bridging ligands, is a new example of a spin-canted antiferromagnet with $T_c = 19$ K.

The design and synthesis of porous metal–organic frameworks (MOFs) has attracted great attention in recent years.¹ The interest in such systems arises from the intriguing and versatile character of their architecture and their useful and promising properties for the construction of functional materials.² One of the most efficient synthetic routes to prepare novel porous MOFs with unique structures and properties consists of exploiting the self-assembling properties of appropriate metal ions with multifunctional bridging ligands. In recent studies, some of us have focused on the pyrophosphate anion ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) as a ligand with the aim of investigating its ability to mediate electronic interactions between the magnetic centers when acting as a bridge. In spite of the biological relevance of pyrophosphate³ and the large number of thorough studies concerning phosphate metabolism by the metal ions,^{3c,4} crystal structures of pyrophosphate-containing coordination compounds are still rare.⁵ This paucity of structural data on pyrophosphate-bridged complexes is due to several factors, the main ones being the easy hydrolysis it undergoes⁶ and its high negative charge. These features make the current investigation of its coordination chemistry more appealing. A recent search (August 2008) in the Cambridge Crystallographic Database shows that the structural reports on pyrophosphate-containing complexes deal only with low-dimensional compounds. Among these, a mononuclear copper(II) species,^{5c} homodinuclear copper(II),^{5d} cobalt(II),^{5a} manganese(II) and nickel(II)^{5b} compounds and tetranuclear vanadium(IV) and zinc(II)^{5c} complexes, where the metal ions are partially blocked with chelating ligands, have been recently described.

Aiming at enriching this family with higher dimensionality species with interesting magnetic properties, we used the neutral 2,2'-bipyrimidine molecule (bpym) as coligand thinking of its well-known ability to behave as a bridging ligand and to mediate magnetic interactions between the paramagnetic centers it links.⁷

^aDipartimento di Chimica, Università della Calabria, via P. Bucci 14/c, 87036, Rende, Cosenza, Italy. E-mail: demunno@unical.it

^bDepartment of Chemistry, Syracuse University, Syracuse, New York, 13244-4100, USA

^cDepartament de Química Inorgànica/Institut de Ciència Molecular (IC-Mol), Universitat de València, Polígono La Coma s/n, 46980, Paterna, València, Spain. E-mail: miguel.julve@uv.es

† Electronic supplementary information (ESI) available: Details of the crystallography for **1**, Fig. S1–S3 and Table S1. CCDC reference number 689770. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b813097n

Herein we report the synthesis,[‡] X-ray analysis at low temperature[§] and preliminary magnetic study[¶] of the first example of a covalently-bonded, three-dimensional pyrophosphate-bridged complex of formula $\{[\text{Co}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{bpym})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**), which behaves as a spin-canted antiferromagnet with $T_c = 19$ K.

Compound **1** is made of a neutral three-dimensional pyrophosphate- and bpym-bridged cobalt(II) network (Fig. 1) and crystallization water molecules. Its structure shows a motif analogous to that found in the anionic oxo- or hydroxo- and oxalate-bridged iron(III) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-ox})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-O})]_n^{2n-}$ or $[\text{Fe}_2(\mu\text{-ox})_2\text{Cl}_2(\mu\text{-OH})]_n^{n-}$ open frameworks,⁸ where the bpym group plays the role of the bridging oxalate and the pyrophosphate replaces both the oxo/hydroxo bridge and the terminal chlorine atom.

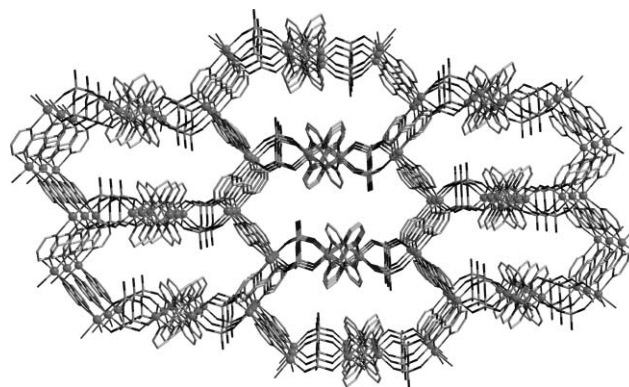


Fig. 1 A view of a fragment of the 3D network of compound **1** along the diagonal of the crystallographic *a* and *b* axes. The hydrogen atoms on the bpym ligand and the crystallization water molecules have been omitted for clarity.

Each cobalt atom exhibits a distorted octahedral environment, being bonded to four nitrogen atoms of two *cis* crystallographic non-equivalent bpym groups and two oxygen atoms of the pyrophosphate anion (Fig. 2). One of the two bpym molecules is disordered. A reasonable model for this disorder was found by identifying two ligand positions (see ESI†). Consequently, the metal centers occupy symmetrically equivalent positions but their chemical environments somewhat vary (Table S1†) in a statistical way.

The values of the Co–N [ranging from 2.115(6) to 2.194(4) Å] and Co–O [mean value 2.048(2) Å] bond lengths and those of the metal–metal separation through the pyrophosphate bridge [5.335(2) Å] and the bis-bidentate bpym [average value 5.777(2) Å] in **1** are in agreement with those reported in the literature for other bpym-^{7b-e} and pyrophosphate-bridged^{5a} cobalt(II) complexes.

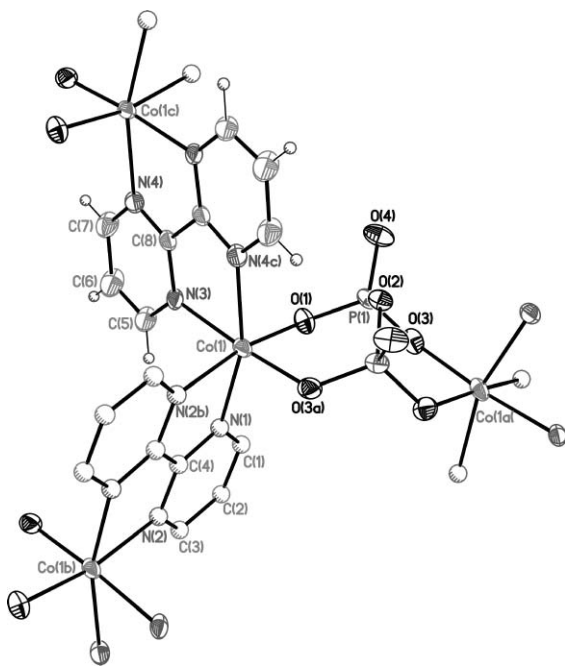


Fig. 2 ORTEP drawing (50% of probability level) of the cobalt environment in **1**. Only one of the two distinct set of atoms identifying the disordered bpy molecule (shaded circles) is reported for clarity. Selected bond lengths [Å]: Co(1)–O(1) 2.053(2), Co(1)–O(3a) 2.042(3), Co(1)–N(1) 2.161(5), Co(1)–N(2b) 2.194(4), Co(1)–N(3) 2.176(3), Co(1)–N(4c) 2.180(3) [symmetry codes: (a) = 2 – x, y, 3/2 – z; (b) = 2 – x, 1 – y, 1 – z; (c) = 3/2 – x, 1/2 – y, 1 – z].

Taking into account the connectivity of the cobalt atoms, the overall structure can be described as three-connected ten-gon nets ($10_2, 10_4, 10_4$)⁸ showing large pseudo-hexagonal tunnels (ca. 39% of the unit cell, Fig. S3†). These channels are filled with a high amount of crystallization water molecules, which are interlinked through an extensive network of hydrogen bonds, also involving the oxygen atoms of the pyrophosphate anion.

The magnetic properties of **1** in the form of $\chi_M T$ versus T plot [χ_M is the magnetic susceptibility per cobalt(II) ion] under an applied magnetic field of 1 T are shown in Fig. 3. At room

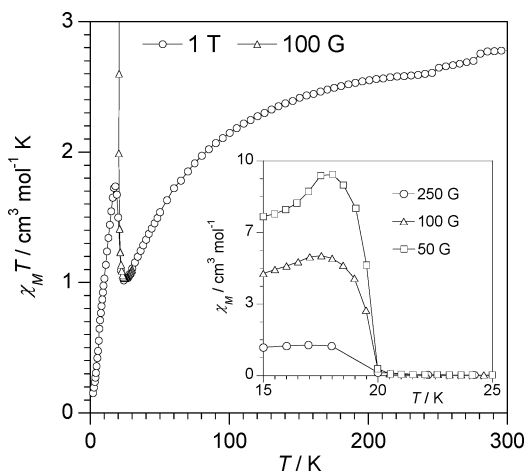
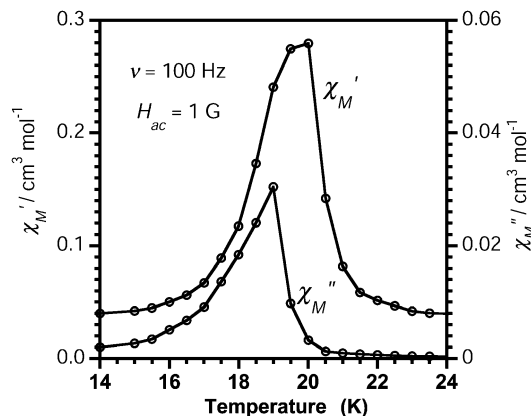


Fig. 3 Thermal variation of the $\chi_M T$ product for **1**. The inset shows the low temperature region of the χ_M vs T plot at different dc magnetic fields. The solid lines are guides for the eyes.

temperature, $\chi_M T$ is equal to $2.70 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, a value which is greater than that expected for a high-spin cobalt(II) ion through the spin-only formula (ca. $1.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ with $g = 2.0$). This is due to the occurrence in **1** of an unquenched orbital contribution typical of the ${}^4T_{1g}$ ground state in octahedral cobalt(II) species. Upon cooling, $\chi_M T$ continuously decreases and it reaches a minimum value of $1.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 21 K. This value, which is smaller than that expected for a magnetically isolated cobalt(II) ion [$\chi_M T$ ca. $1.73 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ for an effective spin $S_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ with $g_{\text{av}} = 4.3$],⁹ unambiguously supports the occurrence of a significant antiferromagnetic interaction. Below 21 K, there is an abrupt increase of $\chi_M T$ to a maximum of ca. $1.74 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 18 K (ca. $98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 100 G for the same temperature), the value of $\chi_M T$ becoming field dependent (see inset of Fig. 3) and it further decreases at lower temperatures. The decrease of $\chi_M T$ in the high temperature range is due to relatively large antiferromagnetic interactions (J) between the cobalt(II) ions across bis-bidentate bpy [antiferromagnetic couplings cover the range -4.2 to -7.0 cm^{-1} in previous bpy-bridged dicobalt(II) species^{7b-e}] and pyrophosphato bridges [$J = -1.23 \text{ cm}^{-1}$ in the dinuclear complex $\{[\text{Co}(\text{phen})_2]_2(\mu\text{-P}_2\text{O}_7)\} \cdot 6\text{MeOH}$ (phen = 1,10-phenanthroline)^{5a}] as well as to the depopulation of the higher-energy Kramers doublets of the Co(II) ions. The abrupt increase of $\chi_M T$ at $T < 21 \text{ K}$ is typical of spin canting, the value of the

(a)



(b)

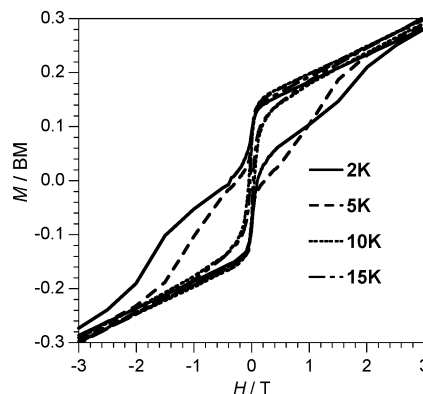


Fig. 4 (a) In-phase (χ_M') and out-of-phase (χ_M'') ac susceptibility vs the temperature for **1** in the lack of dc magnetic field. (b) Hysteresis loops of **1** at low temperatures.

temperature of the magnetic ordering ($T_c = 19$ K) being given by the position of the frequency-independent maximum of the out-of-phase signal (see Fig. 4a). **1** behaves as a soft magnet as evidenced by the magnetic hysteresis loop at 2.0 K (Fig. 4b) with values of the coercive field (H_c) and remnant magnetization (M_r) of 3600 G and $0.070 \mu_B$. The evaluation of the canting angle (α) in **1** can be done through the expression¹⁰ $\sin \alpha = M_w/M_s$ where M_w is the magnetization induced by a weak magnetic field and M_s is the saturation magnetization. A value of $\alpha = 1.8^\circ$ can be roughly estimated by assuming that $M_s = 2.2 \mu_B$ (value for a $S_{\text{eff}} = \frac{1}{2}$ with $g_{\text{av}} = 4.3$) and that $M_w \sim M_r$ at 2.0 K ($0.070 \mu_B$).

The magnetic anisotropy of the high-spin cobalt(II) and the antisymmetric exchange have to be at the origin of the observed spin canting of **1** at low temperatures.⁸

In summary, **1** provides us with an original example of a spin-canted antiferromagnet which can be seen as a first step toward the preparation of high- T_c cobalt(II) compounds.

Acknowledgements

This work is supported by the Italian MIUR and the Spanish Ministry of Science and Education (Projects CTQ-2007-61690 and the Consolider-Ingenio in Molecular Nanoscience CSD2007-00010).

Notes and references

‡ Complex **1** was obtained as orange prismatic crystals by slow diffusion in an H-shaped tube at room temperature of an aqueous solution of $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0.3 mmol, 0.134 g) into an aqueous solution containing $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3 mmol, 0.087 g) and bpym (0.6 mmol, 0.095 g). Suitable crystals for X-ray diffraction were obtained within two months. Yield: ca. 90%. Anal. calcd for $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{CoN}_4\text{O}_{9.50}\text{P}$ (**1**): C, 23.31; H, 4.40; N, 13.60%. Found: C, 23.22; H, 4.31; N, 13.68%. IR/KBr disk: a broad band at 1085 cm^{-1} with shoulders at 1180 and 1061 cm^{-1} (presence of coordinated pyrophosphate),⁵ two peaks at 1579 and 1411 cm^{-1} (bridging bpym)⁷ and a strong broad band at 3241 cm^{-1} and a weak band at 1646 cm^{-1} (occurrence of water molecules).

§ Crystal data of **1**: $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{CoN}_4\text{O}_{9.50}\text{P}$, $M_r = 412.16$, monoclinic, space group $C2/c$, $a = 11.427(1) \text{ \AA}$, $b = 16.412(1) \text{ \AA}$, $c = 16.360(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99.629(3)^\circ$, $V = 3025.0(4) \text{ \AA}^3$, $T = 100(2) \text{ K}$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.810 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.299 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1696$, $\text{GoF} = 1.021$. A total of 21 657 reflections were collected and 3838 were unique ($R_{\text{int}} = 0.0327$). R_1 and wR_2 were 0.0557 and 0.1444, respectively, for 207 parameters and 4771 reflections [$I > 2\sigma(I)$]. CCDC 689770 for **1**. See DOI: 10.1039/b813097n.

¶ Magnetic susceptibility measurements on a polycrystalline sample of **1** were carried out with a Quantum Design MPMS-XL-5 SQUID magnetometer in the temperature range 1.9–300 K and under dc magnetic fields covering the range 50–10 000 G. The M vs. H measurements were performed at 2, 5, 10 and 15 K in the field range 0–5 T.

- 1 (a) D. L. Long, A. J. Blake, N. R. Champness and M. Schröder, *Chem. Commun.*, 2000, **15**, 1369; (b) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 276; (c) O. M. Yaghi, M. O'Keefe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705; (d) P. Day, *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials*,

- Conductors and Magnets, *NATO ASI Ser., Ser. C*, 1999, **518**, 253; (e) C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2003, **14**, 2781; (f) C. N. R. Rao, S. Natarajan and R. Vaidyanathan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 1466.
- 2 (a) J. S. Seo, D. M. Whang, H.-Y. Lee, S. I. Jun, J.-H. Oh, Y. J. Jeon and K. Kim, *Nature*, 2000, **404**, 982; (b) *Magnetism: Molecules to Materials*, ed. J. S. Miller and M. Drillon, Wiley VCH, Weinheim, 2001; (c) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García and V. Laukhin, *Nature*, 2000, **408**, 447; (d) E. Coronado and E. Palomares, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3593; (e) P. G. Lacroix, I. Malfant, S. Benard, P. Yu, E. Rivière and K. Nakatani, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 441.
- 3 (a) J. E. Walker, *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 2438, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 2308); (b) P. D. Boyer, *Angew. Chem.*, 1998, **110**, 2424, (*Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 2296); (c) *The Biochemistry of Nucleic Acids*, ed. R. L. P. Adams, J. T. Knowler and D. P. Leader, Chapman and Hall, New York, 10th edn, 1986; (d) *Nucleic Acids in Chemistry and Biology*, G. M. Blackburn and M. J. Gait, Oxford University Press, Oxford, 2nd edn, 1996; (e) W. N. Lipscomb and N. Sträter, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2375 and references therein.
- 4 (a) E. H. Harutyunyan, I. P. Kuranova, B. K. Vainshtein, W. E. Hohne, V. S. Lamzin, Z. Dauter, A. V. Teplyakov and K. S. Wilson, *Eur. J. Biochem.*, 1996, **239**(1), 220; (b) M. R. Gómez-García, M. Losada and A. Serrano, *Biochem. J.*, 2006, **395**(1), 211.
- 5 (a) O. F. Ikotun, W. Ouellette, F. Lloret, P. E. Kruger, M. Julve and R. P. Doyle, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, **17**, 2691; (b) O. F. Ikotun, N. G. Armatus, M. Julve, P. E. Kruger, F. Lloret, M. Nieuwenhuyzen and R. P. Doyle, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 6668; (c) R. P. Doyle, M. Nieuwenhuyzen and P. E. Kruger, *Dalton Trans.*, 2005, **23**, 3745; (d) P. E. Kruger, R. P. Doyle, M. Julve, F. Lloret and M. Nieuwenhuyzen, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 1726; (e) J. Y. Xu, J. L. Tian, Q. W. Zhang, J. Zhao, S. P. Yan and D. Z. Liao, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, **11**, 69; (f) Y. Funahashi, A. Yoneda, C. Taki, M. Kosuge, T. Ozawa, K. Jitsukawa and H. Masuda, *Chem. Lett.*, 2005, **34**, 1332; (g) X.-Y. Yi, Q.-F. Zhang, T. C. H. Lam, E. Y. Y. Chan, I. D. Williams and W.-H. Leung, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 328; (h) D. H. Lee, J. H. Im, S. U. Son, Y. K. Chung and J.-I. Hong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7752; (i) C. du Peloux, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot and F. Secheresse, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 2808; (j) J. L. Kissick and A. M. Chippindale, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2002, **58**, m80; (k) A. M. Chippindale, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 818.
- 6 (a) P. Heikinheimo, V. Tuominen, A.-K. Ahonen, A. Teplyakov, B. S. Cooperman, A. A. Baykov, R. Lahti and A. Goldman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2001, **98**, 3121; (b) A. B. Zyrjanov, A. S. Shestakov, R. Lahti and A. A. Baykov, *Biochem. J.*, 2002, **367**, 901.
- 7 (a) M. Julve, M. Verdager, G. De Munno, J. A. Real and G. Bruno, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 795; (b) G. Brewer and E. Sinn, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4580; (c) G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus and A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 1175; (d) G. De Munno, T. Poerio, M. Julve, F. Lloret and G. Viau, *New J. Chem.*, 1998, **22**, 299; (e) O. Fabelo, J. Pasán, F. Lloret, M. Julve and C. Ruiz-Pérez, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 3568.
- 8 (a) D. Armentano, T. F. Mastropietro, G. De Munno, P. Rossi, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 3772; (b) D. Armentano, G. De Munno, T. F. Mastropietro, M. Julve and F. Lloret, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10778; (c) D. Armentano, G. De Munno, T. F. Mastropietro, D. Proserpio, M. Julve and F. Lloret, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5177; (d) D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, A. V. Palii and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2007.
- 9 (a) R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1986; (b) J. M. Herrera, A. Bleuzen, Y. Dromzée, M. Julve, F. Lloret and M. Verdager, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 7052; (c) F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García and E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 3432.
- 10 O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.

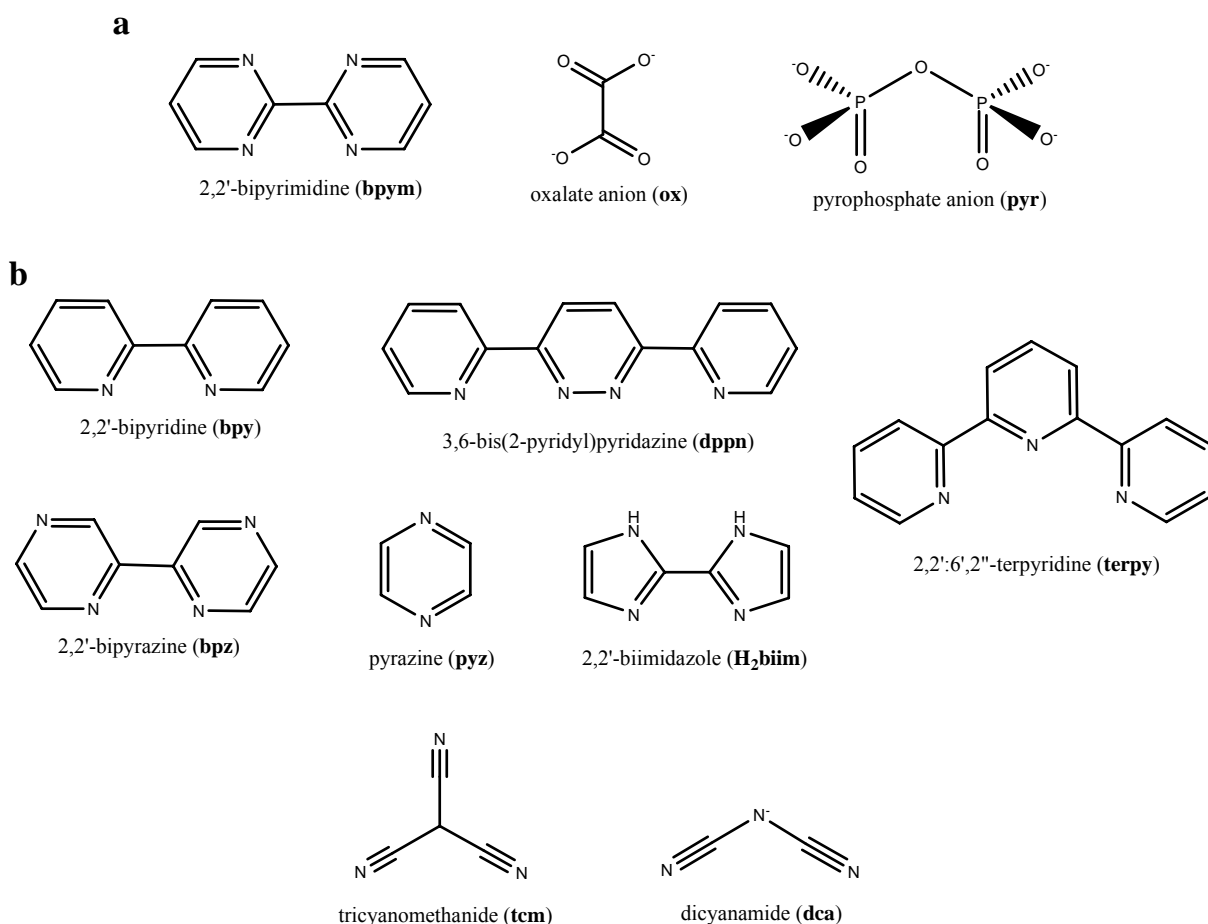
Capitolo 3

Complessi di Cu(II) e Re(IV) contenenti vari leganti azotati: 4 casi di studio.

Gli argomenti trattati in questo capitolo si riferiscono all'attività di ricerca intrapresa durante il periodo trascorso all'Istituto de Ciencia Molecular dell'Università di Valencia, sotto la supervisione del prof. Miguel Julve. Le tematiche affrontate sono varie e, come accennato nella Premessa, alcune ancora in via di sviluppo. Il filo conduttore è rappresentato dall'estensione della linea di ricerca che ha prodotto i risultati esposti nel Capitolo 2 verso l'impiego di leganti ulteriori, appartenenti alla categoria delle molecole eterocicliche aromatiche e a quella degli organo-cianuri (schema 3.1), con finalità da ricercarsi nella maggior parte dei casi nell'ambito del magnetismo molecolare.

In generale, leganti "terminali" (chelanti) sono stati preferiti per investigare l'interazione magnetica attraverso specifici leganti a ponte in complessi di Cu(II), mentre leganti "polimerizzanti" sono stati scelti nel tentativo di ottenere composti di Cu(II) o Re(IV) ad alta nuclearità.

Quattro "casi di studio" già oggetto di pubblicazioni scientifiche internazionali saranno brevemente illustrati di seguito. Per i dettagli relativi a ciascun progetto, invece, si rimanda direttamente alla consultazione degli articoli allegati.



Schema 3.1 (a) Principali tipi di leganti impiegati nella costruzione dei composti di coordinazione illustrati nel Capitolo 2. (b) Principali tipi di leganti impiegati nelle linee di ricerca che verranno illustrate nel Capitolo 3.

- Complessi di Cu(II) con lo ione tricianometanuro e leganti azotati poliaromatici chelanti: $\{\text{Cu}(\text{bpy})(\text{tcm})_2\}_n$ (**19**), $[\text{Cu}_4(\text{bpz})_4(\text{tcm})_8]$ (**20**) e $\{[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{tcm})]\cdot\text{tcm}\}_n$ (**21**).

I leganti eterociclici polidentati hanno da sempre occupato un ruolo importante nel campo della magnetochimica, a causa delle ottime proprietà di coordinazione e per la loro capacità di mediare accoppiamento magnetico. La biperimidina rappresenta, all'interno di questa classe, uno dei leganti bis-chelanti sicuramente più "sfruttati" nella progettazione di composti di coordinazione con proprietà magnetiche. Nello stesso tempo, leganti terminali come la biperidina (bpy) o la fenantrolina (phen) sono stati diffusamente impiegati per preparare complessi a bassa dimensionalità, in cui fosse più semplice studiare l'interazione magnetica attraverso determinati leganti a ponte. La scarsità di dati strutturali relativi a complessi polimetallici contenenti lo ione tricianometanuro (tcm) ha reso interessante sviluppare un progetto il cui principale intento fosse quello di contribuire allo studio di tali sistemi. L'impiego di 5 differenti leganti aromatici azotati chelanti ha consentito l'ottenimento di altrettanti nuovi composti di coordinazione di Cu(II) in cui lo ione tcm funge da ponte (un complesso tetranucleare e quattro composti 1D). In particolare, con i leganti bpy, bpz (2,2'-bipiridina) e terpy (terpiridina, vedi schema 3.1b) sono stati ottenuti i complessi $\{\text{Cu}(\text{bpy})(\text{tcm})_2\}_n$ (**19**), $[\text{Cu}_4(\text{bpz})_4(\text{tcm})_8]$ (**20**) e $\{[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{tcm})]\cdot\text{tcm}\}_n$ (**21**) (figura 3.1).

Questo lavoro è stato oggetto di una recente pubblicazione su Dalton Transaction, consultabile come **Allegato 2**.

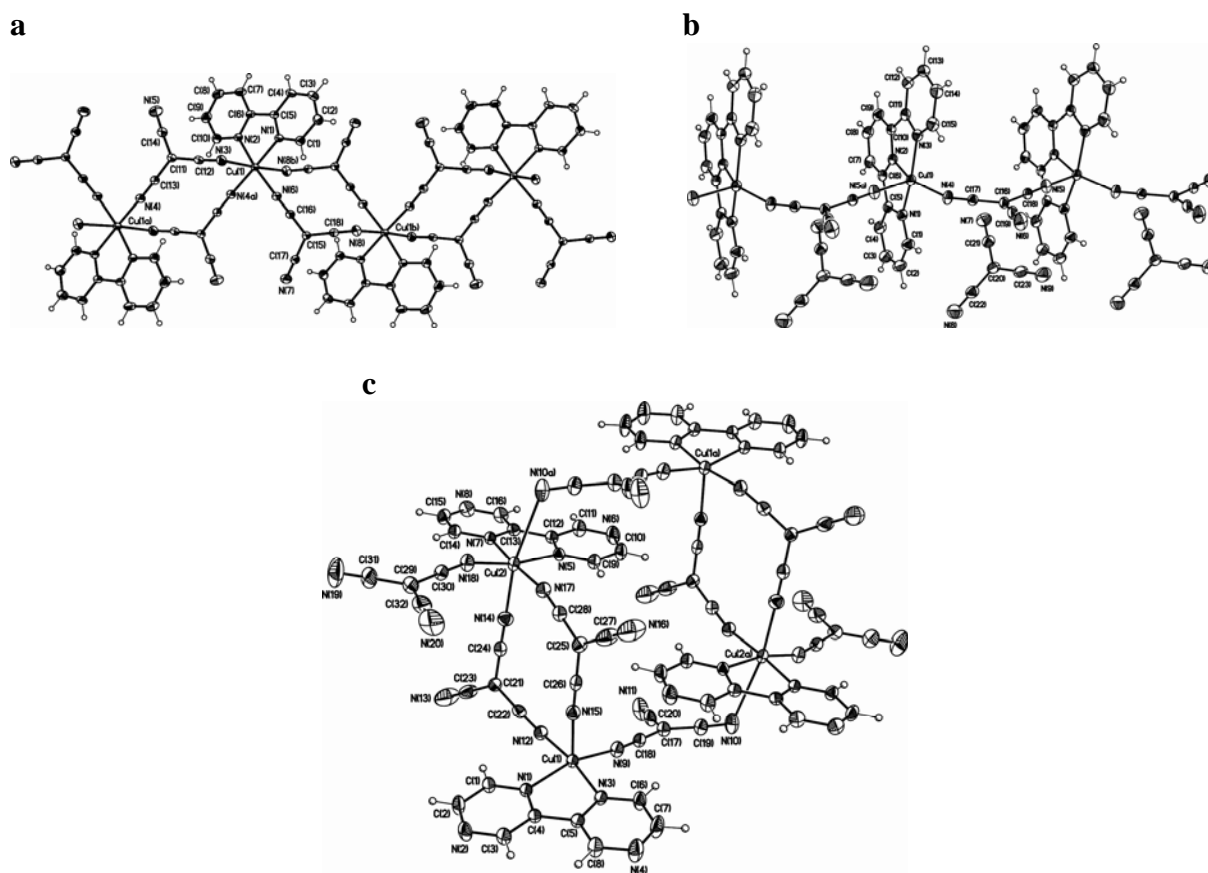


Figura 3.1 Struttura dei composti monodimensionali **19** (a) e **21** (b), e del composto tetra nucleare **20** (c).

- Complessi di Cu(II) con il legante dppn:
 $\{[\text{Cu}_2(\text{dppn})(\mu\text{-N}_3)(\text{N}_3)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**22**) e $\{[\text{Cu}_2(\text{dppn})(\mu\text{-OH})(\text{dca})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**23**).

La versatilità del legante 3,6-bis(2'-piridil)piridazina (dppn) ha consentito, nel corso degli ultimi 20 anni, interessanti studi su composti mononucleari di Pd(II) e Pt(II), composti dinucleari ed eterodinucleari di Ir(II)-Pd(II) e complessi di Cu(II), per i quali l'influenza del rapporto metallo/legante in fase di sintesi è già stata ampiamente dimostrata. Obiettivo di questo progetto è stata la ricerca di condizioni di sintesi opportune, finalizzate all'ottenimento di complessi polimerici contenenti dppn, eventualità abbastanza rara all'interno dei composti di letteratura con questo legante. A tale scopo, sono stati impiegati come leganti ausiliari anioni teoricamente "polimerizzanti" come l'azide (N_3) e la dicianammide (dca). Il lavoro è illustrato nel manoscritto in preparazione, consultabile come **Allegato 3**.

- Complessi di Re(IV) con pirazina:
 $\text{NBu}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (**24**), $\text{NH}_2\text{Me}_2[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (**25**), $\text{NH}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]\cdot 0.75 \text{H}_2\text{O}$ (**26**),
 $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ (**27**), $[\{\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyz})\}_2\text{Cu}(\text{DMF})_4]$ (**28**).

La linea di ricerca che ha condotto ai risultati presentati nell'**Allegato 4** riguarda la progettazione e la sintesi di complessi mononucleari stabili di Re(IV), da impiegare come precursori per l'ottenimento di specie eterometalliche con proprietà magnetiche interessanti. In tempi recenti, una simile strategia ha condotto, ad esempio, alla caratterizzazione del primo complesso di Re(IV) con comportamento da *single-molecule magnet*. La maggior parte dei sistemi noti in letteratura derivano dall'utilizzo, come precursore, del complesso $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$. Lo studio qui presentato è stato volto alla messa a punto di strategie di sintesi che hanno previsto l'impiego del complesso analogo con pirazina (pyz), $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$. Tali strategie hanno permesso di isolare e caratterizzare, ad esempio, un complesso trinucleare di Cu(II)/Re(IV) (figura 3.2) in cui il legante pirazina media un accoppiamento ferromagnetico fra i due ioni.

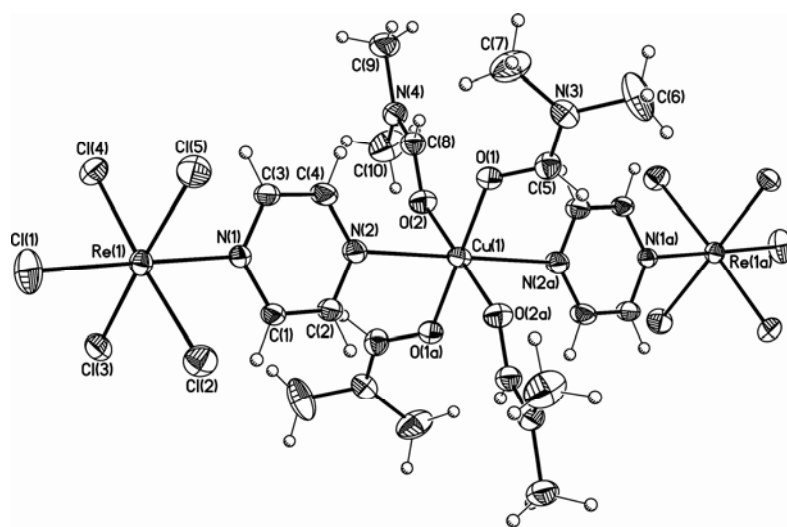


Figura 3.2. Struttura del composto trinucleare eterometallico **28**.

- Studio di un complesso di Re(IV) con il legante biimidazolo protonato: $[\text{H}_4\text{biim}][\text{ReCl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**29**).

Il complesso **29** è stato ottenuto in maniera del tutto casuale ed in tracce, durante tentativi volti alla sintesi di complessi di Re(IV) con il legante biimidazolo coordinato. In seguito, la sintesi del composto è stata progettata, sia per aumentare la resa di reazione che per migliorare la qualità dei cristalli. La struttura del complesso è resa abbastanza interessante dalla presenza di un cluster tetramerico di molecole d'acqua, coinvolto in una fitta rete di legami a ponte idrogeno che interessano anche gli anioni ReCl_6^{2-} ed i cationi $\text{H}_4\text{biim}^{2+}$. Come accennato nel Capitolo 1, il cluster osservato in **29** è di tipo *uudd* (notazione graph-set $\text{R}_4^4(8)$). Le interazioni con gli atomi degli anioni e dei cationi stabilizzano questa conformazione, disponendosi intorno agli atomi di ossigeno di ciascuna molecola d'acqua secondo una geometria tetraedrica. Come si può evincere consultando l'**Allegato 5**, il complesso mostra proprietà magnetiche insolite (debole accoppiamento ferromagnetico) che possono essere spiegate soltanto supponendo l'intervento di una molecola d'acqua all'interno del più classico percorso di scambio $\text{Re-Cl} \cdots \text{Cl-Re}$. L'importanza di questo risultato si inserisce nell'ambito del magnetismo supramolecolare, e dimostra ancora una volta la rilevanza dei legami a ponte idrogeno nella mediazione dell'interazione magnetica.

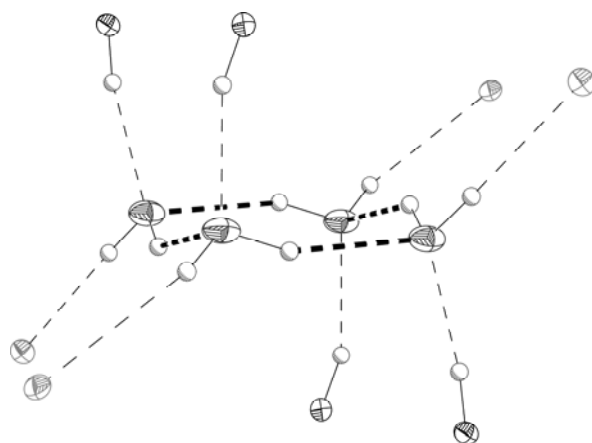


Figura 3.3. Vista del cluster tetramerico nel complesso **29**, nel suo immediato intorno.

Allegato 2
(pp. 153 – 166)

C. Yuste, D. Armentano, N. Marino, C. Ruiz-Pérez, D. P. Rillema, F. Lloret, M. Julve, “Synthesis, crystal structures and magnetic properties of tricyanomethanide-containing polynuclear copper(II) complexes”, *Dalton Trans.* (2008), 12, 1583–1596.

Synthesis, crystal structures and magnetic properties of tricyanomethanide-containing copper(II) complexes†

C. Yuste,^a D. Armentano,^b N. Marino,^b L. Cañadillas-Delgado,^c F. S. Delgado,^{c,d} C. Ruiz-Pérez,^c D. P. Rillema,^e F. Lloret^a and M. Julve^{*a}

Received 9th November 2007, Accepted 22nd January 2008

First published as an Advance Article on the web 26th February 2008

DOI: 10.1039/b717347d

The preparation, crystal structures and magnetic properties of the copper(II) complexes of formula [Cu(pyim)(tcm)₂]_n (**1**), [Cu(bpy)(tcm)₂]_n (**2**), [Cu₄(bpz)₄(tcm)₈] (**3**), {[Cu(terpy)(tcm)]·tcm}_n (**4**) and {[Cu₂(tppz)(tcm)₄]·3/2H₂O}_n (**5**) [pyim = 2-(2-pyridyl)imidazole, tcm = tricyanomethanide, bpy = 2,2'-bipyridine, bpz = 2,2'-bipyrazine, terpy = 2,2':6',2''-terpyridine and tppz = 2,3,5,6-tetrakis-(2-pyridyl)pyrazine] are reported. Complexes **1**, **2** and **4** are uniform copper(II) chains with single- (**1** and **4**) and double-(**2**) μ-1,5-tcm bridges with values of the intrachain copper–copper separation of 7.489(1) (**1**), 7.520(1) and 7.758(1) (**2**) and 7.469(1) Å (**4**). Each copper atom in **1**, **2** and **4** is five-coordinate with bidentate pyim (**1**)/bpy (**2**) and tridentate terpy (**4**) ligands and nitrile-nitrogen atoms from bridging (**1**, **2** and **4**) and terminal (**1**) tcm groups building a distorted square pyramidal surrounding. The structure of **3** is made up of neutral centrosymmetric rectangles of (2,2'-bipyrazine)copper(II) units at the corners, the edges being built by single- and double-μ-1,5-tcm bridges with copper–copper separations of 7.969(1) and 7.270(1) Å, respectively. Five- and six-coordinated copper atoms with distorted square pyramidal and elongated octahedral environments occur in **3**. Compound **5** is a neutral copper(II) chain with regular alternating bis-tridentate tppz and double μ-1,5-tcm bridges, the intrachain copper–copper distances being 6.549(7) and 7.668(1) Å, respectively. The two crystallographically independent copper atoms in **5** have an elongated octahedral geometry with three tppz nitrogen atoms and a nitrile-nitrogen atom from a bridging tcm group in the equatorial positions, and two nitrile nitrogen atoms from a terminal and a bridging tcm ligand occupying the axial sites. The investigation of the magnetic properties of **1–5** in the temperature range 1.9–295 K has shown the occurrence of weak ferro- [$J = +0.11(1) \text{ cm}^{-1}$ (**2**)] and antiferromagnetic interactions [$J = -0.093(1)$ (**1**), $-0.083(1)$ (**4**), $-0.04(1)$ and $1.21(1) \text{ cm}^{-1}$ (**3**)] across the μ-1,5-tcm bridges and intermediate antiferromagnetic coupling [$-J = 37.4(1) \text{ cm}^{-1}$ (**5**)] through bis-tridentate tppz. The values of the magnetic interactions are analyzed through simple orbital symmetry considerations and compared with those previously reported for related systems.

Introduction

The structures and magnetic properties of the extended magnetic systems with paramagnetic metal ions and the pseudohalide ligands dicyanamide [dca, C(CN)₂⁻] and tricyanomethanide [tcm, C(CN)₃⁻] have attracted a lot of attention since the discovery of long range magnetic ordering in the binary d-block series of complexes α-M(dca)₂.^{1–4}

They are three-dimensional (3D) compounds with the same topology as that of rutile. In the case of tcm, the larger void space provided by the additional nitrile group leads to two fold interpenetrating lattices and reduced magnetic ordering.^{5–15} Dca and tcm have in common Lewis base character, negative charge and planar geometry with nominal C_{2v} (dca) and D_{3h} (tcm) symmetries, two (dca) and three (tcm) potentially coordinating nitrile-nitrogens and a five-atom super-exchange pathway, the former also has a three-atom pathway which is accessible. In the presence of a coligand (L), ternary species of formula M(dca)₂(L)_x or M(tcm)₂(L)_x are obtained, which display a diverse range of nD (n = 0–3) structural types.^{16–18} A survey of the literature shows that there are a very great number of structures of metal complexes which combine dca and L whereas in the case of tcm, the number of reports is comparatively much smaller.

Focusing on the use of tcm as a ligand, its triangular topology with three nitrile-nitrogen atoms as donors makes this unit very suitable to design triangular, magnetically frustrated lattices, as shown in a recent report.¹⁵ The versatility of tcm in its metal complexes is illustrated by the variety of its structurally characterized coordination modes: terminal monodentate, and

^aInstituto de Ciencia Molecular (ICMol)/Departament de Química Inorgànica, Universitat de València, Polígono La Coma s/n, E-46980, Paterna, València, Spain. E-mail: miguel.julve@uv.es

^bDipartimento di Chimica, Università della Calabria, 87030 Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy

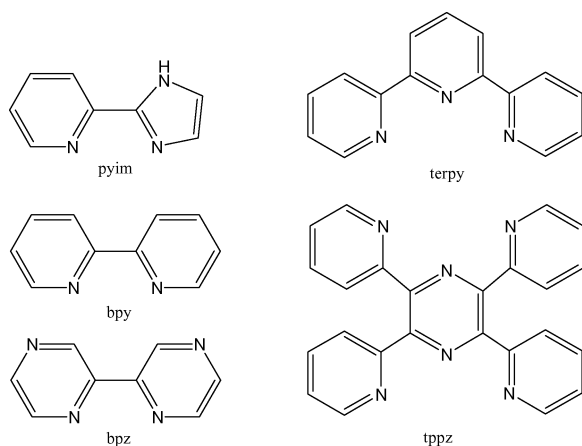
^cLaboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares, Departamento de Física Fundamental II, Facultad de Física, Universidad de La Laguna, Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n, E-38204, Tenerife, Spain

^dBM16-LLS European Synchrotron Radiation Facility, 6 Rue Jules Horowitz – BP 220 38043, Grenoble CEDEX 9, France

^eDepartment of Chemistry, Wichita State University, Wichita, KS 67260-0051, USA

† CCDC reference numbers 666745–666749 (**1–5**). For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b717347d

bridging $\mu_{1,5}$, $\mu_{1,5,7}$ and $\mu_{1,1,5,7}$. Herein we report the synthesis, structural characterization and magnetic investigation of five novel tcm-containing copper(II) chains of formula $[\text{Cu}(\text{pyim})(\text{tcm})_2]_n$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{tcm})_2]_n$ (**2**), $[\text{Cu}_4(\text{bpz})_4(\text{tcm})_8]$ (**3**), $\{[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{tcm})] \cdot \text{tcm}\}_n$ (**4**) and $\{[\text{Cu}_2(\text{tppz})(\text{tcm})_4] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) where pyim [2-(2-pyridyl)imidazole], bpy (2,2'-bipyridine), bpz (2,2'-bipyrazine), terpy (2,2':6',2''-terpyridine) and tppz [2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)pyrazine] are the coligands (see Scheme 1). These coligands were chosen to prepare low dimensional tcm-containing magnetic compounds and also to compare their structural role *versus* the binary Cu(II)–tcm system as a function of their denticity and chelating or bis-chelating ability.



Scheme 1

Experimental

Materials

Copper(II) nitrate trihydrate, potassium tricyanomethanide, 2,2'-bipyridine and 2,2':6',2''-terpyridine were purchased from commercial sources and used as received. The nitrogen heterocycles pyim, bpz and tppz were prepared by following previously reported methods.^{19–21} Elemental analyses (C, H, N) were carried out by the Microanalytical Service of the University of València.

Preparations

[Cu(pyim)(tcm)₂]_n (1). This compound separates as a brown crystalline solid by adding an aqueous solution of Ktcm (1/2 mmol) to an aqueous mixture of Cu(NO₃)₂·3H₂O (1/4 mmol) and pyim (1/4 mmol). The yield is practically quantitative. Single crystals of **1** as brown needles were grown by slow diffusion in an H-shaped tube of aqueous solutions containing Ktcm (0.5 mmol) in one arm and [Cu(pyim)](NO₃)₂ (1/4 mmol) [mixture of Cu(NO₃)₂·3H₂O and pyim in stoichiometric amounts] in the other. The diffusion was complete at room temperature after three weeks. Anal. Found: C, 49.31; H, 1.70; N, 32.29. Calc. for C₁₆H₇CuN₉: C, 49.44; H, 1.80; N, 32.42%.

[Cu(bpy)(tcm)₂]_n (2). This compound is obtained as a green crystalline solid by reaction of concentrated aqueous solutions of Ktcm (1/2 mmol) and 2,2'-bipyridylcopper(II) nitrate (1/4 mmol) [generated *in situ* by mixing stoichiometric amounts of Cu(NO₃)₂·3H₂O and bpy]. X-Ray quality crystals of **2** as green cubes were grown by slow diffusion in an H-shaped tube

of aqueous solutions of Ktcm (0.5 mmol) and [Cu(bpy)](NO₃)₂ (1/4 mmol). The diffusion was complete at room temperature after one month. Anal. Found: C, 53.94; H, 1.92; N, 27.91. Calc. for C₁₈H₈CuN₈: C, 54.08; H, 2.00; N, 28.02%.

[Cu₄(bpz)₄(tcm)₈] (3). Single crystals of **3** as dark green parallelepipeds were grown by slow diffusion in water using an H-shaped tube as for **1** and **2**, the source of the copper(II) ion being [Cu(bpz)](NO₃)₂ [mixture of Cu(NO₃)₂·3H₂O and bpz in stoichiometric amounts (1/4 mmol each)]. The diffusion is complete after one month and the yield is *ca.* 90%. Anal. Found: C, 47.69; H, 1.42; N, 34.72. Calc. for C₃₂H₁₂Cu₂N₂₀: C, 47.84; H, 1.49; N, 34.85%.

{[Cu(terpy)(tcm)]·tcm}_n (4). X-Ray quality crystals of **4** as dark green prisms were grown by slow diffusion in an H-shaped tube of aqueous solutions of Ktcm (0.5 mmol) and (2,2':6',2''-terpyridyl)copper(II) nitrate (1/4 mmol) [mixture of Cu(NO₃)₂·3H₂O and terpy in stoichiometric amounts]. The diffusion is finished after one month and the yield is practically quantitative. Anal. Found: C, 57.83; H, 2.25; N, 26.31. Calc. for C₂₃H₁₁CuN₉: C, 57.94; H, 2.31; N, 26.43%.

{[Cu₂(tppz)(tcm)₄]·3/2H₂O}_n (5). Single crystals of **5** in the form of brown parallelepipeds were obtained by the same technique used in the preceding compounds. In a typical experiment, aqueous solutions of Cu(NO₃)₂·3H₂O (0.625 mmol) and tppz (0.25 mmol) at one hand and of Ktcm (1 mmol) at the other were placed on each arm of the H-tube. The diffusion is practically complete after five weeks and the yield is *ca.* 85% based on tppz. Anal. Found: C, 53.05; H, 2.04; N, 27.80. Calc. for C₄₀H₁₉CuN₁₈O_{1.5}: C, 53.23; H, 2.11; N, 27.92%.

Physical techniques

IR spectra of **1–5** (4000–400 cm⁻¹) were performed with a Bruker IF S55 spectrophotometer on samples prepared as KBr pellets. Variable temperature (1.9–295 K) magnetic susceptibility measurements were carried out with a SQUID susceptometer using applied magnetic fields of 1000 G for **1–5** (over the whole temperature range) and of 250 G for **2** ($T < 50$ K). The complex (NH₄)₂Mn(SO₄)₂·6H₂O was used as a susceptibility standard. Diamagnetic corrections of the constituent atoms were estimated from Pascal's constants²² and found to be -176×10^{-6} (**1**), -193×10^{-6} (**2**), -752×10^{-6} (**3**), -222×10^{-6} (**4**) and -413×10^{-6} cm³ mol⁻¹ (**5**) [per one (**1**, **2** and **4**), two (**5**) and four copper atoms (**3**)]. A value of 60×10^{-6} cm³ mol⁻¹ was used for the temperature-independent paramagnetism of the copper(II) ion.

Crystallography

X-Ray diffraction data on single crystals of **1–5** were collected on Nonius KappaCCD (**1** and **5**), Bruker-Nonius X8APEXII CCD area detector (**2** and **4**) and Bruker R3m/V four-circle (**3**) diffractometers with graphite-monochromated Mo–K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Crystal parameters and refinement results for **1–5** are summarized in Table 1.† Orientation matrix and lattice parameters for **1** and **5** were determined by least-squares refinement of the reflections obtained by a θ - χ scan (Dirac/lsq method). Data collection, data reduction and empirical absorption corrections were done for **1** and **5** through the

Table 1 Summary of the crystal data for [Cu(pyim)(tcm)₂]_n (**1**), [Cu(bpy)(tcm)₂]_n (**2**), [Cu₄(bpz)₄(tcm)₈] (**3**), {[Cu(terpy)(tcm)]·tcm}_n (**4**) and {[Cu₂(tppz)(tcm)₄]·3/2H₂O}_n (**5**)

Compound	1	2	3	4	5
Formula	C ₁₆ H ₇ CuN ₉	C ₁₈ H ₈ CuN ₈	C ₃₂ H ₁₂ Cu ₂ N ₂₀	C ₂₃ H ₁₁ CuN ₉	C ₄₀ H ₁₉ Cu ₂ N ₁₈ O _{1.5}
<i>M_r</i>	388.84	399.86	803.70	476.95	902.81
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	7.4889(4)	7.7136(8)	9.998(3)	7.4688(4)	9.8741(6)
<i>b</i> /Å	11.0496(5)	10.061(1)	12.583(2)	13.225(1)	12.8989(7)
<i>c</i> /Å	11.5924(5)	12.637(2)	14.391(3)	21.046(2)	16.0258(8)
<i>a</i> /°	116.319(4)	107.932(6)	97.370(10)	90	80.965(6)
<i>β</i> /°	90.635(4)	104.904(6)	106.10(2)	93.657(2)	88.684(6)
<i>γ</i> /°	108.260(4)	101.699(4)	93.20(2)	90	89.289(4)
<i>U</i> /Å ³	803.75(7)	858.3(2)	1717.1(7)	2074.5(2)	2015.2(2)
<i>Z</i>	2	2	2	4	2
<i>T</i> /K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.607	1.555	1.554	1.527	1.488
<i>F</i> (000)	390	406	804	964	910
<i>μ</i> (Mo-Kα)/mm ⁻¹	1.380	1.293	1.296	1.085	1.115
Reflect. collod (indep.)	7681 (3599)	12798 (5940)	6447 (6067)	44419 (4601)	18852 (8862)
Reflect. obs. [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	3324	5256	4866	3916	5267
No. param.	263	244	487	298	559
<i>R</i> ₁ ^a [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (all)	0.0268 (0.0308)	0.0268 (0.0314)	0.052 (0.065)	0.0278 (0.0353)	0.057 (0.125)
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (all)	0.0675 (0.0697)	0.0771 (0.0796)	0.136 (0.146)	0.0743 (0.0787)	0.091 (0.109)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.070	1.066	1.081	1.066	1.027
Largest diff. in peak and hole/e Å ⁻³	0.44 and -0.43	0.36 and -0.27	0.94 and -1.21	0.26 and -0.33	0.33 and -0.37

^a $R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$. ^b $wR_2 = \{ \sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum[w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$ and $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP]$ with $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, $m = 0.031$ (**1**), 0.0393 (**2**), 0.1000 (**3**), 0.0392 (**4**) and 0.0280 (**5**) and $n = 0.4532$ (**1**), 0.1696 (**2**), 0.0000 (**3**), 0.6505 (**4**) and 1.9272 (**5**).

COLLECT,^{23a} EVALCCD^{23b} and SADABS^{23c} programs, respectively. The data reduction, structure solution and refinement of **1** and **5** were performed through standard procedures using the WINGX²⁴ program. The data of **2–4** were processed through the SAINT²⁵ reduction and SADABS^{23c} absorption software. Lorentz-polarization and empirical absorption corrections through the ψ -scan program^{23d} were applied for compound **3**. The structures of **1–5** were solved by direct methods and subsequently completed by Fourier recycling using the SHELXS-97 and SHELXL-97²⁶ (**1** and **5**) and SHELXTL²⁷ (**2–4**) software packages. All non-hydrogen atoms of **1–5** were refined anisotropically. The hydrogen atoms of pyim (**1**), bpy (**2**), bpz (**3**), terpy (**4**) and tppz (**5**) and those of the uncoordinated water molecules (**5**) were placed in calculated positions and refined as riding atoms with a common fixed isotropic thermal parameter. The final full-matrix least-squares refinements on *F*², minimising the function $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, reached convergence with the values of the discrepancy indices given in Table 1. The final geometrical calculations were carried out with the PARST97²⁸ program whereas the graphical manipulations were performed with the DIAMOND²⁹ program and the XP utility of the SHELXTL system. Main interatomic bond lengths and angles are listed in Tables 2 (**1**), 3 (**2**), 4 (**3**), 5 (**4**) and 6 (**5**).

Results and discussion

Synthesis and infrared spectra

The reaction of aqueous solutions of [Cu_xL]^{2x+} and tcm⁻ [L = pyim, bpy, bpz and terpy (*x* = 1) and tppz (*x* = 2)] yielded highly insoluble compounds as polycrystalline powders. Aiming at obtaining suitable X-ray diffraction crystals, we tried the

Table 2 Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for compound **1** with esds in parentheses^a

<i>Copper environment</i>			
Cu(1)–N(1)	2.036(2)	Cu(1)–N(14)	1.962(2)
Cu(1)–N(2)	1.981(2)	Cu(1)–N(12a)	2.193(2)
Cu(1)–N(11)	1.992(2)		
N(1)–Cu(1)–N(2)	80.67(6)	N(2)–Cu(1)–N(11)	157.68(7)
N(1)–Cu(1)–N(14)	166.88(7)	N(2)–Cu(1)–N(12a)	102.40(7)
N(1)–Cu(1)–N(11)	91.21(6)	N(14)–Cu(1)–N(11)	91.95(7)
N(1)–Cu(1)–N(12a)	95.11(6)	N(14)–Cu(1)–N(12a)	96.97(8)
N(2)–Cu(1)–N(14)	91.73(7)	N(11)–Cu(1)–N(12a)	99.00(6)
<i>Bridging tcm</i>			
N(11)–C(12)	1.141(2)	C(11)–C(12)	1.392(2)
N(13)–C(14)	1.137(3)	C(11)–C(13)	1.400(3)
N(12)–C(13)	1.146(2)	C(11)–C(14)	1.398(3)
C(12)–C(11)–C(13)	118.05(11)	C(11)–C(13)–N(12)	178.17(19)
C(12)–C(11)–C(14)	120.71(18)	C(11)–C(14)–N(13)	178.8(4)
C(13)–C(11)–C(14)	120.93(17)	C(12)–N(11)–Cu(1)	170.56(16)
C(11)–C(12)–N(11)	177.1(2)	C(13)–N(12)–Cu(1b)	173.92(15)
<i>Terminal tcm</i>			
N(14)–C(16)	1.146(2)	C(15)–C(16)	1.386(3)
N(15)–C(17)	1.144(3)	C(15)–C(17)	1.403(3)
N(16)–C(18)	1.138(3)	C(15)–C(18)	1.413(3)
C(16)–C(15)–C(17)	121.10(17)	C(15)–C(17)–N(15)	179.5(2)
C(16)–C(15)–C(18)	118.28(17)	C(15)–C(18)–N(16)	178.1(3)
C(17)–C(15)–C(18)	120.54(17)	C(16)–N(14)–Cu(1)	174.79(16)
C(15)–C(16)–N(14)	177.9(2)		

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (a) = *x*–1, *y*, *z*; (b) = *x*+1, *y*, *z*.

slow diffusion technique of the corresponding chemicals in an H-shaped tube. This simple technique provided us with single crystals of the copper(II) complexes of formula [Cu(pyim)(tcm)₂]_n (**1**), [Cu(bpy)(tcm)₂]_n (**2**), [Cu₄(bpz)₄(tcm)₈] (**3**), {[Cu(terpy)(tcm)]·tcm}_n (**4**) and {[Cu₂(tppz)(tcm)₄]·3/2H₂O}_n (**5**). They are all neutral species with L adopting bi- (**1–3**), tri- (**4**) and bis-tridentate

Table 3 Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for compound **2** with esds in parentheses^a

Cu(1)–N(1)	1.992(1)	Cu(1)–N(4a)	1.982(1)
Cu(1)–N(2)	1.989(1)	Cu(1)–N(6)	1.981(1)
Cu(1)–N(3)	2.466(1)	Cu(1)–N(8b)	2.663(2)
N(1)–Cu(1)–N(2)	81.35(4)	N(2)–Cu(1)–N(8b)	87.60(5)
N(1)–Cu(1)–N(4a)	176.76(5)	N(4a)–Cu(1)–N(6)	88.13(5)
N(1)–Cu(1)–N(6)	94.51(5)	N(4a)–Cu(1)–N(3)	86.64(5)
N(1)–Cu(1)–N(3)	94.75(4)	N(4a)–Cu(1)–N(8b)	92.90(5)
N(1)–Cu(1)–N(8b)	85.47(4)	N(6)–Cu(1)–N(3)	99.71(5)
N(2)–Cu(1)–N(4a)	95.79(5)	N(6)–Cu(1)–N(8b)	85.15(5)
N(2)–Cu(1)–N(6)	171.94(5)	N(3)–Cu(1)–N(8b)	175.05(4)
N(2)–Cu(1)–N(3)	87.58(4)		
<i>Bridging tcm</i>			
N(3)–C(12)	1.146(2)	C(11)–C(12)	1.401(2)
N(4)–C(13)	1.148(2)	C(11)–C(13)	1.392(2)
N(5)–C(14)	1.141(2)	C(11)–C(14)	1.409(2)
N(6)–C(15)	1.1532(16)	C(15)–C(16)	1.386(2)
N(7)–C(17)	1.1433(19)	C(15)–C(17)	1.411(2)
N(8)–C(18)	1.1472(18)	C(15)–C(18)	1.408(2)
C(12)–C(11)–C(13)	121.5(1)	C(11)–C(14)–N(5)	177.7(2)
C(12)–C(11)–C(14)	118.0(1)	C(15)–C(16)–N(6)	179.4(2)
C(13)–C(11)–C(14)	120.4(1)	C(12)–N(3)–Cu(1)	120.8(1)
C(11)–C(12)–N(3)	175.7(1)	C(13)–N(4a)–Cu(1)	160.1(1)
C(16)–C(15)–C(17)	119.8(1)	C(15)–C(17)–N(7)	178.0(2)
C(16)–C(15)–C(18)	119.8(1)	C(15)–C(18)–N(8)	178.6(2)
C(17)–C(15)–C(18)	120.3(1)	C(16)–N(6)–Cu(1)	144.7(1)
C(11)–C(13)–N(4)	178.3(1)	C(18b)–N(8b)–Cu(1)	124.5(1)

^a Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: (a) = $x-1, y, z$; (b) = $-x, -y+2, -z$.

(5) coordination modes. **1**, **2**, **4** and **5** are one-dimensional compounds whereas **3** is a cyclic tetranuclear species. Their neutral nature and polynuclear character account for their insolubility in water. The structural knowledge of **1**, **2** and **5** and that of the related compounds $[\text{Cu}(\text{pyim})(\text{H}_2\text{O})(\text{dca})]_n(\text{NO}_3)_n$,³⁰ $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{dca})_2]_n$ ³¹ and $[\text{Cu}_2(\text{tpz})(\text{dca})_3(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{dca} \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ ³² which contain dca instead of tcm seems appropriate in order to show the differences between the two polynitrile ligands. These last three compounds were also prepared in aqueous solution by using the above mentioned slow diffusion technique. The coordination modes of L in both families are the same and the dca compounds with pyim and bpy are also chains. However, important structural differences occur which are associated with the coordination of the solvent in the dca compounds with pyim and tppz. A cationic chain (pyim) and a cationic dinuclear species (tppz) with uncoordinated nitrate and dca as counterions, result in these two last compounds. Finally, the bpy/dca compound is a neutral chain like **2** but with only one μ -1,5-dca bridge, the electroneutrality being achieved by a terminally bound dca group.

As far as the infrared spectra of **1–5** are concerned, apart from the peaks due to the coligands L and to the crystallization water molecules (strong and broad peak centered at 3435 cm^{-1} in the ir spectrum of **5**), the most important absorptions occur in the region $2250\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ [2245 m , 2190 sh and 2185 vs cm^{-1} (**1**), 2235 m , 2190 s , 2175 sh and 2160 vs cm^{-1} (**2**), 2250 w , 2240 m , 2205 sh and $2174\text{ br,vs cm}^{-1}$ (**3**), 2250 w , 2190 s and 2155 vs cm^{-1} (**4**) and 2245 w and 2170 vs cm^{-1} (**5**)] which correspond to the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ stretching of the tcm group. In this respect, it deserves to be noted that a single and very strong intensity peak occurs in this region at *ca.* 2178 cm^{-1} for the free tcm as the potassium salt. The shift toward higher wavenumbers and the splitting of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ stretching of the tcm group in **1–5** are consistent with the

Table 4 Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for compound **3** with esds in parentheses^a

<i>Copper environment</i>			
Cu(1)–N(1)	2.036(3)	Cu(2)–N(5)	2.006(3)
Cu(1)–N(3)	1.992(3)	Cu(2)–N(7)	2.016(3)
Cu(1)–N(9)	1.992(3)	Cu(2)–N(17)	1.984(3)
Cu(1)–N(12)	1.972(3)	Cu(2)–N(18)	1.948(3)
Cu(1)–N(15)	2.174(3)	Cu(2)–N(14)	2.246(3)
		Cu(2)–N(10a)	2.882(3)
N(1)–Cu(1)–N(3)	80.4(1)	N(5)–Cu(2)–N(7)	80.6(1)
N(1)–Cu(1)–N(9)	161.2(1)	N(5)–Cu(2)–N(18)	168.5(1)
N(1)–Cu(1)–N(12)	92.7(1)	N(5)–Cu(2)–N(17)	94.1(1)
N(1)–Cu(1)–N(15)	96.9(1)	N(5)–Cu(2)–N(14)	92.0(1)
N(3)–Cu(1)–N(9)	94.3(1)	N(5)–Cu(2)–N(10a)	73.5(1)
N(3)–Cu(1)–N(12)	171.3(1)	N(7)–Cu(2)–N(18)	95.0(1)
N(3)–Cu(1)–N(15)	94.6(1)	N(7)–Cu(2)–N(17)	174.7(1)
N(9)–Cu(1)–N(12)	90.6(1)	N(7)–Cu(2)–N(14)	92.0(1)
N(9)–Cu(1)–N(15)	101.6(1)	N(7)–Cu(2)–N(10a)	86.3(1)
N(12)–Cu(1)–N(15)	91.4(1)	N(17)–Cu(2)–N(18)	90.1(3)
		N(17)–Cu(2)–N(14)	88.9(1)
		N(17)–Cu(2)–N(10a)	91.6(1)
		N(18)–Cu(2)–N(14)	98.9(1)
		N(18)–Cu(2)–N(10a)	95.6(1)
		N(14)–Cu(2)–N(10a)	165.5(1)
<i>Bridging tcm</i>			
N(9)–C(18)	1.151(5)	C(17)–C(18)	1.385(5)
N(10)–C(19)	1.154(5)	C(17)–C(19)	1.405(6)
N(11)–C(20)	1.148(6)	C(17)–C(20)	1.411(5)
N(12)–C(22)	1.158(5)	C(21)–C(22)	1.386(5)
N(13)–C(23)	1.143(6)	C(21)–C(23)	1.391(6)
N(14)–C(24)	1.138(5)	C(21)–C(24)	1.398(5)
N(15)–C(26)	1.144(5)	C(25)–C(26)	1.406(5)
N(16)–C(27)	1.139(6)	C(25)–C(27)	1.409(6)
N(17)–C(28)	1.151(5)	C(25)–C(28)	1.395(5)
C(22)–C(21)–C(23)	121.9(4)	C(26)–C(25)–C(27)	120.3(3)
C(22)–C(21)–C(24)	117.9(3)	C(26)–C(25)–C(28)	118.1(3)
C(23)–C(21)–C(24)	120.1(3)	C(27)–C(25)–C(28)	121.3(4)
C(21)–C(22)–N(12)	177.4(4)	C(25)–C(26)–N(15)	178.7(4)
C(21)–C(23)–N(13)	179.4(6)	C(25)–C(27)–N(16)	178.0(7)
C(21)–C(24)–N(14)	178.8(4)	C(25)–C(28)–N(17)	177.4(4)
C(22)–N(12)–Cu(1)	155.1(3)	C(26)–N(15)–Cu(1)	168.0(3)
C(24)–N(14)–Cu(2)	168.5(3)	C(28)–N(17)–Cu(2)	162.6(3)
C(18)–C(17)–C(19)	123.7(3)	C(18)–C(17)–C(20)	118.5(3)
C(19)–C(17)–C(20)	117.7(3)	C(17)–C(18)–N(9)	176.7(4)
C(17)–C(19)–N(10)	176.0(5)	C(17)–C(20)–N(11)	178.4(5)
C(18)–N(9)–Cu(1)	172.4(3)	C(19)–N(10)–Cu(2a)	120.0(3)
<i>Terminal tcm</i>			
N(18)–C(30)	1.150(5)	C(29)–C(30)	1.390(5)
N(19)–C(31)	1.117(7)	C(29)–C(31)	1.400(7)
N(20)–C(32)	1.143(6)	C(29)–C(32)	1.406(6)
C(30)–C(29)–C(31)	121.9(4)	C(29)–C(31)–N(19)	177.4(6)
C(30)–C(29)–C(32)	118.0(4)	C(29)–C(32)–N(20)	177.9(6)
C(31)–C(29)–C(32)	120.1(4)	C(30)–N(18)–Cu(2)	161.2(3)
C(29)–C(30)–N(18)	175.6(4)		

^a Symmetry transformation used to generate equivalent atoms: (a) = $1-x, 1-y, 1-z$.

occurrence of terminally bound (**1**, **3** and **4**) and bridging μ -1,5-tcm (**1–5**) ligands.^{18a,33} The lower wavenumber peak at 2155 cm^{-1} in the IR spectrum of **4** suggests the occurrence of uncoordinated tcm. These spectral suggestions concerning the presence of coordinated and uncoordinated tcm groups are confirmed by the respective crystal structures (see below).

Description of the structures

[Cu(pyim)(tcm)]_n (1). The structure of **1** consists of linear chains of copper(II) ions of formula $[\text{Cu}(\text{pyim})(\text{tcm})_2]_n$ (Fig. 1) growing parallel to the crystallographic *a* axis and which are

Table 5 Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for compound **4** with esds in parentheses^a

Copper environment			
Cu(1)–N(1)	2.026(2)	Cu(1)–N(4)	1.966(1)
Cu(1)–N(2)	1.942(1)	Cu(1)–N(5a)	2.124(2)
Cu(1)–N(3)	2.034(2)		
N(1)–Cu(1)–N(2)	79.92(6)	N(2)–Cu(1)–N(4)	151.30(6)
N(1)–Cu(1)–N(3)	158.84(6)	N(2)–Cu(1)–N(5a)	107.25(6)
N(1)–Cu(1)–N(4)	98.20(6)	N(3)–Cu(1)–N(4)	96.72(6)
N(1)–Cu(1)–N(5a)	93.71(6)	N(3)–Cu(1)–N(5a)	97.94(6)
N(2)–Cu(1)–N(3)	79.78(6)	N(4)–Cu(1)–N(5a)	101.45(6)
Bridging tcm			
N(4)–C(17)	1.144(2)	C(16)–C(17)	1.394(2)
N(5)–C(18)	1.142(2)	C(16)–C(18)	1.397(2)
N(6)–C(19)	1.141(2)	C(16)–C(19)	1.407(4)
C(17)–C(16)–C(18)	118.4(2)	C(16)–C(18)–N(5)	178.54(2)
C(17)–C(16)–C(19)	121.6(1)	C(16)–C(19)–N(6)	178.9(2)
C(18)–C(16)–C(19)	119.9(1)	C(17)–N(4)–Cu(1)	161.5(2)
C(16)–C(17)–N(4)	177.8(2)	C(18)–N(5)–Cu(1b)	175.3(2)
Free tcm			
N(7)–C(21)	1.159(3)	C(20)–C(21)	1.391(3)
N(8)–C(22)	1.147(3)	C(20)–C(22)	1.407(3)
N(9)–C(23)	1.140(3)	C(20)–C(23)	1.408(3)
C(21)–C(20)–C(22)	120.10(18)	C(20)–C(21)–N(7)	179.2(2)
C(21)–C(20)–C(23)	120.26(19)	C(20)–C(22)–N(8)	179.4(3)
C(22)–C(20)–C(23)	119.62(19)	C(20)–C(23)–N(9)	179.5(3)

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (a) = $x-1, y, z$; (b) = $x+1, y, z$.

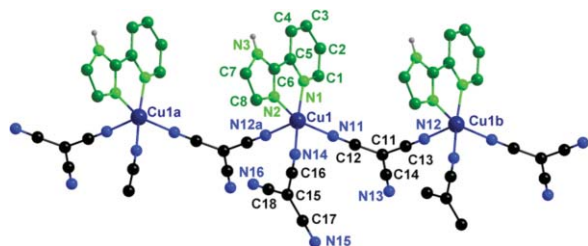


Fig. 1 Perspective view of a fragment of the neutral $[\text{Cu}(\text{pyim})(\text{tcm})_2]_n$ chain (**1**) showing the atom numbering. Symmetry codes: (a) = $x-1, y, z$; (b) = $x+1, y, z$.

grouped by pairs through very weak π – π type interactions involving the pyridyl rings of the pym ligands [3.5986(2) and 3.9414(2) Å for Py1...Py1c and Py1...Py1d centroids, respectively; symmetry code: (c) = $-x, -y, -z+1$ and (d) = $-x+1, -y, -z+1$] (Fig. 2). Further interchain interactions through

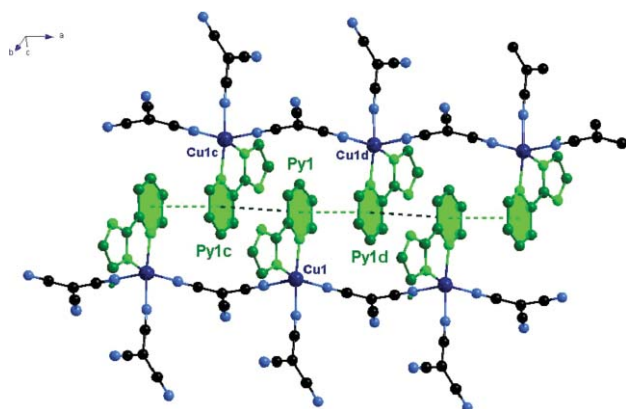


Fig. 2 A view of the pairing of the chains in **1** showing the π – π stacking (dashed lines) between the pyridyl rings of neighbouring pyim ligands.

Table 6 Selected interatomic distances (Å) and angles (°) for compound **5** with esds in parentheses^a

Copper environment			
Cu(1)–N(1)	2.000(3)	Cu(2)–N(3)	1.994(3)
Cu(1)–N(2)	2.006(3)	Cu(2)–N(4)	2.004(3)
Cu(1)–N(5)	1.962(3)	Cu(2)–N(6)	1.961(3)
Cu(1)–N(32)	1.944(4)	Cu(2)–N(40)	1.949(3)
Cu(1)–N(36)	2.038(4)	Cu(2)–N(44)	2.174(4)
Cu(1)–N(42a)	2.685(4)	Cu(2)–N(34b)	2.897(6)
N(1)–Cu(1)–N(2)	159.99(12)	N(3)–Cu(2)–N(4)	160.31(13)
N(1)–Cu(1)–N(5)	80.32(11)	N(3)–Cu(2)–N(6)	80.57(12)
N(1)–Cu(1)–N(32)	99.54(13)	N(3)–Cu(2)–N(40)	98.99(13)
N(1)–Cu(1)–N(36)	96.37(11)	N(3)–Cu(2)–N(44)	96.19(14)
N(1)–Cu(1)–N(42a)	81.63(12)	N(3)–Cu(2)–N(34b)	75.1(2)
N(2)–Cu(1)–N(5)	80.02(11)	N(4)–Cu(2)–N(6)	80.07(12)
N(2)–Cu(1)–N(32)	99.30(13)	N(4)–Cu(2)–N(40)	98.31(13)
N(2)–Cu(1)–N(36)	89.42(11)	N(4)–Cu(2)–N(44)	90.57(13)
N(2)–Cu(1)–N(42a)	94.37(12)	N(4)–Cu(2)–N(34b)	98.5(2)
N(5)–Cu(1)–N(32)	171.17(13)	N(6)–Cu(2)–N(40)	162.12(13)
N(5)–Cu(1)–N(36)	96.10(11)	N(6)–Cu(2)–N(44)	99.68(13)
N(5)–Cu(1)–N(42a)	89.22(11)	N(6)–Cu(2)–N(34b)	81.61(14)
N(36)–Cu(1)–N(32)	92.69(14)	N(40)–Cu(2)–N(44)	98.15(14)
N(36)–Cu(1)–N(42a)	173.92(13)	N(40)–Cu(2)–N(34b)	81.03(15)
N(42a)–Cu(1)–N(32)	82.04(13)	N(34b)–Cu(2)–N(44)	170.9(2)
Bridging tcm			
N(32)–C(32)	1.136(5)	N(40)–C(40)	1.145(4)
N(33)–C(33)	1.143(7)	N(41)–C(41)	1.141(5)
N(34)–C(34)	1.139(7)	N(42)–C(42)	1.139(5)
C(31)–C(32)	1.394(5)	C(39)–C(40)	1.382(5)
C(31)–C(33)	1.411(8)	C(39)–C(41)	1.408(6)
C(31)–C(34)	1.406(8)	C(39)–C(42)	1.405(5)
C(32)–C(31)–C(33)	117.9(4)	C(40)–C(39)–C(41)	118.9(3)
C(32)–C(31)–C(34)	118.3(5)	C(40)–C(39)–C(42)	118.3(4)
C(33)–C(31)–C(34)	123.8(4)	C(41)–C(39)–C(42)	122.8(3)
C(31)–C(32)–N(32)	179.8(6)	C(39)–C(40)–N(40)	177.9(4)
C(31)–C(33)–N(33)	177.2(6)	C(39)–C(41)–N(41)	177.4(5)
C(31)–C(34)–N(34)	177.9(7)	C(39)–C(42)–N(42)	179.1(4)
C(32)–N(32)–Cu(1)	176.8(4)	C(40)–N(40)–Cu(2)	168.5(3)
C(42a)–N(42a)–Cu(1)	141.5(4)	C(34b)–N(34b)–Cu(2)	145.1(5)
Terminal tcm			
N(36)–C(36)	1.144(4)	N(44)–C(44)	1.142(5)
N(37)–C(37)	1.142(4)	N(45)–C(45)	1.157(6)
N(38)–C(38)	1.148(4)	N(46)–C(46)	1.131(6)
C(35)–C(36)	1.400(5)	C(43)–C(44)	1.395(6)
C(35)–C(37)	1.409(5)	C(43)–C(45)	1.401(8)
C(35)–C(38)	1.410(5)	C(43)–C(46)	1.412(8)
C(36)–C(35)–C(37)	120.1(3)	C(44)–C(43)–C(45)	117.6(4)
C(36)–C(35)–C(38)	120.3(3)	C(44)–C(43)–C(46)	120.7(4)
C(37)–C(35)–C(38)	119.6(3)	C(45)–C(43)–C(46)	121.2(4)
C(35)–C(36)–N(36)	179.0(4)	C(43)–C(44)–N(44)	179.0(5)
C(35)–C(37)–N(37)	178.9(5)	C(43)–C(45)–N(45)	178.6(5)
C(35)–C(38)–N(38)	178.4(4)	C(43)–C(46)–N(46)	179.4(5)
C(36)–N(36)–Cu(1)	172.2(3)	C(44)–N(44)–Cu(2)	173.4(3)
Intermolecular contacts ^b			
D	A	D...A/Å	
O(1w)	O(2wc)	3.26(2)	
O(2w)	O(1we)	2.71(2)	
O(1w)	N(41d)	3.23(1)	
O(2w)	N(34c)	3.25(2)	

^a Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: (a) = $x, y-1, z$; (b) = $x, y+1, z$; (c) = $-x+1, -y+1, -z+2$; (d) = $x+1, y-1, z$; (e) = $x-1, y+1, z$. ^b A = acceptor and D = donor.

hydrogen bonds between the N(3)–H(5) imidazole fragment and one of the free nitrile-nitrogen atoms of the terminally bound tcm group [2.9003(2) Å for N(3)...N(15e); (e) = $x-1, y-1, z-1$] leads to a layered structure in the bc plane (Fig. 3).

Each copper atom is distorted square pyramidal (trigonality parameter $\tau = 0.15$),³⁴ the equatorial positions being occupied by four nitrogen atoms, two from pyim [N(1) and N(2)] and the

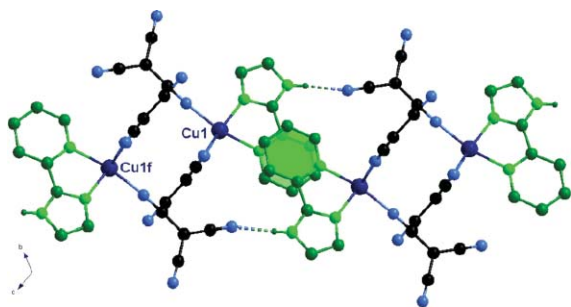


Fig. 3 A view along the *a* axis showing the hydrogen bonds (dashed lines) connecting adjacent chains in **1**. Symmetry code: (f) = $-x + 1, -y + 1, -z + 2$.

other two from monodentate [N(14)] and bridging [N(11)] tcm groups, whereas the apical position is filled by other nitrile nitrogen [N(12a)] of the symmetry related tcm bridge. The equatorial Cu–N bond distances vary in the range 1.962(2)–2.036(2) Å, values somewhat shorter than the axial bond [2.193(2) Å for Cu(1)–N(12a)]. The atoms defining the equatorial plane of the copper atom are approximately coplanar [maximum atomic deviation is 0.099(2) Å at N(14)] and the metal is shifted by 0.292(1) Å from this mean plane toward the apical nitrogen. The reduced value of the angle subtended at the copper atom by the chelating pym ligand [80.67(6)° for N(1)–Cu(1)–N(2)] is the main source of distortion of the metal environment. The bidentate coordination mode of the pym molecule in **1** was previously observed in a few structural reports with other pym-containing copper(II) complexes of formula [Cu(pym)(H₂O)(dca)]_n(NO₃)_n,³⁰ [Cu(pym)(C₂O₄)(H₂O)]·2H₂O³⁵ (C₂O₄²⁻ = oxalate) and [Cu(pym)(C₄O₄)(H₂O)₂]·2H₂O³⁵ (C₄O₄²⁻ = dianion of the squaric acid).

The pym ligand in **1** is not far from being planar [the dihedral angle between the imidazole and pyridyl rings of pym is *ca.* 5.8(1)°]. This quasi planarity is derived from the significant percentage of double bond character of the inter-ring carbon-carbon bond [1.450(3) Å for C(5)–C(6)]. The bond distances and angles of the pym ligand are in agreement with those observed for this molecule in other metal complexes.^{30,35,36}

Two types of coordinated tcm groups are present in **1**, one is terminal monodentate [C(15)] and the other act as a μ -1,5 bridge [C(11)] linking an equatorial position of one copper atom with the apical position of the adjacent metal atom. Both tcm groups are practically planar [largest deviations are 0.095(5) and 0.023(3) Å at N(13) and N(16), respectively] and their mean planes form a dihedral angle of 86.34(6)°. Their coordination to the copper atom do not affect significantly their geometry and the N–C and C–C bond lengths and CCC bond angles vary in very narrow ranges, 1.138(3)–1.146(2) Å, 1.386(3)–1.413(3) Å and 118.28(17)–121.10(17)° (terminal), 1.137(3)–1.146(2) Å, 1.392(2)–1.400(3) Å and 118.05(16)–120.93(17)° (bridging), respectively. These features are in agreement with almost ideal sp² hybridization of the central carbon atoms. The intrachain copper–copper separation is 7.4889(4) Å [Cu(1)···Cu(1a); (a) = $x - 1, y, z$], a value which is very close to that observed [7.446(1) Å] in the related linear chain of formula [Cu(2,3-dpq)(tcm)₂]_n [2,3-dpq = 2,3-bis(2-pyridyl)quinoxaline] which exhibits the same bridging pathway.³³ The shortest interchain metal–metal distance in **1** is somewhat

shorter than the intrachain one [5.2743(3) Å for Cu(1)···Cu(1f); (f) = $-x + 1, -y + 1, -z + 2$].

[Cu(bpy)(tcm)₂]_n (2). A zigzag chain structure is present in this compound, two tcm groups serving as bridges in μ -1,5 coordination modes (Fig. 4). Each chain extends along the direction of the diagonal line between *a* and *b* axes and it interacts with the two adjacent ones through weak off-set π – π type interactions between the bpy ligands [the interplanar distance is *ca.* 3.44 Å] leading to a layered structure (Fig. 5).

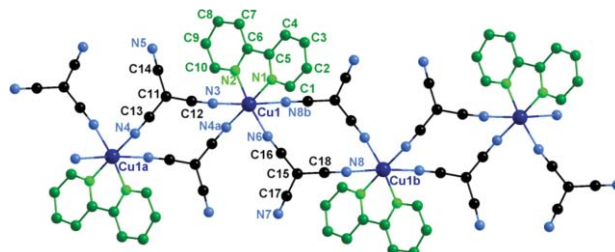


Fig. 4 Section of the neutral [Cu(bpy)(tcm)₂]_n chain (**2**) showing the atom numbering. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Symmetry code: (a) = $-x + 1, -y, -z$; (b) = $-x, -y + 1, -z$.

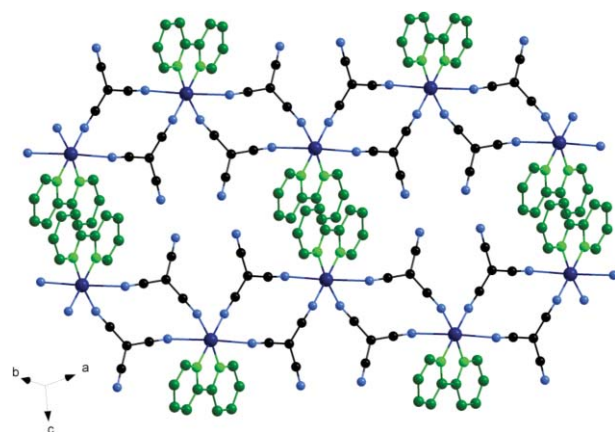


Fig. 5 A view of the bpy stacking of neighbouring chains in **2**.

Tcm anions are also involved in π – π type interactions. In particular, one of the two bridging tcm [N(6)/N(8)] (A) and its symmetrically equivalent [N(6a)/N(8a)] (B) interact with the corresponding ones of the nearest chains, following an ABAB sequence [interplanar distances of 3.18 Å] (Fig. 6).

The copper atom is in an elongated octahedral environment, the equatorial plane being defined by four nitrogen atoms, two from the chelating bpy ligand [N(1) and N(2)] and the other two from two crystallographically independent tcm groups [N(4a) and N(6)] and the axial positions being filled by two nitrogen atoms [N(3) and N(8b)] from the two independent tcm ligands. The most important distortions of this polyhedron deal with the lengths of the axial Cu–N bonds which are significantly longer [2.466(1) and 2.663(2) Å] than the equatorial ones [1.982(2)–1.992(1) Å] and the reduced bite of the bidentate bpy ligand [81.35(4)° for N(1)–Cu(1)–N(2)]. The four nitrogen atoms in the equatorial positions are quasi coplanar [the largest deviation is 0.047(1) Å at N(1)]. The copper atom is displaced only by 0.075(1) Å from the mean basal plane toward the axial N(3) atom. Each pyridyl ring of the bpy ligand is essentially planar, the dihedral angle between the

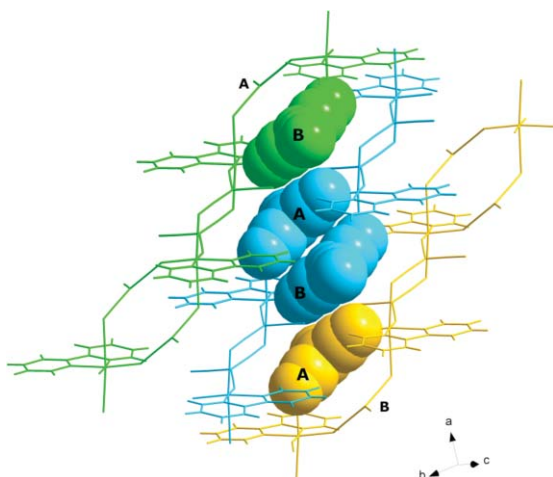


Fig. 6 A view of the tcm interactions within the nearest chains in **2**.

two rings being $7.3(1)^\circ$. Average C–C and C–N bond lengths are in agreement with those reported previously for the free bpy and other bpy-containing copper(II) complexes.^{37,38} The dihedral angle between the equatorial plane and the bpy mean plane is $6.5(1)^\circ$. Bond lengths and angles within the two bridging tcm groups are very close and they agree with those observed in the previous structure. The values of the intrachain copper–copper separation are $7.520(1)$ [Cu(1)···Cu(1a)] and $7.758(1)$ Å [Cu(1)···Cu(1b)] whereas the shortest interchain metal–metal distance is $5.852(1)$ Å [Cu(1)···Cu(1d); (d) = $-x, -y, -z$].

[Cu₄(bpy)₄(tcm)₈] (3). The structure of compound **3** is made up of discrete cyclic tetracopper(II) units of formula [Cu₄(bpy)₄(tcm)₈] which exhibit a rectangular shape with single- and double- μ -1,5-tcm bridges alternating at the edges (Fig. 7). These neutral and centrosymmetric units are stacked along the crystallographic *b* axis in an eclipsed conformation (Fig. 8). Bpy rings are involved in both π – π overlap between them [with an interplanar distance of *ca.* 3.50 Å] and in CN··· π interactions with the terminal tcm, following an ABCCBA sequence [interplanar distances of 3.30 and 3.37 Å for AB and BC, respectively] (Fig. 9).

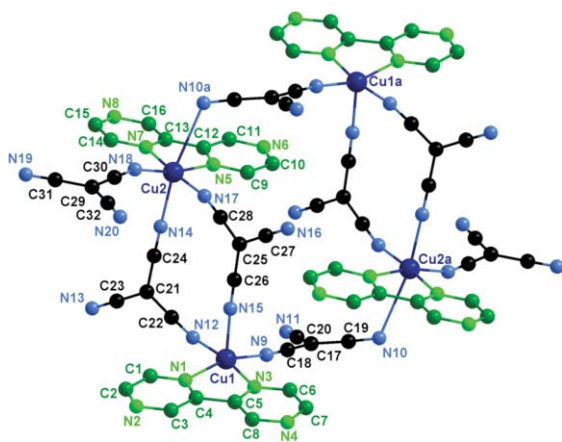


Fig. 7 Perspective view of the tetranuclear [Cu₄(bpy)₄(tcm)₈] complex (**3**) showing the atom numbering. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Symmetry code: (a) = $1 - x, 1 - y, 1 - z$.

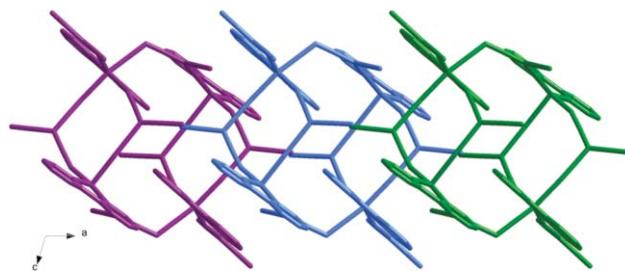


Fig. 8 A view of the packing of **3** along the *b* axis.

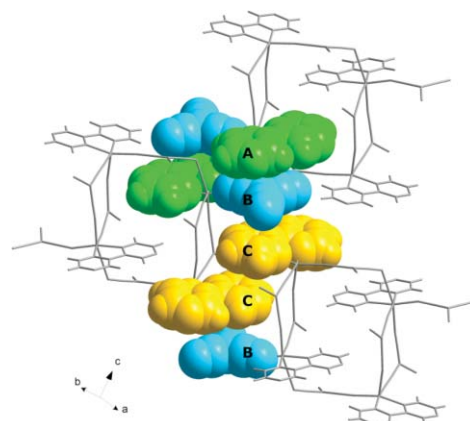


Fig. 9 Side view of a summary of π -type interactions in **3**.

Two crystallographically independent copper atoms noted Cu(1) and Cu(2) occur in **3**. Cu(1) has a distorted square pyramidal coordination geometry ($\tau = 0.17$) with two nitrogen atoms from a bidentate bpy ligand [N(1) and N(3)] and two nitrile-nitrogen atoms from two independent and bridging tcm groups [N(9) and N(12)] in the equatorial positions and other nitrile-nitrogen atom from another independent and bridging tcm ligand [N(15)] in the apical position. The Cu–N bond lengths in the basal plane vary in the range $1.973(3)$ – $2.036(3)$ Å, values which are somewhat shorter than the axial one [$2.174(4)$ Å for Cu(1)–N(15)].

The value of the angle subtended at Cu(1) by the chelating bpy is $80.4(1)^\circ$. The nitrogen atoms in equatorial positions are quite coplanar [maximum atomic deviation is $0.110(2)$ Å for N(1)] and the copper atom is shifted by $0.214(2)$ Å from this mean plane toward the apical position. The coordination of Cu(2) may be described as elongated octahedral of the $4 + 1 + 1'$ type: two nitrogen atoms from a bidentate bpy ligand [N(5) and N(7)] and two nitrile-nitrogen atoms from two tcm groups, one being terminal [N(18)] and the other bridging [N(17)], occupy the equatorial positions whereas two other nitrile-nitrogen atoms from two bridging tcm groups [N(14) and N(10a)] complete the coordination sphere. As for Cu(1), the short bite of the chelating bpy [$80.6(1)^\circ$ for N(5)–Cu(2)–N(7)] is one of the most important sources of the distortion of the coordination polyhedron around Cu(2), together with the lengths of the axial Cu–N bonds which are significantly longer [$2.246(4)$ Å for Cu(2)–N(14) and $2.882(3)$ Å for Cu(2)–N(10a)] than the equatorial ones. The equatorial set of atoms around Cu(2) are practically coplanar [maximum deviation is *ca.* $0.084(2)$ Å for N(5)] and the copper atom is shifted by $0.103(2)$ Å from this mean plane toward the N(14) atom.

The two bpz ligands in **3** are quasi planar, the values of the dihedral angle between their mean pyrazine planes being 1.1(2) and 5.0(2)°. The bond lengths and angles of the two bpz groups in **3** compare well with those reported for the free molecule³⁹ and other bpz-containing copper(II),⁴⁰ iron(II)⁴¹ and cobalt(II)⁴² complexes.

Four crystallographically independent tcm groups occur in **3**, one acting as a terminally bound ligand and the other three adopting the μ -1,5-bridging mode and linking an equatorial position of one copper atom with an axial position at the adjacent metal atom. They are all planar in agreement with the sp^2 hybridization of the central carbon atoms [C(17), C(21), C(25) and C(29)] and their bond lengths and angles are not unexceptional. The values of the dihedral angle between the equatorial planes of the two copper atoms is 11.5(2)°. The metal–metal separations along the edges of the rectangle are 7.969(2) [Cu(1) \cdots Cu(2a)] and 7.270(2) Å [Cu(1) \cdots Cu(2)] whereas those through the diagonals are 11.818(2) [Cu(1) \cdots Cu(1a)] and 9.646(3) Å [Cu(2) \cdots Cu(2a)]. These values are longer than the shortest intermolecular copper–copper distance [5.828(2) Å for Cu(2) \cdots Cu(2h); (h) = $-x, 1 - y, -z$].

{[Cu(terpy)(tcm)]-tcm}_n (**4**). The structure of compound **4** contains cationic linear chains of formula [Cu(terpy)(tcm)]_n⁺ with single μ -1,5-tcm ligands connecting the adjacent copper atoms (Fig. 10), the electroneutrality being achieved through uncoordinated tcm⁻ anions. The chains extend along the crystallographic *a* axis and they are grouped by pairs with a partial π - π overlap between pyridyl rings [interplanar distance of *ca.* 3.43 Å] of neighbouring terpy ligands in the *ac* plane (Fig. 11) The resulting structure could be viewed as pairs of chains intercalating free tcm

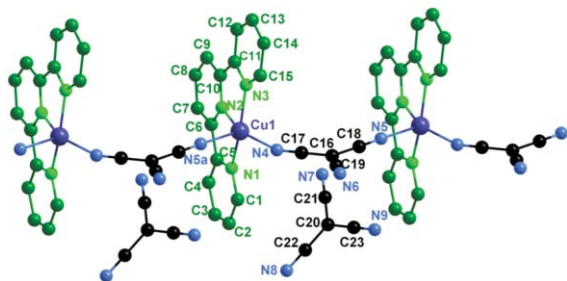


Fig. 10 Section of a fragment of the neutral {[Cu(terpy)(tcm)]-tcm}_n chain (**4**) showing the atom numbering. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Symmetry code: (a) = $x - 1, y, z$.

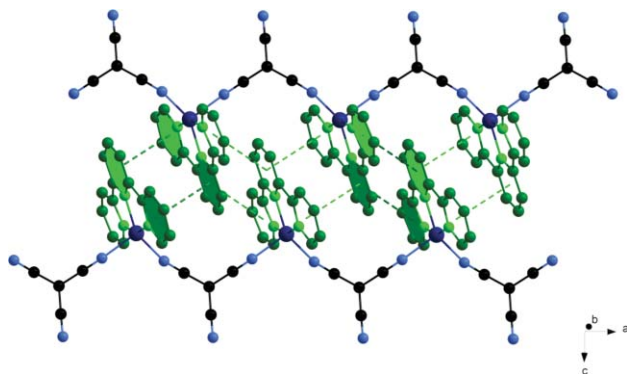


Fig. 11 A view along the *b* axis of the stacking of two adjacent chains in **4**.

groups that weakly interact with the coordinated ones. In fact, the chains and free tcm groups are arranged in layers developing in the *xy* plane, wherein the tcm planes are sandwiched between planes defined by terpy ligand.

Each copper atom is five-coordinated in a distorted square pyramidal surrounding, the trigonality parameter being $\tau = 0.13$. The equatorial positions are defined by the three terpy-nitrogen atoms [N(1), N(2) and N(3)] and a nitrile-nitrogen from a tcm group [N(4)] whereas the apical position is occupied by another nitrile-nitrogen of a symmetry-related tcm ligand [N(5a)]. The equatorial Cu–N bond lengths vary in the range 1.942(1)–2.026(2) Å, values which are somewhat shorter than the axial Cu–N bond [2.124(2) Å for Cu(1)–N(5a)]. The Cu(1)–N bond of the central pyridyl ring of the terpy ligand is significantly shorter than those of the outer pyridyl rings, as previously observed in other terpyridyl-containing copper(II) complexes.⁴³ The constrained terpyridyl geometry when acting as a tridentate ligand accounts for this pattern. The small bite of this type of chelating ligand is reflected by the reduced values of the angles it subtends at the copper atom [79.92(6) and 79.78(6)° for N(1)–Cu(1)–N(2) and N(2)–Cu(1)–N(3), respectively]. The equatorial plane of the copper atom has a significant tetrahedral distortion [maximum and minimum atomic deviations from the mean plane of 0.171(1) and 0.119(1) Å at N(2) and N(4), respectively] and the metal atom is displaced by 0.339(1) Å from this mean plane toward the axial nitrogen atom. The individual pyridine rings of the terpy ligand are planar and the ligand as a whole is not far from planarity [dihedral angles between the inner and outer pyridyl rings are 1.25(8) and 3.57(7)°]. Average C–C bond lengths within the rings (1.379 Å), C–N bonds (1.345 Å) and C–C inter-ring bonds (1.479 Å) compare well with those reported in the literature.⁴³ Two independent tcm groups occur in **4**, one adopting the μ -1,5-bridging mode [C(16)] and the other acting as a counterion [C(20)]. Both are planar in agreement with the sp^2 hybridization of their central carbon atoms.

A comparison between the values of the C–C–C bond angles of the free and bridging tcm shows that the former has a closer symmetry to D_{3h} , as expected because of its noncoordination. Anyway, their bond distances and angles are in agreement with the observed ones for the terminal and bridging tcm ligands in the previous structures. The intrachain copper–copper separation is 7.469(1) Å [Cu(1) \cdots Cu(1a); (a) = $x - 1, y, z$], a value which is somewhat greater than the shortest interchain metal–metal distance 6.394(1) [Cu(1) \cdots Cu(1c); (c) = $1 - x, 1 - y, -z$]. Finally, it is worthy of note that **4** is the second structurally characterized example of uniform copper(II) chain with a single μ -1,5-tcm bridge, the first one being the compound of formula [Cu(bpca)(tcm)]_n where bpca is the tridentate ligand bis(2-pyridylcarbonyl)amidate.⁴⁴ The copper–copper separation through the μ -1,5-tcm bridge in this neutral chain is 7.688(3) Å, a value which compares well with that observed in **4**.

{[Cu₂(tppz)(tcm)₄]-3/2H₂O}_n (**5**). The structure of compound **5** consists of neutral zigzag chains of copper(II) ions of formula [Cu₂(tppz)(tcm)₄]_n running parallel to the *b* axis (Figs. 12 and 13) and crystallization water molecules. Regular alternating bis-tridentate tppz and double μ -1,5-tcm bridges occurs in them, the electroneutrality being achieved by terminally bound tcm groups. The crystallization water molecules are interlinked by hydrogen bonds resulting in tetrameric cyclic units of the R₄⁴ (**8**) type⁴⁵

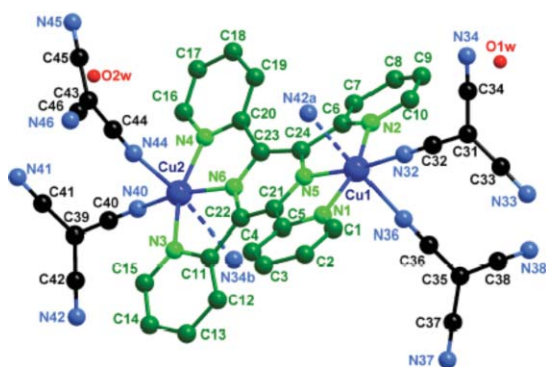


Fig. 12 Perspective view of a dicopper(II) fragment of the chain $\{[Cu_2(tppz)(tcm)_n]\}_n$ (**5**) showing the atom numbering. Symmetry code: (a) = $x, y - 1, z$; (b) = $x, y + 1, z$.

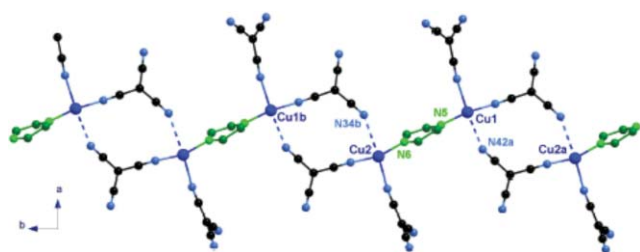


Fig. 13 A view of a section of **5** showing the alternating tppz (only its pyrazine ring is drawn for the sake of clarity) and double μ -1,5-tcm bridges.

which are further attached to four neutral chains through hydrogen bonds with some of the free nitrile-nitrogen atoms of the tcm groups [see end of Table 6 and Fig. 14(top)] leading to a layered structure in the yz plane. Off-set π - π type interactions between the pyridyl rings of tppz ligands of adjacent chains along the x axis contribute to the stabilization of the resulting three-dimensional structure [Fig. 14(bottom)].

Two crystallographically independent copper atoms [Cu(1) and Cu(2)] are present in **5**. Both have elongated octahedral surroundings with three tppz-nitrogen atoms [N(1), N(2) and N(5) at Cu(1) and N(3), N(4) and N(6) at Cu(2)] and a nitrile-nitrogen atom from a bridging tcm group [N(32) and N(40) at Cu(1) and Cu(2), respectively] in the equatorial positions and two nitrile-nitrogen atoms from two tcm groups, one being terminal [N(36) at Cu(1) and N(44) at Cu(2)] and the other bridging [N(42a) at Cu(1) and N(34b) at Cu(2)] in the axial positions. The equatorial Cu-N bond distances vary in the range 1.944(3)–2.006(3) [Cu(1)] and 1.949(3)–2.004(3) Å [Cu(2)], values which are shorter than the axial interactions [2.308(4) and 2.685(4) Å at Cu(1) and 2.174(4) and 2.897(6) Å at Cu(2)]. The nitrogen atoms in the equatorial positions are practically coplanar in the case of Cu(1) [maximum deviation is 0.035(4) Å at N(32)] whereas they exhibit a small tetrahedral distortion in the case of Cu(2) [maximum atomic deviation is 0.104(3) Å at N(3)]. The dihedral angle between the mean equatorial planes is 13.73(9)°. The copper atoms are displaced by 0.1189(5) [Cu(1)] and 0.2130(5) Å [Cu(2)] from these mean planes toward the axial N(36) and N(44) atoms, respectively.

The tppz ligand is appreciably twisted, the dihedral angles between the pyrazine ring and each of the pyridyl rings being 20.15(13)°, 20.04(11)°, 23.03(12)° and 17.90(10)° [arranged in order of rings containing N(1), N(2), N(3) and N(4)]. The pyrazine

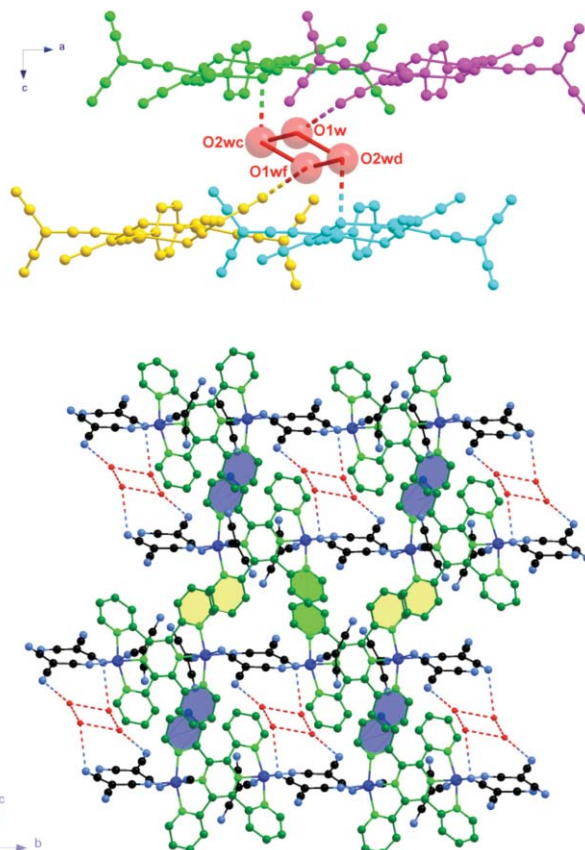


Fig. 14 (top) Perspective view along the b -axis of **5** showing the cyclic tetrameric water unit which is connected to four chains through hydrogen bonds (broken lines). (bottom) A projection of the packing in **5** down the x axis showing the hydrogen bonds (dashed lines) and the off-set π - π type interactions. The hydrogen atoms have been omitted for clarity.

ring itself is puckered with a maximum atomic deviation from the best plane being 0.100(3) Å at C(22). The dihedral angle between the two C-N-C planes of the pyrazine ring is 9.0(2)°. The values of the dihedral angle between the mean plane of the pyrazine ring and those of the equatorial planes at the copper atoms are practically identical [8.43(9) and 8.28(9)° for Cu(1) and Cu(2), respectively]. The copper-copper separation through the bridging tppz ligand in **5** is 6.5446(7) Å, a value which remains within the range of those observed in other structurally characterized tppz-bridged copper(II) complexes [6.497(2)–6.6198(14) Å].^{46–50}

The tcm groups present in **5** adopt two different coordination modes, monodentate and double μ -1,5-bismonodentate. Each of the bridging tcm ligands links one equatorial position at one copper atom with an axial position at the neighbouring copper atom. The two types of tcm groups are all planar and their C-C and C-N bond distances and C-C-C bond angles are as expected in agreement with the sp^2 hybridization of the respective central carbon atoms [C(35) and C(43) for the terminal and C(31) and C(39) for the bridging tcm ligands]. No significant differences are observed between these values when comparing the two types of tcm ligands in spite of their different coordination modes, as previously observed in **1**, **3** and **4**. The copper-copper separation through the double μ -1,5-tcm bridges is 7.6680(7) Å [Cu(1)⋯Cu(2a)], a value which compares well with those observed through the same bridging pathway in **2** and **4**. The

shortest interchain metal–metal distance in **5** is 9.1580(8) Å [Cu(1)⋯Cu(2f); (f) = x + 1, y, z], a value which is much greater than the intrachain ones.

Magnetic properties

The magnetic properties of compounds **1**, **2** and **4** under the form of $\chi_M T$ against T [χ_M is the magnetic susceptibility per copper(II) ion] are shown in Fig. 15.

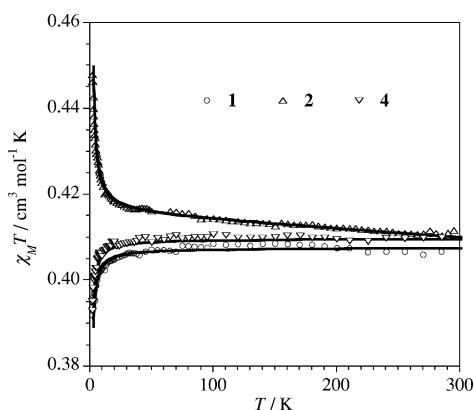


Fig. 15 $\chi_M T$ versus T plot for compounds **1**, **2** and **4**: (○,△,▽) experimental data; (—) best-fit curves through eqn (1) (**1** and **4**) and (2) (**2**).

At room temperature the values of $\chi_M T$ are 0.396 (**1**), 0.406 (**2**) and 0.414 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ (**3**). They are as expected for a magnetically isolated spin doublet. Upon cooling, those of **1** and **4** follow a Curie law until 40 K and further decrease smoothly to 0.381 (**1**) and 0.397 (**4**) at 1.9 K whereas in the case of **2**, $\chi_M T$ continuously increases to attain a value of 0.448 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ at 1.9 K. These features are characteristic of very weak antiferro- (**1** and **4**) and ferromagnetic (**2**) interactions between the copper(II) ions in these compounds.

Given that **1** and **4** are one-dimensional compounds where the copper(II) ions are bridged by single μ -1,5-tcm bridges linking one equatorial position of one copper atom with the apical one at the neighbouring copper atom, their magnetic data were analysed through the theoretical expression (the Hamiltonian being $\hat{H} = -J \sum_i \hat{S}_i \hat{S}_{i+1}$) proposed by Hall^{51a} for a uniform chain of interacting spins $S = 1/2$, eqn (1)

$$\chi_M = (N\beta^2 g^2 / kT) [0.25 + 0.14995x + 0.30094x^2] / (1 + 1.9862x + 0.68854x^2 + 6.0626x^3) \quad (1)$$

where N , β and g have their usual meanings, $x = |J|/kT$ and J is the exchange coupling constant describing the magnetic interaction between the two nearest-neighbour spin doublets. This expression which derives from the numerical results from Bonner and Fisher,^{51b} has been widely used to treat the magnetic data of uniform copper(II) chains. Least-squares fit of the magnetic data of **1** and **4** through eqn (1) leads to the following set of parameters: $J = -0.093(1) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.09(1)$ and $R = 1.5 \times 10^{-4}$ for **1** and $J = -0.086(1) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.10$ and $R = 1.2 \times 10^{-4}$ for **4** (R is the agreement factor defined as $\sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}(i)} - (\chi_M T)_{\text{calc}(i)}]^2 / \sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}(i)}]^2$).

The magnetic data of the chain compound **2** has been analysed through the numerical expression proposed by Baker and

Rushbrooke⁵² for a ferromagnetically coupled uniform chain of spin doublets [eqn (2)]

$$\chi_M = (N\beta^2 g^2 / 4kT) [(1 + Ax + Bx^2 + Cx^3 + Dx^4 + Ex^5) / (1 + A'x + B'x^2 + C'x^3 + D'x^4)]^{2/3} \quad (2)$$

where $x = |J|/kT$, $A = 5.7979916$, $B = 16.902653$, $C = 29.376885$, $D = 29.832959$, $E = 14.036918$, $A' = 2.7979916$, $B' = 7.0086780$, $C' = 8.6538644$ and $D' = 4.5743114$. The best-fit parameters obtained through this procedure are: $J = +0.11(1) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.11$ and $R = 1.1 \times 10^{-5}$.

The magnetic properties of a polycrystalline sample of the cyclic tetracopper(II) complex **3** under the form of $\chi_M T$ versus T plot [χ_M is the magnetic susceptibility per four copper(II) ions] are shown in Fig. 16. $\chi_M T$ at room temperature is 1.69 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$, a value which is as expected for four magnetically non-interacting copper(II) ions [1.65 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ with $g = 2.10$]. A Curie law behaviour is observed for **3** until ca. 100 K and then, $\chi_M T$ slightly decreases to 1.26 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ at 1.9 K. No maximum is observed in the magnetic susceptibility in the temperature range explored. The smooth decrease of $\chi_M T$ in the low temperature range is indicative of weak but significant antiferromagnetic interactions between the copper(II) ions.

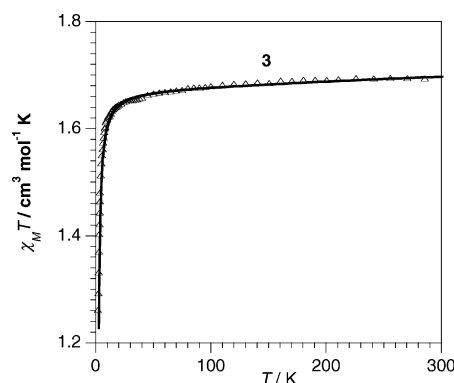
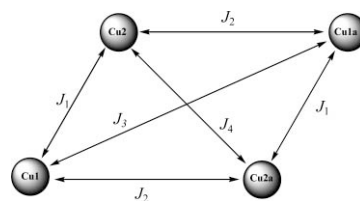


Fig. 16 $\chi_M T$ versus T plot for compound **3**: (△) experimental data; (—) best-fit curve.

For a cyclic tetranuclear compound such as **3**, the exchange coupling topology is that depicted in Scheme 2 where J_i ($i = 1-4$) are the magnetic coupling parameters through the edges (J_1 and J_2) and diagonals of the rectangle, the corresponding isotropic spin Hamiltonian being $\hat{H} = -J_1(\hat{S}_{\text{Cu1}}\hat{S}_{\text{Cu2}} + \hat{S}_{\text{Cu1A}}\hat{S}_{\text{Cu2A}}) - J_2(\hat{S}_{\text{Cu1}}\hat{S}_{\text{Cu2A}} + \hat{S}_{\text{Cu2}}\hat{S}_{\text{Cu1A}}) - J_3(\hat{S}_{\text{Cu1}}\hat{S}_{\text{Cu1A}}) - J_4(\hat{S}_{\text{Cu2}}\hat{S}_{\text{Cu2A}})$.



Scheme 2

The analysis of the magnetic data of **3** through the expression of the magnetic susceptibility derived from this Hamiltonian⁵³ leads to the following best-fit parameters: $J_1 = -1.21(2) \text{ cm}^{-1}$,

$J_2 = -0.04(1) \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = J_4 = 0$, $g = 2.12(1)$ and $R = 1.7 \times 10^{-5}$. In order to avoid overparametrisation, a common g value was assumed for the two crystallographically independent copper(II) ions. It deserves to be noted that practically the same quality fit is obtained when analysing the magnetic data of **3** as two magnetically non-interacting copper(II) dimers (that is $J_2 = J_3 = J_4 = 0$), with $J_1 = 1.23(1)$ and $g = 2.12$. Anyway, it seems reasonable to assign the stronger magnetic coupling to the $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(2)$ fragment given the presence of two tcm bridges *versus* only one for $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(2a)$, the exchange pathway being of the out-of-plane type in both cases. The fact that length of the axial $\text{Cu}(2a)\text{-N}(10)$ bond [$2.883(4) \text{ \AA}$] is greater than those in the $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(2)$ fragment [$2.174(3)$ and $2.247(3) \text{ \AA}$] reinforces this assignment.

The temperature dependence of χ_M and $\chi_M T$ product [χ_M is the magnetic susceptibility per two copper(II) ions] for compound **5** is shown in Fig. 17. At room temperature, $\chi_M T$ is ca. $0.78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, a value which is as expected for two magnetically isolated spin doublets. Upon cooling, this value continuously decreases and it vanishes at very low temperatures. The susceptibility curve exhibits a maximum at 29 K. These features are indicative of the occurrence of an intermediate antiferromagnetic coupling. Although alternating bis-tridentate tppz and double μ -1,5-tcm bridges occur in the chain compound **5**, the weak magnetic coupling through the tcm bridge in **1–4** and the known ability of the tppz to mediate relatively large antiferromagnetic interactions between the copper(II) ions when acting as a bis-tridentate bridging ligand,^{46–50} allowed us to analyse the magnetic data of **5** by a simple Bleaney-Bowers expression for two magnetically interacting spin doublets [eqn (3)]⁵⁴

$$\chi_M = (2N\beta^2 g^2 / kT) [3 + \exp(-J/kT)]^{-1} \quad (3)$$

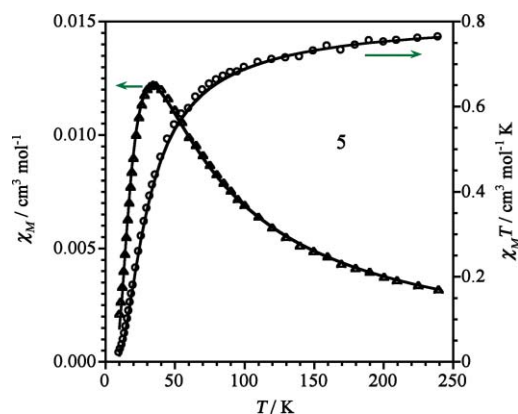


Fig. 17 χ_M and $\chi_M T$ versus T plots for compound **5**: (o, Δ) experimental data; (—) best-fit curves through eqn (3).

where J is the magnetic coupling parameter and g is the average Landé factor. Least-squares fit of the experimental magnetic data of **5** with eqn (3) leads to the following set of parameters: $J = -37.4(1) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.08$ and $R = 9.1 \times 10^{-6}$ (R is the agreement factor defined as $\sum_i [(\chi_M)_{\text{obs}(i)} - (\chi_M)_{\text{calc}(i)}]^2 / \sum_i [(\chi_M)_{\text{obs}(i)}]^2$). As seen on Fig. 14, the calculated curve matches very well the magnetic data in the whole temperature range investigated.

The magneto-structural study of **1–5** together with those of previous reports show that the ability of the tcm and tppz as

bridges to mediate magnetic interactions between the copper(II) ions linked by them is very different (see Tables 7 and 8). Let us to focus first on the tcm case. As illustrated by the data listed in Table 7, the magnetic coupling between copper(II) ions through either single or double μ -1,5-tcm bridges is very weak and of antiferromagnetic nature in most of the cases. The magnetic interaction is found to be ferromagnetic only for **2** and for the dinuclear species $[\text{Cu}_2(\text{Hpz})_6(\text{tcm})_4]$ (hpsz = pyrazole),⁵⁵ At this respect, a weak intramolecular ferromagnetic coupling was recently reported through a double μ -1,5-tcm bridge for the dinuclear nickel(II) complex $[\text{Ni}_2(\text{teten})(\text{tcm})_2](\text{ClO}_4)_2$ (teten = triethylenetetramine) ($J = +0.15 \text{ cm}^{-1}$).^{18c} The out-of-plane exchange pathway which exhibits the tcm bridge in the copper(II) complexes of Table 7 (the tcm bridge links one equatorial position at one copper atom with an axial one of the adjacent copper atom) together with the large copper-copper separation (values greater than 7 \AA) account for the weak magnetic couplings observed. The unpaired electron of each copper(II) ion (the magnetic orbital) in the series of compounds listed in Table 7 is of the $d_{x^2-y^2}$ type [the x and y axes being roughly defined by the equatorial copper to nitrogen bonds]. In such a case, the spin density in the axial position is predicted to be weak and thus, the overlap between the two parallel magnetic orbitals through the one or two N-C-C-N five-atoms out-of-plane exchange pathway would be very weak or zero. Consequently, a weak antiferromagnetic coupling is expected for the cases with a net overlap (the first six compounds in Table 7). Also a weak ferromagnetic coupling could be observed in the case of accidental orthogonality (two last compounds in Table 7), as previously observed in other families where the out-of-plane exchange pathway is operative either through monoatomic (μ -chloro and di- μ -chloro)⁵⁶ or polyatomic (μ -oxalato and μ -oximato) bridges.^{57,58} Anyway, in the light of the data listed in Table 7, it is clear that the the magnetic coupling for the equatorial-axial exchange pathway through the μ -1,5-tcm bridge will be very weak and as far as its sign is concerned, it will be strongly dependent on fine structural details such as Cu-N bond distances and degree of structural distortions. The small number of magneto-structural studies of tcm-bridged copper(II) complexes contrasts with the great number of this type of study with the related dca group as bridge, but both ligands have in common the poor ability to mediate magnetic interactions between the paramagnetic centers that they link.

Dealing with the antiferromagnetic coupling through tppz in **5**, one can see in Table 8 that its magnitude lies within the range of those previously reported for other magneto-structurally characterized tppz-bridged copper(II) complexes. The good overlap between the two $d_{x^2-y^2}$ type magnetic orbitals of the copper(II) atoms [the x and y axes being roughly defined by the copper to pyrazine and copper to pyridyl bonds, respectively] through the bis-tridentate tppz accounts for the relatively large antiferromagnetic coupling observed in this family. Parameters such as the planarity of the pyrazine ring, the deviation from the mean pyrazine plane (h) and the intramolecular copper-copper separation are very important and indeed, the largest antiferromagnetic interaction is observed for the first compound of Table 8 where the pyrazine is planar, h is practically zero and the copper-copper separation is the shortest one. The efficiency of tppz to mediate antiferromagnetic interactions between the copper(II) ions when acting as a bridge contrasts with that of the

Table 7 Selected magneto-structural data for single- and double- μ -1,5-tcm bridged copper(II) complexes

Compound ^a	Nuclearity	No. of tcm bridges	Exchange pathway ^b	Cu–N _{ax} ^c	d _{Cu...Cu} ^d	J ^e	Ref		
[Cu(2,3-dpq)(tcm) ₂] _n	chain	1	eq-ax	2.158(1)	7.446(1)	–0.18	33		
[Cu(bpca)(tcm) _n] _n	chain	1	eq-ax	2.210(2)	7.688(3)	–0.64	44		
[Cu(tn)(tcm) ₂] _n	chain	1	eq-ax	2.341(2)	7.5157(4)	–0.70	18		
[Cu(pyim)(tcm) ₂] _n	chain	1	eq-ax	2.729(3)	7.7455(4)				
(1)				2.193(2)	7.4889(4)	–0.09	This work		
{[Cu(terpy)(tcm)]·tcm} _n (4)	chain	1	eq-ax	2.124(2)	7.469(1)	–0.086	This work		
[Cu ₄ (bpz) ₄ (tcm) ₈] (3)	tetranuclear	1	eq-ax	2.883(4)	7.969(2)	–0.04	This work		
		2	eq-ax	2.174(3)	2.247(3)	7.469(1)	–1.21		
[Cu(bpy)(tcm) ₂] _n (2)	chain	2	eq-ax	2.467(2)	2.659(2)	7.520(1)	7.758(1)	+0.11	This work
[Cu ₂ (Hpz) ₆ (tcm) ₄]	dinuclear	2	eq-ax	2.472(4)	*	+3.2 ^f	55		

^a Abbreviations used: 2,3-dpq = 2,3-bis(2-pyridyl)quinoxaline; bpca = bis(2-pyridylcarbonyl)amidate; tn = 1,3-diaminopropane; Hpz = pyrazole. ^b Eq and ax refer to equatorial and axial positions, respectively, in square pyramidal or elongated octahedral copper surroundings. ^c Value of the axial copper to tcm-nitrogen bond (in Å). ^d Copper–copper separation across bridging tcm (in Å). ^e Value of the magnetic coupling (in cm^{–1}). ^f This value is the Curie–Weiss term θ . *Value not given by the authors.

Table 8 Selected magneto-structural data for tppz-bridged copper(II) complexes

Compound	d.s. ^a	geom. ^b	Cu–N _{pyz} ^c	pyz twist. ^d	h ^e	g ^f	d _{Cu...Cu} ^g	J ^h	Ref	
[Cu ₂ (tppz)(H ₂ O) ₄](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	N ₃ O ₂	dsp	1.962(3)	0	0.012	13.7	6.497(2)	–61.1	46	
[Cu ₂ (tppz)(dca) ₃ (H ₂ O)]·dca·3H ₂ O	N ₅	dsp	1.962(4)	1.977(4)	11.5	0.121	14.0/15.1	6.562(1)	–43.7	48a
[Cu ₂ (tppz)Br ₄]	N ₃ Br ₂	dsp	2.005(6)	2.001(6)	10.7	0.117	14.5/21.6	6.620(1)	–40.9	46b
[Cu ₂ (tppz)(N ₃) ₁₀] _n	N ₆	eo	1.976(2)		10.2	0.107	17.5/11.6	6.561(1)	–37.5	48a
{[Cu ₂ (tppz)(tcm) ₄ ·1.5H ₂ O] _n (5)	N ₆	eo	1.962(3)	1.961(3)	9.0(2)	0.100	8.3/8.4	6.545(1)	–37.4	This work
[Cu ₂ (tppz)Cl ₄ ·5H ₂ O	N ₃ Cl ₂	dsp	1.975(4)		9.9(9)	0.106	10.7/8.5	6.565(1)	–34.1	46b
[Cu ₂ (tppz)(dca)Cl ₂ ·dca·H ₂ O	N ₃ Cl ₂	dsp	1.980(2)		10.7	*	*	6.560	–20.5	50
[Cu ₃ (tppz)(C ₅ O ₅) ₃ (H ₂ O) ₃ ·7H ₂ O	N ₃ O ₃	eo	1.953(4)	1.966(4)	10.1	0.107	7.7/9.3	6.542(1)	–19.9	48b

^a Donor set. ^b dsp = distorted square pyramidal, eo = elongated octahedral. ^c Copper to pyrazine-nitrogen bond length (in Å). ^d Dihedral angle (in °) between the two C–N–C planes of the pyrazine ring. ^e Maximum deviation from the mean pyrazine plane (in Å). ^f Dihedral angle (in °) between the mean pyrazine plane and the copper mean equatorial plane. ^g Metal-metal separation across bridging tppz (in Å). ^h Value of the magnetic coupling (in cm^{–1}). *Values not given by the authors.

pyrazine (pyz) molecule for which the largest antiferromagnetic interaction reported in its copper(II) complexes is $J = -12.37 \text{ cm}^{-1}$ for [Cu(py₂)₂(ClO₄)₂]_n.⁵⁹ It is clear that the presence of four pyridyl substituents in tppz plays a significant role not only to make possible the bis-chelation of tppz in its metal complexes but also on enhancing the transmission of electronic effects. A comparative theoretical study on magneto-structurally characterized pyrazine- and tppz-bridged copper(II) complexes would provide deeper insights on the structural/electronic factors accounting for such a different efficiency.

Conclusions

The combined action of tcm and bidentate [pyim (**1**), bpy (**2**) and bpz (**3**), tridentate [terpy (**4**)] and bis-tridentate [tppz (**5**)] nitrogen donors on copper(II) ions in aqueous solution afforded a new family of low-dimensional compounds [tetranuclear (**3**) and chain (**1**, **2**, **4** and **5**) species]. The ligand tcm adopts the μ -1,5 bridging mode in this series and it connects equatorial and axial positions of adjacent copper atoms. These structures are very different from those previously reported for the three-dimensional [M(tcm)₂]_n compounds where the polynitrile tcm group acts as a $\mu_{1,5,7}$ -bridging ligand. The presence of the coligand in **1–5** partially blocks the coordination sphere of the copper atom and

decreases the dimensionality of the resulting metal assembling. Weak ferro- (**2**) and antiferromagnetic (**1**, **3** and **4**) interactions between the copper(II) ions separated by more than 7.4 Å across this type of bridge are observed whereas a relatively important antiferromagnetic coupling occurs through the extended tppz bridge (**5**) with a copper–copper separation of *ca.* 6.5 Å.

Acknowledgements

This work was supported by the Italian MIUR, the Spanish MCYT (Projects CTQ-2004-03633 and CTQ-2007-61690, MAT2004-03112 and MAT2007-60660, and “Factoría de Cristalización” Consolider Ingenio2010 CSD2006-0015) and the Università della Calabria and Regione Calabria (POR Calabria 2000/2006). Post- (F. S. D.) and predoctoral (C. Y.) fellowships from Ministerio Español de Educación y Ciencia are acknowledged. A predoctoral fellowship from Gobierno Autónomo de Canarias (L. C.-D.) is also acknowledged.

References

- S. R. Batten, P. Jensen, B. Oubarak, K. S. Murria and R. Robson, *Chem. Commun.*, 1998, 439.
- M. Kurmoo and C. J. Kepert, *New J. Chem.*, 1998, **22**, 1515.

- 3 J. L. Manson, C. R. Kmety, Q. Z. Huang, J. W. Lynn, G. M. Vendele, S. Pagola, P. W. Stephens, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, A. J. Epstein and J. S. Miller, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2552.
- 4 C. R. Kmety, Q. Huang, J. W. Flynn, R. W. Erwin, J. L. Manson, S. McCall, J. E. Crow, K. L. Stevenson, J. S. Miller and A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, 5576.
- 5 M. Kurmoo and C. J. Kepert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, **334**, 693.
- 6 S. R. Batten, P. Jensen, C. J. Kepert, M. Kurmoo, B. Moubaraki, C. B. Murria and D. J. Price, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2987.
- 7 J. L. Manson, C. R. Kmety, A. J. Epstein and J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 2552.
- 8 J. L. Manson, C. R. Kmety, F. Palacio, A. J. Epstein and J. S. Miller, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1068.
- 9 C. R. Kmety, J. L. Manson, S. McCall, J. E. Crow, K. L. Stevenson and A. J. Epstein, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2002, **248**, 52.
- 10 H. N. Bordallo, L. C. Chapon, J. C. Cook, J. R. D. Copley, E. Goremychkin, S. Kern, S. H. Lee, T. Yildirim and J. L. Manson, *Appl. Phys. A*, 2002, **74**, S634.
- 11 J. L. Manson, C. Campana and J. S. Miller, *Chem. Commun.*, 1998, 251.
- 12 J. L. Manson, E. Ressouche and J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1135.
- 13 S. R. Batten, B. F. Hoskins, B. Moubaraki, K. S. Murray and R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2977.
- 14 R. Feyerherm, A. Loose and J. L. Manson, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **15**, 6057.
- 15 R. Feyerherm, A. Loose, S. Landsgesell and J. L. Manson, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6633.
- 16 S. R. Batten and K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **246**, 103 and references therein.
- 17 (a) C. Paraschiv, J. P. Sutter, M. Schmidtman, A. Müller and M. Andruh, *Polyhedron*, 2003, **22**, 1611; (b) E. Colacio, I. B. Maimoun, R. Kivekäs, R. Sillanpää and J. Suárez-Varela, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 1465; (c) J. Carranza, J. Sletten, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 3304; (d) J. Luo, X. G. Zhou, S. Gao, L. H. Weng, Z. H. Shao, C. M. Zhang, Y. R. Li, J. Zhang and R. F. Cai, *Inorg. Chem. Commun.*, 2004, **7**, 669; (e) J. L. Manson, J. A. Schlueter, H. J. Koo and M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 4007; (f) A. Q. Wu, F. K. Zheng, W. T. Chen, L. Z. Cai, G. C. Guo, J. S. Huang, Z. C. Dong and Y. Tacano, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 4839; (g) J. P. Costes, G. Novitchi, S. Soba, F. Dahan, B. Donnadieu and J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7792; (h) E. Colacio, I. B. Maimoun, F. Lloret and J. Suárez-Varela, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 3771; (i) S. Konar, S. Dalai, P. S. Mukherjee, M. G. B. Drew, J. Ribas and N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 957; (j) D. Armentano, G. De Munno, F. Guerra, M. Julve and F. Lloret, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 4626.
- 18 (a) F. Théthiot, S. Triki, J. Sala Pala and S. Golhen, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **350**, 314; (b) J. L. Manson and J. A. Schlueter, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 3975; (c) R. Boca, M. Gembicky, R. Herchel, W. Haase, L. Jäger, C. Wagner, H. Ehrenberg and H. Fuess, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6965; (d) S. R. Batten, J. Bjernemose, P. Jensen, B. A. Leita, K. S. Murray, B. Moubaraki, J. P. Smith and H. Toflund, *Dalton Trans.*, 2004, 3370; (e) H. L. Sun, B. Q. Ma, S. Gao and S. R. Batten, *Cryst. Growth & Design*, 2005, **5**, 1331; (f) J. Luo, Z. H. Shao, E. Q. Gao, C. F. Wang, R. F. Cai and X. G. Zhou, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 196; (g) L. F. Jones, L. O'Dea, D. A. Offermann, P. Jensen, B. Moubaraki and K. S. Murray, *Polyhedron*, 2006, **25**, 360.
- 19 K. A. Reader, E. V. Dose and L. J. Wilson, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1071.
- 20 R. J. Crutchley and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2276.
- 21 H. A. Goodwin and F. Lions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 6415.
- 22 A. Earshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, London, 1968.
- 23 (a) R. W. W. Hooft, *COLLECT*, Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1999; (b) A. J. M. Duisenberg, L. M. J. Kroon-Batenburg and A. M. M. Schreurs, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 220; (c) *SADABS*, Version 2.03, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA 2000; (d) A. C. T. North, D. C. Phillips and F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1968, **24**, 351.
- 24 L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 1999, **32**, 837.
- 25 *SAINT*, Version 6.45, Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI, USA, 2003.
- 26 G. M. Sheldrick, *SHELX97, Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*, Universität Göttingen, Göttingen, Germany, 1998.
- 27 *SHELXTL NT*, Version 5.10, Bruker Analytical X-ray Inc., Madison, WI, USA, 1998.
- 28 M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.*, 1995, **28**, 659.
- 29 *DIAMOND 2.1d, Crystal Impact Gbr, CRYSTAL IMPACT K*, Brandeburg & H. Putz, GBR, Bonn, Germany, 2000.
- 30 J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, F. Lloret and M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 3164.
- 31 B. Vangdal, J. Carranza, F. Lloret, M. Julve and J. Sletten, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2002, 566.
- 32 J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, J. M. Clemente-Juan, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 8716.
- 33 C. Yuste, A. Bentama, S. E. Stiriba, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.*, in press.
- 34 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- 35 J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, B. Vangdal, P. Rillema, F. Lloret and M. Julve, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1775.
- 36 (a) L. Zhang, Y. Y. Ge, F. Peng and M. Du, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 486; (b) X. Y. Yu, S. H. Cai and Z. Chen, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **99**, 1945; (c) G. S. Matuzenko, G. Molnar, N. Bréfuel, M. Perrin, A. Bousseksou and S. A. Borsch, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 550; (d) B. A. Leita, B. Moubaraki, K. S. Murray and J. P. Smith, *Polyhedron*, 2005, **24**, 2165; (e) H. Mishra and R. Mukherjee, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 3545; (f) T. I. A. Gerber, E. Hosten, P. Mayer and Z. R. Tshentu, *J. Coord. Chem.*, 2006, **59**, 243; (g) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2008, 40.
- 37 L. L. Merrit and E. D. Schroeder, *Acta Crystallogr.*, 1956, **9**, 801.
- 38 I. Castro, M. L. Calatayud, J. Sletten, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **287**, 173 and references therein.
- 39 A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, J. E. B. Nicolson and C. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3811.
- 40 (a) J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, B. Vangdal, P. Rillema, F. Lloret and M. Julve, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1775; (b) J. Carranza, H. Grove, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, P. E. Kruger, Chad Eller and D. P. Rillema, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 4836.
- 41 L. M. Toma, C. Ellis, D. P. Rillema, C. Ruiz-Pérez and M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 2609.
- 42 (a) D. M. Adams, A. Dei, A. L. Reinhold and D. N. Hendrickson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 880; (b) D. M. Adams, A. Dei, A. L. Reinhold and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8221.
- 43 (a) O. P. Anderson, A. B. Packard and M. Wicholas, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 1613; (b) M. I. Arriortúa, T. Rojo, J. M. Amigó, G. Germain and J. P. Declercq, *Acta Crystallogr.*, 1982, **B38**, 1323; (c) T. Rojo, M. Vlasse and D. Beltrán-Porter, *Acta Crystallogr.*, 1983, **C39**, 194; (d) W. Henke, S. Kremer and D. Reinen, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 2858; (e) J. V. Folgado, R. Ibáñez, E. Coronado, D. Beltrán, J. M. Savariault and J. Galy, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 19; (f) J. V. Folgado, E. Coronado, D. Beltrán-Porter, T. Rojo and A. Fuentes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, 237; (g) X. Solans, M. Aguiló, A. Gleizes, J. Faus, M. Julve and M. Verdager, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 775; (h) J. V. Folgado, P. Gómez-Romero, F. Sapiña and D. Beltrán-Porter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 2325; (i) I. Castro, J. Faus, M. Julve and A. Gleizes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 1937; (j) I. Castro, J. Faus, M. Julve and M. Philoche-Levisalles, *Transition Met. Chem.*, 1992, **17**, 263; (k) I. Castro, M. L. Calatayud, F. Lloret, J. Sletten and M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2397.
- 44 D. Cangussu de Castro Gomes, L. M. Toma, H. O. Stumpf, H. Adams, J. A. Thomas, F. Lloret and M. Julve, *Polyhedron*, 2008, **27**, 559.
- 45 M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 120.
- 46 (a) M. Graf, B. Greaves and H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **204**, 239; (b) M. Graf, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer and R. Vicente, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **257**, 89.
- 47 (a) D. Hagrman, P. Hagrman and J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **300–302**, 212; (b) E. Burkholder, V. Golub, C. J. O'Connor and J. Zubietta, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6729.
- 48 (a) J. Carranza, C. Brennan, J. Sletten, J. M. Clemente-Juan, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 8716; (b) J. Carranza, J. Sletten, C. Brennan, F. Lloret, J. Cano and M. Julve, *Dalton Trans.*, 2004, 3997.
- 49 H. Hadadzadeh, A. R. Rezvani, G. P. A. Yap and R. J. Crutchley, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 1289.
- 50 G. Y. Hsu, C. W. Chen, S. C. Cheng, S. H. Lin, H. H. Wei and C. J. Lee, *Polyhedron*, 2005, **24**, 487.

-
- 51 (a) J. W. Hall, Ph D Dissertation, University of North Carolina, Chapel Hill, NC, 1977; (b) J. C. Bonner and M. E. Fisher, *Phys. Rev. A*, 1964, **135**, 640.
- 52 G. A. Baker and G. S. Rushbrooke, *Phys. Rev.*, 1964, **135**, 1272.
- 53 P. Phuengphai, S. Youngme, N. Chaichit, C. Pakawatchai, G. A. Van Albada, M. Quesada and J. Reedijk, *Polyhedron*, 2006, **25**, 2198.
- 54 B. Bleaney and K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser A*, 1952, **214**, 451.
- 55 J. Kozisek, M. Hvastijova, J. Kohout, J. Mrozinski and H. Köhler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1991, 1773.
- 56 (a) M. Hernández-Molina, J. González-Platas, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 1999, **284**, 258; (b) H. Grove, J. Sletten, M. Julve and F. Lloret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1029; (c) H. Grove, J. Sletten, M. Julve and F. Lloret, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2487.
- 57 M. L. Calatayud, I. Castro, J. Sletten, F. Lloret and M. Julve, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **300–302**, 846 and references therein.
- 58 B. Cervera, R. Ruiz, F. Lloret, M. Julve, J. Cano, J. Faus, C. Bois and J. Mrozinski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 395.
- 59 J. Choi, J. D. Woodward, J. L. Musfeldt, C. P. Landee and M. M. Turnbull, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2797.

Allegato 3
(pp. 169 – 175)

N. Marino, T. F. Mastropietro, C. Yuste, D. Armentano, G. De Munno, M. Julve, “Anion-directed self-assembly of mononuclear, dinuclear and polynuclear 1D copper(II) complexes with the polydentate 3,6-bis(2'-Pyridyl)Pyridazine ligand”, manoscritto in prep. (2009).

Anion-directed self-assembly of mononuclear, dinuclear and polynuclear 1D copper(II) complexes with the polydentate 3,6-bis(2'-Pyridyl)Pyridazine ligand.

Nadia Marino,^a Teresa F. Mastropietro,^a Consuelo Yuste,^b Donatella Armentano,^a Giovanni De Munno,^{a*} and Miguel Yulve.^{b*}

Received (in XXX, XXX) 1st January 2007, Accepted 1st January 2007

First published on the web 1st January 2007

DOI: 10.1039/b000000x

The preparation, crystal structures and magnetic properties of five new copper(II) compounds containing the 3,6-bis(2'-pyridyl)pyridazine ligand (dppn) are reported. Three new complexes have been synthesized by reaction of Cu(ClO₄)₂ with dppn in different molar ratio. The 1:2 complex is a monomer of formula [Cu(dppn)₂(ClO₄)](ClO₄) (**1**), while two different dinuclear complexes of formula [Cu₂(dppn)(ClO₄)₃(H₂O)₃(OH)](H₂O) (**2**) and [Cu₂(dppn)₂(H₂O)₂]₄(ClO₄) (**3**) result from the 2:1 and the 2:2 metal-ligand ratio, respectively. Compound **2** shows a mixed N-N/OH double bridge, while compound **3** contains an unusual double N-N bridges. The simultaneous use of dppn and potential bridging co-ligand such as the azide (N₃⁻) and the dicyanamide (dca) anions lead to two different chain compounds of formula {[Cu₂(dppn)(μ-N₃)(N₃)₃]·H₂O}_n (**4**) and {[Cu₂(dppn)(μ-OH)(dca)₃]·H₂O}_n (**5**). To the best of our knowledge, only two 1D polynuclear complexes with the dppn ligand have been reported to date.

Introduction

Crystal engineering of organic-inorganic coordination polymers has recently attracted considerable attention, mainly due to the innovative possibilities offered by the rational design of new materials showing useful and intriguing properties.¹ The final architecture of the resultant polymeric network can be systematically tuned by subtle changes of the metal environment or synthetic procedure.² The opportune selection of metal ion, organic ligand and synthetic strategy can lead to the construction of discrete entities as well as extended polynuclear complexes. In this field, bis-(bidentate) diazine ligands containing compounds have been extensively studied, as they shows a variety of geometrical arrangements, which depend on co-ligands and reaction conditions.³⁻⁷ It has been established that the N2 diazine linkages in open-chain systems containing N-N single bonds are much more flexible and can lead to a large variety of supramolecular motifs.^{3,4} On the contrary, for the pyridazine-based ligands the rigidity of the N-N bridges allows a scarce coordination flexibility, which results in the formation of mononuclear or discrete polynuclear complexes, even in presence of potential co-ligands.⁸ [...(Evidence of the anion-directed self-assembled process, anion-p interaction, example: K.R.D. group's work with dppn and dptz)]

The present studies describe a series of complexes obtained from the reaction of Cu(ClO₄)₂ salt with the dppn ligand (dppn = 3,6-bis(2'-pyridyl)pyridazine). The syntheses were carried out 1) by changing the metal/ligand molar ratio and 2) by using potential polymerizing co-ligands such as the azide (N₃⁻) and the dicyanamide (dca) anions.

In the first case three new complexes of formula [Cu(dppn)₂(ClO₄)](ClO₄) (**1**), [Cu₂(dppn)(ClO₄)₃(H₂O)₃(OH)]·

H₂O (**2**) and [Cu₂(dppn)₂(H₂O)₂]₄(ClO₄) (**3**) have been synthesized, corresponding to the 1:2, 2:1 and 2:2 metal/ligand ratio, respectively. Compound **1** is a monomer, while compounds **2** and **3** are dimers, containing a mixed N-N/OH double bridge (**2**) and a double N-N (**3**) bridges. [scheme to illustrate the μ-OH bridge parameters]. The coordination mode of the dppn ligand in **3** is very unusual and not favoured by the sterical hindrance of the organic ligand. It has been previously observed only in a phenyl-substituted dppn silver(I) compound.⁹ The simultaneous use of the azide or dicyanamide anion allowed the assembly of 1D complexes of formula {[Cu₂(dppn)(μ-N₃)(N₃)₃]·H₂O}_n (**4**) and {[Cu₂(dppn)(μ-OH)(dca)₃]·H₂O}_n (**5**). To the best of our knowledge, similar chain motif have been previously observed in a dppn copper(II) bromide¹⁰ and tricianomethanide¹¹-containing compound.

Experimental Section

Materials. All chemicals were purchased from commercial sources and used as received without further purification. Elemental analyses (C, H, N) were performed by the Microanalytical Service of the Università della Calabria.

Preparation

[Cu(dppn)₂(ClO₄)](ClO₄) (**1**). This compound is obtained by reaction of Cu(ClO₄)₂·6H₂O and the dppn ligand in a 1:2 molar ratio. Light blue laminar single crystals of **1** suitable for X-ray structural analysis were obtained after few days by slow diffusion of an aqueous solution of the copper(II) salt in an ethanolic solution of the ligand. The yield is practically quantitative. Anal. Calcd for ; Found .IR data on KBr pellets (ν, cm⁻¹).

Table 1 Summary of the crystal data for **1**, **2**, **3**, **4** and **5**.

Compound	1	2	3	4	5
Formula	C ₂₈ H ₂₀ Cl ₂ CuN ₈ O ₈	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₃ Cu ₂ N ₄ O ₁₇	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ CuN ₄ O ₉	C ₁₄ H ₁₂ Cu ₂ N ₁₆ O	C ₂₀ H ₁₃ Cu ₂ N ₁₃ O ₂
<i>M_r</i>	730.96	748.76	514.72	547.48	594.51
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic	monoclinic
Space group	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	C2/c	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n
<i>a</i> /Å	8.903(1)	10.216(1)	25.841(9)	8.1979(8)	9.9873(4)
<i>b</i> /Å	11.587(1)	11.356(1)	8.544(3)	10.6608(9)	20.0523(8)
<i>c</i> /Å	14.291(1)	12.293(2)	20.482(9)	11.2985(11)	11.4886(4)
<i>a</i> /°	82.47(1)	65.75(1)	90	90.149(7)	90
<i>b</i> /°	82.03(1)	89.64(1)	123.60(3)	96.531(8)	96.138(1)
<i>c</i> /°	84.27(1)	75.80(1)	90	100.772(7)	90
<i>U</i> /Å ³	1442.4(2)	1253.4(3)	3767(2)	963.5(2)	2287.6(2)
<i>Z</i>	2	2	8	2	4
<i>T</i> /K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1683	1984	1815	1.887	1.726
<i>F</i> (000)	742	752	2072	548	1192
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	1010	2106	1503	2.257	1.909
Reflect. collcd (<i>indep.</i>)	6750	5910	4252	6719	47679
Reflect. indep. (<i>Rint</i>)	6337 (0.0169)	5545 (0.0257)	4131 (0.0214)	5614 (0.0250)	5311 (0.0382)
Reflect. obs. [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	5120	3582	2784	3874	4088
Data / restraints / parameters	6337 / 0 / 424	5545 / 13 / 388	4131 / 3 / 277	5614 / 0 / 298	5311 / 1 / 332
<i>R</i> ₁ ^a [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0.0430 (0.0583)	0.0409 (0.0694)	0.0502 (0.0754)	0.0584 (0.0940)	0.0418 (0.0590)
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)] (all)	0.0994 (0.1090)	0.0994 (0.1053)	0.1365 (0.1461)	0.1365 (0.1571)	0.1152 (0.1256)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1037	0.959	0.975	1.019	1.042
Largest diff. in peak and hole/e Å ⁻³	0.446 and -0.667	1.015 and -0.633	0.890 and -0.507	2.930 and -1.127	0.995 and -0.630

^a $R_1 = \sum(|F_o| - |F_d|) / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$ and $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP]$ with $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$, $m = 0.0470$ (**1**), 0.0566 (**2**), 0.0955 (**3**), 0.0672 (**4**) and 0.0646 (**5**), and $n = 1.4331$ (**1**), 0.0000 (**2**), 0.0000 (**3**), 2.4888 (**4**) and 2.3693 (**5**)

[Cu₂(dppn)(ClO₄)₃(H₂O)₃(OH)]·H₂O (2**)**. X-ray quality crystals of **2** were obtained as green needles from a concentrate solution containing 0.2 mmol of the copper(II) salt dissolved in water and 0.1 mmol of the ligand dissolved in ethanol. Yield : *ca.* 90 %. Anal. Calcd for ; Found .IR data on KBr pellets (ν , cm⁻¹). Thermogravimetric analysis (TGA) of **2** showed two loss corresponding to one crystallization- and three coordinated- water molecules per formula unit at *ca.* 80° and 120°, respectively.

[Cu₂(dppn)₂(H₂O)₂](ClO₄)₄ (3**)**. This compound separates as a deep green crystalline solid by adding an aqueous solution of Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.1 mmol) to an ethanolic solution of the dppn ligand (0.1 mmol). Rhombohedral green single crystals of **3** suitable for X-ray structural analysis were grown by slow diffusion in a H-shaped tube of the aqueous solution of the copper(II) salt in the ethanolic solution of the ligand. The diffusion was complete at room temperature after one month with a yield of *ca.* 55%. Anal. Calcd for ; Found .IR data on KBr pellets (ν , cm⁻¹). A single loss corresponding to two water molecules per formula unit has been observed in TGA of compound **3**, in the temperature range 100-120°C.

{[Cu₂(dppn)(μ -N₃)(N₃)₃](H₂O)_{*n*}} (4**) and {[Cu₂(dppn)(μ -OH)(dca)₃](H₂O)_{*n*}} (**5**)**. Compounds **4** and **5** are both obtained as dark microcrystalline solid by reaction of Cu(ClO₄)₂·6H₂O, dppn and NaN₃ (**4**) or dca (**5**) in a 2:1:4 molar ratio. Single crystals as brown (**4**) and deep green (**5**) parallelepipeds were grown by slow diffusion in a H-shaped tube of an aqueous solution of the copper(II) salt in an ethanolic solution containing a mixture of the dppn ligand and the azide (**4**)/dicyanamide (**5**) salt. Yield : *ca.* 65%(**4**), 70%(**5**). Anal.

35

Calcd for ; Found .IR data on KBr pellets (ν , cm⁻¹):. Thermogravimetric analysis (TGA) of both compounds show a loss corresponding to one crystallization water molecule per formula unit at *ca.* 80° (**4**) and 70° (**5**).

40 Physical techniques

Text

Crystal data collection and refinement

X-ray diffraction data were collected with a Bruker R3m/V automatic four-circle. Graphite-monochromated Mo-K α radiation ($\alpha = 0.71073$ Å) was used. Lorentz-polarization and empirical absorption corrections through the Ψ -scan program¹¹ were applied. The structures were solved by direct methods and subsequently completed by Fourier recycling using the SHELXTL software package.¹²

All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms of the coordinated or crystallization water molecules and the hydrogen atom of the hydroxo bridging group in **2** were located on a ΔF map and refined with restraints. All the other hydrogen atoms were set in calculated positions.

Results and discussion

Description of the structures

[Cu(dppn)₂(ClO₄)](ClO₄) (1**)**. The crystal structure of compound **1** is built up of monomeric [Cu(dppn)₂(ClO₄)]⁺ cations (CuN₄O chromophore) and uncoordinated perchlorate anions (Figure 1a). Selected bond distances and angles are listed in table 2. The coordination geometry of copper atom in the molecule is intermediate between a square pyramid (SP) and a trigonal bipyramid (TBP), as clearly indicated by a $\tau =$

0.49 trigonality parameter value, calculated according to the Addison *et al.* definition.¹³ In this sense, the structure of the mononuclear unit in **1** is a little bit different from that found in the parent [Cu(dppn)₂(Cl)]Cl·5H₂O (**1a**) compound, in which the five-coordinated copper(II) ions environment appears less distorted (TBP, $\tau = 0.88$), obviously due to the reduced steric hindrance when passing from coordinated-chloride to perchlorate anion.

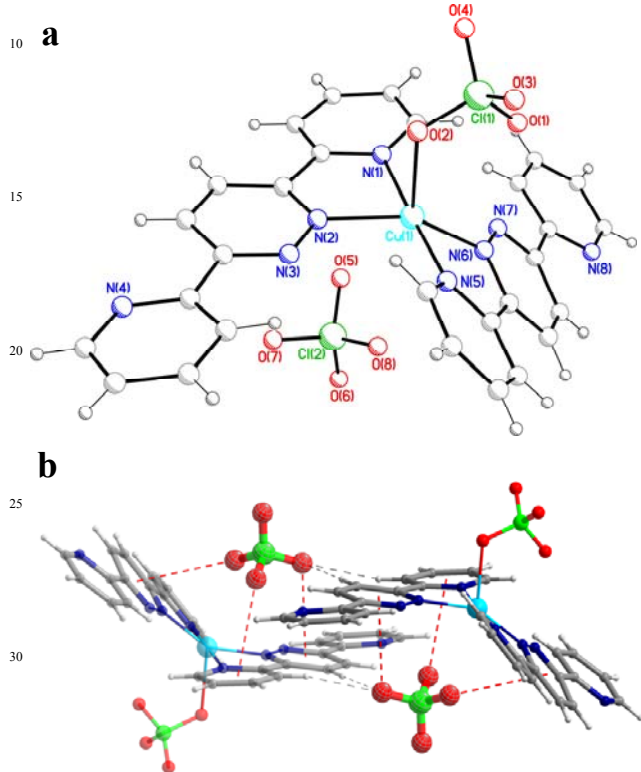


Fig.1 (a) A view of the asymmetric unit in **1** showing the atom numbering. (b) Anion- π interactions between the dppn ligands and the uncoordinated perchlorate anions (dashed lines).

As shown in figure 1a, two independent dppn molecules act as bidentate chelating ligands (bite angles of 81.1 and 80.1°) toward a copper(II) ion from the cationic entity, the two non-coordinating N atoms (one from a pyridine- and the other from the pyridazine-ring) being mutually trans.^{ref} The individual pyridine and pyridazine rings of both molecules are practically planar (mean deviation from planarity ranging from 0.002 to 0.018 Å) but the ligand as a whole is a little bit far from being planar. Such a distortion is more evident in the N5/N8 molecule, according to inter-ring dihedral angles of ... (mean deviation from planarity of 0.14 vs the 0.07 value for the N1/N4 ones). The two ligands form a dihedral angle of ca. 48°, so that the uncoordinated perchlorate anion can establish interactions with aromatic clouds from both the dppn molecule. [discussion on anion- π interaction (figure 1b)].

[Cu₂(dppn)(ClO₄)₃(H₂O)₃(OH)](H₂O) (2**). Compound **2** results from the reaction of the copper(II) salt and the dppn ligand in a 2:1 molar ratio. It's made up of a dimeric units, containing two non-equivalent copper atoms simultaneously bridged by the pyridazinic moiety of the organic ligand and an**

hydroxylic group. Coordinated water molecules and perchlorate anions complete the metals coordination spheres. Both copper atoms are in a elongated octahedral environment. Two nitrogen atoms of the dppn ligand [Cu(1)-N(1), Cu(1)-N(2) and Cu(2)-N(3), Cu(2)-N(4)], an oxygen atom of the hydroxylic group [O(1)] and an oxygen atom of a coordinated water molecule [Cu(1)-O(2w) and Cu(2)-O(3w)] constitute the equatorial planes of both copper atoms; the apical positions are occupied by an oxygen atom of a water molecules [O(4w)] and an oxygen atom of a weakly coordinated perchlorate ion [O(2)] for the Cu(1) atom, and by two oxygen atoms of two weakly coordinated perchlorate ion [O(6) and O(10)] for the Cu(2) atom. The metal surrounding with the atomic labeling scheme is showed in figure 2a and selected bond lengths and angle values are reported in table 3.

Table 2. Selected bond distances (Å) and angles for compound **1**.

Cu(1)-N(1)	1.976(2)	Cu(1)-N(6)	2.022(2)
Cu(1)-N(2)	2.025(2)	Cu(1)-O(2)	2.406(3)
Cu(1)-N(5)	1.979(2)		
N(1)-Cu(1)-N(2)	81.07(9)	N(5)-Cu(1)-N(2)	100.11(9)
N(1)-Cu(1)-N(5)	178.73(9)	N(5)-Cu(1)-N(6)	80.14(9)
N(1)-Cu(1)-N(6)	99.08(9)	N(5)-Cu(1)-O(2)	90.22(9)
N(1)-Cu(1)-O(2)	89.45(9)	N(6)-Cu(1)-N(2)	149.12(9)
N(2)-Cu(1)-O(2)	84.19(9)	N(6)-Cu(1)-O(2)	126.63(9)

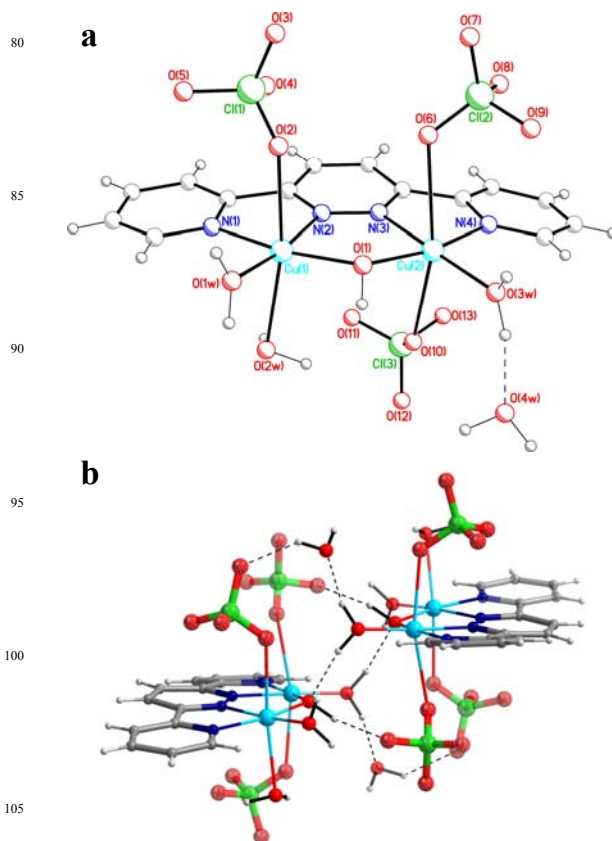


Fig.2 (a) A view of the asymmetric unit in **2** showing the atom numbering. (b) perspective view of the supramolecular h-bonded tetramer in **2**. H-bonds are indicated by dashed lines.

Table 3. Selected bond distances (Å) and angles for compound **2**.

Cu(1)-N(1)	2.015(3)	Cu(2)-N(3)	1.969(3)
Cu(1)-N(2)	1.984(3)	Cu(2)-N(4)	1.995(3)
Cu(1)-O(1)	1.930(3)	Cu(2)-O(1)	1.923(3)
Cu(1)-O(1W)	1.944(3)	Cu(2)-O(3W)	1.933(3)
Cu(1)-O(2W)	2.414(4)	Cu(2)-O(6)	2.651(5)
Cu(1)-O(2)	2.526(3)	Cu(2)-O(10)	2.514(3)
O(1)-Cu(1)-N(1)	167.4(1)	O(1)-Cu(2)-N(3)	88.4(1)
O(1)-Cu(1)-N(2)	88.5(1)	O(1)-Cu(2)-N(4)	167.9(1)
O(1)-Cu(1)-O(1W)	96.1(1)	O(1)-Cu(2)-O(3W)	97.3(1)
O(1)-Cu(1)-O(2W)	97.5(1)	O(1)-Cu(2)-O(6)	85.0(1)
O(1)-Cu(1)-O(2)	87.6(1)	O(1)-Cu(2)-O(10)	91.7(1)
O(1W)-Cu(1)-N(1)	96.1(1)	O(3W)-Cu(2)-N(3)	173.6(1)
O(1W)-Cu(1)-N(2)	172.2(1)	O(3W)-Cu(2)-N(4)	94.6(1)
O(1W)-Cu(1)-O(2W)	84.2(1)	O(3W)-Cu(2)-O(6)	105.6(2)
O(1W)-Cu(1)-O(2)	83.2(1)	O(3W)-Cu(2)-O(10)	90.6(1)
O(2W)-Cu(1)-O(2)	166.9(1)	O(6)-Cu(2)-O(10)	163.7(2)
N(1)-Cu(1)-N(2)	79.1(1)	N(3)-Cu(2)-N(4)	79.9(1)
N(1)-Cu(1)-O(2W)	86.7(1)	N(3)-Cu(2)-O(6)	77.7(2)
N(1)-Cu(1)-O(2)	90.9(1)	N(3)-Cu(2)-O(10)	86.2(1)
N(2)-Cu(1)-O(2W)	101.6(1)	N(4)-Cu(2)-O(6)	89.6(1)
N(2)-Cu(1)-O(2)	90.7(1)	N(4)-Cu(2)-O(10)	90.6(1)
Cu(2)-O(1)-Cu(1)	120.6(1)		

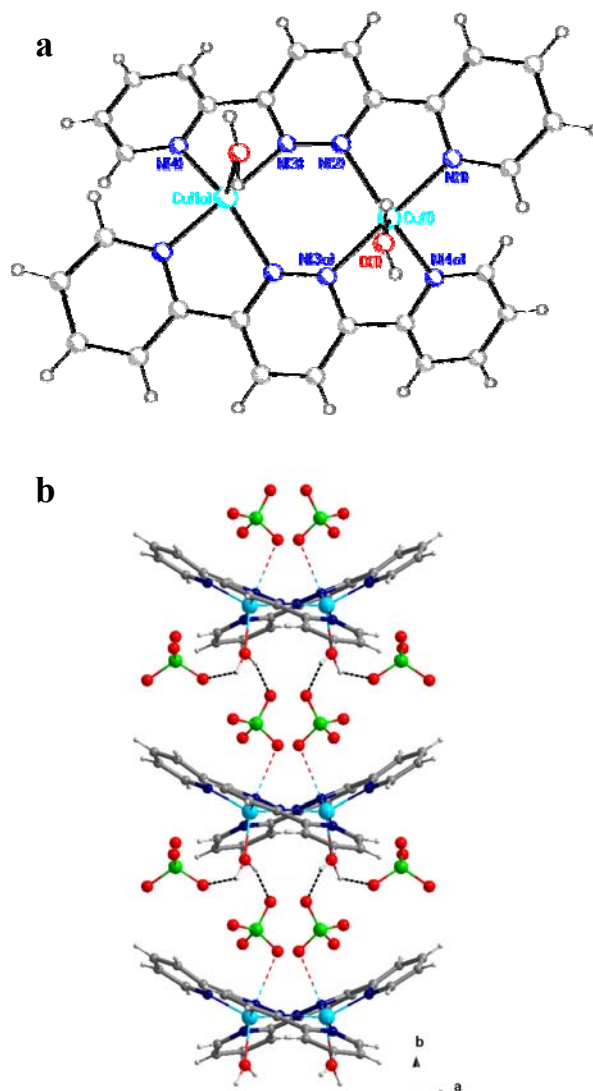
Table 4. Hydrogen bonding interactions in compound **2**^a.

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA) ^o
O(1)-H(1)...O(9a)	0.88(1)	1.99(2)	2.845(5)	165(5)
O(1w)-H(1w)...O(12b)	0.95(1)	1.83(2)	2.733(5)	159(4)
O(1w)-H(2w)...O(5c)	0.94(1)	1.85(2)	2.777(5)	167(3)
O(2w)-H(3w)...O(7d)	0.96(1)	2.14(3)	2.979(5)	145(4)
O(2w)-H(4w)...O(2wb)	0.95(1)	2.25(3)	3.012(8)	136(4)
O(3w)-H(5w)...O(4w)	0.95(1)	1.76(2)	2.671(5)	160(4)
O(3w)-H(6w)...O(1a)	0.95(1)	1.87(1)	2.800(4)	165(3)
O(4w)-H(7w)...O(3a)	0.94(1)	2.12(3)	2.904(5)	139(3)
O(4w)-H(8w)...O(2wb)	0.95(1)	2.63(1)	3.565(6)	168(4)

^aSymmetry transformations used to generate equivalent atoms: (a) -x, -y+2, -z; (b) -x+1, -y+2, -z; (c) -x, -y+3, -z; (d) x+1, y, z

45 rings respectively), but twisted respect to each other, with angles of 13.4° and 18.6°, between consecutive pyridinic and pyridazinic rings, and 31.9°, between the two pyridinic rings. The dihedral angle between the two coordinated dppn ligand is *ca.* 46°, producing a butterfly shape of the dinuclear

50 complexes.

**Fig.2** (a) A view of the dinuclear unit in **3** showing the atom numbering. (b) Supramolecular 1D motif developing along the crystallographic *b* direction in **3**. H-bonds are indicated by dashed lines.

The copper-copper separation through the hydroxylic bridge is 3.347 Å ($\theta = 120.6$, $\alpha = 8.3$, $\beta = 42.8^\circ$). The dppn ligand is quite planar (the greater deviation from the mean plane is 0.332 at C13), the main deviation from planarity being most likely due to the sterical hindrance of the two *cis*-coordinated perchlorate anions. The crystallization water molecule is anchored to two dimeric units by means of hydrogen bonds involving a coordinated water molecule of a unit [O(3w)...O(4w) 2.671(1) Å] and an oxygen atoms of a perchlorate ions from the second unit [O(4w)...O(3a) 2.904(1) Å; (a) = -x, -y+2, -z]. Additional hydrogen bonds between the hydroxo-group, a coordinated water molecule and a perchlorate ion [O(3w)...O(1a) 2.799(1) and O(1)...O(9a) 2.844(1) Å] also support this supramolecular tetrameric assembly, as showed in figure 1b (figure 2b). The 3D cohesions is ensured by further hydrogen bonds [O(1w)...O(5c) 2.777(1) Å; O(1w)...O(12b) 2.732(1), O(2w)...O(7d) 2.981(1) and O(4w)...O(2wc) 2.628(1) Å; (b) = -x+1, -y+2, -z; (c) = -x, y+3, -z; (d) = x+1, y, z], which held together the tetrameric entities in the crystallographic *ab* plane, whereas off-set p-p stacking interactions involving the dppn ligands are observed in the *c* direction [average stacking distance 3.17(1)Å].

[Cu₂(dppn)₂(H₂O)₂](ClO₄)₄ (3**).** Compound **3** results from the reaction of the copper(II) salt and the dppn ligand in a 2:2 molar ratio. It's made up of cationic dinuclear units containing two equivalent copper atoms doubly bridged by the pyridazinic moiety of two organic ligands. Coordinated water molecules complete the metal surrounding and perchlorate ions ensure the electroneutrality of the compound. The copper(II) centers are pentacoordinated and, as in **1**, their coordination geometry is intermediate between an *SP* and a *TBP* (trigonality parameter $\tau = 0.48$) The metal surrounding is shown in figure 3a. The two pyridinic and the pyridazinic rings of the dppn ligand are almost planar (mean deviation from planarity being 0.0078(1), 0.0101(1), 0.0121(1) for the three

Table 5. Selected bond distances (Å) and angles for compound **3**.

Cu(1)-N(1)	1.990(3)	Cu(1)-N(3a)	2.008(3)
Cu(1)-N(2)	2.048(3)	Cu(1)-N(4a)	2.018(3)
Cu(1)-O(1w)	2.159(4)	N(3a)-Cu(1)-O(1w)	84.1(1)
N(1)-Cu(1)-N(2)	80.4(1)	N(3a)-Cu(1)-N(2)	100.4(1)
N(1)-Cu(1)-N(3a)	177.2(1)	N(3a)-Cu(1)-N(4a)	80.8(1)
N(1)-Cu(1)-N(4a)	99.8(1)	N(4a)-Cu(1)-N(2)	148.7(1)
N(1)-Cu(1)-O(1w)	93.1(2)	N(4a)-Cu(1)-O(1w)	107.4(2)
N(2)-Cu(1)-O(1w)	103.8(2)		

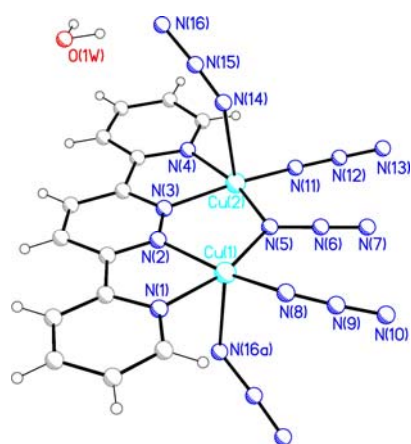
^aSymmetry transformations used to generate equivalent atoms: (a) $-x+1, y, -z+1/2$

Table 6. Hydrogen bonding interactions in compound **3**^a.

D-H...A	D-H/Å	H...A/Å	D...A/Å	(DHA) ^o
O(1w)-H(1w)...O(8)	0.96(1)	2.21(5)	2.956(8)	133(5)
O(1w)-H(2w)...O(2)	0.95(1)	2.08(2)	3.006(6)	163(6)

The coordination mode of the dppn ligand in **3** is very unusual and not favored by the sterical hindrance of the organic ligand. It has been previously observed in a phenyl-substituted dppn tetracoordinated silver(I) compound.⁹ In this case, the authors considered that the introduction of bulky substituents on the 4-position of the pyridazine would force the adjacent 3-(2-pyridyl) ring significantly out of the plane, leading to a structure with a helical twist. In our case, the ligand distortion is merely induced by the metal-ligand coordination. The copper...copper separation through the bis- μ_2 pyridazinic bridge is 3.785() Å. Hydrogen bonds between the coordinated water molecules and the perchlorate ions [O(1w)... O(2) 3.005() Å, O(1w)...O(8) 2.960() Å] and weak interaction between the copper centres and the perchlorate ions [Cu(1)...O(1) 3.090() Å] give rise to a supramolecular 1D motif developing along the crystallographic *b* direction. Weaker dipolar interactions between the perchlorate ions and the dppn ligands ensure the three-dimensional cohesion.

$\{[\text{Cu}_2(\text{dppn})(\mu\text{-N}_3)(\text{N}_3)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**). Compound **4** is made up of dinuclear copper(II) units bridged by both diazine- and μ -1-azide bridges, while an additional μ -1-3-azide bridge is responsible of the chain motif. Crystallization water molecules ensure the crystal cohesion (figure 3).

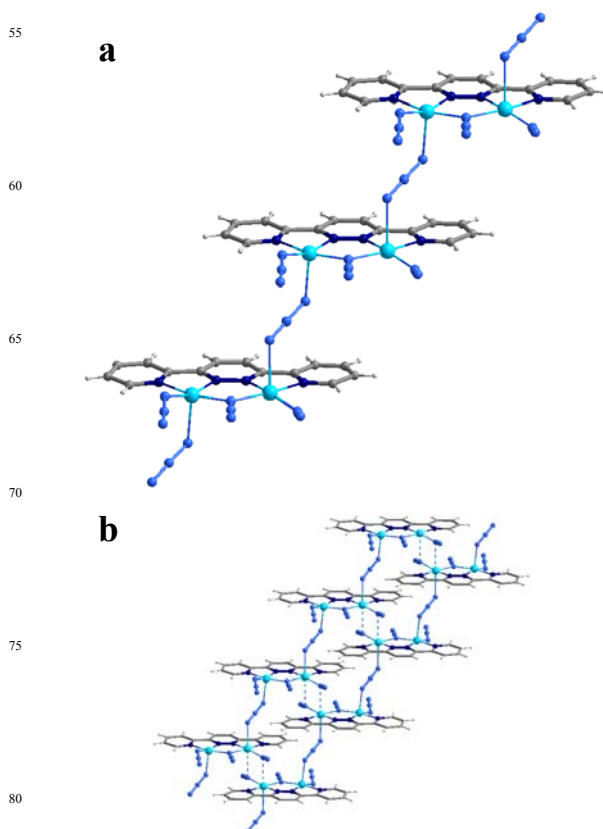
**Fig.3** A view of the dinuclear unit in **4** showing the atom numbering.**Table 7.** Selected bond distances (Å) and angles for compound **4**.

Cu(1)-N(1)	2.021(4)	Cu(2)-N(3)	2.021(3)
Cu(1)-N(2)	2.028(3)	Cu(2)-N(4)	2.025(3)
Cu(1)-N(5)	1.983(4)	Cu(2)-N(5)	1.980(4)
Cu(1)-N(8)	1.952(5)	Cu(2)-N(11)	1.946(4)
Cu(1)-N(16a)	2.360(6)	Cu(2)-N(14)	2.407(5)
Cu(2)...Cu(1)	3.4702(8)	Cu(2)-N(11b)	2.794(5)
		N(3)-Cu(2)-N(4)	79.1(1)
		N(3)-Cu(2)-N(14)	86.5(2)
		N(4)-Cu(2)-N(14)	87.1(2)
N(1)-Cu(1)-N(2)	78.7(1)	N(5)-Cu(2)-N(3)	87.0(1)
N(1)-Cu(1)-N(16a)	86.3(2)	N(5)-Cu(2)-N(4)	166.0(1)
N(2)-Cu(1)-N(16a)	90.3(2)	N(5)-Cu(2)-N(14)	93.9(2)
N(5)-Cu(1)-N(1)	164.7(2)	N(11)-Cu(2)-N(3)	166.0(2)
N(5)-Cu(1)-N(2)	86.6(1)	N(11)-Cu(2)-N(4)	92.9(2)
N(5)-Cu(1)-N(16a)	98.1(2)	N(11)-Cu(2)-N(5)	100.3(2)
N(8)-Cu(1)-N(1)	93.2(2)	N(11)-Cu(2)-N(14)	104.8(2)
N(8)-Cu(1)-N(2)	162.4(2)	N(3)-Cu(2)-N(11b)	85.6(1)
N(8)-Cu(1)-N(5)	99.7(2)	N(4)-Cu(2)-N(11b)	84.0(1)
N(8)-Cu(1)-N(16a)	104.9(3)	N(5)-Cu(2)-N(11b)	93.3(1)
		N(11)-Cu(2)-N(11b)	82.1(2)
		N(14)-Cu(2)-N(11b)	169.0(1)

Hydrogen bonds

D...A	D...A/Å
O(1w)...N(16)	2.58(1)
O(1w)...N(13c)	3.47(1)

^aSymmetry transformations used to generate equivalent atoms: (a) $x+1, y, z$; (b) $-x+1, -y+1, -z+2$; (c) $-x, -y+1, -z+2$

**Fig.4** (a) A view of the steps-like chain in **4**. (b) Interactions between adjacent chains which built up a 2D motif lying on the crystallographic *ab* plane.

Each copper(II) atom is penta-coordinated with a distorted

square pyramidal environment, being bonded to five nitrogen atoms. The basal planes are formed by two nitrogen atoms from the dppn ligand [N(1) and N(2) for Cu(1) and N(2) and N(3) for Cu(2)], with the other three from the azide ligand [N(8) and N(11) for Cu(1) and Cu(2), with N(5) in common]. The copper-copper separation through the μ -1-azide bridge is 3.470(1) Å. An additional azide bridge, coordinating two copper atoms from two different dimeric units in an end-on fashion, build up the steps-like chain showed in figure 4a. The copper-copper separation through the end-on azide bridge is 6.456(1) Å. Crystallization water molecules are held to the chains by means of hydrogen bonding involving a nitrogen atom from the μ -1,3-azide bridge [O(1w)⋯N(16) 2.610(9) Å]. Adjacent chains are held together by means of interaction involving the terminal azide ligands on the Cu(2) atoms, the copper atoms of the successive chain and the crystallization water molecules [Cu(2)⋯N(11b) and O(1w)⋯N(13c) distance values are 2.794(4) and 3.498(8) Å respectively; b) 1-x, 1-y, 2-z, c) -x, 1-y, 2-z], a nitrogen atom from a terminal azide ligand [N(8) for Cu(1) and N(11) for Cu(2)] and a nitrogen atom from the μ -1-azide bridge [N(5)]. The mean deviation of the copper atoms from the basal planes is 0.161(2) Å. The apical position are occupied by the nitrogen atom from the μ -1,3-azide bridge [N(16a) for Cu(1) and N(14) for Cu(2); a) = x+1, y, z]. The metal surrounding with the atomic labelling scheme is showed in figure 3 and selected bond lengths and angle values are reported in table 7.

The three-dimensional cohesion is ensured by weak interaction between the terminal hydrogen atoms of the azide ligands and the hydrogen atoms from the dppn ligands.

{[Cu₂(dppn)(μ -OH)(dca)₃·H₂O]_n (5). Compound **5** is made up of dinuclear copper(II) units simultaneously bridged, as in **2**, by the pyridazinic moiety of the organic ligand and an hydroxylic group. Three coordinated dca anions complete the copper surrounding, two of them being terminal monodentate and the other one acting as a μ -1,5 bridge, linking the apical position of Cu(1) to the apical position of a close copper atom symmetry related to Cu(2). Crystallization water molecules are also present in **5**.

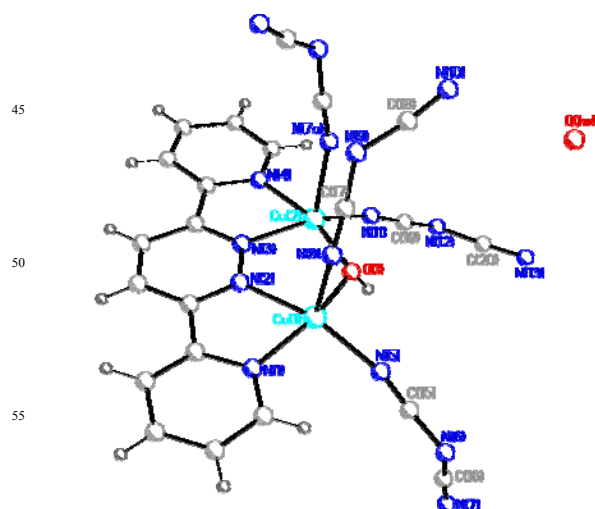


Fig.5 A view of the dinuclear unit in **5** showing the atom numbering.

Each copper(II) atom is bonded to four nitrogen atoms and the oxygen atom of the hydroxylic group, in a distorted square pyramidal fashion [trigonality parameter $\tau = 0.017$ for Cu(1) and 0.103 for Cu(2)]. Two nitrogen atoms from the dppn ligand [N(1) and N(2) for Cu(1) and N(3) and N(4) for Cu(2)], a nitrogen atom from a terminal dca ligand [N(5) for Cu(1) and N(11) for Cu(2)] and the oxygen atom from the μ -OH bridge [O(1)] define the basal planes [with a great shift of the copper atoms toward the apical atom of 0.244 and 0.272 Å for Cu(1) and Cu(2), respectively], while the apical positions are occupied by a nitrogen atom from the μ -1,5 bridging dca [N(8) for Cu(1) and N(7a) for Cu(2), (a) = -0.5 +x, 0.5 -y, -0.5 +z]. As observed in compound **1**, **2** and **4** the dppn ligand is almost planar [main deviation from planarity of 0.0589 Å].

The metal surrounding with the atomic labeling scheme is showed in figure x, while selected bond lengths and angle values are listed in table 8. The copper-copper separation through the N-N/ μ -OH double bridge is 3.368() Å, a value that is somewhat shorter to that observed in **2**, but in agreement with those reported previously for related dinuclear complexes^{10,15}. The values of α and β angle for the μ -hydroxo bridge are 15.5 and 49.4°, respectively. As shown in figure x, hydrogen bonds between the hydroxylic group and the central nitrogen atom of a terminal dca [O(1)⋯N(9b) 3.040 Å, (b) = 0.5 +x, 0.5 -y, 0.5 +z] stabilize a ladder-like chain in **5**, with a copper-copper separation through the bridging dca of 7.519() Å. Crystallization water molecules are involved in further hydrogen bonding interactions with the terminal nitrogen atoms from both monodentate dca [O(1w)⋯N(10) 2.899() Å and O(1w)⋯N(13a) 2.904() Å], contributing to stabilize the crystal packing in **5**. [chain interactions]

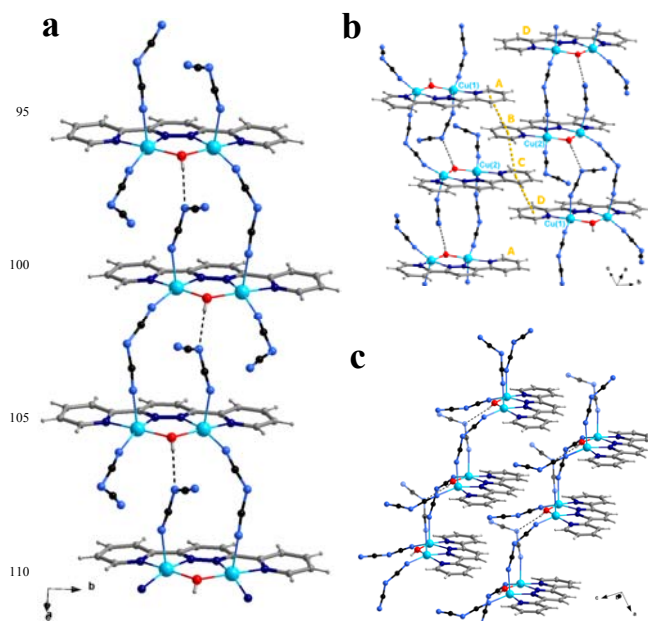


Fig.6 (a) A view of the ladder-like chain in **5** and interactions between adjacent chains; (b) Stacking interactions between the pyridine rings of the dppn ligand which held together adjacent chains along the *b* axis; (c) weak interactions between the dca anions and the dppn ligands: a view down to the *b* axis.

Magnetic properties

Acknowledgment. This research was supported by the Italian MIUR.

Conclusions.

5

Notes and references

^a Dipartimento di Chimica, Università della Calabria, via P. Bucci 14/c, 87036, Rende, Cosenza, Italy. E-mail: demunno@unical.it

^b Instituto de Ciencia Molecular (ICMol)/Departament de Química

10 Inorgànica, Universitat de València, Polígono La Coma s/n, E-46980 Paterna (València), Spain. E-mail: miguel.julve@uv.es

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: [details of any supplementary information available should be included here]. See DOI: 10.1039/b000000x/

15

‡ Footnotes should appear here. These might include comments relevant to but not central to the matter under discussion, limited experimental and spectral data, and crystallographic data.

- 20 1 (a) D. Braga, F. Grepioni and A. G. Orpen, *Crystal Engineering: from Molecules and Crystals to Materials*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1999; (b) P. Day in *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials*; Veciana, J.; Rovira, C.; Amabilino, D. B., Eds. NATO ASI Series C518, Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, **1999**; p 253.
- 25 2 (a) C. N. R. Rao, S. Natarajan and R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 1466; (b) H. Imai, K. Inoue, K. Kikuchi, Y. Yoshida, M. Ito, T. Sunahara and S. Onaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5618.
- 30 3 Z. Xu, L. K. Thompson, C. J. Matthews, D. O. Miller, A. E. Goeta, C. Wilson, J. A. K. Howard, M. Ohba and H. Okawa *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 69.
- 4 W.-W. Sun, A.-L. Cheng, Q.-X. Jia and E.-Q. Gao, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5471.
- 35 5 E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Reymann and S. Schaffner, *Chem. Commun.*, 2004, 1056.
- 6 B. L. Schottel, H. T. Chifotides, M. Shatruk, A. Chouai, L. M. Perez, J. Bacsá and K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5895.
- 7 M.-T. Youinou, N. Rahmonuni, J. Fischer and J. A. Osborn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1992, **31**, 733.
- 40 8 M. J. Plater, M. R. St. J. Foreman and J. M. S. Skakle, *J. Chem. Cryst.*, 2000, **30**, 535.
- 9 E. C. Constable, C. E. Housecroft, B. M. Kariuki, M. Neuburger, C. B. Smith, *Aust. J. Chem.*, 2003, **56**, 653.
- 45 10 P. Dapporto, G. De Munno, A. Sega, C. Mealli, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 83, 171.
- 11 C. Yuste, A. Bentama, S.-E. Stiriba, D. Armentano, F. Lloret and M. Julve, *Dalton Trans.*, **2007**, 5190
- 12 *SHELXTL*; Bruker Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, **1998**.
- 50 13 A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- 14 North, A. C. T.; Philips, D. C.; Mathews, F. S. *Acta Crystallogr., Sect A* **1968**, 24, 351.
- 15 (a) M. Ghedini, G. De Munno, G. Denti, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *Inorg.Chim.Acta*, **1982**, 57, 87; (b) G. De Munno, G. Denti, *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.*, **1984**, 40, 616; (c) P. Dapporto, G. De Munno, A. Sega, C. Mealli, *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 83,171.

60

Allegato 4
(pp. 179 – 188)

J. Martínez-Lillo, D. Armentano, N. Marino, L. Arizaga, R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, J. Faus, "Pentachloro(pyrazine)rhenate(IV) Complex as Precursor of heterobimetallic pyrazine-containing $\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{M}^{\text{II}}$ (M = Ni, Cu) Species : Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Properties", *Dalton Trans.* (2008), 34, 4585–4594.

Pentachloro(pyrazine)rhenate(IV) complex as precursor of heterobimetallic pyrazine-containing $\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{M}^{\text{II}}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) species: synthesis, crystal structures and magnetic properties†

José Martínez-Lillo,^{*a,b} Donatella Armentano,^b Nadia Marino,^b Livia Arizaga,^c Raúl Chiozzone,^c Ricardo González,^c Carlos Kremer,^{*c} Joan Cano^{a,d} and Juan Faus^a

Received 6th February 2008, Accepted 22nd April 2008

First published as an Advance Article on the web 18th June 2008

DOI: 10.1039/b802112k

Three novel Re(IV) mononuclear complexes of formulae $\text{NBu}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (**1**), $\text{NH}_2\text{Me}_2[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (**2**) and $\text{NH}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**3**), (pyz being pyrazine; NBu_4^+ = tetra-*n*-butylammonium cation, NH_2Me_2^+ = dimethylammonium cation and NH_4^+ = ammonium cation), were synthesized by ligand substitution reaction from $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ anion and pyrazine in *N,N*-dimethylformamide (DMF). In addition, two new heterobimetallic compounds, the salt namely $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ (**4**) (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) and the heterotrimeric $\{[\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyz})]_2\text{Cu}(\text{DMF})_4\}$ (**5**) complex, were prepared by using as precursor **1** and **3**, respectively. Compounds **1–5** were characterized by single-crystal X-ray diffraction. **1–3** are made up of discrete $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions and NBu_4^+ (**1**), NH_2Me_2^+ (**2**) and NH_4^+ (**3**) cations. $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ unit interacts toward Ni(II) (**4**) and Cu(II) (**5**) metal ions through different modes. In **4** two $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions weakly interact with a $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ cation through chloro atoms, while compound **5** is a heterotrimeric pyrazine-bridged $\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{Cu}^{\text{II}}$ complex made up of $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions and $[\text{Cu}(\text{DMF})_4]^{2+}$ cations. The magnetic properties of **1–5** were investigated in the temperature range 1.9–300 K. The magnetic behaviour of **1** is that of a magnetically diluted Re(IV) complex with a large value of zero-field splitting of the ground state ($|2D|$ is *ca.* 18.8(1) cm^{-1}), whereas those of **2** and **3** are typical of antiferromagnetically coupled systems exhibiting susceptibility maxima at 10 (**2**) and 12 K (**3**). Compound **4** shows antiferromagnetic interactions between Re(IV) metal ions, Ni(II) being diamagnetic (because of its square-planar geometry), while **5** exhibits a ferromagnetic coupling between Re(IV) and Cu(II) metal ions across the pyrazine bridges with a J_{ReCu} value of +11.8(1) cm^{-1} .

Introduction

An important amount of work has been devoted to study the magnetic properties of heteropolynuclear complexes containing transition metal ions, mainly from the first-row, these being connected by bridging ligands.¹ The nature and magnitude of the magnetic exchange coupling depend on several factors and have been explained in terms of the symmetry of the interacting magnetic orbitals.^{1–3} In contrast to the complexes obtained with first-row transition metal ions, those containing second- and third-row ones are less known and remain relatively unexplored. In

a series of previous papers, we have reported the study of the magnetic behaviour of heteropolynuclear complexes containing Re(IV) ($5d^3$ ion) and 3d transition metal ions (M^{II}) bridged by oxygen-donor oxalato (ox) and malonato (mal) ligands from the $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ and $[\text{ReCl}_4(\text{mal})]^{2-}$ precursor complexes.^{4–11} To date, the $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ complex has proven to be more fruitful affording, some selected results as for example, two series of heterometallic complexes, one formed by bimetallic dinuclear complexes of general formula $[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\text{M}^{\text{II}}(\text{dmphen})_2]$ where $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ and Ni (dmphen = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline),⁷ and the other by bimetallic trinuclear complexes of general formula $(\text{NBu}_4)_2\{[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})]_2\text{M}^{\text{II}}(\text{Him})_2\}$ with $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Cu (Him = imidazole).⁸ In both series were observed antiferro- ($\text{M} = \text{Mn}$) and ferromagnetic ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Cu) couplings. A heterotetranuclear $\text{Re}^{\text{IV}}_3\text{Ni}^{\text{II}}$ compound of formula $(\text{NBu}_4)_4\{[\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})]_3\text{Ni}\}$, which is the first Re(IV) complex showing single-molecule magnet (SMM) behaviour, was also obtained and studied.⁹

Recently, the synthesis of the $\text{NBu}_4[\text{ReBr}_5(\text{Hpyzc})]$ compound, obtained from a pyrazine-derived ligand (Hpyzc = 2-pyrazinecarboxylic acid), has provided the preparation of two new heterodinuclear $\text{Re}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{II}}$ complexes of general formula $[\text{ReBr}_5(\mu\text{-pyzc})\text{M}^{\text{II}}(\text{dmphen})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) that exhibit an intramolecular ferromagnetic coupling between Re(IV) and M(II) metal ions.¹²

^aDepartamento de Química Inorgánica/Instituto de Ciencia Molecular, Facultad de Química de la Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100, Burjassot, Valencia, Spain. E-mail: juan.faus@uv.es, lillo@uv.es

^bDipartimento di Chimica, Università della Calabria, via P. Bucci 14/c, 87036, Rende, Cosenza, Italy

^cCátedra de Química Inorgánica, Facultad de Química de la Universidad de la República, Avda. General Flores 2124, CC 1157, Montevideo, Uruguay. E-mail: ckremer@fq.edu.uy

^dDepartament de Química Inorgànica/Institut de Recerca de Química Teòrica i Computacional, Universitat de Barcelona, Diagonal 647, 08028, Barcelona, and Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA), Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Tables S1–S3 and Figs. S1–S6. CCDC reference numbers 677856–677860 (**1–5**). For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b802112k

To develop this study and get deeper insights on these interesting 5d–3d systems we focus here on the pyrazine (pyz) ligand, which seems us of particular interest in order to synthesize new Re(IV) complexes that can act as ligands toward transition metal ions generating polynuclear compounds with interesting magnetic properties. This π -delocalised and N-donor ligand has been explored for the three last decades, due to its ability to act as a bridging ligand, affording from discrete bimetallic complexes to two- and three-dimensional compounds. In general, the pyrazine ligand provides an antiferromagnetic coupling between the paramagnetic metal ions that it connects.¹³

A survey of the literature shows that rhenium nitrosyl compounds,¹⁴ oxo- and dioxo-rhenium(v) species, which present one or more terminally coordinated pyrazine ligands, have been recently reported.^{15,16} Moreover, polymeric rhenium(III) compounds linked by pyrazine bridge have been described.¹⁷ A homodinuclear pyrazine-bridged Re(IV) complex, $(\text{NEt}_3)_2\{[\text{ReCl}_5]_2(\mu\text{-pyz})\}$, obtained by refluxing $[\text{ReCl}_5(\text{MeCN})]^-$ and $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ in CH_2Cl_2 , is also found in the literature.¹⁸ Although the $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ compound was prepared and isolated as its NEt_4^+ salt in 1971, to date its magnetism and X-ray studies have not been performed. More recently, another Re(IV) mononuclear complex with this ligand coordinated, $[\text{ReCl}_4(\text{pyz})(\text{PPh}_3)]$, has been also described.¹⁹ But up to now, as far as we know, no heteropolynuclear pyrazine-bridged $\text{Re}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{II}}$ complex has been reported.

In this work, we present the results obtained from the synthesis of five novel Re(IV) compounds of formula $\text{NBu}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (**1**), $\text{NH}_2\text{Me}_2[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (**2**), $\text{NH}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ (**4**) and $[\{\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyz})\}_2\text{Cu}(\text{DMF})_4]$ (**5**), where NBu_4^+ = tetra-*n*-butylammonium cation, NH_2Me_2^+ = dimethylammonium cation, NH_4^+ = ammonium cation, pyz = pyrazine, cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and DMF = *N,N*-dimethylformamide, including the crystal structures and magnetic properties of all of them. **1–3** are paramagnetic mononuclear Re(IV)–pyrazine complexes, whereas **4** and **5** are heterobimetallic pyrazine-containing $\text{Re}^{\text{IV}}\text{M}^{\text{II}}$ compounds.

Results and discussion

Synthesis of the complexes

By heating a mixture of $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ and pyz in *N,N*-dimethylformamide (DMF) the monosubstituted complex $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ was obtained and further isolated as its NBu_4^+ (**1**), NH_2Me_2^+ (**2**) and NH_4^+ (**3**) salts. Ligand substitution reactions of the inert hexahalorhenates $[\text{ReX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in hot dry DMF have been reported in recent years as a convenient method for the preparation of a variety of Re(IV) complexes.^{20–26} Although $\text{NEt}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ has been reported in the literature it was synthesized starting from $[\text{ReCl}_5(\text{CH}_3\text{CN})]^-$ and its structure remains unknown up to now.^{18a} Compound **1** was isolated by precipitation after adding an aqueous solution of NBu_4Br , this being a general procedure used in other cases,^{22–24} whereas in **3** $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ crystallizes due to NH_4^+ ions present in the initial solution. On the other hand, **2** was an unexpected product that was obtained when intending the isolation of a complex with the pyrazine ligand protonated, $[\text{ReCl}_5(\text{Hpyz})]$, in an aqueous acid solution. Since dimethylammonium cation, NH_2Me_2^+ , has not been added, it arises from the hydrolysis of the solvent DMF. We

have not studied this reaction further, but the fact that a few crystals of **2** are also obtained in the synthesis of **3** indicates that the hydrolysis occurs during the formation of $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ upon heating at *ca.* 100 °C and/or when the solvent is evaporated in air at 60 °C (see Experimental section). There are several examples recently reported in where NH_2Me_2^+ cation, resulting from hydrolysis or decarbonylation of DMF, serves as counterion in the reaction product.^{27–32}

Given that pyz is a bridging ligand, $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ can be used as a ligand toward other metal ions. Indeed, the interaction between **3** and Cu(II) in a DMF–isopropanol solution allowed the synthesis of a novel trinuclear $\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{Cu}^{\text{II}}$ complex $[\{\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyz})\}_2\text{Cu}(\text{DMF})_4]$ (**5**). Nevertheless, $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ was not coordinated to the Ni(II) in $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complex and compound **4**, $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]_2[\text{Ni}(\text{cyclam})]$, resulted in a simple salt.

Description of the crystal structures of $\text{NBu}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (1**), $\text{NH}_2\text{Me}_2[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (**2**) and $\text{NH}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (**3**).** The crystal structure of compounds **1–3** is made up of $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions and NBu_4^+ (**1**), NH_2Me_2^+ (**2**) and NH_4^+ (**3**) cations held together by electrostatic and van der Waals forces (**1–3**), π – π stacking and hydrogen bonding interactions (**2** and **3**). A perspective drawing of the molecular structure of the $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ unit in compound **1**, showing the atom numbering, is depicted in Fig. 1, while selected bond lengths and angles are listed in Table S1 (ESI†).

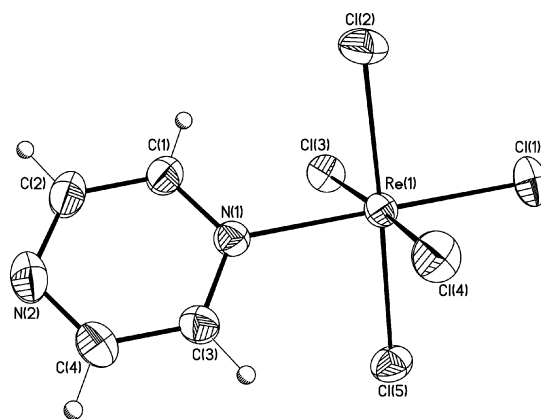


Fig. 1 Perspective view of the $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anion of **1** showing the atom numbering. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

In the $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ unit of **1–3** the rhenium atom shows a distorted octahedral geometry, with the Re–Cl [average values of 2.338(1), 2.348(2) and 2.342(8) Å in **1–3**, respectively] and Re–N [2.173(2) (**1**), 2.154(4) (**2**) and 2.150(6) Å (**3**)] bond lengths in agreement with those found in the literature concerning similar Re(IV) compounds.^{4–12,21–26} The pyz ligand is planar and its C–C and C–N bond lengths are in agreement with those reported for the free pyrazine structure.³³ Its mean plane forms a dihedral angle of 87.7° (**1**) and 90.0° (**2** and **3**) with the main equatorial plane around the Re atom.

In **1**, $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions weakly interact each other through the pyrazine rings *via* a $\text{N}(2)\cdots\text{H}-\text{C}(1a)$ pathway [2.586(1) Å; (a) = $+x, 0.5 - y, -0.5 + z$], building a zigzag motif that extends along the crystallographic *c* axis (Fig. 2). However, they are well separated in the *a* and *b* directions by means of NBu_4^+ cations (Fig. S1, ESI†). The value of the shortest $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ [$\text{Cl}(5)\cdots\text{Cl}(1b)$] and interionic $\text{Re}\cdots\text{Re}$ [$\text{Re}(1)\cdots\text{Re}(1b)$] distances are 5.932(1)

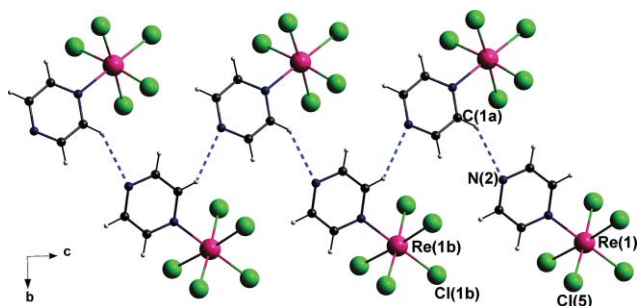


Fig. 2 A view along the *a* axis showing the N...H-C interactions between pyrazine rings of neighbouring $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions generating a zigzag motif in **1**.

and 8.683(1) Å, respectively [(b) = +*x*, +*y*, -1 + *z*]. Weak Cl...H-C contacts between $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions and NBu_4^+ cations help to stabilize the structure of **1** (Fig. S1, ESI†).

In compounds **2** and **3**, obviously due to the nature of the cations, hydrogen-bonding interactions involving cations and chloro atoms are observed [in **2**: 3.329(1) Å for N3...Cl(2) and N3...Cl(2d), (d) = -0.5 - *x*, +*y*, +*z*; in **3**: 3.442(1) Å for N5...Cl(3) and N5...Cl(3f), 3.415(1) Å for N6...Cl(5) and N6...Cl(5g), (f) = +*x*, 2 - *y*, +*z*, (g) = +*x*, 3 - *y*, +*z*] (Fig. 3; Fig. S2 and S3, ESI†). Moreover, adjacent $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions interact in a very similar way. In fact, relevant in-set π - π type interactions take place between pyz rings, which are stacked down the crystallographic *a* (**2**) and *b* (**3**) axis, with an interplanar distance of *ca.* 3.63 Å (**2**) and 3.55 Å (**3**) and, in both cases, an overlap efficiency of *ca.* 80% (Fig. 3 and 4).

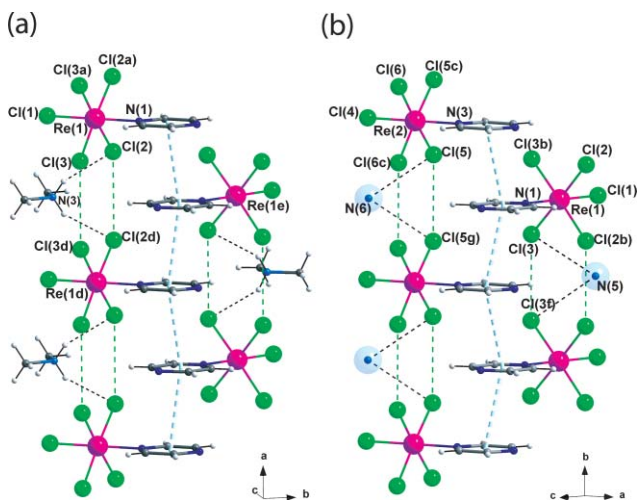


Fig. 3 A parallel view of the $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions arrangement in one direction in **2** (a) and **3** (b) showing the π - π overlap between pyz rings, the Cl...Cl contacts and the hydrogen bonds between cations and anions (dashed lines, see text) [(a) -*x* + 1/2, *y*, *z*; (b) *x*, -*y* + 1, *z*; (c) *x*, -*y*, *z*]. In **2** (a), the shortest Cl...Cl and interionic Re...Re distances are 3.918(1) [Cl(3)...Cl(3d), (d) = -0.5 - *x*, +*y*, +*z*] and 7.245(1) Å [Re(1)...Re(1e), (e) = -*x*, 1 - *y*, *z*], respectively.

However, due to the different steric hindrance of the respective counterion, the crystal packing of **2** and **3** shows important differences in the plane perpendicular to the stacking axis (*bc* in **2**, *ac* in **3**) (Fig. 4).

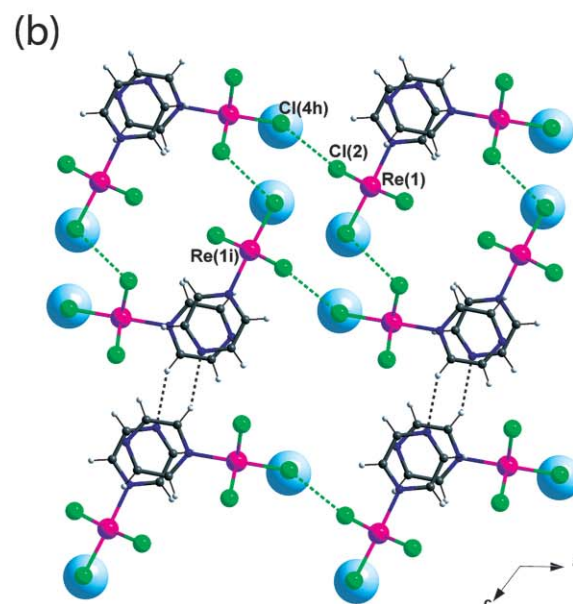
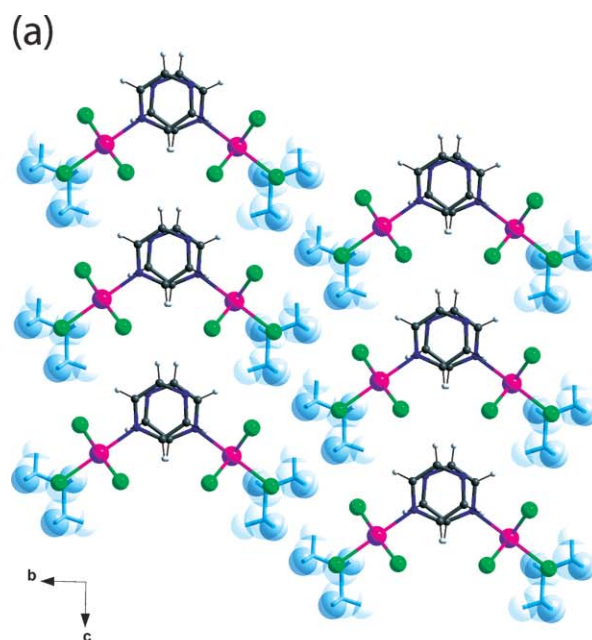


Fig. 4 A parallel view of the $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions arrangement in **2** (a) and **3** (b) in the plane perpendicular to the stacking axis: the position of cations are evidenced with a semitransparent space-filling model; ammonium cations in **3** are depicted with the biggest spheres. In **3** (b), the shortest Cl...Cl and interionic Re...Re distances are 3.596(1) [Cl(2)...Cl(4h), (h) = -0.5 + *x*, -0.5 + *y*, +*z*] and 6.892(1) Å [Re(1)...Re(1i), (i) = 1.5 - *x*, 0.5 - *y*, 1 - *z*], respectively.

In particular, as shown in Fig. 3(b), additional Cl...Cl and pyz...pyz interactions [2.552(1) Å *via* a N(2)...H-C(7l) pathway, (l) = 1.5 - *x*, 1.5 - *y*, -*z*] are present in compound **3** in the *ac* plane. Actually, the crystal structure of **3** can be described as a 3D supramolecular open-channel network made by $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions, with intercalated ammonium cations. Pseudo-rectangular channels, that extend along the *b* direction, are filled by crystallization water molecules, which occupy

crystallographic special positions and are involved in further hydrogen bonds [O1W...N(4m) 2.857(1) Å, O1W...N(6) 2.737(1) Å, O2W...Cl(4) 3.631(1) Å, O2W...Cl(6) 3.875(1) Å; (m) = 0.5 + x, 0.5 + y, +z] (Fig. S3 and S4, ESI†).

The shortest Cl...Cl and Re...Re distances are observed along the stacking direction (crystallographic *a* axis) in **2** (Fig. 3(a)) and in the *ac* plane in **3** (Fig. 4(b)).

Description of the crystal structures of [ReCl₅(pyz)]₂[Ni(cyclam)] (4) and [{ReCl₅(μ-pyz)]₂Cu(DMF)₄] (5). In compound **4**, two [ReCl₅(pyz)]⁻ and one [Ni(cyclam)]²⁺ units weakly interact through a chloro atom with a long distance of *ca.* 3.22 Å (Fig. 5). Selected bond lengths and angles are listed in Table S2 (ESI†).

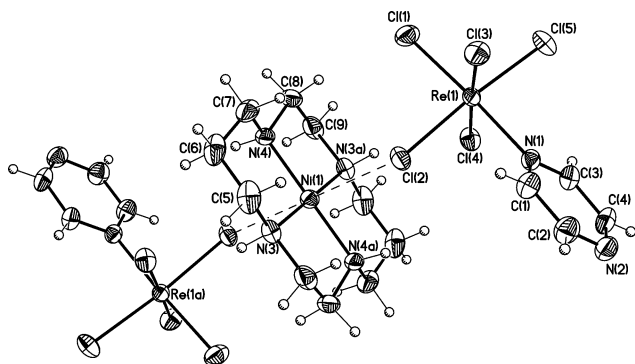


Fig. 5 Perspective view of the interacting [ReCl₅(pyz)]⁻ and [Ni(cyclam)]²⁺ units in **4** showing the atom numbering scheme. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Symmetry code (a) = 1 - *x*, 2 - *y*, -*z*.

Each [ReCl₅(pyz)]⁻ unit exhibits in **4** the same coordination environment around the rhenium atom observed in the compounds described above (**1–3**). No significant differences were found in the Re–Cl and Re–N bond lengths, these being in agreement with those reported for other similar Re(IV) complexes.^{4–12,21–26}

In the [Ni(cyclam)]²⁺ units, the Ni atom exhibits a square-planar geometry (*D*_{4h}), with the metal atom exactly placed in the plane defined by the four nitrogen atoms from the cyclam molecule [average value of the Ni–N bond lengths is *ca.* 1.94 Å]. The pyrazine ligands are practically planar [mean deviation from plane of 0.0027(1)] and afford both π–π stacking [interplanar distance of *ca.* 3.60 Å] and Cl...π interactions [chloro atom distance from the pyz ring mean plane is *ca.* 3.65 Å] (Fig. 6).³⁴

Similarly to compound **3**, the resulting crystal structure of **4** can be described as an extended 3D supramolecular open-framework of interacting [ReCl₅(pyz)]⁻ anions. Many C–H...Cl type interactions among the cyclam molecule and chloro atoms of the surrounding [ReCl₅(pyz)]⁻ anions contribute to segregate the [Ni(cyclam)]²⁺ cations inside of the channels that extend in the *a* and *b* directions (Fig. S5 and S6, ESI†). The shortest Cl...Cl and Re...Re distances are 3.743(1) and 6.328(1) Å, respectively [Cl(1)...Cl(1b), (b) = 2 - *x*, 1 - *y*, -*z*; Re(1)...Re(1c), (c) = 2 - *x*, 1 - *y*, -1 - *z*]. The C–C and N–N bond lengths in pyz ligand are as expected.^{13,33}

The crystal structure of **5** is made up of neutral [{ReCl₅(μ-pyz)]₂Cu(DMF)₄] heterotrimeric units held together essentially by van der Waals interactions. A perspective drawing, showing the atom numbering, is depicted in Fig. 7. Selected bond

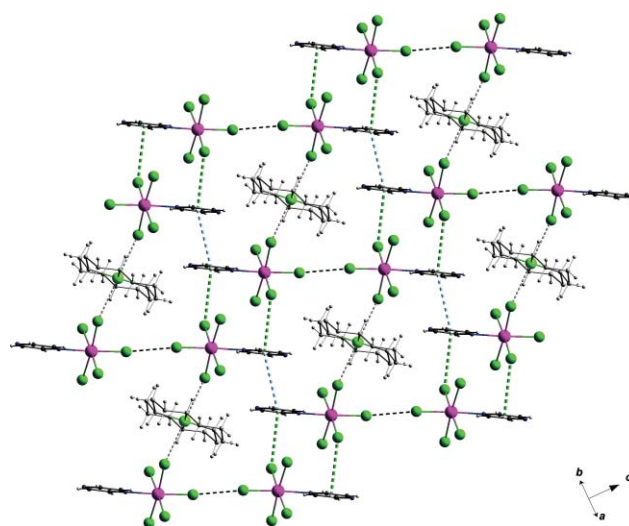


Fig. 6 A view along the [110] direction of a packing fragment showing the π–π stacking, the anion–π and the shortest Cl...Cl interactions that allow the occurrence of a supramolecular anionic open-framework including [Ni(cyclam)]²⁺ cations in **4** (see text).

lengths and angles are listed in Table S3 (ESI†). The [{ReCl₅(μ-pyz)]₂Cu(DMF)₄] unit contains two Re(IV) and one Cu(II) ions bridged by two pyz ligands. Each rhenium atom shows the same coordination environment found in the compounds described above (**1–4**). The average value of the Re–Cl bond lengths is 2.337(1) Å. The Re–N bond length value is 2.186(2) Å, in agreement with those reported for **1–4**.

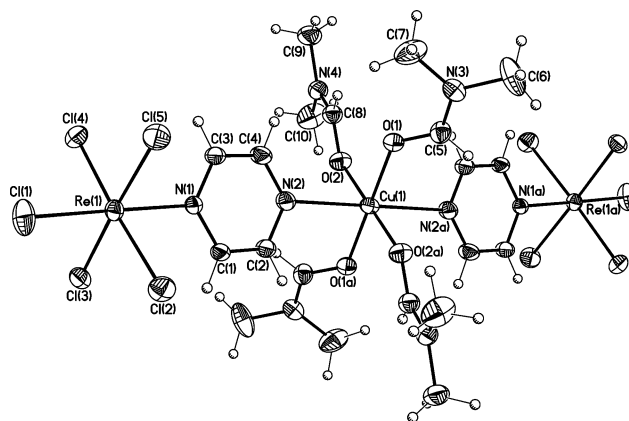


Fig. 7 Perspective view of the [{ReCl₅(μ-pyz)]₂Cu(DMF)₄] unit in **5** showing the atom numbering scheme. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Symmetry code (a) = 1 - *x*, 1 - *y*, 1 - *z*.

The copper atom exhibits a distorted octahedral geometry, equatorial positions being occupied by four oxygen atoms from four DMF molecules and the axial ones being filled by two nitrogen atoms from two pyrazine groups. The metal atom is practically placed in the equatorial plane defined by oxygen atoms. Cu–O bond lengths [average value of *ca.* 1.964 Å] are quite shorter than the Cu–N ones [2.477(2) Å]. The two pyrazine ligands are planar and form a dihedral angle of 76.3(1)^o with the mean equatorial plane, exhibiting a dihedral angle of 2.5(1)^o between them. The carbon–carbon and carbon–nitrogen bond lengths are in agreement with those reported for the coordinated pyrazine group.¹³

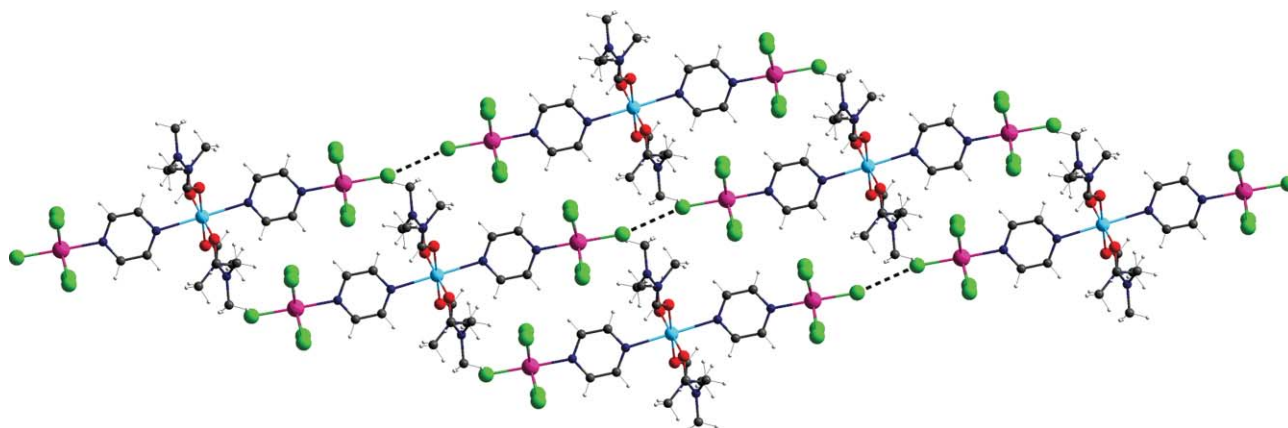


Fig. 8 A view along the $[1 -1 0]$ direction of adjacent pseudo-chains generated by short $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ contacts (broken lines) in **5**.

The $\text{Re}\cdots\text{Cu}$ distance across the bridging pyrazine–nitrogen atoms is $7.428(1)$ Å. In the packing of **5**, in spite of the presence of aromatic rings, no π – π interactions are observed. The value of the shortest intermolecular $\text{Re}\cdots\text{Re}$ distance is $6.827(1)$ Å [$\text{Re}(1)\cdots\text{Re}(1b)$; $(b) = -x, -y, -z$]. A short $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ contact of $3.440(1)$ Å among adjacent trinuclear units [$\text{Cl}(1)\cdots\text{Cl}(1c)$; $(c) = -1 + x, -1 + y, -z$] generates interdigitated pseudo-chains developing in the xy plane (Fig. 8). Additional $\text{Cl}\cdots\text{H-C}(\text{pyz})$ and $\text{Cl}\cdots\text{H-C}(\text{DMF})$ weak van der Waals interactions contribute to stabilize the crystal structure in **5**.

Magnetic properties. The magnetic properties of **1** in the form of $\chi_M T$ vs. T plot (χ_M being the molar magnetic susceptibility) are shown in Fig. 9. At room temperature, the value of $\chi_M T$ is $1.58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. This value is practically that expected for a magnetically isolated mononuclear Re(IV) complex ($\chi_M T$ ca. $1.60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, $S_{\text{Re}} = 3/2$ and $g = 1.8$ – 1.9).⁴ $\chi_M T$ values remain practically constant upon cooling until 60 K and they decrease at lower temperatures tending to reach a value close to $1.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. No maximum of susceptibility is observed for **1** in the temperature range explored.

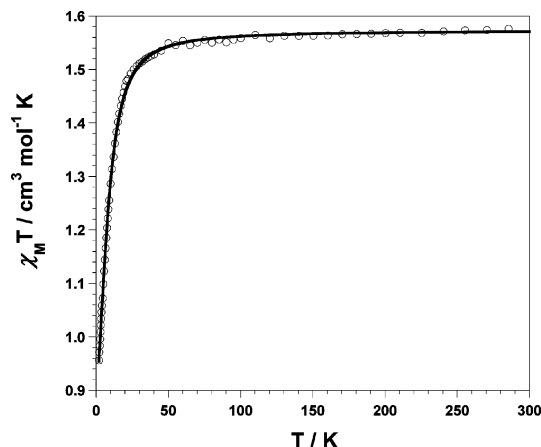


Fig. 9 Thermal variation of the $\chi_M T$ product for **1**. The solid line is the calculated curve.

In the light of previous magneto-structural studies on magnetically isolated rhenium(IV) mononuclear complexes,^{4,5} this

decrease of $\chi_M T$ can be attributed exclusively to the zero-field splitting, which is very large for Re(IV) in a distorted octahedral environment, because of the high value of the spin–orbit coupling constant (λ ca. 1000 cm^{-1} in the free $5d^3$ ion). In fact, for six-coordinated Re(IV) , the first excited term which arises from the 4F free-ion ground term is $^4T_{2g}$ and, under a tetragonal distortion, this excited state is split into 4B_2 and 4E terms. Under this pattern, the interaction of these two excited terms with the quartet ground spin state, leads to two Kramers doublets, $|\pm 3/2\rangle$ and $|\pm 1/2\rangle$, which are separated by an energy gap of $|2D|$ (zero-field splitting resulting from the combined action of second-order spin–orbit interaction and the tetragonal crystal field).⁴ The separation between the paramagnetic $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ anions in the lattice of **1** is ensured by the bulky tetrabutylammonium cations. The shortest interionic $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ separation in **1** (ca. 5.93 Å) seems to be too much large to cause any significant through space magnetic coupling. Having these considerations in mind, we have analyzed the experimental magnetic data of **1** through the theoretical expression for the magnetic susceptibility derived from the Hamiltonian of eqn (1):^{1a}

$$\hat{H} = D[(\hat{S}_z)^2 - S(S+1)/3] + g_{\parallel}\beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp}\beta(H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) \quad (1)$$

where the first term accounts for the zero-field splitting of the interacting Re(IV) metal ions, then Zeeman effects are included. The large axial anisotropy from Re(IV) accounts for a great value of D together with different values for g_{\parallel} and g_{\perp} . However, we have measured the magnetic susceptibility of microcrystalline powder samples and from these measurements it is not possible to define reliable and unique values for g_{\parallel} and g_{\perp} or the sign of D . The fit of experimental data considering all of these parameters results in several mathematically possible solutions. However, in all of them the absolute value of D and the main value of g remain practically constant. Least-squares fit of the experimental magnetic data of **1** through eqn (1) leads to the set of parameters listed in Table 1. As one can see, the calculated curve for **1** reproduces very well the experimental magnetic data in the whole temperature range. The $|2D|$ value of **1** is quite lower than those observed for other mononuclear complexes containing a bidentate ligand^{4,5} as $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ and $[\text{ReCl}_4(\text{mal})]^{2-}$ but very similar to those values reported for other anions such as $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ or $[\text{ReCl}_5(\text{DMF})]^-$ in its tetraphenylarsonium (AsPh_4^+) and tetra-*n*-butylammonium

Table 1 Magnetic parameters for complexes 1–6

Complex ^a	$ D /\text{cm}^{-1}$	g_{Re}	g_{Cu}	J/cm^{-1}	θ/K	R^b
1	9.4	1.83	—	—	—	1.4×10^{-5}
2	6.7	1.79	—	—	-11.0	2.6×10^{-4}
3	7.4	1.86	—	—	-43.0	8.8×10^{-5}
4	5.0	1.90	—	—	-14.0	5.2×10^{-5}
5	34.3	1.79	2.10	+11.8	—	1.3×10^{-5}
6	45.8	1.86	2.11	+7.7	-1.6	1.6×10^{-5}

^a Complexes 1–5 are reported in this work, 6 being previously reported (see ref. 8). The Hamiltonian of eqn (1) is used to fit the experimental data of 1–4 whereas that of eqn (2) is used for 5 and 6 (see text). ^b R is the agreement factor defined as $\sum i[(\chi_M T)_{\text{obs}}(i) - (\chi_M T)_{\text{calc}}(i)]^2 / \sum i[(\chi_M T)_{\text{obs}}(i)]^2$.

(NBU_4^+) salts, respectively.^{4,22} In these compounds, the presence of bulky cations precludes the contacts between the spin carriers and causes the magnetic dilution, because of the large halogen \cdots halogen separation generated.

The magnetic properties of complexes 2 and 3 in the form of both $\chi_M T$ and χ_M vs. T plots are shown in Figs. 10 and 11, respectively. At room temperature, the values of $\chi_M T$ are 1.30 (2) and $1.40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (3). These values are lower than that

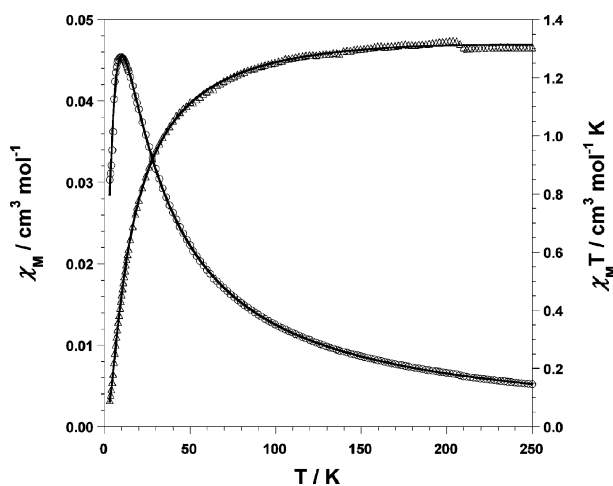


Fig. 10 Thermal variation of χ_M (○) and $\chi_M T$ (△) for 2: (—) best-fit curve (see text).

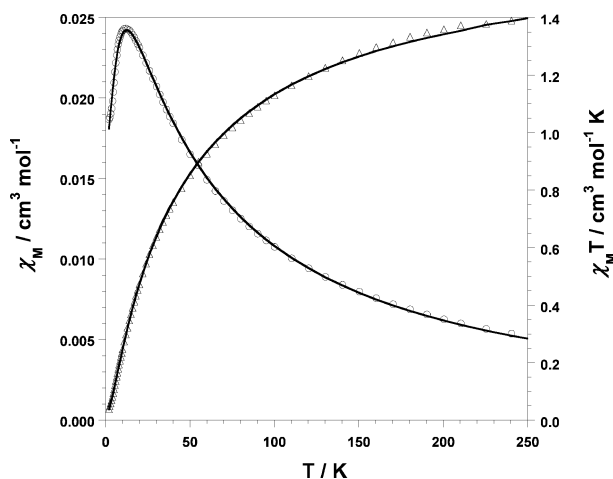


Fig. 11 Thermal variation of χ_M (○) and $\chi_M T$ (△) for 3: (—) best-fit curve (see text).

observed for 1, suggesting that a significant antiferromagnetic interaction occurs between Re(IV) metal ions. Upon cooling, $\chi_M T$ values for both compounds quickly decrease, and they vanish at very low temperatures. The susceptibility curves (χ_M vs. T) exhibit maxima at 10 (2) and 12 K (3). These last features observed for 2 and 3 are also characteristic of antiferromagnetically coupled systems. In comparison with NBU_4^+ in 1, the smaller size of NH_2Me_2^+ (2) and NH_4^+ (3) cations provides shorter $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ separations in 2 and 3. As a consequence, a θ parameter was included in the expression for the magnetic susceptibility derived from the Hamiltonian [eqn (1)] to fit the experimental data and to analyze the magnetic coupling between the $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ units. The best-fit parameters for 2 and 3 are given in Table 1. The calculated curves match quite well the experimental data in the whole temperature range. The negative θ values obtained show the occurrence of a significant antiferromagnetic coupling due to intermolecular interactions, θ being larger in compound 3. Hydrogen-bonding interactions involving crystallization water molecules in 3 together with shorter $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ contacts [*ca.* 3.9 (2) vs. *ca.* 3.6 Å (3)] would account for the larger θ value observed in 3 with respect to that of 2.

The magnetic properties of compound 4 are shown as $\chi_M T$ and χ_M vs. T plots in Fig. 12. At room temperature, a $\chi_M T$ value of *ca.* $4.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ is expected for one Ni(II) ($S_{\text{Ni}} = 1$) and two Re(IV) metal ions magnetically noninteracting.⁸ However, in 4 we observed that at room temperature $\chi_M T$ is *ca.* $2.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$; $\chi_M T$ values upon cooling quickly decrease and they vanish at very low temperatures. The $\chi_M T$ value of *ca.* $2.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 300 K indicates the occurrence of an antiferromagnetic coupling between Re(IV) metal ions, Ni(II) centre results to be diamagnetic with low spin state ($S_{\text{Ni}} = 0$) which is due to its square-planar geometry (D_{4h}). Therefore, Ni(II) metal ion acts here only as counteranion under the form of $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ cation.

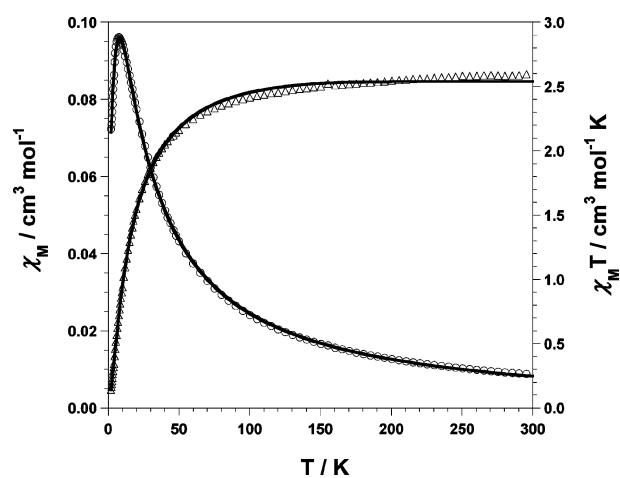


Fig. 12 Thermal variation of χ_M (○) and $\chi_M T$ (△) for 4: (—) best-fit curve (see text).

Several magnetic studies on cyclam-containing Ni(II) complexes are found in the literature.^{35–37} Studies on $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ complex and halide showed variations in the magnetic properties, arguing that chloride and bromide complexes exhibit a high spin state while the iodide is diamagnetic.³⁵ More recently, the unusual magnetic behaviour of a Ni(II) –cyclam complex with iodide has been

reported.³⁷ In **4**, the long Ni...Cl distances lead to a D_{4h} geometry together with a low-spin state for Ni(II) metal ion. The χ_M vs. T curve exhibits a maximum at 7.5 K, which reveals an intermolecular antiferromagnetic coupling between Re(IV) metal ions due to short Re–Cl...Cl–Re contacts [shortest Cl...Cl separation being 3.743(1) Å] between adjacent $[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]^-$ units (Fig. 6). As previously done for **2** and **3**, we have fitted the experimental data of **4** through the expression for the magnetic susceptibility derived from the same Hamiltonian [eqn (1)] including a θ parameter. The best-fit parameters for **4** are listed in Table 1. The computed curve reproduces very well the experimental magnetic data in the temperature range explored, the θ value showing the occurrence of a significant antiferromagnetic coupling between Re(IV) metal ions because of the intermolecular interactions indicated above.

The magnetic properties of the complex **5** in the form of a $\chi_M T$ vs. T plot (χ_M being the magnetic susceptibility per heterotrinary $\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{Cu}^{\text{II}}$ unit) are shown in Fig. 13. At room temperature $\chi_M T$ is ca. $3.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, a value which is very close to that expected for one Cu(II) ($S_{\text{Cu}} = 1/2$) and magnetically isolated two Re(IV) ions.⁸ This value increases very slowly upon cooling, reaching a maximum ($\chi_M T_{\text{max}} = 3.71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) at 17 K, then it decreases steeply at lower temperatures. These features reveal an intramolecular ferromagnetic coupling between Re(IV) and Cu(II) metal ions through pyrazine bridges, the decrease of $\chi_M T$ in the low temperature range is most likely due to the rhenium(IV) zero-field splitting and/or intermolecular magnetic interactions. Taking into account the trinuclear structure of **5**, we have analyzed its experimental magnetic data by means of the Hamiltonian of eqn (2):

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_{\text{Re1}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}} + \hat{S}_{\text{Re2}} \cdot \hat{S}_{\text{Cu}}) + D_{\text{Re1}}[(\hat{S}_{\text{Re1}}^z)^2 - 5/4] + D_{\text{Re2}}[(\hat{S}_{\text{Re2}}^z)^2 - 5/4] + \beta(\hat{S}_{\text{Re1}} g_{\text{Re1}} + \hat{S}_{\text{Re2}} g_{\text{Re2}} + \hat{S}_{\text{Cu}} g_{\text{Cu}}) \cdot H \quad (2)$$

in which J is the exchange coupling parameter between local spins from the central copper and rhenium atoms. The last term in eqn (2) accounts for the Zeeman effects of the three metal ions. Moreover, in order to avoid an overparametrization, we have assumed that $D_{\text{Re1}} = D_{\text{Re2}} = D_{\text{Re}}$ and $g_{\parallel} = g_{\perp} = g$ for Re(IV) and Cu(II) metal ions. Fit of the experimental magnetic data

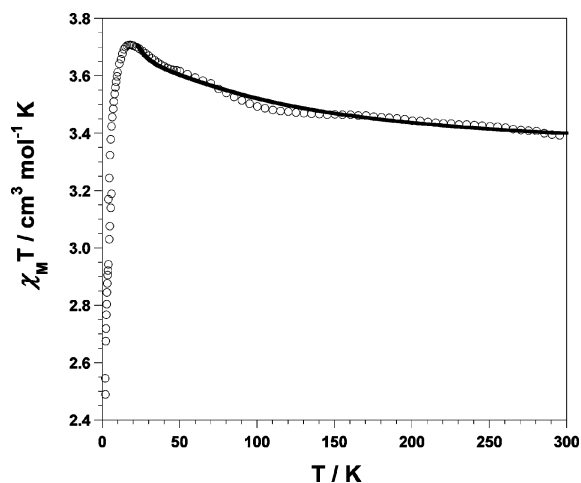


Fig. 13 Thermal variation of the $\chi_M T$ product for **5**. The solid line is the calculated curve.

of **5** has been only possible up to near the maximum, that is, ca. 20 K. The set of best-fit parameters are given in Table 1. As observed, the calculated curve matches reasonably well the experimental magnetic data until the maximum is reached. The nature of the magnetic coupling that takes place in **5** can be understood, qualitatively at least, on the basis of orbital symmetry considerations. If we assume an octahedral symmetry for the involved metal ions, Cu(II) ion ($t_{2g}^6 e_g^3$ electronic configuration) exhibits one unpaired electron in an e_g magnetic orbital that is orthogonal to the half filled t_{2g} magnetic orbitals from the Re(IV) metal ions (t_{2g}^3 electronic configuration). This orthogonality leads to a ferromagnetic coupling in the Re(IV)–Cu(II)–Re(IV) spin set, as the positive J_{ReCu} value from our fit indicates (Table 1).

As far as we know, the exchange coupling value (J_{ReCu}) that we have here reported for **5** is the first one which has been determined for the involved metal ions bridged through pyrazine ligand and, therefore, any comparison is precluded. Nevertheless, we may confront this value ($J_{\text{ReCu}} = +11.8 \text{ cm}^{-1}$ (**5**)) with that of recently reported heterotrinary $\text{Re}^{\text{IV}}_2\text{Cu}^{\text{II}}$ complex namely $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{ReCl}_4(\mu\text{-ox})\}_2\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Him})_2]$ (**6**), in which the bridging ligand is oxalate and J_{ReCu} value is $+7.7 \text{ cm}^{-1}$ (Table 1).⁸

In both cases the coupling between Re(IV) and Cu(II) metal ions is ferromagnetic but J_{ReCu} value is somewhat larger in **5**, in spite of the rhenium(IV)–copper(II) separation across the bridge unit being shorter in the case of the oxalate-containing compound [ca. 7.4 Å in **5** vs. ca. 5.5 Å in **6**]. The different donor atoms set or the different bridging modes of these ligands as well as other factors, such as the orientation of the Cu(II) magnetic orbitals in the direction of the bridges in **5** and **6**, may influence the magnetic orbitals overlap and consequently the J_{ReCu} parameter.

Conclusions

In this and also in previous work, we have reported the synthesis, crystal structure and magnetic properties of a variety of polynuclear Re(IV)–M(II) metal complexes, M being a 3d metal ion. We have observed the occurrence of antiferro- and ferromagnetic couplings between the different metal ions, which can be understood with the exchange model developed by Kahn. Up to now, most of these complexes are di-, tri- and tetranuclear species, only a few compounds could be described as an infinite chain. Our results suggest that extended structures should exhibit the most interesting magnetic properties. Thus, we are now trying to obtain, following the same work methodology, Re(IV)–M(II) coordination polymers with 2D and 3D structures.

We chose initially Re(IV), a paramagnetic 5d metal ion, with the hope that the larger radial extension of these orbitals should produce magnetic interactions more intense than those observed between transition metals of the first series. Indeed, our results confirm that 5d–3d couplings, antiferro- or ferromagnetic, have J values greater than those for similar 3d–3d interactions. Nonetheless, they range only between weak and moderate. It can be expected then that substituting a 4d or 5d ion for the 3d in heteropolynuclear Re(IV) complexes the magnetic interactions should be more intense. We are now turning our interest also in this direction and working on the synthesis and characterization of polynuclear metal complexes containing Re(IV) and other transition metal ions of the second or third series. This direction is not free of difficulties due to the scarcity of paramagnetic ions

of these elements and their tendency to form metal–metal bonds, but we think it is worthwhile.

Experimental

Materials

Reagents such as pyrazine, cyclam, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ and solvents employed in the synthesis were purchased from commercial sources and used as received. Ammonium hexachlororhenate(IV), $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$, was prepared from the corresponding perrhenate salt following a literature procedure.³⁸

Preparation of the compounds

$\text{NBu}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (1). A mixture of $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ (0.30 g, 0.69 mmol) and an excess of pyrazine (0.30 g, 3.75 mmol) in 4 mL of DMF (max. 0.03% water) was stirred and heated at 100–105 °C for 5 h leading to a dark brown–orange solution. After cooling at room temperature, any solid present was removed by filtration and discarded. **1** was separated as a pale pink solid after the addition to the filtrate of NBu_4Br (~1 g) dissolved in 15 mL of H_2O . This solid was filtered off, washed with cold isopropanol, ether and dried in air. Yield: ca. 75%. Polyhedral green–pink crystals suitable to X-ray studies were grown in a few days from a solution of **1** in an isopropanol– CH_3CN (2 : 1, v/v) mixture by slow evaporation at room temperature. Found: C, 35.08; H, 5.89; N, 6.01. Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{Cl}_5\text{Re}$: C, 35.02; H, 5.88; N, 6.13%. IR: bands associated to pyrazine ligand appear at 3036m, 1514m, 1415vs, 810s and 471s cm^{-1} .

$\text{NH}_2\text{Me}_2[\text{ReCl}_5(\text{pyz})]$ (2). Compound **2** was prepared by using the same procedure described for **1** but only up to obtaining the dark brown–orange solution as filtrate. Then, the solvent was eliminated completely by heating at 60 °C and a brown residue was obtained. 50 mL of a 0.5 M HCl solution were added to the brown solid stirring for 10 min finally obtaining a green–yellow solution. Polyhedral green crystals, suitable for crystallographic studies, were formed from this solution after one month by slow evaporation at room temperature. Yield: ca. 50%. Found: C, 14.64; H, 2.50; N, 8.53. Calc. for $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_3\text{Cl}_5\text{Re}$: C, 14.72; H, 2.47; N, 8.58%. IR: bands assigned to pyrazine appear at 3030m, 1575m, 1512w, 1412vs, 799s and 466s cm^{-1} .

$\text{NH}_4[\text{ReCl}_5(\text{pyz}) \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}]$ (3). The preparation of the complex **3** is analogous to that of **2** up to formation of the brown residue. 50 mL of CH_2Cl_2 – CH_3NO_2 (1 : 1, v/v) was then added to this solid stirring during 30–40 min. The resulting yellow solution was filtered and the insoluble part of the residue was discarded. In 2–3 weeks, orange parallelepipeds of **3** suitable to X-ray studies were grown from the yellow solution by slow evaporation at room temperature. Yield: ca. 40%. Found: C, 10.33; H, 1.74; N, 8.90. Calc. for $\text{C}_4\text{H}_{9.50}\text{N}_3\text{O}_{0.75}\text{Cl}_5\text{Re}$: C, 10.11; H, 2.01; N, 8.84%. IR: bands associated with the pyrazine ligand appear at 3037m, 1592w, 1511w, 1415vs, 810s and 471s cm^{-1} . A few green crystals of **2** were also obtained in this synthesis.

$[\text{ReCl}_5(\text{pyz})_2][\text{Ni}(\text{cyclam})]$ (4). 18.0 mg (0.05 mmol) of $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolved in 10 mL of methanol were added to a solution of 70.0 mg (0.10 mmol) of **1** dissolved in 5 mL of methanol together with 4–5 drops of acetone (to dissolve **1**

fully). Then, 10.0 mg (0.05 mmol) of cyclam dissolved in 10 mL of methanol were added, affording an orange solution. After 2 h, a golden solid of **4** appeared which was filtered off and washed with methanol. Yield: ca. 40%. X-Ray quality crystals were obtained by redissolving the material obtained in acetonitrile and evaporating slowly at room temperature. Found: C, 19.10; H, 2.80; N, 9.80. Calc. for $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{Cl}_{10}\text{NiRe}_2$: C, 18.90; H, 2.81; N, 9.78%. IR: bands associated to pyrazine ligand appear at 1415s, 1060w, 1026w, 796m and 469m cm^{-1} .

$[\{\text{ReCl}_5(\mu\text{-pyz})\}_2\text{Cu}(\text{DMF})_4]$ (5). Compound **5** was prepared by means of slow diffusion in an H-shaped tube. In one arm were added 46.2 mg (0.10 mmol) of **3** dissolved in DMF (1 mL), and 18.1 mg (0.05 mmol) of $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ dissolved in 1 mL of an isopropanol–DMF (1 : 1, v/v) mixture in the other arm. The tube was filled by adding isopropanol in both arms and left to diffuse. In 3–4 weeks, polyhedral green crystals of X-ray quality appeared in the bridge of the tube. Yield: ca. 70–75%. Found: C, 19.46; H, 2.96; N, 8.87. Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Cl}_{10}\text{O}_4\text{CuRe}_2$: C, 19.33; H, 2.92; N, 9.01%. IR: bands associated to pyrazine ligand appear at 1409s, 805m, 478m cm^{-1} and those assigned to DMF at 1648vs, 1361s and 705m cm^{-1} .

Physical techniques

Infrared spectra of **1–5** were recorded with a Nicolet 320 FTIR spectrophotometer as KBr pellets in the 4000–400 cm^{-1} region. Magnetic susceptibility measurements of **1–5** were carried out with a Quantum Design SQUID magnetometer in the temperature range 1.9–300 K and under an applied magnetic field of 1 T in the high-temperature range and 250 G at low temperatures ($T < 50$ K) to avoid any problem of magnetic saturation. The device was calibrated with $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and the diamagnetic contribution of the constituent atoms of **1–5** was estimated from Pascal constants.³⁹

X-Ray data collection and structure refinement

X-Ray diffraction data on single crystals of **1–5** were collected on a Bruker-Nonius X8APEXII CCD area detector diffractometer with graphite-monochromated Mo- $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). Crystal parameters and refinement results for **1–5** are summarized in Table 2. All data were processed through the SAINT⁴⁰ reduction and SADABS⁴¹ absorption software. The structures of **1–5** were solved by direct method and subsequently completed by Fourier recycling using the SHELXTL⁴² software packages. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, except for O1w and O2w in **3**. The hydrogen atoms of pyz, as those of the dimethylammonium cation in **2**, were placed in calculated positions and refined as riding atoms with a common fixed isotropic thermal parameter. In compound **3** the hydrogen atoms on ammonium cations and water molecules were not defined. The final full-matrix least-squares refinements on F^2 , minimising the function $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, reached convergence with the values of the discrepancy indices given in Table 2. The final geometrical calculations were carried out with the PARST97⁴³ program whereas the graphical manipulations were performed with the DIAMOND⁴⁴ program and the XP utility of the SHELXTL system. Main interatomic bond lengths and angles are listed in Tables S1 (**1–3**), S2 (**4**) and S3 (**5**).

Table 2 Summary of the crystal data for NBu₄[ReCl₅(pyz)] (1), NH₂Me₂[ReCl₅(pyz)] (2), NH₄[ReCl₅(pyz)]·0.75H₂O (3), [ReCl₅(pyz)]₂[Ni(cyclam)] (4) and [ReCl₅(μ-pyz)]₂Cu(DMF)₄ (5)

	1	2	3	4	5
Formula	C ₂₀ H ₄₀ Cl ₅ N ₃ Re	C ₃ H ₆ Cl _{2.50} N _{1.50} Re _{0.50}	C ₄ H _{9.50} Cl ₅ N ₃ O _{0.75} Re	C ₉ H ₁₆ Cl ₅ N ₄ Ni _{0.50} Re	C ₁₀ H ₁₈ Cl ₅ N ₄ O ₂ Cu _{0.50} Re
<i>M_r</i>	686.00	244.82	475.10	573.06	621.50
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Ama</i> 2	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	10.8300(6)	7.2660(2)	23.8479(19)	8.4084(7)	9.4579(3)
<i>b</i> /Å	33.1170(19)	26.3894(6)	7.0953(5)	8.5093(7)	10.2914(3)
<i>c</i> /Å	8.6825(5)	7.3267(2)	19.0101(14)	12.2145(12)	11.8237(4)
<i>a</i> /°	90.0	90.0	90.0	83.765(3)	109.361(1)
<i>β</i> /°	111.901(1)	90.0	126.475(6)	83.256(3)	99.969(1)
<i>γ</i> /°	90.0	90.0	90.0	72.767(3)	102.096(1)
<i>U</i> /Å ³	2889.3(3)	1404.86(6)	2586.6(3)	826.42(13)	1024.31(6)
<i>Z</i>	4	8	8	2	2
<i>T</i> /K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
<i>D_c</i> /g cm ⁻³	1.577	2.315	2.440	2.303	2.015
<i>F</i> (000)	1364	916	1764	544	593
<i>μ</i> (Mo-Kα)/mm ⁻¹	4.680	9.574	10.400	8.704	7.097
Refl. collected	40388	15363	15067	21013	15185
Refl. indep. (<i>R</i> _{int})	10969 (0.0270)	2689 (0.0195)	4230 (0.0215)	3557 (0.0237)	6234 (0.0141)
Refl. obs. [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	8388	2598	4020	3382	5840
No. param.	262	85	149	178	205
<i>R</i> ₁ ^a [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (all)	0.0261 (0.0401)	0.0143 (0.0152)	0.0271 (0.0286)	0.0217 (0.0233)	0.0187 (0.0207)
<i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] (all)	0.0597 (0.0621)	0.0353 (0.0553)	0.0844 (0.0851)	0.0535 (0.0542)	0.0448 (0.0458)
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.042	1.232	1.185	1.086	1.052
Abs. struct. param.		0.025(8)			
Δρ _{max, min} /e Å ⁻³	0.794 and -0.815	0.358 and -1.088	2.425 and -1.602	1.374 and -1.442	0.750 and -1.053

^a $R_1 = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$. ^b $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$ and $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (mP)^2 + nP]$ with $P = [F_o^2 + 2F_c^2] / 3$, $m = 0.0292$ (1), 0.0311 (2), 0.0347 (3), 0.0215 (4) and 0.0228 (5) and $n = 0.21$ (1), 0.00 (2), 23.27 (3), 1.77 (4) and 0.34 (5).

CCDC reference numbers 677856–677860 (1–5).

For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b802112k

Acknowledgements

Financial support from the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (Projects CTQ2007–61690 and CTQ2005–08123-C02–02/BQU), the Catalan Government (Project 2005SGR-00036), the Italian Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca and the Comisión Sectorial de Investigación Científica-Uruguay (Project 290) is gratefully acknowledged. The authors thank Dr. Francesc Lloret for SQUID magnetometer measurements. J. C. thanks University of Valencia for a Mobility Program grant.

References

- (a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993; (b) R. D. Willet, D. Gatteschi and O. Kahn, *Magneto-Structural Correlation in Exchange Coupled Systems*, NATO ATI Series C140, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1985; (c) A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi and S. Sessoli, in *Perspectives in Coordination Chemistry*, ed. A. F. Williams, C. Floriani and A. E. Merbach, Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, Switzerland, 1992, p. 109; (d) P. Braunstein, in *Perspectives in Coordination Chemistry*, ed. A. F. Williams, C. Floriani and A. E. Merbach, Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, Switzerland, 1992, p. 67; (e) *Molecular Magnetic Materials*, ed. D. Gatteschi, O. Kahn and J. Miller, NATO ASI Series E198, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1991; (f) *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, ed. E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi and J. Miller, NATO ASI Series E321, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1996; (g) *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials*, ed. J. Veciana, C. Rovira and D. B. Amabilino, Eds., NATO ASI Series C518; Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1999.
- O. Kahn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 834.
- O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.*, 1995, **43**, 179.
- R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4745.
- A. Cuevas, R. Chiozzzone, C. Kremer, L. Suessun, A. Mombrú, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Cano, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7823.
- R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, J. Cano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 4242.
- R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, D. Armentano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 1064.
- J. Martínez-Lillo, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 3523.
- J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, M. Julve, F. Lloret and J. Faus, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14218.
- A. Cuevas, C. Kremer, L. Suessun, S. Russi, A. W. Mombrú, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2007, 5305.
- J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2008, 40.
- A. Cuevas, C. Kremer, M. Hummert, H. Schumann, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2007, 342.
- (a) D. B. Losee, H. W. Richardson and W. E. Hatfield, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 3600; (b) H. W. Richardson and W. E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 835; (c) J. L. Wesemann and M. H. Chisholm, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3258; (d) S. Katawa, H. Kitagawa, S. Iwabuchi and M. Katada, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **265**, 143; (e) P. Jensen, S. R. Batten, G. D. Fallon, D. R. C. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray and R. Robson, *J. Solid State Chem.*, 1999, **145**, 387; (f) R. Kuhlman, G. L. Schimek and J. W. Kolis, *Polyhedron*, 1999, **18**, 1379; (g) M. A. S. Goher and F. A. Mautner, *Polyhedron*, 1999, **18**, 1805; (h) Y. Ding, S. S. Lau, P. E. Fanwick and R. A. Walton, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **300–302**, 505; (i) P. Jensen, S. R. Batten, B. Moubaraki and K. S. Murray, *J. Solid State Chem.*, 2001, **159**, 352; (j) E. Kwiatkowski, G. Romanowski, W. Nowicki and K. Suwinska, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1097; (k) B. Q. Ma, S. Gao, T. Yi and G. X. Xu, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1255; (l) D. B. Leznoff, B. Y. Xue, C. L. Stevens, A. Storr, R. C. Thompson and B. O. Patrick, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1274; (m) Y. Rodríguez-Martín, M. Hernández-Molina, F. S. Delgado, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret and M. Julve, *CrystEngComm*, 2002, **4**, 440; (n) H. Kumagai, S. Kawata

- and S. Kitagawa, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **337**, 387; (o) B. Serli, E. Zangrando, E. Iengo and E. Alessio, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **339**, 265; (p) H. N. Bordallo, L. Chapon, J. L. Manson, C. D. Ling, J. S. Qualls, D. Hall and D. N. Argyriou, *Polyhedron*, 2003, **22**, 2045; (q) X. Zhang, C. Lu, Q. Zhang, S. Lu, W. Yang, J. Liu and H. Zhuang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 1181; (r) H. A. Mirza, A. A. Farah, D. V. Stynes and A. B. P. Lever, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2003, **59**, m679; (s) S. Y. Yang, L. S. Long, R. B. Huang, L. S. Zheng and S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2003, **59**, m961; (t) C. H. Londergan, J. C. Salsman, S. Ronco and C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 926; (u) J. R. L. Priqueler and F. D. Rochon, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 2167; (v) L. Xie, Y. Wei, Y. Wang, H. Hou, Y. Fan and Y. Zhu, *J. Mol. Struct.*, 2004, **692**, 201; (w) A. Das, I. Torodov, S. K. Dey and S. Mitra, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 2041.
- 14 B. Machura, M. Jaworska and R. Kruszynski, *Polyhedron*, 2005, **24**, 267.
- 15 E. Iengo, E. Zangrando, S. Mestroni, G. Fronzoni, M. Stener and E. Alessio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1338.
- 16 B. Machura, R. Kruszynski, M. Jaworska and P. Lodowski, *Polyhedron*, 2005, **24**, 1893.
- 17 Y. Ding, S. S. Lau, P. E. Fanwick and R. A. Walton, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **300**, 505.
- 18 (a) D. G. Tisley and R. A. Walton, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 3409; (b) D. G. Tisley and Walton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1971, 7, 539.
- 19 B. Machura, A. Jankowska, R. Kruszynski, J. Klak and J. Mrozinski, *Polyhedron*, 2006, **25**, 1348.
- 20 M. V. Bennett and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2394.
- 21 R. Chiozzone, A. Cuevas, R. González, C. Kremer, D. Armentano, G. De Munno and J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 2194.
- 22 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 3291.
- 23 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 4343.
- 24 L. Arizaga, R. González, R. Chiozzone, C. Kremer, M. F. Cerdá, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret and J. Faus, *Polyhedron*, 2008, **27**, 552.
- 25 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno and J. Faus, *Polyhedron*, 2008, **27**, 1447.
- 26 R. Chiozzone, R. González, C. Kremer, M. F. Cerdá, D. Armentano, G. De Munno, J. Martínez-Lillo and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2007, 653.
- 27 S. Liu, C. Wang, H. Zhai and D. Li, *J. Mol. Struct.*, 2003, **654**, 215.
- 28 W. Chen, J.-Y. Wang, C. Chen, Q. Yue, H.-M. Yuan, J.-S. Chen and S.-N. Wang, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 944.
- 29 S. V. Ganesan, P. Lightfoot and S. Natarajan, *Solid State Sci.*, 2004, **6**, 757.
- 30 A. D. Burrows, K. Cassar, R. M. W. Friend, M. F. Mahon, S. P. Rigby and J. E. Warren, *CrystEngComm*, 2005, **7**, 548.
- 31 H. F. Clausen, R. D. Poulsen, A. D. Bond, M.-A. S. Chevallier and B. B. Iversen, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 3342.
- 32 A. C. Sudik, A. R. Millward, N. W. Ockwig, A. P. Côté, J. Kim and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7110.
- 33 (a) P. J. Wheatley, *Acta Crystallogr.*, 1957, **10**, 182; (b) G. de With, S. Harkema and D. Feil, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1976, **32**, 3178; (c) D. Bougeard, N. Le Calve, A. Novak and N. B. Chanh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1978, **44**, 113.
- 34 B. L. Schottel, H. T. Chifotides and K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 68.
- 35 (a) D. H. L. Goodgame and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1963, 616; (b) D. H. L. Goodgame and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 1963, 5909; (c) B. Bosnich, M. L. Tobe and G. A. Webb, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1109.
- 36 (a) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah and X. Solans, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1033; (b) H. Oshio, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 4123; (c) S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaissermann, F. Bartolome, P. Veillet and M. Verdager, *Chem. Commun.*, 1996, 2481; (d) L. Ballester, A. Gutiérrez, M. F. Perpiñán, U. Amador, M. T. Azcondo, A. E. Sánchez and C. Bellitto, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 6390; (e) H. Oshio, H. Okamoto, T. Kikuchi and T. Ito, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 3201; (f) B. Nowicka, M. Hagiwara, Y. Wakatsuki and H. Kisch, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 441; (g) E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, J. M. Moreno, R. Kivekäs, F. Lloret and H. Stoeckli-Evans, *Chem. Commun.*, 1999, 987; (h) F. Bellouard, M. Clemente-León, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Sáiz, C. J. Gómez-García and T. Woike, *Polyhedron*, 2001, **20**, 1615; (i) B. Nowicka, G. Schmauch, T. Chihara, F. W. Heinemann, M. Hagiwara, Y. Wakatsuki and H. Kisch, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2002, **75**, 2169; (j) W. F. Yeung, P. H. Lau, T. C. Lau, H. Y. Wei, H. L. Sun, S. Gao, Z. D. Chen and W. T. Wong, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6579; (k) E. Colacio, J. P. Costes, J. M. Domínguez-Vera, I. B. Maimoun and J. Suárez-Varela, *Chem. Commun.*, 2005, 534.
- 37 J. Yamauchi, H. Tsuji, N. Sakai and Y. Kawamura, *Chem. Lett.*, 2003, **32**, 368.
- 38 G. W. Watt and R. J. Thomson, in *Inorganic Synthesis*, ed. J. Kleinberg, McGraw-Hill, New York, 1963, Vol. VII, p 189.
- 39 A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, London, 1968.
- 40 *SAINTE*, Version 6.45, Bruker Analytical X-Ray Systems Inc., Madison, WI, USA, 2003.
- 41 *SADABS*, Version 2.03, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2000.
- 42 A. C. T. North, D. C. Phillips and F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1968, **24**, 351.
- 43 *SHELXTL NT*, Version 5.10, Bruker Analytical X-ray Inc., Madison, WI, USA, 1998; M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.*, 1995, **28**, 659.
- 44 *DIAMOND 2.1d*, Crystal Impact GbR, CRYSTAL IMPACT K; Brandeburg & H. Putz, GBR, Bonn, Germany, 2000.

Allegato 5
(pp. 191 – 194)

J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, N. Marino, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, “A Self-assembled Tetrameric Water Cluster stabilized by the Hexachlororhenate(IV) Anion and Diprotonated 2,2'-Bimidazole: X-ray Structure and Magnetic Properties”, *Cryst. Eng. Comm.* (2008), 10, 1284-1287 (Communication).

A self-assembled tetrameric water cluster stabilized by the hexachlororhenate(IV) anion and diprotonated 2,2'-biimidazole: X-ray structure and magnetic properties †

J. Martínez-Lillo,^{*ab} D. Armentano,^b G. De Munno,^{*b} N. Marino,^b F. Lloret,^a M. Julve^a and J. Faus^a

Received 21st April 2008, Accepted 4th July 2008

First published as an Advance Article on the web 29th July 2008

DOI: 10.1039/b806729e

A self-assembled tetrameric water cluster stabilized by $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ anions and $[\text{H}_4\text{biim}]^{2+}$ cations occurs in the new compound $[\text{H}_4\text{biim}][\text{ReCl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, which exhibits a weak ferromagnetic coupling between the Re(IV) centers through an unusual $\text{Re}^{\text{IV}}\text{-Cl}\cdots(\text{H}_2\text{O})\cdots\text{Cl}\text{-Re}^{\text{IV}}$ pathway.

Recent works have focused on water clusters aiming at understanding the structural and binding features of the hydrogen bonds in bulk water, since they are a fundamental step in order to explain both the strength and the cooperative character of the hydrogen-bonding interactions among the water molecules.¹ Although many examples of two- and one-dimensional supramolecular water-based motifs are found in the literature, reports concerning discrete water clusters are much less common. Lattices of organic and metal-organic frameworks (MOFs) can act as hosts accommodating and stabilizing water clusters which can be characterized by X-ray diffraction.² Structural works concerning discrete tetrameric $(\text{H}_2\text{O})_4$ rings in several MOFs have been published,³ as well as theoretical studies where a cyclic and planar structure for the $(\text{H}_2\text{O})_4$ unit was predicted.⁴ In that respect, *ab initio* calculations were performed among the possible water clusters and it was found that the most stable geometries arise from a fusion of tetra- or pentameric rings.⁵ More recently, water chains containing the tetrameric $(\text{H}_2\text{O})_4$ unit have also been reported.⁶

On the other hand, the magnetic properties of hexahalorhenate(IV) salts of univalent cations, $[\text{ReX}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I), have been investigated since several decades ago.⁷ Such studies have revealed the occurrence of significant antiferromagnetic interactions between the paramagnetic Re(IV) metal ions [Re(IV) is a $5d^3$ ion with three unpaired electrons and a $^4A_{2g}$ term as ground electronic state], these interactions not being transmitted across a chemical bond, but through weak $\text{Re-X}\cdots\text{X-Re}$ intermolecular contacts. This exchange pathway is supported by DFT type calculations on the mononuclear Re(IV) complexes, which have showed that spin density from metal ion is somewhat delocalised onto the peripheral atoms of the ligands.⁸ Given that the intermolecular halogen \cdots halogen distance depends on the counteranion size, bulky cations such as tetraphenylarsonium

$(\text{AsPh}_4)^+$ and tetra-*n*-butylammonium $(\text{NBu}_4)^+$ preclude the magnetic coupling between adjacent hexahalorhenate(IV) anions due to the great $\text{X}\cdots\text{X}$ separation generated.^{8a} Nevertheless, the use of adequate cations could provide deeper insights on the magnetic properties of this type of systems. In previous works, we have studied several series of hexahalorhenate(IV) salts with diamagnetic (alkaline)⁹ and paramagnetic (ferrocenium and organic radicals)^{10,11} univalent counteranions. Most of these compounds showed a significant antiferromagnetic coupling and only in one case, $([\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{ReI}_6])$, the predominant interaction was found to be ferromagnetic.¹⁰ Curiously, a magnetic ordering due to a spin canting was observed below 24 K in the case of the compound $\text{K}_2[\text{ReI}_6]$.⁹ More recently, a heterobimetallic $\text{Re}^{\text{IV}}\text{Ag}^{\text{I}}$ layered compound, which behaves as a three-dimensional antiferromagnet, was magnetically investigated.⁷

Here, we report the magneto-structural characterization of a new Re(IV) compound of formula $[\text{H}_4\text{biim}][\text{ReCl}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), ($\text{H}_2\text{biim} = 2,2'$ -biimidazole) (Fig. 1). The use of H_2biim is based on its known ability, by varying its protonation degree, to afford aesthetic and interesting networks which are stabilized by means of hydrogen bonds and π - π type interactions. **1** was obtained as an unexpected product in a reaction which was intended to replace some of the Cl groups from the $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ anion by the potential H_2biim chelating ligand. ‡

The X-ray crystal structure of **1** ‡ reveals the presence of a tetrameric ring of water molecules $(\text{H}_2\text{O})_4$ (Fig. 2), $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ anions and

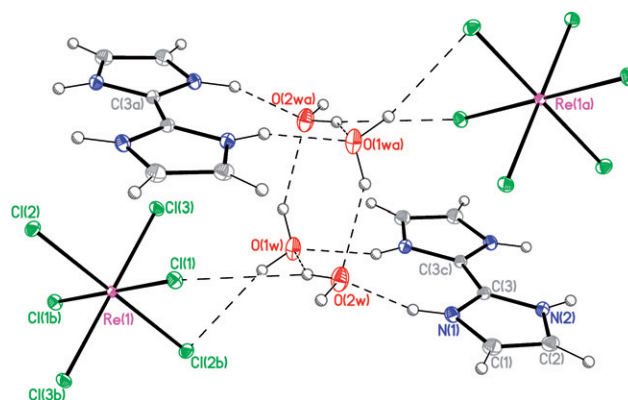


Fig. 1 ORTEP drawing of **1** with thermal ellipsoids drawn at the 50% probability level: $\text{Re}(1)\text{-Cl}(1) = 2.3536(5)$, $\text{Re}(1)\text{-Cl}(2) = 2.3711(5)$, $\text{Re}(1)\text{-Cl}(3) = 2.3520(5)$ Å (full bond distances and angles are listed in Table S1). Symmetry codes: (a) $-x, -y + 2, -z + 1$; (b) $-x + 1, -y + 3, -z + 1$; (c) $-x, -y + 2, -z + 2$.

^aDepartamento de Química Inorgánica/Instituto de Ciencia Molecular, Facultad de Química de la Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain. E-mail: juan.faus@uv.es; lillo@uv.es

^bDipartimento di Chimica, Università della Calabria, via P. Bucci 14/c, 87036 Rende, Cosenza, Italy. E-mail: demunno@unical.it

† Electronic supplementary information (ESI) available: Bond lengths and angles for $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ anion in **1** (Table S1); TGA curve for **1** (Fig. S1); magnetization curve for **1** at 2 K (Fig. S2). CCDC reference number 685653. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/b806729e

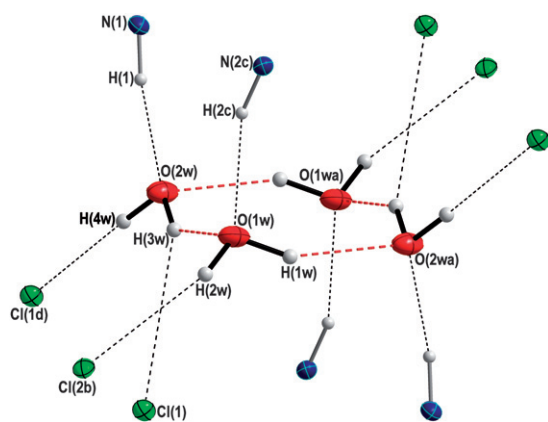


Fig. 2 A view of the tetrameric water cluster in its immediate environment. See Table 1 for the details of the hydrogen bonds.

$[\text{H}_4\text{biim}]^{2+}$ cations, which are self-assembled by means of an extended network of hydrogen bonds, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ and $\text{Cl}\cdots\pi$ type intermolecular interactions.¹²

It is worth noting that although the crystal structures of hexachlororhenate(IV) salts containing other comparable organic cations such as pyridinium $[\text{Hpy}]^+$ or quinolinium $[\text{Hqy}]^+$ have been reported, no discrete water cluster was found in these compounds.¹³

Three chloro atoms are present in the asymmetric unit of **1**, together with a rhenium atom and a $[\text{H}_4\text{biim}]^{2+}$ cation in a special position, with a 0.5 occupancy factor (Fig. 1). The $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ anions have a *quasi* O_h local symmetry and each Re atom is located on an inversion centre. The Re–Cl average bond length is 2.359(1) Å, a value which agrees with those reported for other similar species containing the $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ unit.^{7,10,11}

Each $[\text{H}_4\text{biim}]^{2+}$ cation is planar with an inversion centre lying at the middle of the inter-ring C–C bond. The average C–C and C–N bond length values within this cation are in agreement with those found in the salt $[\text{H}_4\text{biim}]\text{Cl}_2$.¹⁴

In the crystal packing of **1** it is possible to define the layers of $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ anions, organic cations and water clusters, built through $\text{O}(w)\cdots\text{O}(w)$ and $\text{O}(w)\cdots\text{Cl}$ H-bonds (Table 1). $\text{Cl}\cdots\pi$ type interactions between the $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ anions and $[\text{H}_4\text{biim}]^{2+}$ cations [$\text{Cl}(3a)\cdots\pi(\text{N}1/\text{N}2)$ 3.34 and $\text{Cl}(1a)\cdots\pi(\text{N}1c/\text{N}2c)$ 3.24 Å] also contribute to stabilizing the crystal structure (Fig. 3).

As shown in Fig. 4, adjacent layers are linked by means of further H-bonding interactions involving a water molecule and a Cl atom of each plane [2.32(1) Å for $\text{O}(2w)\text{--H}(4w)\cdots\text{Cl}(1d)$ distance], in a $\text{Cl}\cdots(\text{H}_2\text{O})\cdots\text{Cl}\cdots(\text{H}_2\text{O})$ ring arrangement. The intermolecular

Table 1 Hydrogen-bonding interactions in **1**^a

D–H \cdots A	D–H/Å	H \cdots A/Å	D \cdots A/Å	(DHA)/°
O(1w)–H(1w) \cdots O(2wa)	0.94(1)	2.11(2)	2.923(2)	144(2)
O(2w)–H(3w) \cdots O(1w)	0.94(1)	1.94(2)	2.729(3)	140(3)
O(1w)–H(2w) \cdots Cl(2b)	0.94(1)	2.53(1)	3.414(2)	157(3)
O(2w)–H(3w) \cdots Cl(1)	0.94(1)	2.86(3)	3.494(2)	126(2)
O(2w)–H(4w) \cdots Cl(1d)	0.94(1)	2.32(1)	3.260(2)	178(3)
N(1)–H(1) \cdots O(2w)	0.86	1.91	2.706(2)	152.2
N(2c)–H(2c) \cdots O(1w)	0.86	1.95	2.742(2)	153.4

^a (a) $-x, -y + 2, -z + 1$; (b) $-x + 1, -y + 3, -z + 1$; (c) $-x, -y + 2, -z + 2$; (d) $-x + 1, -y + 2, -z + 1$.

$\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ distances between $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ anions are 3.584(1) [$\text{Cl}(1)\cdots\text{Cl}(1d)$], 3.796(1) [$\text{Cl}(2)\cdots\text{Cl}(2e)$, (e) $-x + 1, -y + 3, -z$] and 3.622(1) Å [$\text{Cl}(3)\cdots\text{Cl}(3f)$, (f) $-x, -y + 3, -z + 1$]. The shortest Re \cdots Re separation is 7.963(1) Å [$\text{Re}(1)\cdots\text{Re}(1g)$, (g) $x - 1, +y, +z$].

In order to check the thermal stability of the water cluster, a thermogravimetric analysis (TGA) on a polycrystalline sample of **1** was performed. A weight loss of *ca.* 11.52% occurs in the temperature range 25–95 °C, which is equivalent to a loss of four water molecules (Fig. S1).[†]

The magnetic properties of **1** under the form of $\chi_M T$ vs T plot [χ_M being the magnetic susceptibility per Re(IV) ion] are shown in Fig. 5. $\chi_M T$ at 300 K is 1.56 cm³ mol⁻¹ K, a value which is close to that expected for a magnetically isolated Re(IV) centre (*ca.* 1.60 cm³ mol⁻¹ K, with $S_{\text{Re}} = 3/2$ and $g = 1.8\text{--}1.9$).⁸ Upon cooling, $\chi_M T$ remains practically constant until 50 K is reached, it decreases at lower temperatures reaching a minimum value of 1.26 cm³ mol⁻¹ K at 6 K (see inset in Fig. 5), and then it steeply increases to a maximum value of *ca.* 1.64 cm³ mol⁻¹ K at 1.9 K. Given that the minimum value of $\chi_M T$ at low temperature is higher than 1.0 cm³ mol⁻¹ K (typical value found in magnetically isolated Re(IV) mononuclear complexes),⁸ the occurrence of a ferrimagnetic behaviour in **1** is ruled out.^{8,15} So, these features observed in **1** unambiguously support the occurrence of an unprecedented intermolecular ferromagnetic coupling in a hexachlororhenate(IV) salt. The decrease of $\chi_M T$ values observed at higher temperatures can be attributed exclusively to the zero-field splitting effects (2D). It is worth noting that the zero-field splitting for Re(IV) in a distorted octahedral environment is very large, as discussed in previous works.⁸

The field dependence of the magnetization (M) for **1** at 2.0 K exhibits a continuous increase with the applied magnetic field and no hysteresis loop was observed (Fig. S2).[†] This magnetization plot also supports the presence of a weak ferromagnetic interaction in **1**, the maximum value of M per rhenium(IV) ion (*ca.* 1.7 μ_B) at the highest magnetic field available (5 T) being somewhat above that of the magnetically isolated $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ entity in its tetraphenylarsonium salt (*ca.* 1.6 μ_B).^{8a}

Having into account the crystal structure of **1**, we have analyzed the experimental magnetic data by means of the theoretical expression for the magnetic susceptibility derived from the Hamiltonian of eqn (1) with the inclusion of a θ parameter under the form of $T\text{--}\theta$ to account for the intermolecular magnetic interactions.

$$\hat{H} = D [(\hat{S}_z)^2 - S(S + 1)/3] + g_{\parallel} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) \quad (1)$$

In eqn (1), the first term accounts for the zero-field splitting of the interacting Re(IV) metal ions, and then the Zeeman effects are included. Best least-squares fit parameters for **1** are: $|2D| = 30.6(1)$ cm⁻¹, $g = 1.81(1)$ and $\theta = +0.58$ K with $R = 2.0 \times 10^{-5}$ [R being the agreement factor defined as $\sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i) - (\chi_M T)_{\text{calc}}(i)]^2 / \sum_i [(\chi_M T)_{\text{obs}}(i)]^2$]. As shown in Fig. 5, the calculated curve for **1** reproduces very well the magnetic data in the whole temperature range. The $|2D|$ value is close to those values reported for other similar mononuclear Re(IV) complexes¹⁶ but notably lower than those observed for other six-coordinate chloro-Re(IV) complexes containing a bidentate ligand such as $[\text{ReCl}_4(\text{ox})]^{2-}$ and $[\text{ReCl}_4(\text{mal})]^{2-}$.⁸ The positive θ value indicates the occurrence of a weak ferromagnetic coupling which is due to an unusual $\text{Re}^{\text{IV}}\text{--Cl}\cdots(\text{H}_2\text{O})\cdots\text{Cl}\text{--Re}^{\text{IV}}$ pathway (see Fig. 4), hence showing the relevance of water to mediate

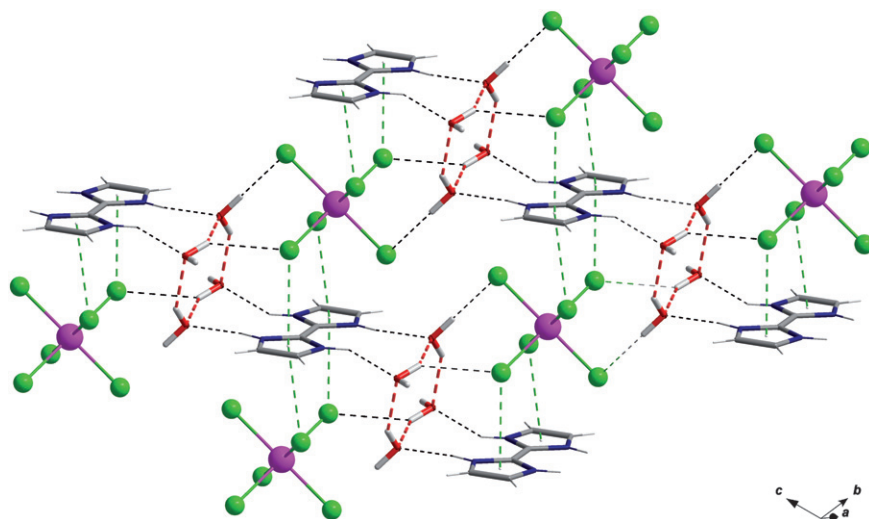


Fig. 3 Perspective view of the bidimensional arrangement of $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ anions, organic cations and water clusters in **1** through H-bonds and $\text{Cl}\cdots\pi$ intermolecular interactions (dashed lines).

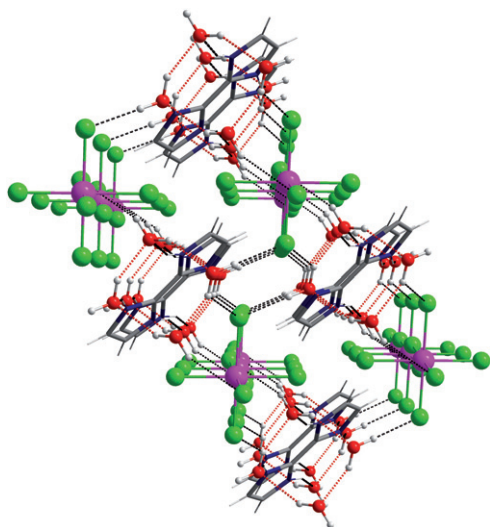


Fig. 4 View of the 3D crystal packing of **1** showing two adjacent layers. Note the ring formed by the intra- and inter-layer $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}$ interactions [$\text{O}(2w)\cdots\text{Cl}(1)$ and $\text{O}(2w)\cdots\text{Cl}(1d)$, respectively (see Table 1)].

also magnetic interactions. As far as we know, **1** is the first hexachlororhenate(IV) salt that has been reported exhibiting a ferromagnetic coupling and therefore any comparison is precluded. Nevertheless, we may confront the θ value of **1** ($\theta = +0.58$ K) with that obtained for the previously studied hexaiodorhenate(IV) as the ferrocenium salt, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{ReI}_6]$ (**2**), in which the dominant interaction was found to be ferromagnetic ($\theta = +1.90$ K).¹⁰ The different nature of the halogen atoms in the compounds [Cl (**1**) vs I (**2**)], together with a possible interaction among anions and cations in **2**, would account for the larger θ value found in **2** with respect to that in **1**. In any case, as the crystal structure of **2** is unknown, and therefore the exchange pathway for its ferromagnetic interaction cannot be established, it is impossible to go further in this comparison.

In summary, the crystal structure of a new hexachlororhenate(IV) salt, namely $[\text{H}_4\text{biim}][\text{ReCl}_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**), that contains a discrete

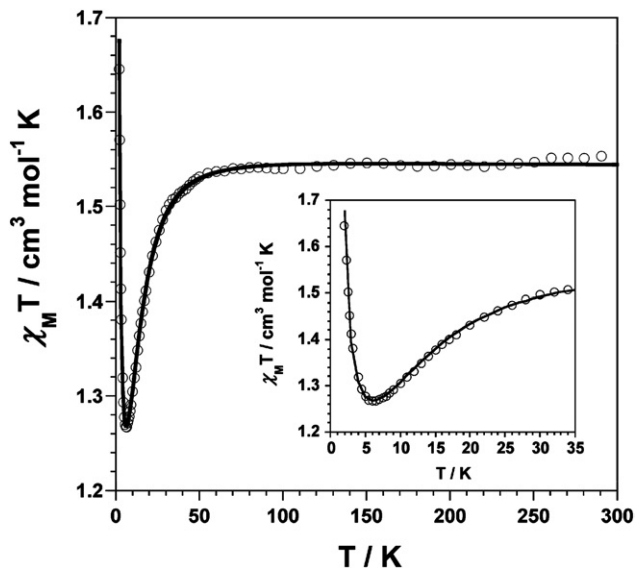


Fig. 5 Thermal dependence of $\chi_M T$ (\circ) for **1**. The solid line is the calculated curve (see text). The inset shows a detail of the low temperature range.

tetrameric water ring is reported here, which may be useful to give information about the structural aspects of bulk water as well as in theoretical models and computational studies. In addition, the investigation of its magnetic behaviour reveals that **1** is the first example of a hexachlororhenate(IV) salt exhibiting a ferromagnetic coupling.

Financial support from the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (Project CTQ2007-61690) and the Italian Ministero dell'Isruzione, dell'Università e della Ricerca is gratefully acknowledged.

Notes and references

‡ *Preparation:* $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ was prepared according to the literature procedure described for K_2ReCl_6 but using NH_4^+ instead of K^+ .¹⁷ The H_2biim compound was synthesized as previously reported.¹⁸ Compound

1 was prepared by keeping a mixture formed by $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ (0.44 g, 1.0 mmol) and H_2biim (0.19 g, 1.4 mmol) in 15 mL of a 0.5 M HCl solution at 90 °C for 20–30 min. After cooling at room temperature, a pale green-yellowish polycrystalline powder of **1** was obtained and filtered off. X-Ray quality polyhedral green-yellowish crystals of **1** were grown by slow evaporation of the mother liquor at room temperature. Yield: ca. 65–70%. Found: C, 11.95; H, 2.57; N, 9.28. Calc. for $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Re}$ (**1**): C, 11.87; H, 2.66; N, 9.23. IR (KBr disc/ cm^{-1}): the absorption associated to the water ring appears at 3440br, and those assigned to the $[\text{H}_4\text{biim}]^{2+}$ cation are located at 3129s, 3096s, 2922vs, 2780vs, 1581vs, 1325m, 1214m, 852s, 786s and 660m.

§ *Crystal data for 1*: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{Re}_{0.50}$, $M = 303.56$, triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 7.9626(10)$, $b = 8.0241(10)$, $c = 8.1598(10)$ Å, $\alpha = 108.788(3)$, $\beta = 111.666(2)$, $\gamma = 99.606(3)^\circ$, $V = 433.83(9)$ Å³, $T = 100(2)$ K, $Z = 2$, $\mu = 7.942$ mm⁻¹, $D_c = 2.324$ g cm⁻³, 6565 reflections collected, 2153 unique ($R_{\text{int}} = 0.0226$), final $R1 = 0.0122$, $wR2 = 0.0312$, $\text{GOF} = 1.116$ for 2153 observed reflections, data/restraints/parameters = 2153/6/109. Single crystal X-ray diffraction data of **1** were collected on a Bruker-Nonius X8APEXII CCD area detector diffractometer using monochromated Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) and processed using the SAINT (SAINT, Version 6.45, Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI, USA, 2003) reduction and SADABS (SADABS, Version 2.03, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA 2000) absorption software. The structure was solved by the Patterson method and subsequently completed by Fourier recycling using the SHELXTL (SHELXTL NT, Version 5.10, Bruker Analytical X-ray Inc., Madison, WI, USA, 1998; M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.*, 1995, **28**, 659) software packages and refined by the full-matrix least-squares refinements based on F^2 with all observed reflections. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms of the water molecules were located on a ΔF map and refined with restraints, the thermal factors being fixed to 0.05 Å². All hydrogen atoms of the $[\text{H}_4\text{biim}]^{2+}$ cation were set in calculated positions and refined as riding atoms. The residual maximum and minimum in the final Fourier-difference maps were 0.796 and -0.911 e Å⁻³. The final geometrical calculations were carried out using the PARST97 program (M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.*, 1995, **28**, 659) whereas the graphical manipulations were performed with the DIAMOND program (DIAMOND 2.1d, Crystal Impact GbR, CRYSTAL IMPACT K; Brandeburg and H. Putz GBR, Bonn, Germany, 2000) and the XP utility of the SHELXTL system.

- 1 (a) K. A. T. Silverstein, A. D. J. Haymet and K. A. Dill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 3166; (b) R. Ludwig, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1808.
- 2 (a) J. Narasimha-Moorthy, R. Natarajan and P. Venugopalan, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 3417; (b) S. K. Ghost and P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 8250; (c) S. K. Ghost and P. K. Bharadwaj, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 4390; (d) B.-Q. Ma, H.-L. Sun and S. Gao, *Chem. Commun.*, 2005, 2336; (e) U. Mukhopadhyay and I. Bernal, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 1687; (f) R. D. Bergougnant, A. Y. Robin and K. M. Fromm, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 1691; (g) U. Mukhopadhyay and I. Bernal, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 363; (h) H.-H. Song and

- B.-Q. Ma, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 625; (i) D. K. Kumar, A. Das and P. Dastidar, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 895.
- 3 (a) K. K. Chacko and W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 1708; (b) V. Zabel, W. Saenger and S. A. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 3664; (c) J. Xu, E. Radkov, M. Ziegler and K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 4156; (d) S. Supriya and S. K. Das, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 1568; (e) L.-S. Long, Y.-R. Wu, R.-B. Huang and L.-Z. Zheng, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3798; (f) M. Zuhayra, W. U. Kampen, E. Henze, Z. Soti, L. Zsolnai, G. Huttner and F. Oberdorfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 424.
- 4 (a) F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 367; (b) J. M. Ugalde, I. Alkorta and J. Elguero, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 717.
- 5 S. Maheshwary, N. Patel and N. Sathyamurthy, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 10525, and references therein.
- 6 (a) S. Pal, N. B. Sankaran and A. Samanta, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1741; (b) P. Raghavaiah, S. Supriya and S. K. Das, *Chem. Commun.*, 2006, 2762; (c) S. R. Choudhury, A. D. Jana, E. Colacio, H. M. Lee, G. Mostafa and S. Mukhopadhyay, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 212; (d) S. C. Manna, E. Zangrado, J. Ribas and N. R. Chaudhuri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4592.
- 7 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 2204, and references therein.
- 8 (a) R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 4745; (b) A. Cuevas, R. Chiozzzone, C. Kremer, L. Suescun, A. Mombrú, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, J. Cano and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7823.
- 9 R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, G. De Munno, F. Nicolò, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2512.
- 10 R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, F. Guerra, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3013.
- 11 R. Chiozzzone, F. Romero, D. Luneau, D. Armentano, G. De Munno, C. Kremer, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 3995.
- 12 (a) B. L. Schottel, H. T. Chifotides and K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 68; (b) T. J. Mooibroek, C. A. Black, P. Gamez and J. Reedijk, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 1082; (c) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, N. Marino, L. Arizaga, R. Chiozzzone, R. González, C. Kremer, J. Cano and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2008, DOI: 10.1039/b802112k.
- 13 J. Mrozinski, A. Kochel and T. Lis, *J. Mol. Struct.*, 2002, **641**, 109.
- 14 S. Belanger and A. L. Beauchamp, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1996, **52**, 2588.
- 15 J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Dalton Trans.*, 2008, 40.
- 16 (a) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 3291; (b) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve and J. Faus, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 4343.
- 17 G. W. Watt and R. J. Thomson, in *Inorganic Synthesis*, McGraw-Hill, New York, 1963, Vol. VII, p. 189.
- 18 D. T. Cromer, R. R. Ryan and C. B. Storm, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1987, **43**, 1435.

Capitolo 4

Studio della reattività dello ione Cu(II) verso il nucleoside citidina

Infatti, accade anche in chimica, come in architettura, che gli edifici, belli e cioè simmetrici e semplici, siano anche i più saldi: avviene insomma per le molecole come per le cupole delle cattedrali o per le arcate dei ponti.

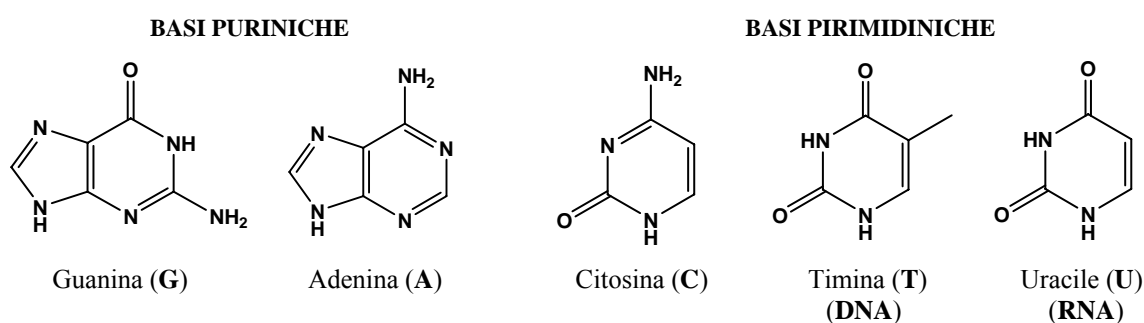
Primo Levi

Introduzione

La scoperta della famosa struttura a doppia elica del DNA da parte di Watson e Crick¹ ha portato a concentrare i maggiori sforzi della ricerca in ambito biochimico verso l'analisi delle interazioni non covalenti (legami a ponte idrogeno, π -stacking) operative nel controllo della conformazione e dei fenomeni di riconoscimento molecolare in una vasta varietà di sistemi biologici macromolecolari.^{2,3} L'attività di ricerca ha implicato, tra l'altro, lo studio delle interazioni (covalenti e non)⁴ degli acidi nucleici e dei loro costituenti con ioni metallici, proponendosi la progettazione di avanzati materiali funzionali⁵ con potenziale applicazione per la scienze medica e biomolecolare.⁶

L'introduzione della tecnica di cristallografia a raggi X su cristallo singolo ha sicuramente rappresentato un punto cruciale per lo sviluppo di questa tematica.

Ad oggi, la maggior parte delle informazioni ottenute deriva dalla conoscenza di strutture e reattività di sistemi biomimetici artificiali basati su complessi di metalli di transizione contenenti come leganti nucleobasi (Schema 4.1) o molecole analoghe.⁷



Schema 4.1

E' stato possibile determinare che il modo di legame preferenziale di uno specifico ione metallico verso acidi nucleici e loro costituenti, dipende essenzialmente dalle proprietà del metallo (sono fattori determinanti la carica, la configurazione elettronica, il carattere *hard/soft*), dalla basicità del sito donatore (N/O) della nucleobase e, talvolta, dai leganti ausiliari sul metallo.⁸

Per il chimico inorganico i cui interessi siano rivolti alla chimica di coordinazione, lo sviluppo di questa linea di ricerca è particolarmente stimolante, dato che lo studio delle interazioni tra i metalli ed

i costituenti degli acidi nucleici finalizzato a scopi biomedici rappresenta, nel contempo e a tutti gli effetti, l'esplorazione della chimica di coordinazione di queste molecole.

I costituenti degli acidi nucleici possiedono numerosi siti donatori, quali N ed O, dalla differente basicità e, di conseguenza, differenti capacità di coordinazione. Ciò li rende non soltanto potenziali leganti nel campo della chimica di coordinazione, come già stabilito, ma piuttosto leganti "flessibili", "versatili".

Il loro impiego come *building blocks* per la costruzione di strutture cristalline altamente ordinate (basate su interazioni tipo legami a ponte idrogeno e π - π stacking tra gli anelli eterociclici aromatici delle nucleobasi) è stato ampiamente dimostrato.⁹ Come già accennato, però, molti degli sforzi dei ricercatori che lavorano in questo campo sono stati tesi al *design* razionale di sistemi biomimetici basati sulle interazioni tra le 5 principali basi azotate naturali (Adenina, Guanina, Citosina, Timina e Uracile) o sui loro derivati biologicamente più rilevanti, con una vasta gamma di ioni metallici. Una recente ricerca nella banca dati CSD, rivela che, ad oggi, sono stati strutturalmente caratterizzati soprattutto composti monomerici o polimerici discreti, a bassa nuclearità.¹⁰ Tuttavia, è stato dimostrato che le nucleobasi possono essere incorporate con successo anche in strutture cicliche più o meno complesse, dalle dimensioni nanoscopiche.¹¹ Ammettendo la presenza di leganti ausiliari, si possono trovare poi alcuni esempi, importantissimi, di strutture covalenti n -dimensionali ($n = 1 - 3$).¹² In una recente pubblicazione,^{12d} ad esempio, Castillo, Luque *et al* hanno riportato la caratterizzazione strutturale di un composto polimerico poroso di formula $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \sim 14\text{H}_2\text{O}\}_n$, che rappresenta il primo complesso tridimensionale contenente la nucleobase adenina a ponte, ottenuto grazie alla cooperazione di ponti ossalato (figura 4.1).

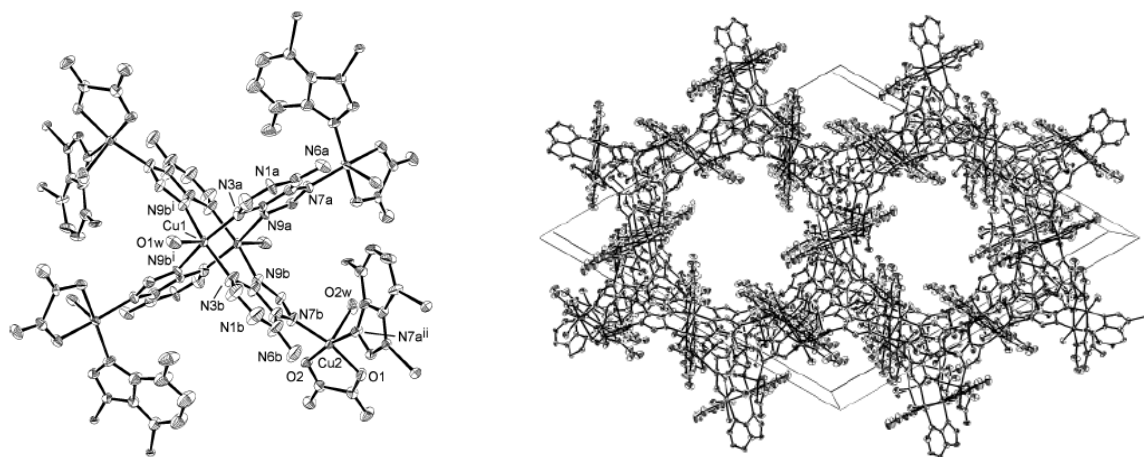


Figura 4.1. Frammento (*a sinistra*) e vista del crystal packing (*a destra*) del polimero 3D $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{ox})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \sim 14\text{H}_2\text{O}\}_n$. L' adenina agisce da legante tridentato, adottando una coordinazione μ -N3,N7,N9, abbastanza inusuale per questa nucleobase.

Uno degli aspetti più interessanti di questo lavoro è quello di aver messo in luce un modo di coordinazione dell' adenina del tutto inusuale. Infatti, nel complesso citato, la nucleobase impiega ben 3 dei suoi siti donatori, coordinando attraverso N3, N7 ed N9.

Nel 2000, Clegg, Houlton *et al.* hanno discusso la struttura monodimensionale di due complessi di Cu(II) ottenuti con un derivato alchil-diamminico delle basi guanina ed adenina, l'etilendiammina-N9-etil-guanina, **G**-Et-en, ed il corrispondente analogo **A**-Et-en (figura 4.2).^{12f} L'importanza di questo e di altri simili risultati ottenuti dagli stessi autori consiste nell'aver individuato delle basi-modificate

idonee alla costruzione di edifici 1D con conformazione ad elica, classificabili come analoghi polinucleotidici del DNA, e di aver apportato un ulteriore contributo nell'ambito di un tematica fondamentale per la ricerca sulle interazioni metallo-legante, ossia la specificità dei *site-binding* (siti di coordinazione). Infatti, i due complessi con guanina ed adenina–N9 sostituite, $\{[\text{CuCl}(\text{G-Et-en})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ e $\{[\text{CuCl}(\text{A-Et-en})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, rivelano una diversa tipologia di catena, derivante dalla doppia coordinazione dell'adenina (*via* N3, N7) *vs.* la singola della guanina (*via* N7).

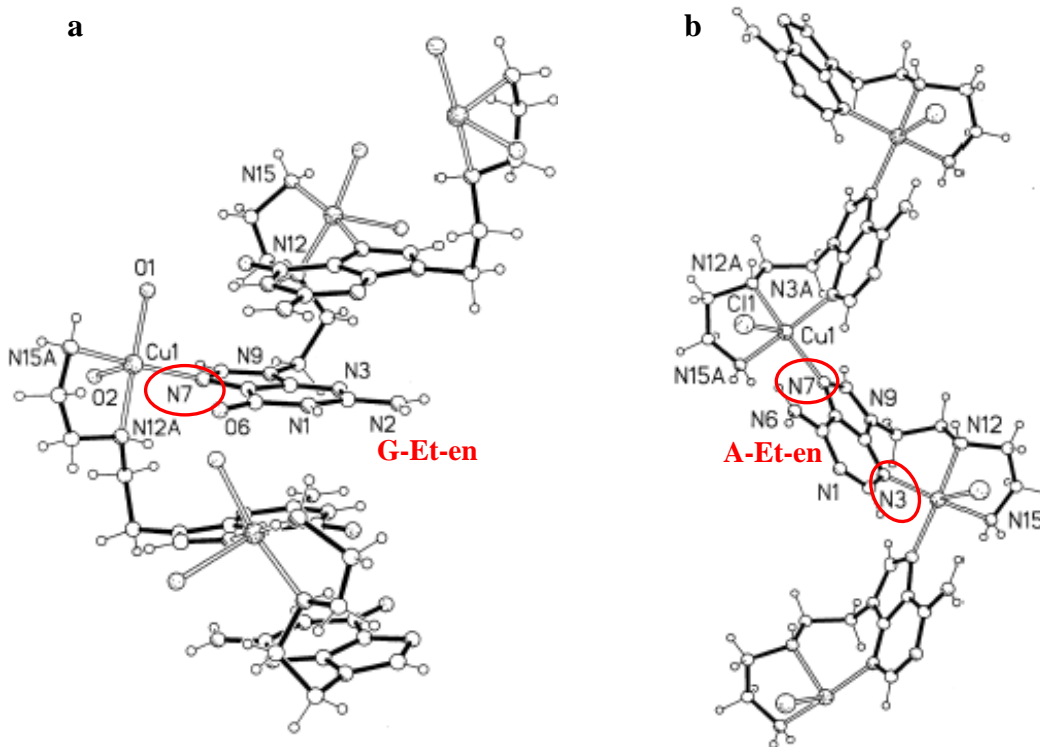


Figura 4.2. Frammento del motivo monodimensionale dei composti $\{[\text{CuCl}(\text{G-Et-en})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (a sinistra) e $\{[\text{CuCl}(\text{A-Et-en})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (a destra). I siti della nucleobase impiegati nella coordinazione sono stati evidenziati.

Sebbene si possa registrare un numero sempre crescente di complessi metallici con adenina N3-coordinata, la coordinazione *via* N3 da parte della guanina è, in effetti, molto rara, essendo stata osservata per molti anni in un unico composto di platino, contenente anch'esso la base modificata, il complesso $[\text{N1},\text{N7},\text{N3}-\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\}_3\text{-9-etilguanina}]$. Esistono diversi studi strutturali su complessi di metalli di transizione che presentano derivati della nucleobase guanina sostituita in posizione N9, mentre sono riportate pochissime informazioni sulla chimica di coordinazione della base non modificata.¹³ I dati di letteratura vanno sostanzialmente nella direzione su discussa. Infatti, studi allo stato solido hanno dimostrato che quando N9 è alchilato, N7 è il sito di coordinazione più probabile.⁷ I pochi esempi di complessi contenenti guanina non sostituita, invece, mostrano che il sito di coordinazione più probabile è N9, che nel legante libero è protonato e risulta essere quindi il sito più basico. In questi complessi, però, la guanina non è neutra, bensì protonata o deprotonata.

Un contributo rilevante all'esplorazione della chimica di coordinazione della guanina naturale è stato fornito in tempi recentissimi dal mio gruppo di ricerca, con la pubblicazione delle prime due catene di Cu(II) strutturalmente caratterizzate contenenti la nucleobase non modificata e neutra.¹⁴

In entrambi i composti, di formula, rispettivamente, $\{[\text{Cu}(\text{gua})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{1/2}\}_n$ e $\{[\text{Cu}(\text{gua})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, la guanina coordina a ponte centri metallici adiacenti *via* N3 ed

N7. Il successo della strategia di sintesi che ha permesso la coordinazione della guanina neutra si coniuga, in questo caso, con la notevole importanza del risultato. Innanzitutto, la caratterizzazione di specie polimeriche monodimensionali unicamente a base di guanina naturale; poi, l'osservazione di un modo di coordinazione non atteso (anche *via* N3) e, inoltre, di due diversi *pathways* supramolecolari intracatena [N2-H...O6 nel primo complesso, ed N9-H...O6 nel secondo], che stabilizzano l'interazione covalente, per i quali appare chiara l'influenza del controione (figura 4.3).

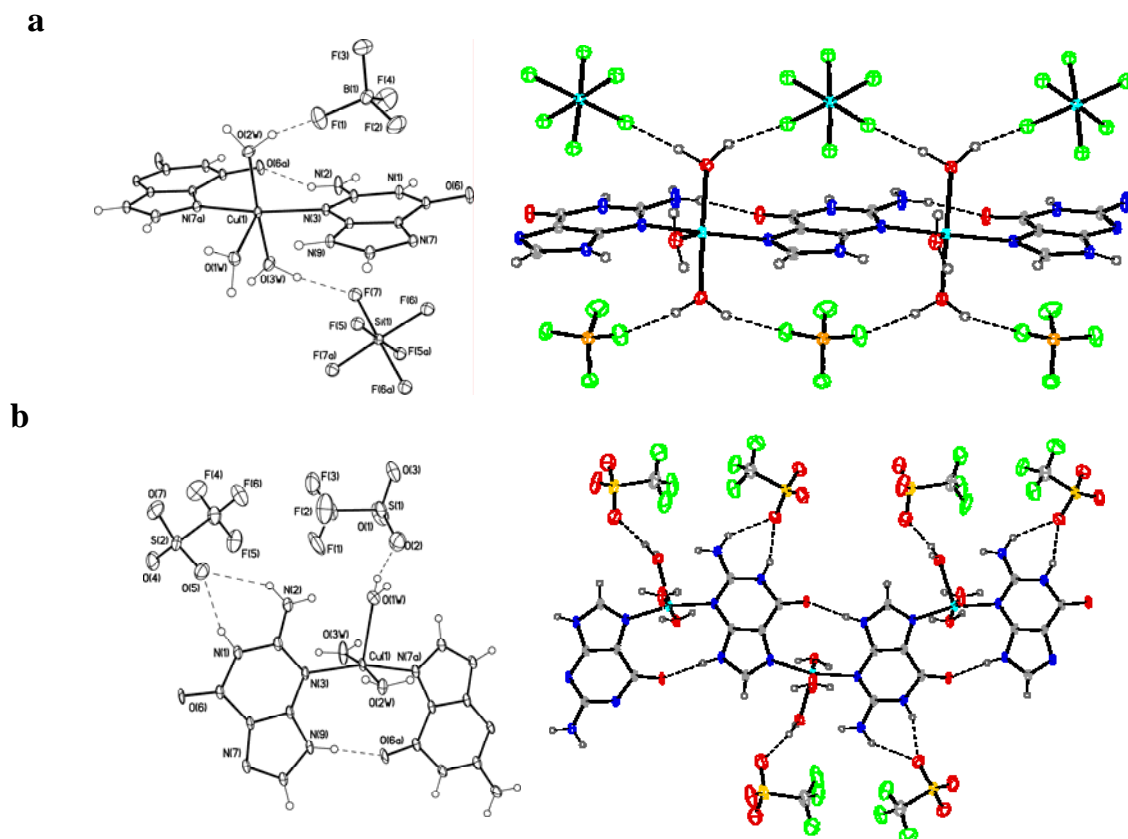


Figura 4.3. Frammento (*a sinistra*) e vista del motivo monodimensionale a base di guanina naturale (*a destra*) nei due composti di Cu(II) $\{[\text{Cu}(\text{gua})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{BF}_4)(\text{SiF}_6)_{1/2}\}_n$ (**a**) e $\{[\text{Cu}(\text{gua})(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**b**).

Adenina e 1-Metilcitosina: due casi di studio.

Il lavoro svolto nel corso del primo anno di dottorato è stato teso, parallelamente ma in misura minore rispetto allo studio di composti di rame con il legante 2,2'-bipirimidina, alla possibilità di dare un qualche contributo nell'ambito della ricerca condotta nel mio laboratorio sulle interazioni metallo-nucleobasi. I risultati dello studio, in cui ci siamo occupati dell'analisi della reattività (a) degli ioni Mg(II) e Mn(II) nei confronti dell'adenina^{15a} e (b) degli ioni Mg(II) e Ni(II) verso l'1-metilcitosina (derivato alchilato della nucleobase citosina),^{15b} sono consultabili negli allegati 7 ed 8, rispettivamente. Questo lavoro di ricerca, di cui si fornisce di seguito soltanto una breve presentazione, ha probabilmente rappresentato la base necessaria su cui fondare l'investigazione che rappresenta il tema principale di questo capitolo, quella della chimica di coordinazione del nucleoside citidina.

Adenina. Fra le nucleobasi, l'adenina (ade) possiede ben cinque possibili siti di coordinazione (in ordine di basicità decrescente: N9, N7, N3, N1 ed N6)⁷ e, come accennato nell'introduzione, sono stati sintetizzati e caratterizzati diversi complessi che mostrano i differenti modi di coordinazione

dell'adenina e dei suoi derivati 9-alcil-sostituiti. In particolare, i ricercatori spagnoli Castillo, Luque e Roman, che da tempo si occupano dello studio delle interazioni metallo-purine, hanno significativamente contribuito all'investigazione della chimica dell'adenina, tanto impiegandola come legante per la costruzione di edifici n -dimensionali^{12d-e} quanto isolandone e caratterizzandone forme tautomeriche non canoniche.¹⁶

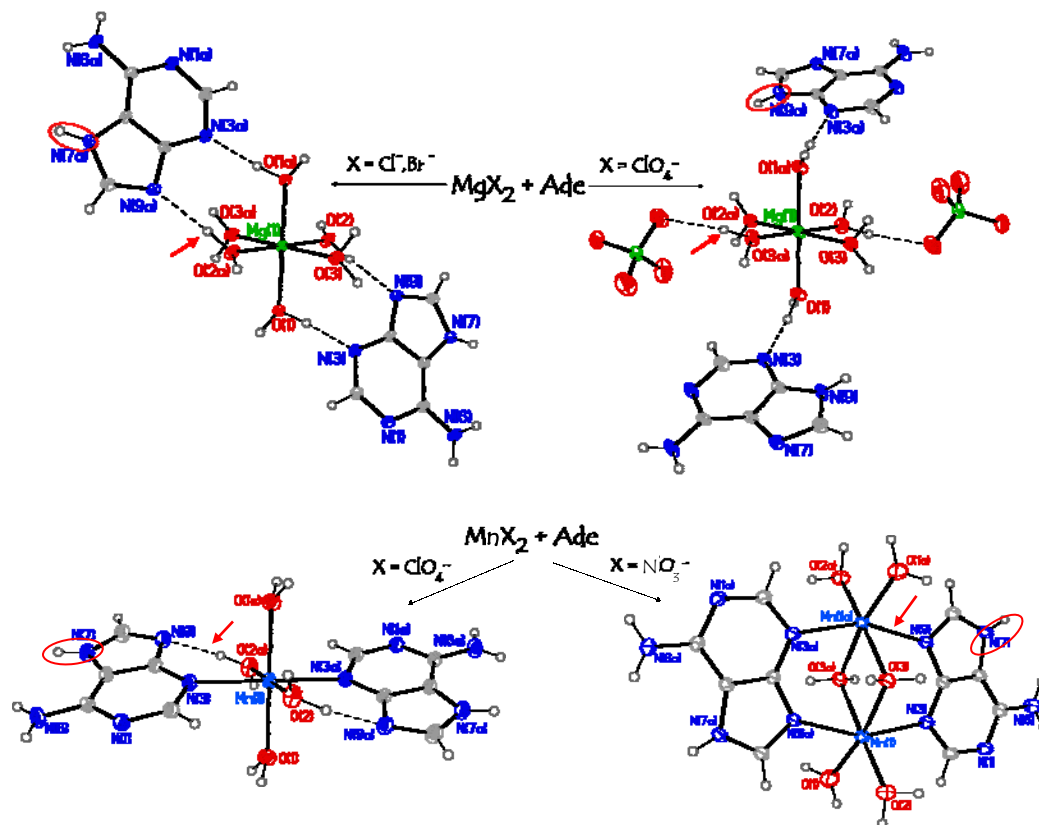


Figura 4.4. (a) Rappresentazione schematica del ruolo dell'anione nella stabilizzazione delle due diverse forme tautomeriche dell'adenina [9H o 7H] nei composti di Mg(II). (b) Stabilizzazione della forma tautomerica minore 7H della nucleobase grazie a legami a ponte idrogeno intramolecolari (*a sinistra*) o alla coordinazione da parte del metallo (*a destra*) nei composti di Mn(II).

Lo studio dell'influenza degli ioni metallici sulla stabilità di particolari forme tautomeriche e sugli equilibri di protonazione delle basi degli acidi nucleici rappresenta un aspetto particolare della chimica delle nucleobasi, che ha recentemente suscitato interesse crescente.^{16,17} Il lavoro presentato nell'allegato 7 rientra, in parte, in questo ambito, e si propone di dimostrare il ruolo determinante tanto della coordinazione al metallo quanto (e soprattutto) delle interazioni non covalenti, che spesso coinvolgono i controioni, nello stabilizzare forme tautomeriche meno favorite come, nel caso dell'adenina, quella N9-deprotonata/N7-protonata (figura 4.4).

1-Metilcitosina. La nucleobase citosina è più comunemente utilizzata con il sito N1 alchilato per rendere il suo comportamento più verosimile da un punto di vista biologico, dal momento che nel DNA tale sito risulta bloccato dalla presenza di una molecola di desossiribosio. Dati di letteratura mostrano che l'interazione tra uno ione metallico e la nucleobase citosina (cyt) o il suo derivato 1-metilcitosina (1-mecyt) può avvenire *via* N3, O2, N4 e simultaneamente *via* N3/O2 o N3/N4.⁷ Il legame con N3 e O2 dipende dal carattere *hard* o *soft* del metallo e probabilmente da fattori sterici, mentre il legame con N4 prevede la stabilizzazione di una forma tautomerica minore ed è, di

conseguenza, più raro. La maggior parte degli ioni metallici mostrano una preferenza per la coordinazione *via* N3, mentre sono noti pochi complessi contenenti l'interazione metallo-O2 e per la maggior parte di loro è stata osservata concomitante presenza della coordinazione *via* N3.^{7,18,19}

Nel corso della nostra attività di ricerca, i cui risultati sono discussi nell'allegato 8, sono stati sintetizzati e caratterizzati sia dal punto di vista strutturale che spettroscopico tre nuovi complessi di formula $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_2]\text{Cl}_2$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_2]\text{Cl}_2$ (**2**) and $[\text{Ni}(1\text{-Mecyt})_2\text{Cl}_2]$ (**3**). Il lavoro ha il merito di aver isolato e caratterizzato il primo composto di Ni(II) con 1-mecyt, la qual cosa ha consentito di stabilire che anche per gli ioni Ni(II) la coordinazione della nucleobase avviene preferenzialmente *via* N3/O2. La reattività del Ni(II) è stata discussa confrontandola con quella di Mg(II) e Co(II) che, nei rispettivi complessi di letteratura $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(1\text{-Mecyt})_2]\cdot 2(1\text{-Mecyt})$ ²⁰ e $[\text{Co}(1\text{-Mecyt})_4][\text{ClO}_4]$,^{18a} mostrano l'uno coordinazione *via* O2, l'altro *via* N3. Da qui è emerso il carattere intermedio dello ione Ni(II) rispetto al carattere "hard" degli ioni Mg^{2+} e quello "soft" degli ioni Co^{2+} . Come evidenziato nell'articolo, comunque, la principale novità di questo lavoro consiste nell'aver pienamente caratterizzato una trasformazione spontanea che interessa i due complessi di nichel ottenuti e che avviene allo stato solido a pressione e temperatura ambiente.

Il nucleoside citidina: stato dell'arte.

E' stato già accennato al fatto che le nucleobasi possono essere incorporate con successo in strutture cicliche più o meno complesse, dalle dimensioni nanoscopiche.¹¹ Recentemente, la chimica dei complessi ciclici polinucleari, analoghi metallici dei corrispondenti composti organici calixarenici, è stata oggetto di crescente interesse. L'interesse verso questi sistemi è dovuto ad una combinazione di fattori estetici (data la complessità delle loro strutture) ed opportunità offerte in campo applicativo. Tra le diverse proprietà di questi sistemi, è fondamentale citare l'interessante chimica "host-guest"²¹ che deriva dalla possibilità di poter includere piccole molecole nelle loro cavità, proprietà che permetterebbe, ad esempio, il trasporto e la stabilizzazione di farmaci nell'organismo.

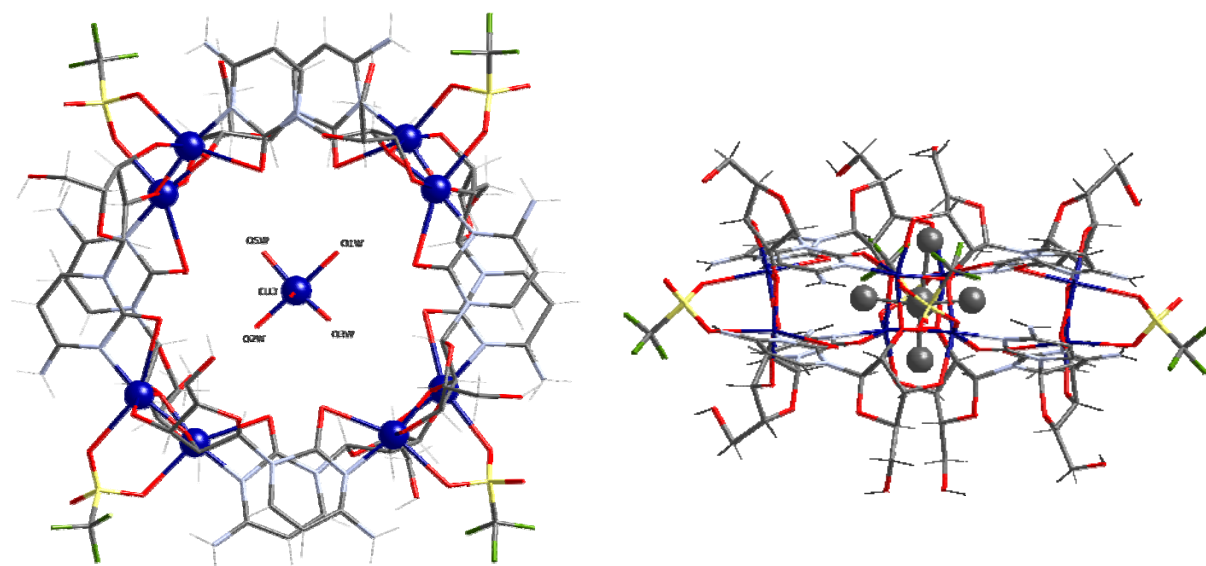


Figura 4.5. Viste dall'alto (a sinistra) e laterale (a destra) del ring ottanucleare $[\text{Cu}_8(\text{Hcyd})_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4]^{4+}$ in **31a**, con in evidenza la posizione del gruppo *guest* $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$.

Attualmente, in contrasto con la vasta letteratura che riguarda la caratterizzazione di composti contenenti nucleobasi e nucleotidi, la chimica di coordinazione dei nucleosidi può considerarsi ancora del tutto inesplorata. Infatti, sono noti soltanto pochi esempi che includono complessi mono- o

dinucleari di Pt(II) e Cu(II) con citidina,²² Os(VI)^{23a} e VO(II)^{23b} con adenosina, e complessi ciclici di differente nuclearità ottenuti con adenosina^{23c} [Rh(III), Ir(III)] e uridina^{11c} [Cu(II)] variamente deprotonate. In questo contesto, il complesso ottanucleare di formula [Cu(H₂O)₆][Cu₈(Hcyd)₈-(CF₃SO₃)₄](CF₃SO₃)₆·12H₂O (**31a**) (H₂cyd = citidina), ottenuto recentemente nel mio gruppo di ricerca, ha rappresentato un risultato importantissimo.^{24a}

La struttura del complesso **31a**, che costituisce il primo composto polinucleare contenente Cu(II) e citidina, è costituita da ring ottanucleari [Cu₈(Hcyd)₈(CF₃SO₃)₄]⁴⁺, che includono nella loro cavità entità cationiche [Cu(H₂O)₆]²⁺ (figura 4.5).

Le capacità recettive del complesso verso i cationi rame-esaacquo, rimarchevoli perché in apparente contrasto con l'elevata carica positiva del ring, sono da imputarsi alla possibilità di costruire una fitta rete di interazioni a ponte idrogeno, confermando ancora una volta l'importanza delle interazioni deboli nei processi di riconoscimento molecolare.

In **31a**, ciascun anello ottanucleare è costituito da subunità dinucleari di Cu(II), legati a ponte da due gruppi alcoxido di due ioni citidinato e un gruppo solfonato O-S-O di uno ione triflato (figura 4.6). Ciascuna molecola di citidinato, simultaneamente, lega queste unità tra di loro, coordinando complessivamente tre atomi di Cu(II) attraverso l'azoto pirimidinico N3, l'ossigeno esociclico O2 e gli ossigeni dello zucchero O3' ed O2', quest'ultimo in coordinazione bidentata (figura 4.6b).

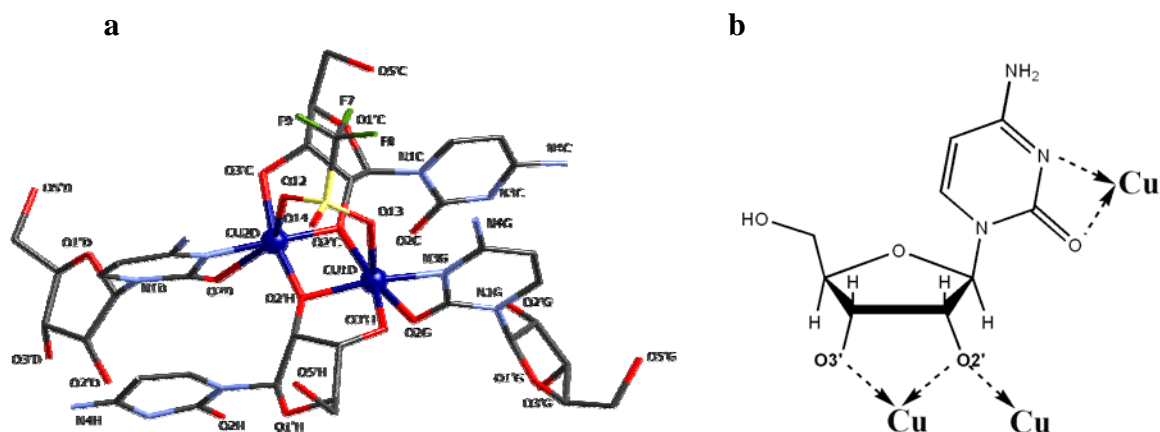


Figura 4. 6. (a) Vista di un frammento mostrante la sottounità dinucleare in **31a**. (b) Rappresentazione schematica del modo di coordinazione adottato dallo ione citidinato (Hcyd⁻) in **31a**.

Il modo di coordinazione del ribosio in **31a** è del tutto insolito per nucleosidi e nucleotidi, essendo stato osservato soltanto in due composti di V(IV) e Cu(II) con gli anioni adenosinato e uridinato, rispettivamente. E' abbastanza notevole, inoltre, che nei composti di citidina caratterizzati allo stato solido sia stata osservata soltanto la coordinazione attraverso i siti N3 (per lo ione Pt(II) ed N3/O2 (per lo ione Cu(II)) della nucleobase. C'è da dire, però, che in **31a** il legante è un gruppo citidinato, non la citidina neutra: come si vedrà, almeno per la chimica di coordinazione della citidina, questo è un punto fondamentale.

Scopi e risultati del lavoro di ricerca.

Lo studio condotto nell'ambito del mio dottorato ha rappresentato il naturale proseguimento della linea di ricerca che ha permesso l'ottenimento e la piena caratterizzazione del composto **31a**.

In generale, è alla reattività del gruppo ribosio dei nucleosidi, giudicata a torto ma per lungo tempo "scarsa", che può essere attribuito il limitato interesse dei ricercatori verso il loro impiego come leganti. Il principale merito di questa linea è stato, dunque, evidenziare che condizioni di sintesi favorevoli alla coordinazione degli atomi del ribosio, già osservata nei due composti noti di adenosina ed uridina, possono essere ottenute anche utilizzando il nucleoside citidina.

Mettere a punto strategie di sintesi che favoriscano ed anzi promuovano questa coordinazione rappresenta la chiave per la costruzione di sistemi polimetallici contenenti nucleosidi a ponte.

Il modo di coordinazione adottato dal gruppo citidinato in **31a** è, come già considerato, rimarchevole. La combinazione di questo con il carattere bidentato del gruppo triflato coordinato è alla base dell'ottenimento della struttura torica del complesso. La specie è talmente stabile che, pur variando il rapporto metallo:legante non è stato possibile, fin'ora, ottenere composti diversi da **31a** a partire dal sale triflato di Cu(II) e citidina. Probabilmente, ciò è da attribuire alla natura bivalente dello ione triflato, che pur adottando spesso il ruolo di controione, mostra un potere coordinante rilevante verso il rame(II). Una ricerca nel database cristallografico (CSD) rivela che, nei composti contenenti Cu(II) e triflato caratterizzati allo stato cristallino la coordinazione preferita del gruppo triflato è quella monodentata attraverso un ossigeno (115 esempi), ma esistono anche composti in cui è possibile osservare la coordinazione a ponte (22 esempi), ed un certo numero di specie contenenti sia ioni coordinati che non, così come nel composto **31a**. Il dato statistico più rilevante è, comunque, la discrepanza relativamente lieve tra i casi in cui lo ione è coordinante o non coordinante nei confronti di Cu(II) [69% vs 31% delle strutture note, rispettivamente].

Nella formulazione originaria, l'attività di ricerca programmata per condurre l'esplorazione della reattività dello ione Cu(II) nei confronti del nucleoside citidina non era stata limitata al controione triflato. Tuttavia, quello con triflato ha rappresentato il primo dei risultati e senza dubbio uno dei più importanti. Il passo successivo all'isolamento del composto **31a** è stato intraprendere con più vigore i tentativi per sintetizzare composti con controioni non coordinanti.

In base a questa strategia, che avrebbe dovuto mettere in luce, eventualmente, l'influenza della natura del controione sulla chimica di coordinazione della citidina, ioni notoriamente poco coordinanti come BF_4^- , PF_6^- e ClO_4^- sono stati testati in via preferenziale [per lo ione ClO_4^- , ad esempio, un'identica ricerca nella banca dati CSD ha rivelato che il rapporto tra le strutture di Cu(II) in cui l'anione si comporta da coordinante rispetto a quelle in cui è non-coordinante è di ca. 1:6, e non 1:3 come nel caso del triflato].

I risultati esposti in questa tesi si riferiscono ai tentativi effettuati a partire da $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.

Lo studio del sistema $\text{Cu}^{2+}\text{-H}_2\text{cyd-ClO}_4^-$ (si ricorda che H_2cyd = citidina) ha condotto all'isolamento di tre specie molto differenti: un complesso mononucleare (**30**), un complesso dodecanucleare (**31**), un polimero tridimensionale (**32**).

Il dato più rilevante è che la carica formale del legante all'interno dei tre composti varia progressivamente da 0 (in **30**), a -1 (in **31**), a -2 (in **32**). Considerando che i valori di pH delle soluzioni di partenza sono stati mantenuti sempre su livelli acidi (neutri al massimo), la novità risiede soprattutto nell'isolamento della specie con la citidina bis-deprotonata (**32**). Infatti, per la doppia deprotonazione

della citidina libera è stato riportato un $\text{pH} \approx 12$,^{24b} inaccessibile nelle normali condizioni di reazione previa l'idrolisi completa del rame(II). Alcune considerazioni relative a questo fenomeno sono presentate nella sezione sperimentale che segue e nella discussione strutturale di **32**.

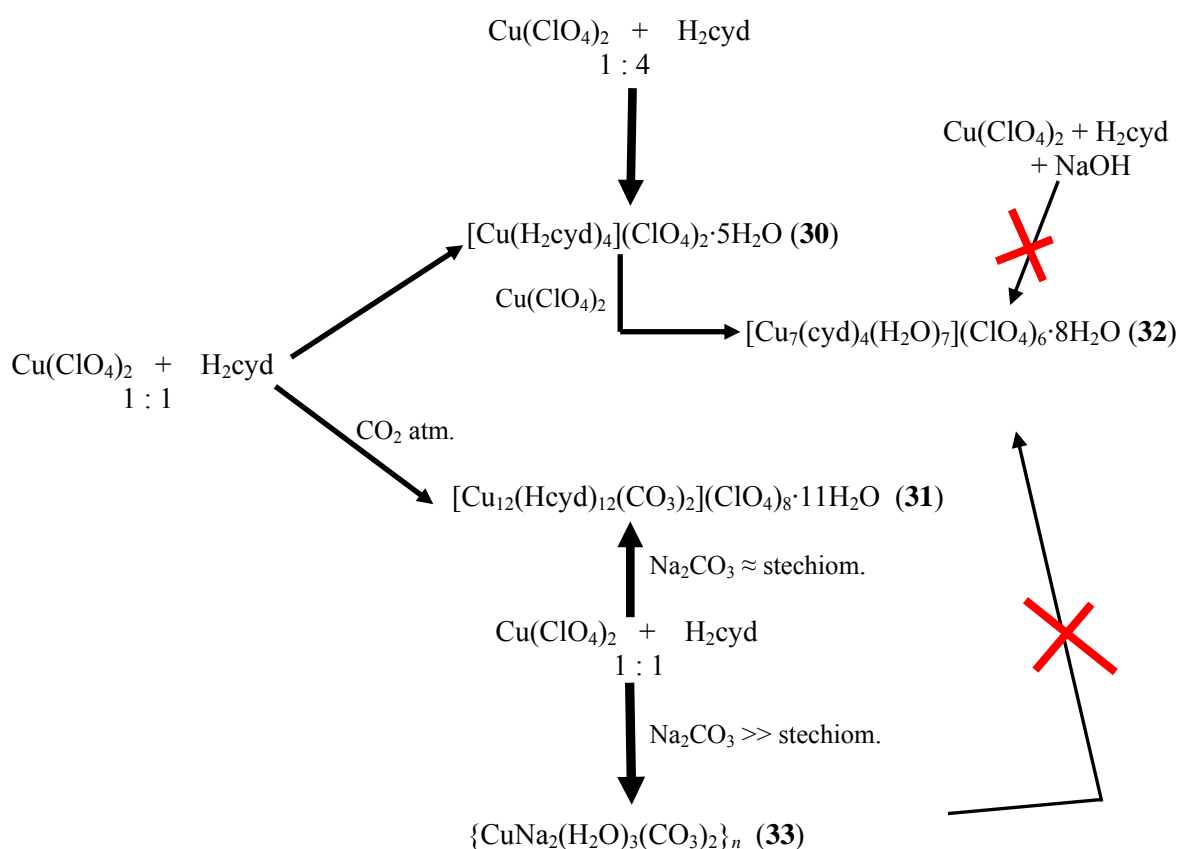
Sintesi, cristallizzazione, e dati cristallografici dei complessi

(**30**) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{cyd})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**legante neutro**)

(**31**) $\{[\text{Cu}_{12}(\text{Hcyd})_{12}(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_8 \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}$ (**legante mono-deprotonato**)

(**32**) $[\text{Cu}_7(\text{cyd})_4(\text{H}_2\text{O})_7](\text{ClO}_4)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**legante bis-deprotonato**)

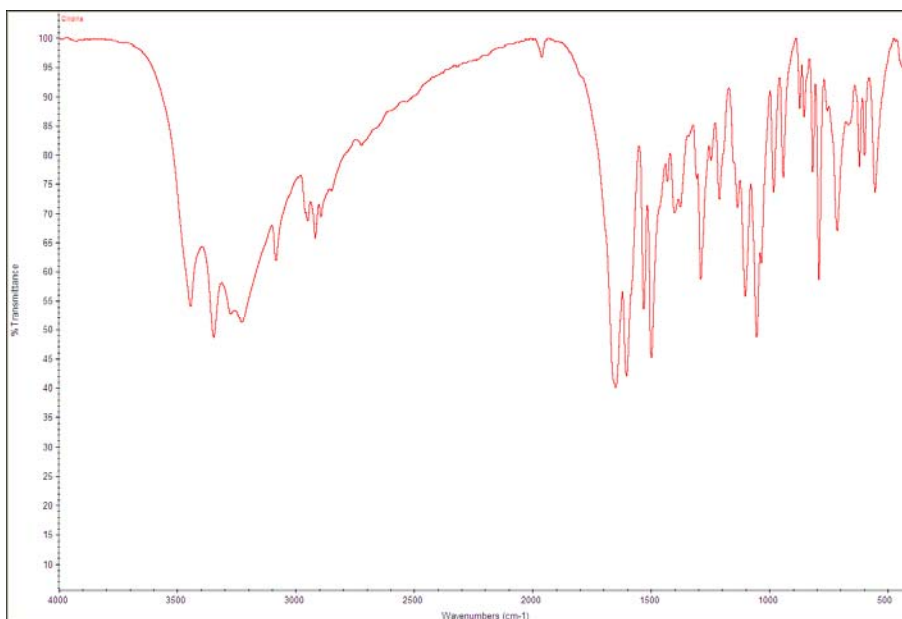
Schema di sintesi:



I composti **30** – **32** sono stati ottenuti secondo le procedure riportate di seguito. Quando non specificato diversamente, i reagenti devono intendersi disciolti nella minima quantità di acqua (tipicamente, *ca.* 5 ml). In tutti i casi, i composti sono stati ottenuti in via preliminare, analizzati, e successivamente ri-sintetizzati secondo procedure programmate per incrementare qualità dei cristalli e resa di reazione (vedi metodi B per **30**, C per **31**, E per **32**).

Lo schema proposto permette una rapida valutazione delle strategie sperimentate. Il composto **33** non verrà discusso in questa tesi, ma si riporta qui per marcare l'importanza del fatto che il composto tridimensionale **32** non può essere facilmente ottenuto effettuando una sintesi *one-pot*, modificando il pH iniziale di reazione attraverso basi più o meno forti [il composto **33** è un polimero 3D costituito da ioni Cu(II) ed Na(I) connessi da ioni carbonato, senza il legante citidina].

I dati cristallografici dei complessi sono riportati in tabella 4a.



Spettro IR del legante citidina.

- **Composti 30 - 31:**

Metodo A (*miscela* di **30** e **31**. Tecnica di cristallizzazione: evaporazione del solvente):

Reazione: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) + H_2cyd (1 mmol)

La soluzione acquosa risultante (pH iniziale 5.0 ± 0.2), di colore blu-viola, è stata dapprima concentrata su piastra a 100°C fino a dimezzarne il volume, poi lasciata evaporare a temperatura e pressione ambiente fino alla comparsa dei cristalli (parallelepipedi viola) del composto **30** (dopo 4-5 giorni) e, infine, coperta per impedire la rapida evaporazione del solvente rimasto (ca. 0.5 ml). Dopo ca. 3 mesi, sul fondo e sulle pareti del beaker di reazione sono apparsi cristalli del composto **31** (lamine color verde chiaro), di scarsa qualità cristallografica. Entrambi i composti sono stati sottoposti ad analisi elementare, spettroscopia FT-IR e analisi diffrattometrica preliminare, tecniche che hanno consentito di determinarne la rispettiva composizione. Il composto **31** è stato inoltre sottoposto ad analisi termogravimetrica (TGA) per stabilirne in maniera più precisa il contenuto in acqua.

La formazione del composto **31** è stata razionalizzata ipotizzando il fissaggio dell'anidride carbonica atmosferica, un processo già noto in ambito scientifico internazionale,²⁵ sebbene il meccanismo che lo governa sia ancora poco conosciuto. I lunghi tempi di attesa necessari all'osservazione della comparsa dei cristalli di **31** sono da imputare ai tempi di formazione *in situ* dello ione carbonato, così come la scarsissima resa di reazione.

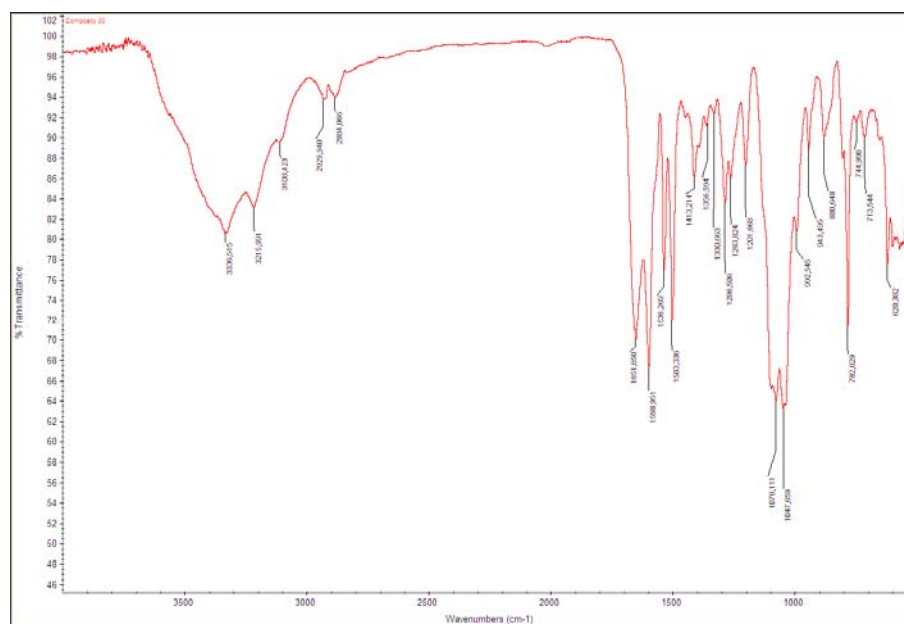
La velocità di cristallizzazione (così come la qualità dei cristalli) del composto **30**, nelle condizioni su indicate [difetto di legante], è risultata dipendere dalle quantità assolute dei reagenti. In particolare, essa è stata notevolmente ridotta, sia (a) diminuendo che (b) aumentando le quantità iniziali di reagenti rispetto a quelle su indicate (1 mmol). Sebbene la procedura (a) sia abbastanza intuitiva, non lo è altrettanto la (b). La spiegazione a quest'ultimo fenomeno è arrivata dopo l'isolamento del composto **32**, in cui il rapporto metallo:legante è ca. 2:1 [contro l'1:4 in **30**]. I due processi di cristallizzazione entrano tanto più in competizione quanto più concentrata è la soluzione di partenza, portando infine alla formazione di un "olio" (vedi metodo D).

Metodo B (**30** come unico prodotto. Tecnica di cristallizzazione: evaporazione del solvente):

Reazione: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) + H_2cyd (4 mmol).

La cristallizzazione è stata condotta per evaporazione lenta del solvente. Cristalli grandi ed adatti ad essere analizzati per via diffrattometrica, sono apparsi dalla soluzione viola concentrata (3 ml), dopo un solo giorno.

Risultato analisi elementari: Valori teorici calcolati per $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{CuN}_{12}\text{O}_{33}$ (**30**): C, 32.62; H, 4.72; N, 12.68. Valori sperimentali: C, 32.78; H, 4.51; N, 12.80.



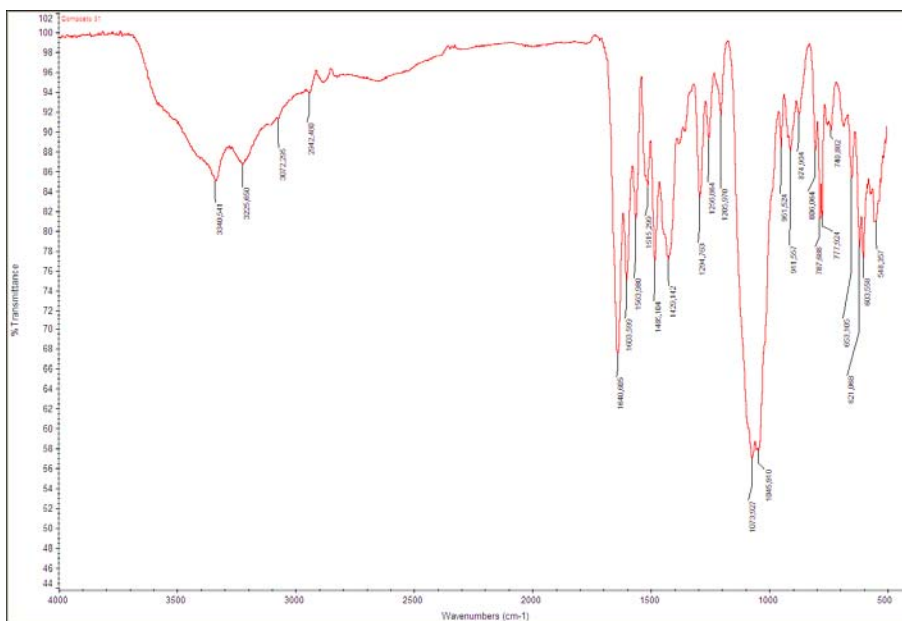
Spettro IR del composto **30**.

Metodo C (**31** come unico prodotto. Tecnica di cristallizzazione: diffusione liquido-liquido):

Reazione: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mmol) + H_2cyd (0.1 mmol) + Na_2CO_3 (0.02 mmol).

Il carbonato di sodio è stato aggiunto lentamente e sotto continua agitazione ad una soluzione molto diluita (40 ml) contenente il sale di Cu(II) e la citidina nelle quantità indicate, fino a raggiungere un valore di pH pari a *ca.* 7.0. La soluzione risultante, azzurro-verde, è risultata opaca a causa della presenza di una piccola quantità di $\text{Cu}(\text{OH})_2$, formatosi in seguito all'aggiunta del carbonato sodico. Dopo filtrazione, la soluzione è stata introdotta, in piccole frazioni di *ca.* 5 ml ciascuna, in diverse provette di vetro (10cm *h* × 1cm \varnothing), il cui riempimento è stato lentamente completato utilizzando 2-propanolo. Il processo di diffusione lenta si è concluso in *ca.* 1 mese ed ha portato all'ottenimento di cristalli di **31** di ottima qualità, sotto forma di piccoli parallelepipedi color verde chiaro.

Risultato analisi elementari: Valori teorici calcolati per $\text{C}_{110}\text{H}_{166}\text{Cl}_8\text{Cu}_{12}\text{N}_{36}\text{O}_{109}$ (**31**): C, 27.62; H, 3.50; N, 10.54. Valori sperimentali: C, 27.40; H, 3.59; N, 10.25.



Spettro IR del composto **31**.

- **Composto 32**

Metodo D (Tecnica di cristallizzazione: evaporazione del solvente):

Reazione: $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) + H_2cyd (2 mmol)

La reazione indicata è esattamente uguale a quella del metodo A, sebbene qui raddoppino le quantità di reagenti utilizzate e vari, leggermente, la procedura di sintesi.

La soluzione acquosa, di colore blu-viola, è stata concentrata su piastra, lentamente (50°C), fino a farle raggiungere un volume di ca. 2 ml. Il beaker di reazione è stato successivamente coperto per rallentare l'evaporazione del solvente rimasto. Dopo alcune settimane, concentrandosi ulteriormente, la soluzione si è trasformata in un olio, dal quale sono poi cresciuti pochi cristalli viola di **30** e microcristalli blu di **32**. Nel tempo, i cristalli viola si sono ridisciolti completamente, e nel beaker sono rimasti soltanto microcristalli blu. Il composto è stato sottoposto ad analisi elementare e spettroscopia FT-IR. Un'analisi diffrattometrica preliminare ha permesso di individuarne il motivo strutturale, sebbene la composizione del composto **32** sia stata definitivamente stabilita soltanto grazie ad ulteriori analisi (rapporto Cu:Cl, TGA).

Come già accennato, l'“esito” della reazione tra il perclorato di rame(II) e la citidina con rapporto stechiometrico di sintesi 1:1 può variare in base alle quantità assolute di reagenti impiegati per la sintesi stessa. Altri elementi fondamentali sono la velocità di evaporazione (più lenta favorisce **32**, più veloce **30**) ed il tempo di esposizione all'aria (importante per la formazione di **31** grazie al fissaggio della CO_2 atmosferica, tanto più che nel composto **31** il rapporto metallo:legante è esattamente 1:1).

La trasformazione di **30** in **32** è stata sempre osservata nei casi in cui un po' di soluzione, e dunque di ioni $\text{Cu}(\text{II})$, fosse ancora presente nel beaker di reazione (la trasformazione è impedita o interrotta nel caso in cui la soluzione vada a secco). Ancor prima di stabilire l'identità dei cristalli blu e dunque del composto **32**, questo fenomeno è sembrato indicare chiaramente che, in **32**, il rapporto metallo:legante fosse necessariamente maggiore che 1:4; inoltre, ha suggerito la tecnica di cristallizzazione descritta

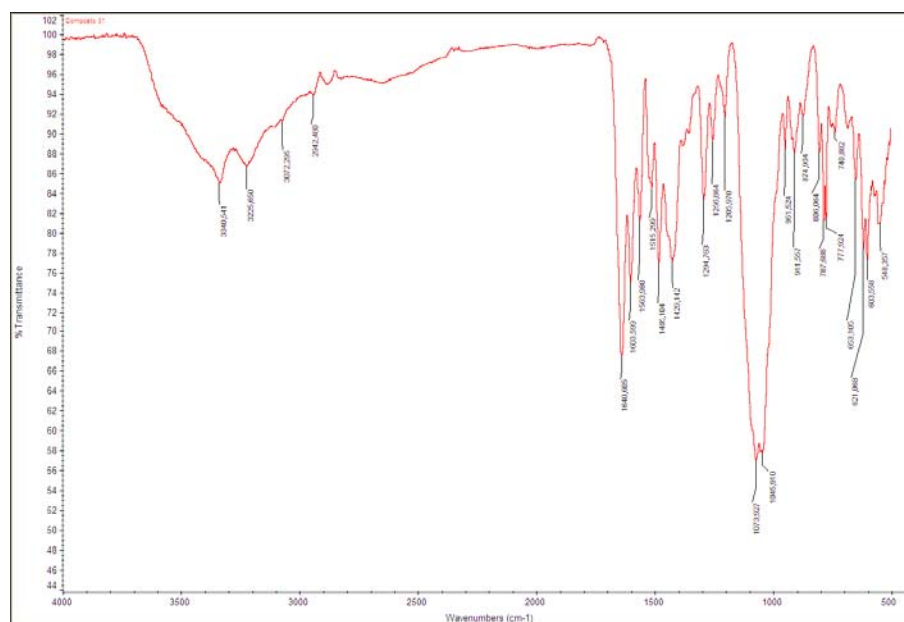
nel metodo E, la cui validità è stata confermata dall'analisi strutturale preliminare di **32** e dal successo finale della strategia stessa.

Metodo E (Tecnica di cristallizzazione: “*complex as ligand*” + diffusione liquido-liquido):

Reazione: **30** (solido, 0.1 mmol) + $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol)

Il composto **30** è stato introdotto, come solido, in una provetta di vetro (10cm $h \times$ 1cm \varnothing), e ricoperto con 2 ml di una soluzione acquosa contenente il rame perclorato disciolto. Il riempimento della provetta è stato lentamente completato utilizzando etanolo. La solubilità di **30** nella soluzione di Cu(II) è aumentata notevolmente rispetto a quella in acqua pura. Il processo di diffusione lenta ha portato, dopo ca. 2 mesi, all'ottenimento di cristalli di **32**, sotto forma di piccoli prismi piramidali color blu.

Risultato analisi elementari: Valori teorici calcolati per $\text{C}_{36}\text{H}_{74}\text{Cl}_6\text{Cu}_7\text{N}_{12}\text{O}_{59}$ (**32**): C, 18.99; H, 3.28; N, 7.38. Valori sperimentali: C, 18.74; H, 3.15; N, 7.04.



Spettro IR del composto **32**.

Tabella 4a Dati cristallografici dei complessi**(30)** $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{cyd})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, **(31)** $\{[\text{Cu}_{12}(\text{Heyd})_{12}(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_8 \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}$ e**(32)** $[\text{Cu}_7(\text{cyd})_4(\text{H}_2\text{O})_7](\text{ClO}_4)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.*

Composto	30	31	32 *
Formula	$\text{C}_{36} \text{H}_{62} \text{Cl}_2 \text{Cu} \text{N}_{12} \text{O}_{33}$	$\text{C}_{55} \text{H}_{82} \text{Cl}_4 \text{Cu}_6 \text{N}_{18} \text{O}_{54}$	$\text{C}_{36} \text{H}_{74} \text{Cl}_6 \text{Cu}_7 \text{N}_{12} \text{O}_{59}$
<i>Mr</i>	1325.42	4584.69	2276.55
Nuclearità	monomero	dodecamero	3D
Morfologia del crist.	parallelepipedo	cubico	piramidale prismatico
Colore del cristallo	viola-blu	verde chiaro	blu
Sistema cristallino	ortorombico	monoclinico	ortorombico
Gruppo spaziale	$P2_12_12_1$	$C2$	$F222$
<i>a</i> /Å	11.1981(4)	22.266(2)	10.894(2)
<i>b</i> /Å	19.2273(5)	25.164(2)	22.692(3)
<i>c</i> /Å	24.7830(8)	18.699(2)	31.087(3)
α /°	90	90	90
β /°	90	119.100(4)	90
γ /°	90	90	90
<i>U</i> / Å ³	5336.0(3)	9155(2)	7685(2)
<i>Z</i>	4	2	4
<i>T</i> /K	293(2)	100(2)	100(2)
<i>D</i> _{calc} /gcm ⁻³	1.650	1.663	1.968
<i>F</i> (000)	2756	4648	4604
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	0.622	1.591	2.240
Rifl. raccolti	61260	36656	10062
Rifl. Indip. [Rint]	16269 [0.0272]	16337 [0.0456]	4930 [0.0446]
Rifl. osserv. [$I > 2\sigma(I)$]	13301	12593	3677
Num. parametri	740	1180	250
Num. restraints	40	61	8
<i>R</i> ₁ ^a [$I > 2\sigma(I)$] (all)	0.0554 (0.0688)	0.0700 (0.0951)	0.0768 (0.1050)
<i>wR</i> ₂ ^b [$I > 2\sigma(I)$] (all)	0.1652 (0.1777)	0.1904 (0.2099)	0.2106 (0.2278)
<i>GOOF</i> ^c	1.048	1.042	1.138
Densità residua/eÅ ⁻³	0.739 / -0.548	1.733 / -1.042	2.168 / -1.230
Fattore di Flack	0.00(1)	0.01(2)	0.07(3)

* I dati strutturali relativi al composto **32** sono da considerarsi preliminari.

La raccolta dei dati di diffrazione è stata eseguita più volte (a) su cristalli differenti, (b) variando i tempi di acquisizione, (c) variando la temperatura di raccolta. Il complesso presenta una struttura polimerica che cristallizza nel gruppo ortorombico chirale $F222$, così come confermato dall'analisi del file cif (tramite IUCr checkCIF). Tentativi di risoluzione in altri gruppi spaziali, con simmetria minore si sono scontrati con la bocciatura del test "ADDSYMM" durante la procedura di checkcif. Tuttavia, come si vedrà, alcuni anioni non rispondono alla simmetria del gruppo $F222$. Considerazioni di tipo strutturale portano a concludere, senza ambiguità, che si tratti di disordine statico. A riprova di ciò, quelli qui presentati sono dati relativi ad una raccolta effettuata a 100K.

Analisi strutturale dei composti $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{cyd})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (30), $\{[\text{Cu}_{12}(\text{Hcyd})_{12}(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_8 \cdot 11\text{H}_2\text{O}\}$ (31), $[\text{Cu}_7(\text{cyd})_4(\text{H}_2\text{O})_7](\text{ClO}_4)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (32)

I complessi **30** – **32** si differenziano, come già osservato, sia per dimensionalità che per tipologia. Come illustrato nella sezione sperimentale, **30** può essere considerato il precursore di **32**. I due complessi verranno dunque discussi uno di seguito all'altro, per evidenziarne analogie e differenze. Il complesso **31** è una specie significativamente distinta da queste due, trattandosi di una macromolecola ottenuta soltanto grazie al supporto di ioni carbonato. Questo complesso è stato recentemente oggetto di comunicazione su *Inorganic Chemistry*; l'articolo, che comprende anche una nota di carattere strutturale su **30**, è consultabile come allegato 6.

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{cyd})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (30). La struttura del composto **30** è costituita da unità cationiche $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{cyd})_4]^{2+}$, ioni perclorato non coordinati e molecole d'acqua di cristallizzazione. La coordinazione della citidina neutra avviene, come atteso, *via* N3/O2. La sfera di coordinazione del rame è di tipo 4+4', dove il cromoforo CuN_4 esibisce una geometria planare quadrata, mentre gli atomi di ossigeno O2 si dispongono alternativamente sotto e sopra questo piano, come ad occupare i vertici di uno pseudo-tetraedro. Le molecole di citidina si orientano seguendo un motivo testa-coda-testa-coda, stabilizzato dalla presenza di deboli legami a ponte idrogeno intramolecolari [N(4A)⋯O(2D) 2.907 Å, N(4B)⋯O(2A) 2.984 Å, N(4B)⋯O(2C) 2.999 Å, N(4C)⋯O(2D) 2.989 Å, N(4C)⋯O(2B) 2.918 Å, N(4D)⋯O(2A) 2.931 Å] (figura 4.7).

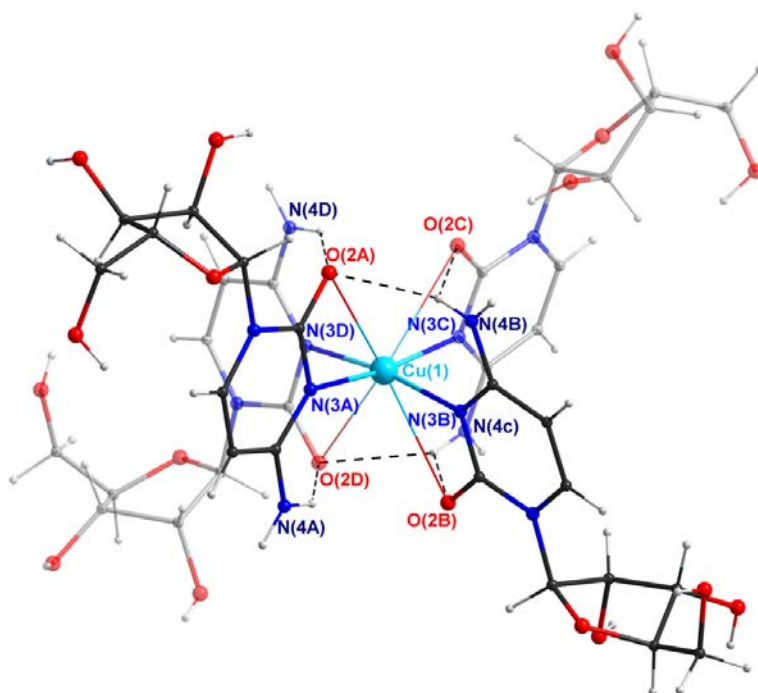


Figura 4.7. Struttura dell'unità cationica $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{cyd})_4]^{2+}$ in **30** e schema di numerazione degli atomi nell'intorno del rame(II). I quattro differenti leganti cristallograficamente non equivalenti sono stati indicati con le lettere A, B, C e D.

Il complesso **30** rappresenta l'analogo con citidina dei due composti noti con citosina^{26a} e 1-metilcitosina,^{26b} entrambi ottenuti con controione perclorato. Studi in soluzione su questa specie sono apparsi in letteratura fin dal 1996, insieme alla caratterizzazione strutturale del solo complesso con citosina (cyt), $[\text{Cu}(\text{cyt})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. È significativo che una comunicazione sulla struttura del

monomero con 1-metil-citosina (1-mcyt), $[\text{Cu}(1\text{-mcyt})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sia apparsa soltanto nel 2002, e che anche in questo secondo articolo gli autori abbiano riportato una difficoltà nella caratterizzazione del complesso con citidina. In questo contesto, la cristallizzazione di **30** e la sua risoluzione strutturale rappresentano un successo, e permettono di verificare quanto ipotizzato sulla sua struttura, che presenta chiare analogie con quella dei composti contenenti la sola base azotata..

Tabella 4.1. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per il composto **30**

Cu(1)-N(3A)	2.019(3)	Cu(1)-O(2A)	2.787(3)
Cu(1)-N(3B)	2.040(3)	Cu(1)-O(2B)	2.771(3)
Cu(1)-N(3C)	2.033(3)	Cu(1)-O(2C)	2.727(3)
Cu(1)-N(3D)	2.037(3)	Cu(1)-O(2D)	2.749(3)
N(3A)-Cu(1)-N(3B)	89.6(1)	N(3C)-Cu(1)-N(3D)	90.2(1)
N(3A)-Cu(1)-N(3C)	171.6(1)	N(3C)-Cu(1)-O(2A)	118.4(1)
N(3A)-Cu(1)-N(3D)	90.6(1)	N(3C)-Cu(1)-O(2B)	86.0(1)
N(3A)-Cu(1)-O(2A)	53.2(1)	N(3C)-Cu(1)-O(2C)	54.1(1)
N(3A)-Cu(1)-O(2B)	101.0(1)	N(3C)-Cu(1)-O(2D)	95.3(1)
N(3A)-Cu(1)-O(2C)	117.6(1)	N(3D)-Cu(1)-O(2A)	90.7(1)
N(3A)-Cu(1)-O(2D)	91.9(1)	N(3C)-Cu(1)-O(2B)	118.0(1)
N(3B)-Cu(1)-N(3C)	91.0(1)	N(3D)-Cu(1)-O(2C)	101.8(1)
N(3B)-Cu(1)-N(3D)	170.7(1)	N(3D)-Cu(1)-O(2D)	53.6(1)
N(3B)-Cu(1)-O(2A)	96.8(1)	O(2A)-Cu(1)-O(2B)	143.2(1)
N(3B)-Cu(1)-O(2B)	52.9(1)	O(2A)-Cu(1)-O(2C)	65.6(1)
N(3B)-Cu(1)-O(2C)	86.0(1)	O(2A)-Cu(1)-O(2D)	131.9(1)
N(3B)-Cu(1)-O(2D)	117.1(1)	O(2B)-Cu(1)-O(2C)	123.7(1)
N(3B)-Cu(1)-O(2B)	52.9(1)	O(2B)-Cu(1)-O(2D)	65.2(1)
N(3B)-Cu(1)-O(2C)	86.0(1)	O(2C)-Cu(1)-O(2D)	143.3(1)
N(3B)-Cu(1)-O(2D)	117.1(1)		

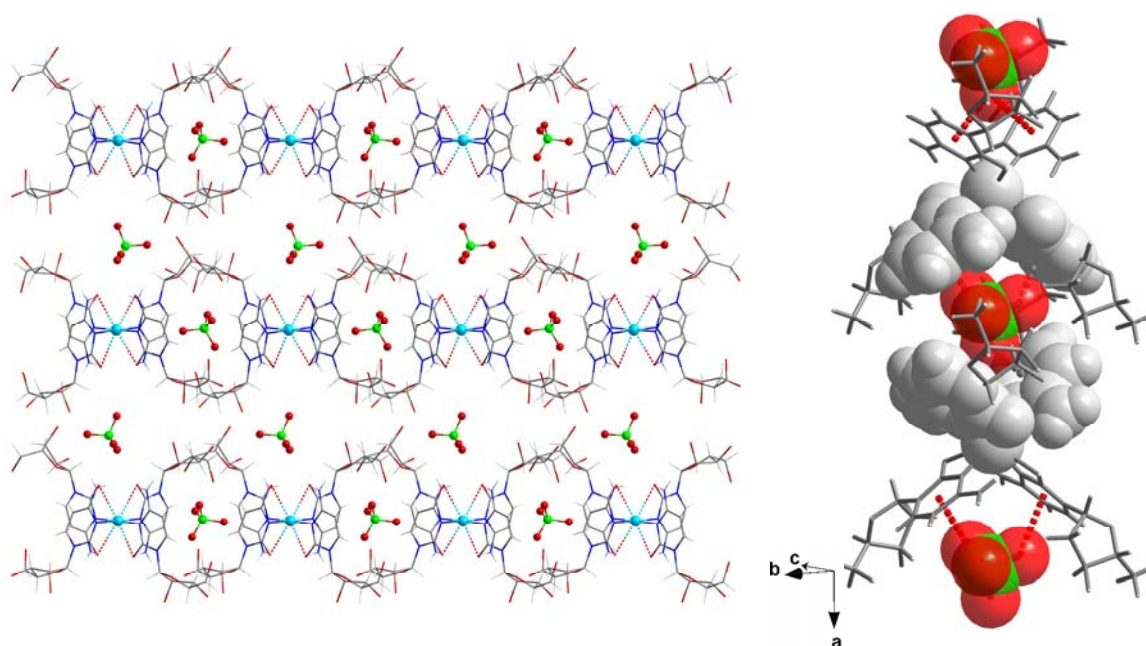


Figura 4. 8. A sinistra. Vista dell'impaccamento cristallino del composto **30** lungo l'asse cristallografico *b*. Le molecole d'acqua di cristallizzazione sono state omesse per chiarezza. A destra. Vista delle interazioni anione- π tra i gruppi perclorato e gli anelli della nucleobase.

I principali parametri strutturali di **30** sono riportati in tabella 4.1. Le distanze Cu-N e Cu-O [valori medi di 2.032 e 2.756 Å, rispettivamente] sono in eccellente accordo con i valori attesi.²⁶⁻³²

La distanza Cu-O viene considerata di legame, in accordo con quanto già stabilito per i due complessi simili. La principale *driving-force* alla base dell'interazione Cu-O2 sembra essere l'opportunità di rinforzare il legame Cu-N3 formando anelli chelati intramolecolari.²⁶ Questa osservazione è consistente con la tendenza dello ione Cu(II) quadrato planare ad estendere (quando possibile) la sua sfera di coordinazione a 5, 6 (dando luogo alle più classiche geometrie pentagonali e ottaedriche) fino anche a 8 termini, come già osservato in diversi composti di letteratura.^{26,34}

L'impaccamento cristallino di **30** è ciò che maggiormente lo differenzia dagli analoghi monomeri con cyt e 1-mcyt, in cui le interazioni tra i cationi e gli anioni perclorato sono essenzialmente di natura elettrostatica. Una fitta rete di legami a ponte idrogeno che coinvolgono gli atomi di ossigeno dei gruppi perclorato, le molecole d'acqua di cristallizzazione e i gruppi amminici della nucleobase sono anche osservabili nei complessi noti. La struttura supramolecolare di **30**, che pur dipende in certa misura da identici fattori, appare invece dominata dalla presenza di interazioni di tipo anione- π , come mostrato in figura 4.8. Unità cationiche adiacenti si dispongono in modo da "incastrare" un anione perclorato tra le rispettive "braccia" (le molecole di citidina). La possibilità di dar luogo ad interazioni perclorato-nucleobase porta alla formazione di catene che si sviluppano lungo l'asse *a*.

Le proprietà recettive del composto **30** e il fenomeno di "*encapsulation*" appena accennato, potrebbero essere alla base degli insuccessi nei tentativi di sintesi di cationi $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{cyd})_4]^{2+}$ con controioni diversi dal perclorato, ed in particolare con il triflato, di forma e dimensioni molto differenti rispetto al primo. Questo aspetto offre l'opportunità di testare le proprietà di *anion recognition* del complesso **30**, verificando con ciò se le interazioni anione- π osservate siano effettivamente selettive per gli anioni perclorato o per anioni di simile aspetto e grandezza. Nel contempo, ciò permetterebbe di verificare l'influenza di queste interazioni sulla stabilità e sulla cristallizzazione di specie analoghe.

La possibilità di indurre la citidina a coordinare gli ioni Cu(II) impiegando anche i siti dello zucchero (così come osservato nel composto **31a**) fa facilmente prevedere che composti diversi da **30** possono essere ottenuti a partire dal sale perclorato di rame(II), e questo è stato effettivamente verificato nel corso di questo dottorato.

La stabilità in soluzione dell'entità cationica $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{cyd})_4]^{2+}$ è stata dimostrata in passato.²⁶ I cristalli di **30**, inoltre, sono relativamente insolubili e si ottengono sempre, anche quando il rapporto metallo:legante è molto diverso da 1:4, a patto però di non andare in eccesso di rame (la soglia è 1:1). Tutto ciò indica che il complesso può facilmente essere impiegato come "legante" (*secondary building units* o *complex-as-ligand*) per ottenere specie a nuclearità più elevata. Questo aspetto è stato indagato nel corso di questa ricerca e, come accennato, ha portato all'isolamento del composto **32**.

$[\text{Cu}_7(\text{cyd})_4(\text{H}_2\text{O})_7](\text{ClO}_4)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (32). Il composto **32** mostra un network tridimensionale (figura 4.9) costituito da unità anioniche $[\text{Cu}(\text{cyd})_4]^{6-}$, in cui i gruppi citidinato coordinano contemporaneamente altri tre ioni Cu(II) cristallograficamente non equivalenti (figura 4.10). Anioni perclorato e molecole d'acqua completano la struttura di **32**. Principali distanze ed angoli di legame per il complesso sono consultabili in tabella 4.2.

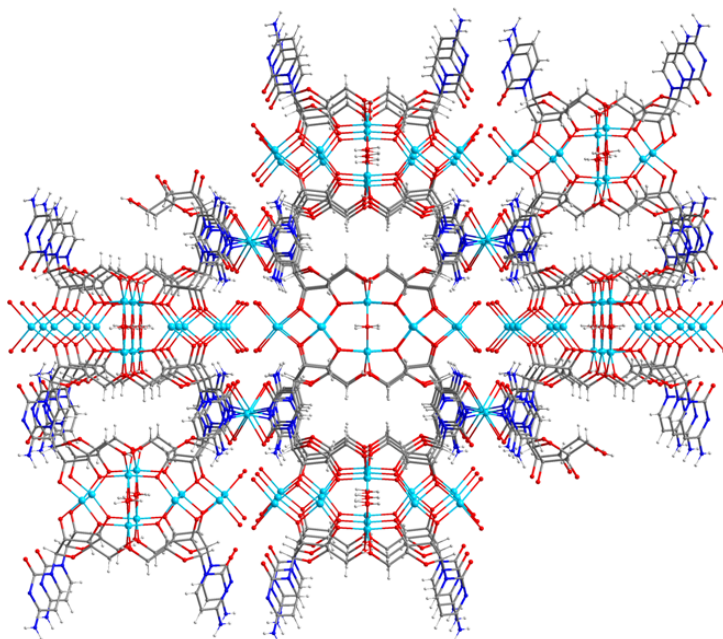


Figura 4. 9. Vista del network tridimensionale del composto **32** lungo l'asse *a*. Gli anioni perclorato e le molecole d'acqua di cristallizzazione sono stati omessi per maggiore chiarezza.

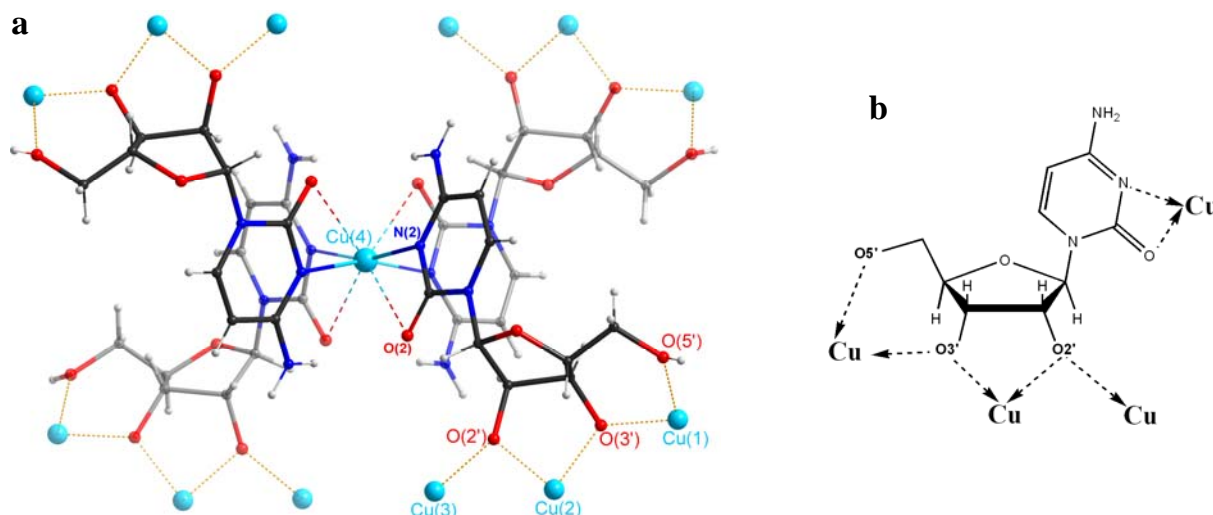


Figura 4. 10. (a) Vista dell'unità anionica $[\text{Cu}(\text{cyd})_4]^{6-}$ con indicazione della completa coordinazione di ciascun legante e schema di numerazione degli atomi adottato per il composto **32**. (b) Rappresentazione schematica del modo di coordinazione adottato dal gruppo cyd^{2-} in **32**.

Come mostrato in figura 4.10b, il legante impiega in questo composto ben 5 siti donatori: N3/O2, O2', O3' ed O5'. Considerazioni sulle distanze di legame Cu-O portano ad ipotizzare che la deprotonazione sia localizzata sugli atomi O2' ed O3', i quali infatti coordinano entrambi da bidentati [con distanza media di legame 1.916(5)Å], le coppie di ioni Cu(2)/Cu(3) e Cu(2)/Cu(1), rispettivamente. L'ultimo gruppo idrossilico coordina come tale, attraverso l'ossigeno O5', l'atomo di rame Cu(1). In questo modo, entrambi gli atomi Cu(1) e Cu(2) risultano coinvolti nella formazione di anelli chelati, a 6 e 5 termini, rispettivamente. La geometria di Cu(4) all'interno dell'unità anionica $[\text{Cu}(\text{cyd})_4]^{6-}$ è ancora una volta di tipo 4+4', con distanze Cu-N e Cu-O pari a 2.013(7) e 2.793(5) Å [vs. i valori di 2.032 e 2.756 Å riscontrati in **30**]. Alcune piccole differenze che investono sia le distanze che gli angoli di

legame sono riscontrabili tra l'unità cationica del complesso **30** e quella anionica di **32**, come può essere qualitativamente apprezzato ricorrendo alla figura 4.11 (consultare, per i dettagli, le tabelle 4.1 e 4.2). Tuttavia, esse non possono essere ragionevolmente imputate alla differenza di carica totale del legante. Infatti, un confronto con le distanze di legame Cu-N3 e Cu-O2 riscontrate nel composto **31** ed in quello di letteratura **31a** (in cui la citidina è monodeprotonata) rivela l'assenza di un *trend* specifico che riguardi la coordinazione del legante attraverso i siti della nucleobase. In maniera confortante rispetto all'ipotesi che la deprotonazione sia confinata sullo zucchero, sono invece riscontrabili *trends* che riguardano le distanze di legame Cu-O2' e Cu-O3' (che, come atteso, appaiono più corte se l'atomo di ossigeno è deprotonato).

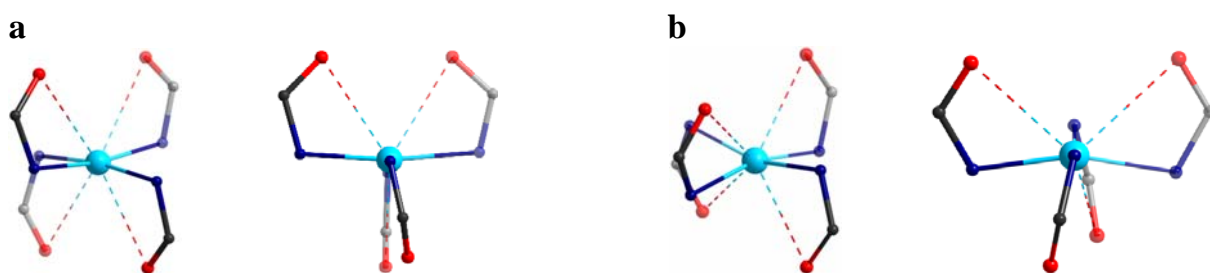


Figura 4.11. Due viste dell'intorno geometrico di coordinazione dello ione Cu(II) nell'unità (a) $[\text{Cu}(\text{cyd})_4]^{2+}$ (**30**) e (b) $[\text{Cu}(\text{cyd})_4]^{6-}$ (**32**), che mettono visivamente in risalto le differenze tra i due intorni (consultare anche le tabelle 4.1 e 4.2).

Così come già osservato nel composto **30** per il corrispondente complesso con citidina neutra, l'unità rame-tetracitidinato in **32** è circondata da anioni perclorato, che instaurano interazioni non covalenti con gli anelli aromatici delle nucleobasi [distanza media $\text{O}_{\text{perclorato}} \cdots \text{piano medio dell'anello}$: ca. 3.1 Å]. Tuttavia, come si può evincere da un confronto tra le figure 4.8 e 4.12, ciascun anello è coinvolto in interazioni con due gruppi anionici in **32**, e non uno come in **30**.

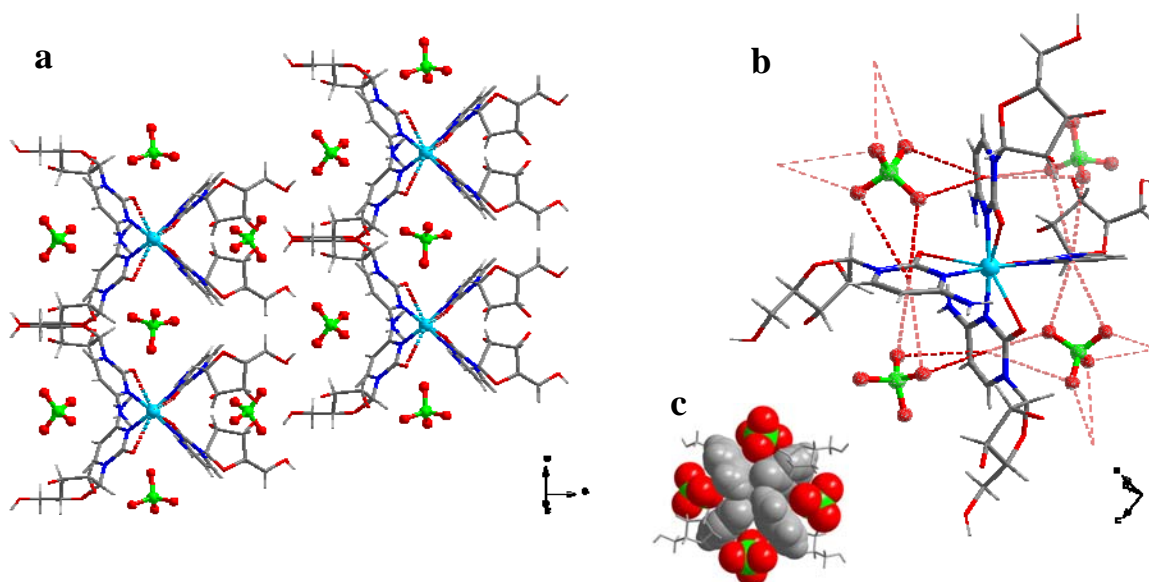


Figura 4.12. (a) Disposizione delle unità $[\text{Cu}(\text{cyd})_4]^{6-}$ e degli anioni perclorato non coordinati nel composto **32**. Il network tridimensionale non è stato qui illustrato per mettere in evidenza l'intorno di queste unità. Le interazioni anione- π sono illustrate con più particolari in (b) ed in (c) (modello space filling).

In sostanza, le “braccia” di unità cationiche $[\text{Cu}(\text{cyd})_4]^{2+}$ adiacenti in **30** fungono da “pinze” per uno ione perclorato, generando un motivo supramolecolare 1D in cui ciascuno ione $\text{Cu}(\text{II})$ risulta complessivamente circondato da due anioni; in **32**, gli anelli aromatici dei leganti sono doppiamente impegnati in interazioni *anion- π* , così che nel motivo 1D risultante ciascuno ione $\text{Cu}(\text{II})$ risulta complessivamente circondato da quattro gruppi perclorato (figura 4.13).

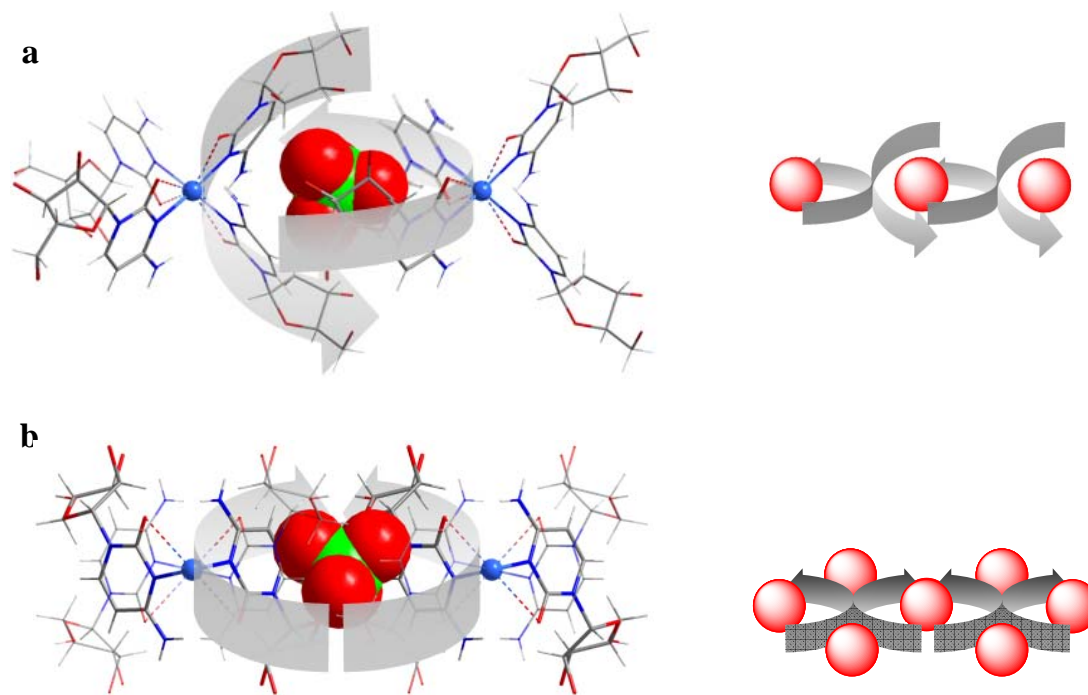


Figura 4.13. Motivo 1D supramolecolare generato dalle interazioni anione- π nei composti **30** (a) e **32** (b). A sinistra: particolare. A destra: rappresentazione schematica del motivo 1D (le frecce indicano l’orientazione dei leganti che formano la “pinza”, le sfere simboleggiano gli anioni).

Poiché questi diversi assetti sono correlati all’orientazione reciproca dei leganti nelle due unità $[\text{Cu}(\text{cyd})_4]^{2+}$ e $[\text{Cu}(\text{cyd})_4]^{6-}$, si può ragionevolmente supporre che le differenze cui si è accennato sopra siano fortemente influenzate dalla presenza delle interazioni anione-nucleobase aggiuntive in **32**.

Dal punto di vista cristallografico, una differenza più sostanziale investe le due unità esaminate: in **30**, l’unità asimmetrica comprende l’intero complesso [e difatti i quattro leganti indipendenti sono stati indicati con le lettere A, B, C e D]; nel composto **32**, invece, l’unità asimmetrica è costituita da $\frac{1}{4}$ di molecola [questa seconda struttura è stata risolta nel gruppo chirale F222].

In accordo con la “crescita” dell’unità asimmetrica in **32**, governata dalle operazioni di simmetria del gruppo spaziale di appartenenza, la struttura del composto può essere globalmente descritta in maniera alternativa. Infatti, l’iper-coordinazione dello zucchero, complessivamente definibile come $\mu_5\text{-O}(2'),\text{O}(2'),\text{O}(3'),\text{O}(3'),\text{O}(5')$, porta alla formazione di “piattaforme” esanucleari di formula $[\text{Cu}_6(\text{cyd})_4(\text{ClO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_7]^+$, assemblate da ioni $\text{Cu}(\text{II})$ per mezzo della rimanente coordinazione dei leganti *via* N3/O2. Il modello seguente, che pur puntualizza la strategia di sintesi adottata, propone una vista schematica delle due possibili *building-units* a partire dalle quali si può alternativamente descrivere il framework cationico 3D del composto **32**.

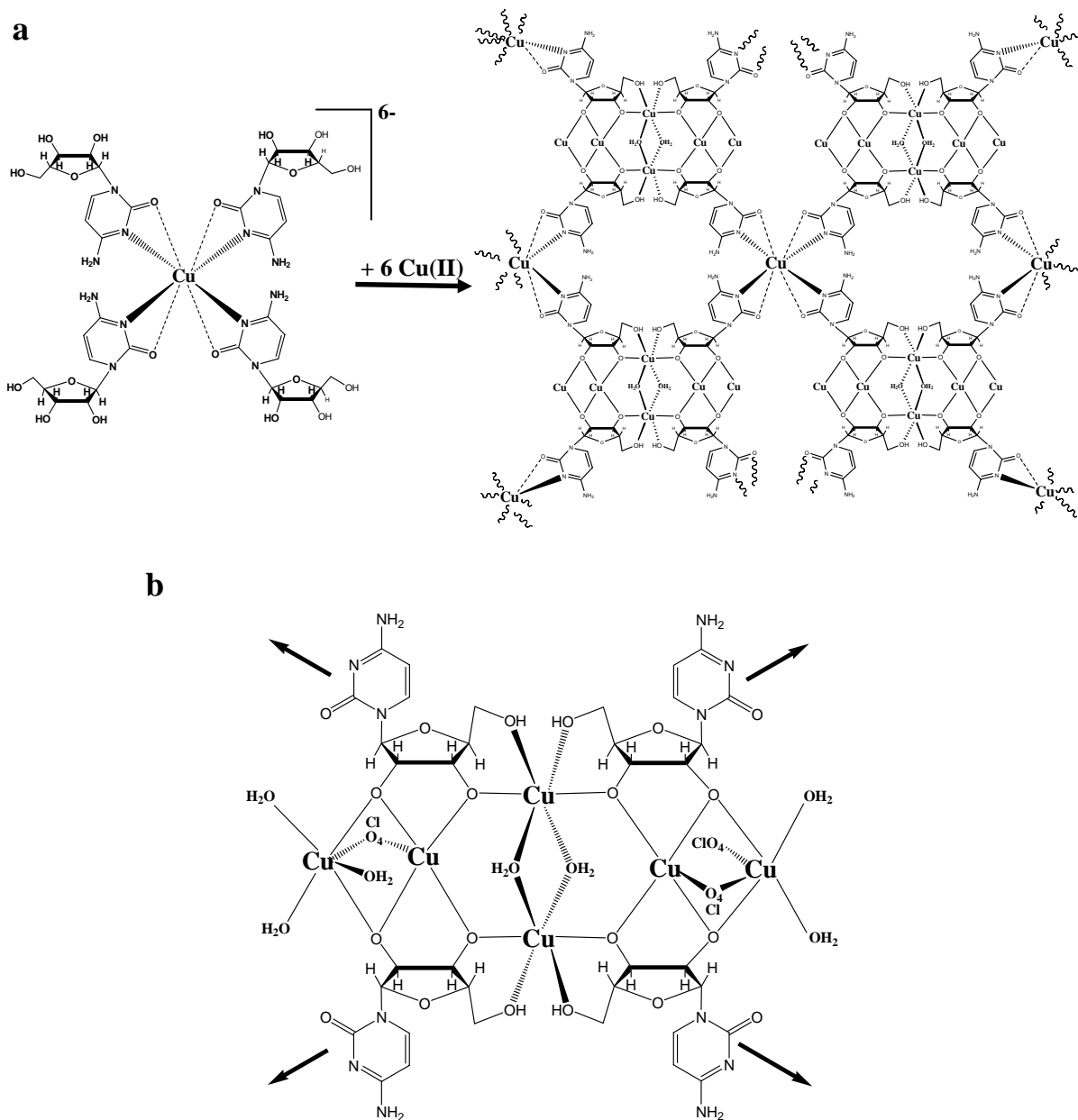


Figura 4. 14. (a) Schema della reazione che porta alla formazione del composto **32**. Il complesso $[\text{Cu}(\text{cyd})_4]^{6-}$ rappresenta il precursore del composto ed ne è stato considerato pertanto l'unità costitutiva (building-unit) principale. Le molecole d'acqua e gli anioni perclorato sono stati omessi nello schema del polimero a destra per maggiore chiarezza. **(b)** Rappresentazione schematica della "piattaforma" esanucleare che può essere considerata building-unit del composto **32**, in alternativa al complesso $[\text{Cu}(\text{cyd})_4]^{6-}$. Le frecce indicano le direzioni di crescita del polimero e la figura a destra in (a) mostra in che modo le unità esanucleari vengono assemblate dagli ioni $\text{Cu}(\text{II})$.

L'unità esanucleare appena introdotta, riproposta in figura 4.15, è abbastanza complessa.

Due ioni $\text{Cu}(\text{I})$ equivalenti per simmetria risultano connessi da un doppio ponte $\mu\text{-H}_2\text{O}$, con distanze Cu-O_w lunghe in cis [2.241(6) Å]. Le coordinazioni aggiuntive attraverso $\text{O}3'$ e $\text{O}5'$ definiscono, per lo ione $\text{Cu}(\text{I})$, un intorno geometrico complessivamente ottaedrico, distorto per compressione assiale.³⁵

Molecole d'acqua nel più classico modo di coordinazione monodentato ed anioni perclorato (monodentati o a ponte) debolmente coordinati completano la sfera di coordinazione di $\text{Cu}(\text{2})$ e $\text{Cu}(\text{3})$, con geometrie risultanti piramidale quadrata (4+1) per $\text{Cu}(\text{3})$ ed ottaedrica (4+2), distorta per elongazione assiale, per $\text{Cu}(\text{2})$.

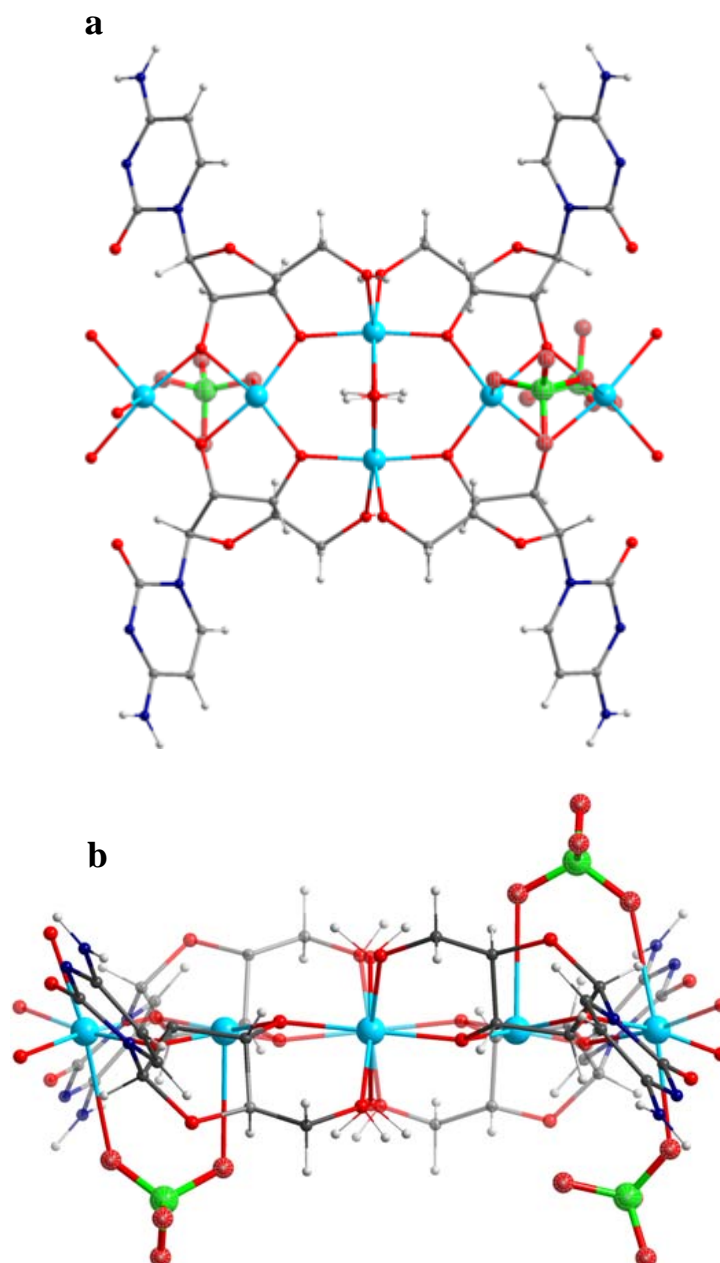


Figura 4. 15. Viste dall’alto (a) e laterale (b) dell’unità esanucleare nel composto **32** (vedi schema in figura 4.12b). Le posizioni degli atomi di idrogeno sulle molecole d’acqua coordinate a Cu(3) non sono stati definite cristallograficamente.

Come si vede, il *core* esanucleare è, nel complesso, asimmetrico. Da un punto di vista cristallografico, ciò è incompatibile con il gruppo spaziale in cui la struttura è stata risolta, a meno di non ammettere che gli anioni e la molecola d’acqua coordinati “non rispondano” alla simmetria del gruppo.

Il problema non è facilmente eliminabile dal momento che il numero di anioni perclorato “disordinati” (tre per ogni unità esanucleare) è consistente con le analisi Cu/Cl (le quali, tra l’altro, confermano la carica del legante); ciò significa che esattamente tre anioni vanno posizionati nell’intorno dell’unità, e questo è il motivo primario dell’asimmetria complessiva. Poiché sia lo scheletro metallo-organico del composto **32**, sia la posizione dei gruppi perclorato non coordinati (che interagiscono con l’unità rame-tetracidinato) sono consistenti con la simmetria del gruppo F222, ed inoltre, simmetrie minori sono fortemente sconsigliate dall’ IUCr CheckCIF report, si è scelto di presentare qui questi dati, nonostante ci riserviamo di indagare ulteriormente questa struttura.

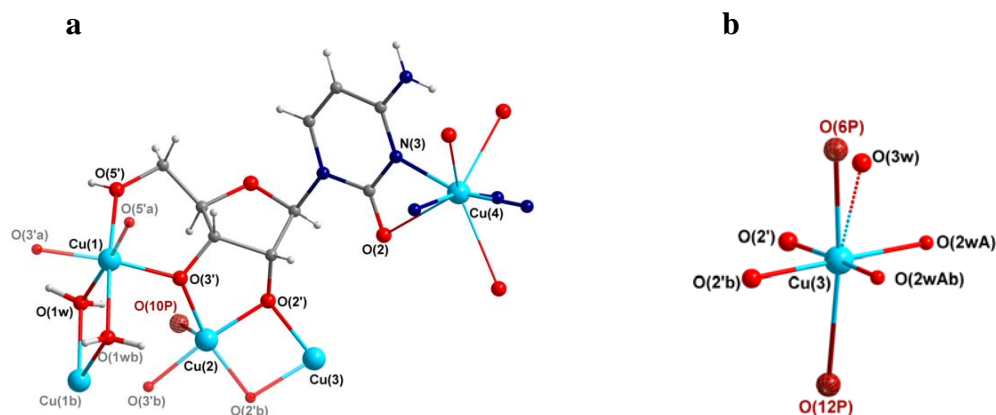


Figura 4.16. (a) Vista del frammento asimmetrico del network 3D nel composto 32. (b) Intorno dello ione Cu(3). Si noti che la sesta coordinazione è raggiunta attraverso O(6P) da un lato dell'unità esanucleare, e da O(3w) dall'altro (vedi figura 4.15).

Tabella 4.2. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per il composto 32.

<i>Intorno di Cu(1)</i>			
Cu(1)-O(5')	2.150(8)	Cu(1)-O(1w)	2.241(6)
Cu(1)-O(3')	1.899(5)		
O(3')-Cu(1)-O(3'a)	173.5(3)	O(5')-Cu(1)-O(5'a)	94.3(4)
O(3')-Cu(1)-O(5')	91.2(3)	O(5')-Cu(1)-O(1w)	90.2(2)
O(3')-Cu(1)-O(5'a)	93.3(3)	O(5')-Cu(1)-O(1wb)	173.3(2)
O(3')-Cu(1)-O(1w)	91.6(2)	O(1w)-Cu(1)-O(1wb)	85.8(3)
O(3')-Cu(1)-O(1wb)	83.6(2)		
<i>Intorno di Cu(2)</i>			
Cu(2)-O(3')	1.919(5)	Cu(2)-O(10P)	2.8651(4)
Cu(2)-O(2')	1.903(5)		
O(2')-Cu(2)-O(2'b)	83.0(3)	O(2'b)-Cu(2)-O(10P)	86.2(2)
O(2')-Cu(2)-O(3')	86.8(2)	O(3')-Cu(2)-O(3'b)	107.3(3)
O(2')-Cu(2)-O(3'b)	160.8(2)	O(3')-Cu(2)-O(10P)	78.1(2)
O(2')-Cu(2)-O(10P)	92.6(2)	O(3'b)-Cu(2)-O(10P)	102.9(2)
<i>Intorno di Cu(4)</i>			
Cu(4)-N(3)	2.013(7)	Cu(4)-O(2)	2.793(5)
N(3c)-Cu(4)-O(2)	91.4(2)	N(3c)-Cu(4)-N(3)	88.4(4)
N(3d)-Cu(4)-O(2)	144.4(2)	N(3d)-Cu(4)-N(3)	162.8(3)
N(3e)-Cu(4)-O(2)	77.0(2)	N(3e)-Cu(4)-N(3)	94.2(4)
N(3)-Cu(4)-O(2)	52.3(2)		
<i>Intorno di Cu(3)</i>			
Cu(3)-O(2')	1.943(5)	Cu(3)-O(6P)	2.499(1)
Cu(3)-O(12P)	2.7530(5)	Cu(3)-O(3w)	2.20(2)
Cu(3)-O(2w)	2.13(2)	O(2')-Cu(3)-O(2w)	88.8(4)
O(2')-Cu(3)-O(2'b)	80.9(3)	O(2'b)-Cu(3)-O(2w)	169.0(5)
O(2')-Cu(3)-O(12P)	83.8(2)	O(2w)-Cu(3)-O(2wb)	101.7(8)
O(2'b)-Cu(3)-O(12P)	80.0(2)		
<i>in presenza di O(6P):</i>			
O(2')-Cu(3)-O(6P)	89.4(2)	O(2w)-Cu(3)-O(6P)	96.2(5)
O(2'b)-Cu(3)-O(6P)	100.4(2)	O(2wb)-Cu(3)-O(6P)	75.6(5)
O(12P)-Cu(3)-O(6P)	173.21(4)		
<i>in presenza di O(3w):</i>			
O(2')-Cu(3)-O(3w)	103.1(6)	O(2w)-Cu(3)-O(3w)	83.2(8)
O(2'b)-Cu(3)-O(3w)	105.1(6)	O(2wb)-Cu(3)-O(3w)	73.4(8)
O(12P)-Cu(3)-O(3w)	172.3(6)		
(a) $-x, y, -z$; (b) $-x, -y, z$; (c) $-x-1/2, -y+1/2, z$; (d) $-x-1/2, y, -z+1/2$; (e) $x, -y+1/2, -z+1/2$			

{[Cu₁₂(Hcyd)₁₂(CO₃)₂](ClO₄)₈·11H₂O} (31). Il composto **31** è costituito da unità cationiche dodecanucleari “*globular-shaped*” [Cu₁₂(Hcyd)₁₂(CO₃)₂]⁸⁺, anioni perclorato non coordinati e molecole d’acqua di cristallizzazione. La struttura dell’unità cationica, mostrata in figura 4.17a, è costituita da due sub-unità, ognuna delle quali formata da 6 ioni Cu(II) cristallograficamente indipendenti, disposti secondo un motivo esagonale. Un simile arrangiamento è imputabile alla coordinazione μ₆ di uno ione carbonato (figura 4.17b).

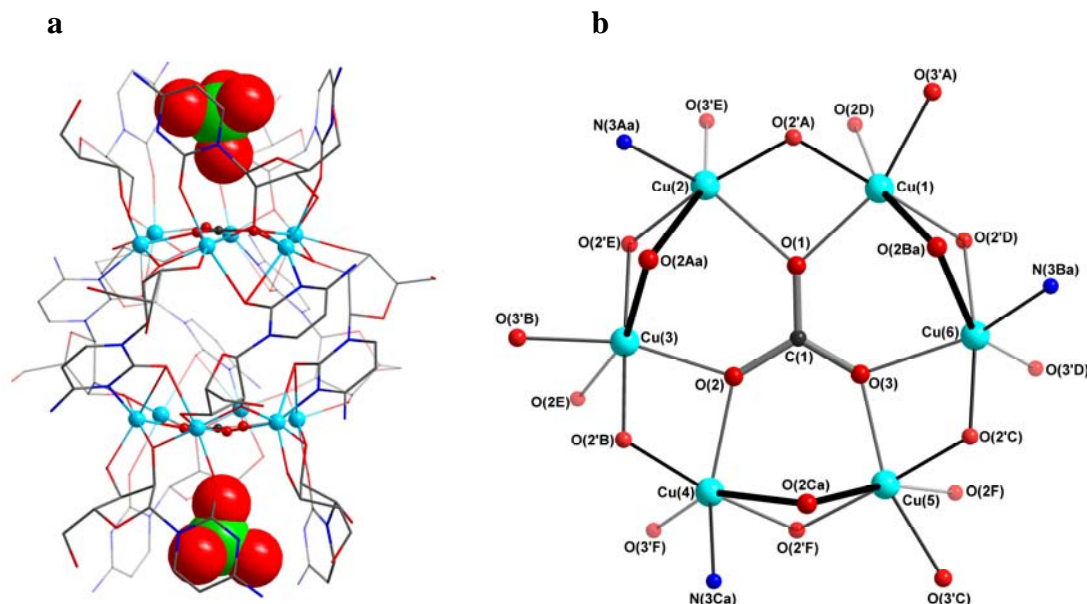


Figura 4.17. (a) Vista dell’ unità cationica dodecanucleare [Cu₁₂(Hcyd)₁₂(CO₃)₂]⁸⁺ del complesso **31**. In figura è mostrata anche la disposizione di uno ione perclorato all’interno delle due cavità “esterne” generate dai gruppi citidinato terminali. (b) Vista del motivo esagonale definito dagli ioni Cu(II) in **31** e schema di numerazione degli atomi [NOTA: A, B e C indicano i gruppi citidinato a ponte, mentre D, E ed F quelli terminali].

Tabella 4.3. Principali distanze (Å) ed angoli (°) di legame per il composto **31**

Cu(1)-O(1)	2.021(6)	Cu(3)-O(2)	2.025(6)	Cu(5)-O(3)	2.001(6)
Cu(1)-O(2'D)	1.897(6)	Cu(3)-O(2'E)	1.889(6)	Cu(5)-O(2'C)	1.910(6)
Cu(1)-O(2'A)	1.928(6)	Cu(3)-O(2'B)	1.891(6)	Cu(5)-O(2'C)	2.020(6)
Cu(1)-O(3'A)	2.019(7)	Cu(3)-O(3'B)	1.998(7)	Cu(5)-O(3'F)	1.920(6)
Cu(1)-O(2Ba)	2.583(6)	Cu(3)-O(2Aa)	2.605(6)	Cu(5)-O(2Ca)	2.620(7)
Cu(1)-O(2D)	2.485(6)	Cu(3)-O(2E)	2.387(6)	Cu(5)-O(2F)	2.430(7)
Cu(2)-O(1)	2.128(6)	Cu(4)-O(2)	2.127(6)	Cu(6)-O(3)	2.177(6)
Cu(2)-O(2'A)	1.864(7)	Cu(4)-O(2'B)	1.898(7)	Cu(6)-O(2'C)	1.902(6)
Cu(2)-O(2'E)	1.901(7)	Cu(4)-O(2'F)	1.899(6)	Cu(6)-O(2'D)	1.923(6)
Cu(2)-O(3'E)	2.172(6)	Cu(4)-O(3'F)	2.173(7)	Cu(6)-O(3'D)	2.186(6)
Cu(2)-N(3Aa)	2.037(7)	Cu(4)-N(3Ca)	2.001(8)	Cu(6)-N(3Ba)	2.038(8)
Cu(2)-O(2Aa)	2.702(8)	Cu(4)-O(2Ca)	2.627(6)	Cu(6)-O(2Ba)	2.611(6)
Cu(1)···Cu(2)	3.060(2)	Cu(3)···Cu(4)	3.028(2)	Cu(5)···Cu(6)	3.064(2)
Cu(1)···Cu(6)	3.081(2)	Cu(3)···Cu(2)	3.062(2)	Cu(5)···Cu(4)	3.075(2)
Cu(1)-O(1)-Cu(2)	95.0(3)				
Cu(3)-O(2)-Cu(4)	93.6(3)				
Cu(5)-O(3)-Cu(6)	94.3(3)				

(a) = -x+2, y, -z+2

Sei gruppi citidinato a ponte, coordinati *via* N3, O2, O2' ed O3', interconnettono le due sub-unità esameriche, imponendo il motivo "globulare", mentre altri sei ioni, tre per ciascuna unità, coordinano gli ioni Cu(II) *via* O2, O2' ed O3'. Questi ultimi gruppi si dispongono al di sopra del motivo esamerico, in modo da generare una cavità adatta ad ospitare uno ione perclorato (figura 4.17a).

Per una descrizione strutturale dettagliata e la discussione sulle proprietà magnetiche e supramolecolari del complesso **31**, si rimanda all'Allegato 6.

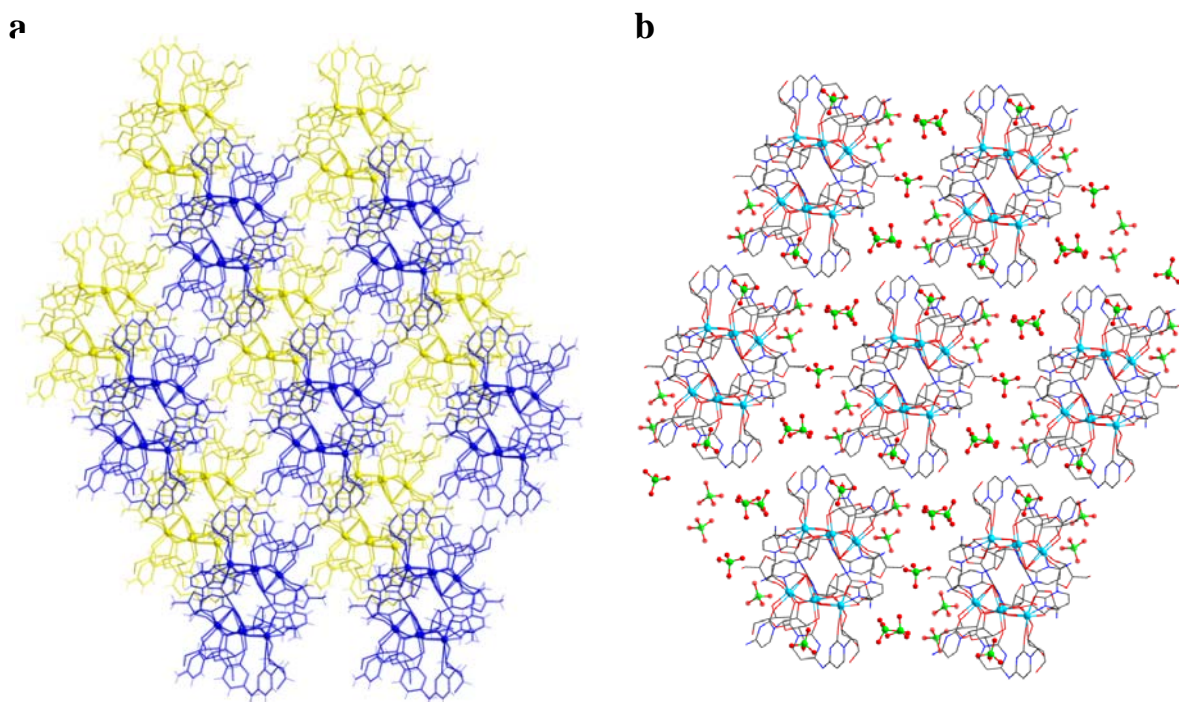


Figura 4.18. (a) Vista di due strati cationici in **31** (evidenziati da colori differenti), formati dall'interazione supramolecolare delle unità cationiche nel piano cristallografico *ac*; l'impaccamento lungo l'asse *b* è del tipo AB. Le molecole d'acqua di cristallizzazione e gli anioni perclorato sono stati omessi per chiarezza. (b) Vista di un singolo strato cationico e del suo immediato intorno anionico. Gli atomi di idrogeno sui leganti citidinato e le molecole d'acqua di cristallizzazione sono stati omessi per chiarezza.

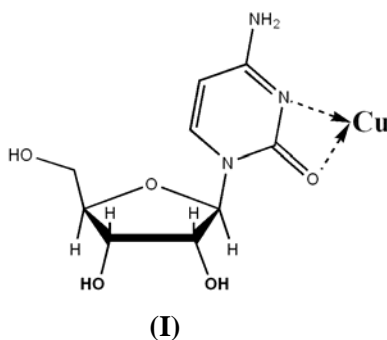
Conclusioni.

A conclusione di questa indagine, sembra utile puntualizzare i differenti modi di coordinazione osservati per la citidina ed i gruppi citidinato nei complessi di nuova sintesi ed in **31a**.

Differenti modi di coordinazione adottati dalla citidina nei composti **30 – 32** e **31a**:

1) Nel composto **30** (monomero).

Una sola tipologia: N(3)/O(2) (nucleobase) [schema I = μ_2 -N3,O2]



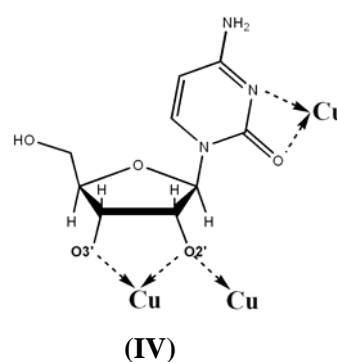
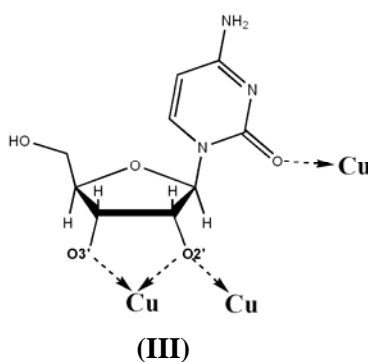
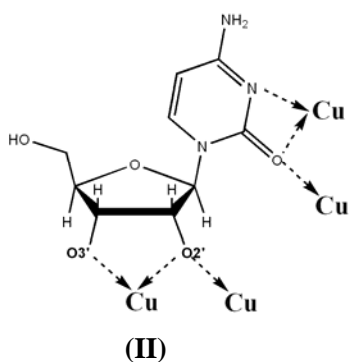
2) (A) Nel composto **31** (dodecamero).

Due tipologie di coordinazione differenti, ossia:

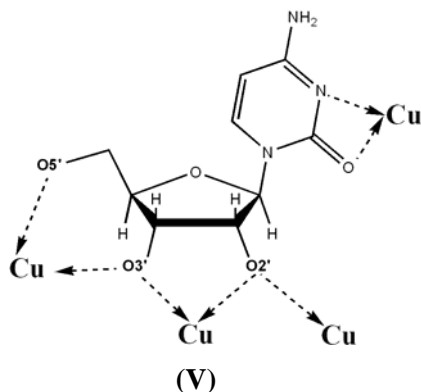
- **a ponte**: N(3)/O(2)-bidentato (nucleobase) + O(3')/O(2')-bidentato (zucchero)
[schema II = μ_6 -N3,O2,O2',O2',O3']
- **terminale**: O(2) (nucleobase) + O(3')/O(2')-bidentato (zucchero)
[schema III = μ_4 -O2,O2',O2',O3']

(B) Nel composto di letteratura **31a** (ottamero).

Una sola tipologia (a ponte): N(3)/O(2) (nucleobase) + O(3')/O(2')-bidentato (zucchero)
[schema IV = μ_5 -N3,O2,O2',O2',O3']



- 3) Nel composto **32** (3D).
 Una sola tipologia: N(3)/O(2) (nucleobase) + O(3')-bidentato/O(2')-bidentato/O(5') (zucchero)
 [schema V = μ_7 -N3,O2,O2',O2',O3',O3',O5']



La varietà dei modi di coordinazione adottati dai gruppi citidina/citidinato, osservate nei composti **30-32** e **31a**, è indice della versatilità del legante, per il quale è possibile trovare le condizioni di reazione adatte alla coordinazione degli atomi di ossigeno del ribosio.

Quando ciò è avvenuto, è stato possibile isolare specie dall'affascinante struttura calixarenica (**31a**), macromolecole globulari (**31**), oppure, ancora, polimeri tridimensionali (**32**).

Le peculiarità strutturali del composto 3D sono molteplici e particolarmente interessanti.

Si ricorda che il complesso è stato ottenuto utilizzando il monomero rame-tetracitidina come precursore, e che tale unità si ritrova all'interno della struttura polimerica, praticamente immutata. Tuttavia, considerazioni sulla carica elettrica formale di questa unità evidenziano profonde differenze tra il complesso monomero ed il polimero: la carica dell'unità tetra-citidina di partenza è +2, mentre quella dell'unità tetra-citidinato nel complesso **32** è -6.

Chiaramente, il complesso **30** non è in grado di fungere da *secondary building block* nel suo stato di ossidazione iniziale.

Ciò non stupisce bensì aiuta a stabilire, ancora una volta, che la chimica di coordinazione dei nucleosidi può differenziarsi da quella delle semplici nucleobasi soltanto a patto di avere un certo grado di deprotonazione nel legante. In **32**, questo grado di deprotonazione equivale a 2, il più alto fin'ora osservato per la citidina. L'iper-coordinazione del legante sembra essere la *driving force* più probabile per spiegare la doppia deprotonazione, che possiamo così definire "metallo-indotta". Questa interpretazione è confortata dalla lentezza del processo di cristallizzazione del composto e dall'impossibilità di ottenere composti di Cu(II) e citidina a pH basici (vedi sezione sperimentale).

Una discussione dettagliata della struttura polimerica e delle sue caratteristiche (anche in termini di coordinazione del legante) viene per il momento rimandata al prossimo futuro, in attesa di indagare meglio il problema dovuto al disordine degli anioni perclorato nell'intorno delle unità esameriche (figura 4.15).

Bibliografia.

1. J. D. Watson and F. H. C. Crick, *Nature*, 1953, 171, 737; F. Crick, *Nature*, 1974, 248, 766.
2. (a) K. M. Guckian, B. R. A. Schweitzer, X.-F. Ren, C. J. Sheils, D. C. Tahmassebi, E. T. Kool, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 2213. (b) C. J. Janiak, *Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 3885. (c) S. Yoshizawa, G. Kawai, K. Watanabe, K. Miura, I. Hirao, *Biochemistry* 1997, 36, 4761. (d) X.-F. Ren, B. A. Schweitzer, C. J. Sheils, E. T. Kool, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 743. (e) E. A. Meyer, R. K. Castellano and F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 1211; (f) A. C. Chen and A. D. Frankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 434.
3. J. Anastassaopoulou, *J. Mol. Struct.*, 2003, 651–653, 19; J. Sponer, J. Leszczynski and P. Hobza, *Biopolymers*, 2002, 61, 3. J. Sponer, J. Leszczynski and P. Hobza, *J. Mol. Struct.*, 2001, 573, 43–53; V. J. Derose, S. Burns, N.-K. Kim and M. Vogt, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. J. A. McCleverty and T. J. Meyer, Elsevier, University of Bern, Switzerland, 2004, vol. 8, p. 787-813; C. Metcalfe and J. A. Thomas, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32, 215.
4. R. H. Fish and G. Jaouen, *Organometallics*, 2003, 22, 2166 and references therein.
5. H. Sigel, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, 33, 191; S. J. Berners-Price and P. J. Sadler, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, 151, 1.
6. E. Hammarsten, *Biochem. Z.* 144 (1924) 383.
7. B. Lippert *Coordination Chemistry Reviews* 200–202 (2000) 487–516, e riferimenti ivi contenuti.
8. E. Bugella-Altamirano, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. González-Pérez, M. J. Sánchez-Moreno, R. Marín-Sánchez, J. D. Martín-Ramos, B. Covelo, R. Carballo, A. Castiñeiras and J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, 339, 160; A. Marzotto, D. A. Clemente, A. Ciccacese and G. Valle, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 1993, 23, 119.
9. S. Sivakova and S. J. Rowan, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 9; J. A. R. Navarro and B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 222, 219.
10. B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 487; b) C. Price, A. Shipman, N. H. Rees, M. R. J. Elsegood, A. J. Edwards, W. Clegg, A. Houlton, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1194; c) C. Price, B. R. Horrocks, A. Mayeux, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 1047.
11. a) M. J. Rauterrkus, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1300; b) J. A. R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 147; c) J. Galy, A. Mosset, I. Grenthe, I. Puigdoménech, B. Sjöberg, F. Hultén, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 380; d) D. Armentano, T. F. Mastropietro, M. Julve, R. Rossi, P. Rossi, G. De Munno, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2740-2741.
12. (a) W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 945-946; (b) E. Sletten, J. Sletten, N. A. Froystein, *Acta Chem. Scand.* **1988**, A42, 413; (c) P. I. Vestues, E. Sletten, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 52, 269; (d) J. P. García-Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, P. Román, L. Lezama, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4549-4551; (e) J. P. García-Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, P. Román, F. Lloret, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5761; (f) M. A. Shipman, C. Price, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 2360.
13. 31) E. Colacio, O. Crespo, R. Cuesta, R. Kivekas, A. Laguna, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, 98, 595; R. El-Mehdawi, F. R. Fronczek, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3714; V. M. Rodriguez-Bailey, K. J. LaChance-Galang, P. E. Doan, M. J. Clarke, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 1873; P. Annen, S. Schildberg, W. S.

- Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 307, 115; J. P. Declercq, M. Debbaudt, M. van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1971**, 80, 527; M. Sundaralingam, J. A. Carrabine, *J. Mol. Biol.*, 1971, 61, 287; I. Turel, M. Pecanac, A. Golobic, E. Alessio, B. Serli, A. Bergamo, G. Sava, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, 98, 393.
14. T. F. Mastropietro, D. Armentano, E. Grisolia, C. Zanchini, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, *Dalton Trans.* **2008**, 514.
 15. (a) T. F. Mastropietro, D. Armentano, N. Marino, G. De Munno, *Polyhedron* **2007**, 26, 4945–4954 (**allegato 7**); (b) T. F. Mastropietro, D. Armentano, N. Marino, G. De Munno, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, *Cryst. Growth. and Des.*, (Communication) **2007**, 7, 609 (**allegato 8**).
 16. J. P. García-Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, G. Beobide and P. Román, *Dalton Trans.*, **2006**, 902; J. P. García-Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, G. Beobide and P. Román, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3593.
 17. B. Lippert, in *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. K. D. Karlin, John Wiley and Sons, New York, 2005, vol. 54, 385; H. Sigel, *Pure Appl. Chem.*, **2004**, 76, 1869; T. L. McConnell, C. A. Wheaton, K. C. Hunter and S. D. Wetmore, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 6351; L. Gorb, Y. Podolyan, P. Dziekonski, W. A. Sokalski and J. Leszczynski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 10119; C. E. Crespo-Hernandez, B. Cohen, P. M. Hare, B. Kohler, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 1977; H. Chen and L. Shuhua, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 8443.
 18. (a) G. De Munno, M. Medaglia, D. Armentano, J. Anastassopoulou, T. J. Theophanides, *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1625; (b) A. Erxleben, S. Metzger, J. S. Britten, C. J. L. Lock, A. Albinati, B. Lippert, *Inorg. Chim Acta* **2002**, 339, 461; (c) M. G. Anorbe, M. S. Luth, M. Roitzsch, M. M. Cerda, P. Lax, G. Kampf, H. Sigel, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1046; (d) J. Ruiz, N. Cutillas, C. Vincente, M. D. Villa, G. Lopez, J. Lorenzo, F. X. Aviles, V. Moreno, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7365.
 19. W. Bruning, I. Ascaso, E. Freisinger, M. Sabat, B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 339, 400; W. Bruning, E. Freisinger, M. Sabat, R. K. O. Sigel, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4681.
 20. M. A. Geday, G. De Munno, M. Medaglia, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 511
 21. a) J. A. R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2301; b) Z. Qin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3967; c) S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, O. Mamula, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3905; d) Hiraoka, S.; Harano, K.; Shiro, M.; Ozawa, Y.; Yasuda, N.; Toriumi, K.; Shionoya, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6488.
 22. a) S. Neidle, G. L. Taylor, A. B. Robins, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 1838-1841; b) B. T. Khan, K. M. Mohan, S. R. A. Khan, K. Venkatasubramanian, T. Satyanarayana, G. Y. S. K. Swamy, *Polyhedron* **1996**, 15, 63-67; c) D. J. Szalda, L. G. Marzilli, T. J. Kistenmacher, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **1975**, 63, 601-605; d) D. J. Szalda, T. J. Kistenmacher, *Acta Crystallogr.* **1977**, B33, 865-869.
 23. a) J. F. Conn, J. J. Kim, F. L. Suddath, P. Blattmann, A. Rich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96; 7152; b) S. J. Angus-Dunne, R. J. Batchelor, A. S. Tracey, F. W. B. Einstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117 (19), 5292-5296; c) K. Yamanari, R. Ito, S. Yamamoto, T. Konno, A. Fuyuhiko, M. Kobayashi, R. Arakawa, *Dalton Trans.* **2003**, 380.
 24. a) Armentano D. , Mastropietro T. F. , Rossi R., Rossi P., Julve M., De Munno G. *J. Am. Chem. Soc.*, (Communication) **2007**, 129; 2740; b) J. J. Christensen, J. H. Rytting, R. M. Izatt, *J. Chem. Soc. (B)*, **1970**, 1643.

25. a) Doyle R. P.; Bauer T.; Julve M.; Lloret F.; Cano J.; Nieuwenhuyzen M.; Kruger P. E. *Dalton Trans.* **2007**, 5140-5147; b) Naskar J. P.; Drew M. G. B.; Hulme A.; Tocher D. A.; Datta D. *CrystEngComm.* **2005**, 7(8), 67–70 and references therein; c) Graham A.; Meier S.; Parsons S.; Winpenny R. E. P. *Chem. Commun.* **2000**, 811-812.
26. a) M. Palaniandavar, I. Somasundaram, M. Lakshminarayanan, H. J. Manohar, *Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 1333; b) P. Tamil Selvi, M. Murali, M. Palaniandavar, M. Kockerling, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 340, 139.
27. a) D.J. Szalda, L.G. Marzilli, T.J. Kistenmacher, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 63 **1975** 601; b) K. Saito, R. Terashima, T. Sakaki, K. Tomita, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 61 **1974** 83.
28. L.G. Marzilli, D.J. Szalda, T.J. Kistenmacher, *Acta Crystallogr., B* 31 **1975** 2416.
29. T.J. Kistenmacher, L.G. Marzilli, D.J. Szalda, *Inorg. Chem.* 14 **1975** 2076.
30. M. Sundaralingam, J.A. Carrabine, *J. Mol. Biol.* 61 **1971** 287.
31. M. Palaniandavar, I. Somasundaram, M. Lakshminarayanan, H. Manohar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996** 1333.
32. A. Panfil, A. Terron, J.J. Fiol, *Polyhedron* 13 **1994** 2513.
33. B.J. Hathaway, *Struct. Bonding (Berlin)* 14 **1973** 49.
34. a) G. C. van Stein, G. van Koten, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, E. A. Klop (**1983**) *Inorg.Chim.Acta*, 78, L61; b) M. B. Cingi, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini (**1978**) *Acta Crystallogr., Sect.B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 34, 412; c) B. Barszcz, T. Glowiak, J. Jezierska (**1999**) *Polyhedron*, 18, 3713; d) Y. Moreno, P. Hermosilla, M. T. Garland, O. Pena, R. Baggio (**2006**) *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.*, 62, m404; e) Xiao-Ming Chen, T. C. W. Mak (**1991**) *Polyhedron*, 10, 273; f) B. F. Abrahams, M. G. Haywood, R. Robson, D. A. Slizys (**2003**) *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42, 1112; g) B. F. Abrahams, A. Hawley, M. G. Haywood, T. A. Hudson, R. Robson, D. A. Slizys (**2004**) *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2894.
35. Altri esempi di intorni ottaedrici compressi per lo ione Cu(II) sono riscontrabili in: a) T. Miyoshi, T. Iwamoto, Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 7, 97; b) J. Suarez-Varela, H. Sakiyama, J. Cano, E. Colacio, *Dalton Trans.* **2007**, 249; c) E. Yang, Jian Zhang, Zhao-Ji Li, Song Gao, Yao Kang, Yu-Biao Chen, Yi-Hang Wen, Yuan-Gen Yao, *Inorg.Chem.* **2004**, 43, 6525; d) J. Granifo, M. T. Garland, R. Baggio, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 568; e) M. Jagoda, S. Warzeska, H. Pritzkow, H. Wadepohl, P. Imhof, J. C. Smith, R. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127,15061; f) De Munno, G.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Caneschi, A., *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2048.

Allegato 6
(pp. 231 – 233)

D. Armentano, N. Marino, T. F. Mastropietro, J. Martínez-Lillo, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, “Self-assembly of a chiral carbonate- and cytidine-containing dodecanuclear Cu^{II} complex: a multi-arms-supplied globular capsule”, *Inorg. Chem.*(**2008**), *47*, 10229-10231 (Communication).

Supplementary Material
(pp. 234 – 237)

Self-Assembly of a Chiral Carbonate- and Cytidine-Containing Dodecanuclear Copper(II) Complex: a Multiarm-Supplied Globular Capsule

Donatella Armentano,[†] Nadia Marino,[†] Teresa F. Mastropietro,[†] José Martínez-Lillo,[†] Joan Cano,[‡] Miguel Julve,[§] Francesc Lloret,[§] and Giovanni De Munno^{*†}

Dipartimento di Chimica, Università della Calabria, via P. Bucci 14/c, 87036 Rende, Cosenza, Italy, Departament de Química Inorgànica, Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTC) and Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA), Universitat de Barcelona, Barcelona 08028, Spain, and Departament de Química Inorgànica/Institut de Ciència Molecular, Universitat de València, Polígono La Coma s/n, 46980 Paterna (València), Spain

Received September 22, 2008

A dodecanuclear copper(II) globular-shaped structure has been obtained with the cytidine nucleoside and the templating carbonate anion. It shows receptor properties through anion–cation and multiple anion– π interactions toward ClO_4^- as well as an overall antiferromagnetic coupling.

The design and synthesis of supramolecular metal-mediated assemblies of organic building blocks has been recognized as an excellent strategy to build well-defined nanosized molecules for potential application in molecular nanotechnology.¹ This method has great versatility because of the wide variety of transition-metal ions and multidentate ligands that allow control of the shape of these assemblies, regulation of their sizes, and functionalization of their structures.²

The constituents of the nucleic acids undoubtedly offer resourceful building blocks for complex formation with metal ions, as shown by the high ordered structures obtained,³ however, quite surprisingly, a survey in the literature reveals that only a small number of X-ray structures including

nucleosides has been published.^{3d,e,4} In this respect, the first example of an octanuclear copper(II) cytidinate complex of formula $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cu}_8(\text{Hcyd})_8(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4](\text{CF}_3\text{SO}_3)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**3**; H_2cyd = cytidine) exhibiting fascinating calixarene-like motifs was reported by some of us very recently.^{3e}

Here we show how the cytidine can be a suitable candidate for the design of not only (supra)molecular metallocyclic arrays but also discrete macromolecules of nanoscopic dimensions with hollow structures, simply depending on the nature of the employed counterion. The chiral dodecanuclear copper(II) complex of formula $[\text{Cu}_{12}(\text{Hcyd})_{12}(\text{CO}_3)_2](\text{ClO}_4)_8 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**1**), which results from the spontaneous self-organization of cytidinate groups and Cu^{II} ions upon atmospheric CO_2 uptake, opens this new research avenue.⁵ Its preparation, X-ray structure, variable-temperature magnetic properties, and theoretical study by density functional theory (DFT)-type calculations (see the Supporting Information) are reported herein.

Initially, compound **1** was serendipitously isolated as a pale-green crystalline solid from the reaction of aqueous solutions of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and H_2cyd in a 1:1 metal-to-ligand molar ratio, with the main product being X-ray-quality violet parallelepipeds of the mononuclear compound $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{cyd})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**; see the Supporting Information). Once the structure of **1** was determined, it was prepared

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: demunno@unical.it.

[†] Università della Calabria.

[‡] Universitat de Barcelona.

[§] Universitat de València.

- (1) (a) Lehn, J.-M. *Science* **2002**, *295*, 2400–2403. (b) Lehn, J.-M. In *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1995. (c) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908. (d) Argent, S. P.; Adams, H.; Riis-Johannessen, T.; Jeffery, J. C.; Harding, L. P.; Ward, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 72–73.
- (2) Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908.
- (3) (a) Sivakova, S.; Rowan, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 9–21. (b) Rauterkus, M. J.; Krebs, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 1300. (c) Navarro, J. A. R.; Freisinger, E.; Lippert, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 147. (d) Galy, J.; Mosset, A.; Grenthe, I.; Puigdoménech, I.; Sjöberg, B.; Hultén, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 380. (e) Armentano, D.; Mastropietro, T. F.; Julve, M.; Rossi, R.; Rossi, P.; De Munno, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2740–2741.

- (4) (a) Neidle, S.; Taylor, G. L.; Robins, A. B. *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1838–1841. (b) Khan, B. T.; Mohan, K. M.; Khan, S. R. A.; Venkatasubramanian, K.; Satyanarayana, T.; Swamy, G. Y. S. K. *Polyhedron* **1996**, *15*, 63–67. (c) Szalda, D. J.; Marzilli, L. G.; Kistenmacher, T. J. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1975**, *63*, 601–605. (d) Szalda, D. J.; Kistenmacher, T. J. *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 865–869.
- (5) (a) Doyle, R. P.; Bauer, T.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Nieuwenhuyzen, M.; Kruger, P. E. *Dalton Trans.* **2007**, 5140–5147. (b) Naskar, J. P.; Drew, M. G. B.; Hulme, A.; Tocher, D. A.; Datta, D. *CrystEngComm* **2005**, *7* (8), 67–70, and references cited therein. (c) Graham, A.; Meier, S.; Parsons, S.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Commun.* **2000**, 811–812.

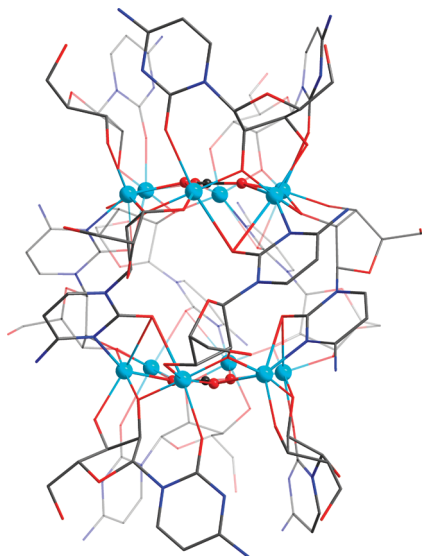


Figure 1. Side view of the globular-shaped dodecanuclear $[\text{Cu}_{12}(\text{Hcyd})_{12}(\text{CO}_3)_2]^{8+}$ cation in **1**.

as the unique product by slow diffusion of 2-propanol into an aqueous solution containing the reagents and whose pH was fixed at 7.0 with the careful addition of solid Na_2CO_3 .

Compound **1** exhibits an aesthetic globular-shaped structure in which 12 Cu^{II} ions are connected by 2 templating carbonate ions and 6 monodeprotonated cytidine molecules, to form an ellipsoidal capsule supplied by a further 6 hanging Hcyd^- groups (Figure 1). Two *quasi*-planar hexagons of Cu^{II} centers arise from the coordination of bridging carbonate ions in a μ_6 fashion^{5c,6} (Figure 2a), as is similarly observed in some Ni^{II} -, Mo^{V} -, and $\text{V}^{\text{IV}}\text{CO}_3^{2-}$ -supported macrocyclic complexes.^{5c,9} The overall structure can be viewed as an assembly of these two hexanuclear subunits, held together by six Hcyd^- ligands coordinated via $\text{N}(3)-\text{O}(2)$ and $\text{O}(2)-\text{O}(3')$ as bidentate/unidentate bridges, so that the two carbonate ions are perfectly staggered (Figure S2 in the Supporting Information). These bridging Hcyd^- ligands alternate in a head-to-tail fashion, so that in-set $\pi-\pi$ interactions take place between the heterocycles of neighboring Hcyd^- with an interplanar distance of ca. 3.6 Å and about an 80% overlap. The orientation of the nucleobase rings is such to have the carbonyl pointing toward the inner part of the cavity, with $\text{O}(2)$ simultaneously linked to two Cu atoms. In this way, each Cu^{II} ion is six-coordinated in an elongated distorted octahedral environment (Figure S1 in the Supporting Information). The coordination mode of the Hcyd^- ligand in **1** is related to that found in **3**, where a purely bidentate mode via $\text{N}(3)-\text{O}(2)$ and an additional coordination via ribose $\text{O}(3')$ atoms and $\mu_2-\text{O}(2')$ were observed. Nevertheless, the bridging role of $\text{O}(2)$ in **1** is unprecedented, and it could be invoked among the driving forces that allow the occur-

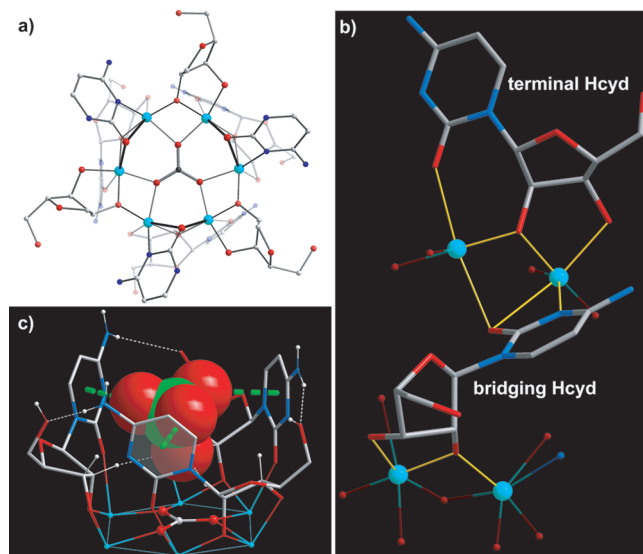


Figure 2. (a) Perspective view of the hexanuclear copper(II) motif in **1**, showing the centered μ_6 -carbonate ion [the values of the Cu–Cu distances vary in the range 3.027(2)–3.081(2) Å]. (b) View of a fragment of **1** showing the two different coordination modes of the Hcyd ligand. (c) View of the basketlike cavity in **1** with an encapsulated perchlorate anion.

rence of this globular-shaped compound. The final dodecameric structure is completed by six terminal Hcyd^- ligands, three for each Cu_6 moiety, coordinating through $\text{O}(3')-\text{O}(2')$ and $\text{O}(2)-\text{O}(3')$ to two adjacent Cu atoms in the bidentate/monodentate coordination mode (Figure 2b). The exocyclic NH_2 groups and the ribose alcoholic termination strictly interact through intramolecular hydrogen bonds in such a way as to build a basketlike cavity (Figure 2c). Because of their nature, the two terminal cavities are good to encapsulate a perchlorate anion as a guest, which is anchored to the cytidinate arms by means of weak $\text{C}-\text{H}(\text{ribose})\cdots\text{O}$ and anion- π -type interactions,⁷ (Figures 2c and S3 in the Supporting Information), while two water molecules were found in the central hydrophilic hollow space.

A few points deserve to be discussed to close this structural description. There is no doubt that the substitution of the triflate counterion (**3**) by the perchlorate one (**1**) causes an expansion in the nuclearity of the resulting species. It is worth nothing that this is translated into not only a different topology net but also different receptor properties, with the octamer and dodecamer compounds having just one and two distinct cavities, respectively, capable of hosting cations (**3**) or anions (**1**) with the appropriate dimension and shape. At the same time, it is noticeable that **1** requires the assistance of a coordinated carbonate. However, no CO_2 fixation occurs in the presence of triflate, most likely because of the slowness of this process with respect to the direct coordination of the counterion to the Cu^{II} ions, which definitively leads to the formation of **3**. The occurrence of the two types of Hcyd^- ligands, one serving as a bridge and the other as a blocking group, is quite interesting from a coordination chemistry viewpoint.

It should be noted that not only do they exhibit two different coordination modes in **1** but also they do not match the observed one in **3**, with the bridging character of $\text{O}(2)$ (bridging Hcyd^-) and the uncoordinated $\text{N}(3)$ (terminal Hcyd^-) being unprecedented for a monodeprotonated cytidinate group, evidencing

- (6) (a) Tong, M.-L.; Monfort, M.; Clemente-Juan, J. M.; Chen, X.-M.; Bu, X.-H.; Ohba, M.; Kitagawa, S. *Chem. Commun.* **2005**, 233–235. (b) Mak, T. C. W.; Li, P.-j.; Zheng, C.-m.; Huang, K.-Y. *Chem. Commun.* **1986**, 159, 7–1598. (c) Manos, M. J.; Keramidis, A. D.; Woollins, J. D.; Z. Slawin, A. M.; Kabanos, T. A. *Dalton Trans.* **2001**, 341, 9–3420.
- (7) (a) Schottel, B. L.; Chifotides, H. T.; Dunbar, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 68–83. (b) Mooibroek, T. J.; Black, C. A.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 1082–1093.

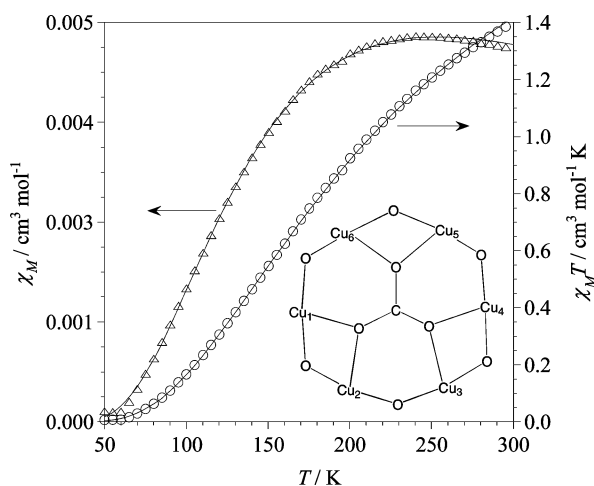


Figure 3. Temperature dependence of $\chi_M T$ and χ_M for **1**: (O and Δ) experimental data; (—) best-fit curve (see text). The inset shows the magnetic coupling scheme within each hexanuclear ring.

its great versatility as a ligand. Finally, the occurrence in **1** as in **3** of coordination through O(2') and O(3'), a very unusual feature for nucleosides, seems to validate the even partial (*in situ*) deprotonation of the neutral species as a good strategy to make the ribose O atoms competitive *versus* the N(3)–O(2) sites with respect to metal coordination.

The magnetic properties of **1** under the form of a $\chi_M T$ and χ_M *versus* T plot (χ_M is the magnetic susceptibility per six Cu^{II} ions) are shown in Figure 3. At room temperature, $\chi_M T$ is $1.32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, a value that is significantly below that expected for six magnetically isolated spin doublets ($\chi_M T = 2.25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ with $g = 2.0$). When cooling, $\chi_M T$ continuously decreases to vanish at ca. 50 K. The magnetic susceptibility exhibits a broad maximum at ca. 230 K. These features are typical of an overall antiferromagnetic coupling, leading to a diamagnetic ground spin state.

The great intramolecular distance between the two hexameric rings in **1** allows us to consider it as two magnetically isolated hexacopper(II) rings. An inspection of the structure of each hexameric ring [Cu(1)–Cu(6)] shows the occurrence of several intraring exchange pathways involving the equatorial bonds at each Cu atom. This is why, in order to establish the best spin coupling model, we performed DFT-type calculations on the real hexameric unit.

These calculations (see Table S3 in the Supporting Information) show that the main exchange pathways and the calculated magnetic couplings across them are the following: (i) one ribose O atom and a carbonate O atom as two monatomic bridges ($J_{12} = J_{34} = J_{56} = J_I = -350 \text{ cm}^{-1}$); (ii) one carbonate bridge in the *anti-anti* conformation ($J_{14} = J_{25} = J_{36} = J_{II} = -26 \text{ cm}^{-1}$); (iii) one ribose O atom and a carbonate group in the *syn-syn* conformation as a bridge ($J_{16} = J_{23} = J_{45} = J_{III} = +37 \text{ cm}^{-1}$); (iv) one carbonate bridge in the *anti-syn* conformation [$J_{13} = J_{35} = J_{15} = J_{24} = J_{46} = J_{26} = J_{IV} = -5.1 \text{ cm}^{-1}$ (average value; see Table S3 in the Supporting Information)] (see inset of Figure 3).

Having this data in mind, the analysis of the magnetic data of **1** was carried out through the Hamiltonian $\hat{H} = -J_I(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_5 \cdot \hat{S}_6) - J_{II}(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_4 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_6) - J_{III}(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_4 \cdot \hat{S}_5) - J_{IV}(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_5 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_4 +$

$\hat{S}_4 \cdot \hat{S}_6 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_6)$. The set of best-fit parameters were $J_I = -286 \text{ cm}^{-1}$, $J_{II} = -41.8 \text{ cm}^{-1}$, $J_{III} = +41.4 \text{ cm}^{-1}$, and $J_{IV} = +3.3 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.06$. The calculated curve matches very well the magnetic data in the whole temperature range explored. It is quite satisfying to see that the values obtained through the fit agree in magnitude and sign with the calculated ones (except for J_{IV} , whose value is so small that the discrepancy observed is physically reasonable). The strongest magnetic coupling observed through the double monatomic bridges (I) is as expected,⁸ and a survey of the available magnetostructural data of carbonate-bridged copper(II) complexes⁹ shows that intermediate antiferromagnetic interactions are observed through the carbonate bridge in the *anti-anti* conformation (II), whereas they are weak, either ferro- or antiferromagnetic, across the *anti-syn* one (IV). Finally, the *a priori* surprising relatively large ferromagnetic coupling observed in III [a strong antiferromagnetic coupling is predicted in the copper(II) complexes when only one of the two bridges involving III occurs] is due to the counter-complementarity effect between the combined *syn-syn* carbonate and monatomic ribose O bridges, as known for dicopper(II) units with *syn-syn* carboxylate and either monatomic phenolate,^{10a} alkoxo,^{10b} hydroxo,^{10c,d} or azido N (end-on coordination mode)^{10e} atoms.

In summary, we report here the preparation and magnetostructural investigation of the second example of copper(II) cytidinate macromolecules exhibiting an overall antiferromagnetic behavior and a unprecedented multiarm-supplied globular shape, where two distinct cavities with different dimension/shape and receptor properties occur.

Acknowledgment. This work was supported by the Italian MIUR, the Università della Calabria and Regione Calabria (POR Calabria 2000/2006, misura 3.16, progetto PROSICA), the Spanish MEC (Project CTQ2007-61690, Consolidet-Ingenio in Molecular Nanoscience CSD2007-0010 and CTQ-2005-08123-C02-02/BQU), and the Catalan Government (Grant 2005SGR-00036). The computer resources, technical expertise, and assistance from the Barcelona Supercomputing Center (Centro Nacional de Supercomputación) are also acknowledged.

Supporting Information Available: X-ray crystallographic files in CIF format, Figures S1–S3, details of the crystallography with selected bond distances for **1** and **2** (Tables S1 and S2), a view of the $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{cyd})_4]^{2+}$ cation in **2** (Figure S4) and its packing (Figure S5), synthesis of **1** and **2**, IR spectra (Figures S6 and S7), and a TGA curve for **1** (Figure S8), computational details and discussion on the calculated magnetic couplings, magnetic exchange couplings in **1** with an indication of the bridging ligands involved and selected structural parameters (Table S3). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC801815S

- (8) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297–1303.
- (9) Escuer, A.; Vicente, R.; Kumar, S. B.; Mautner, F. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3473–3479.
- (10) (a) Nishida, Y.; Kyda, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2633–2640. (b) Tudor, V.; Kratsov, V. Ch.; Julve, M.; Lloret, F.; Simonov, Y. A.; Averkiev, B. B.; Andruh, M. *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2066–2072. (c) Gutiérrez, L.; Alzuet, G.; Real, J. A.; Cano, J.; Borrás, J.; Castiñeiras, A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3608–3614. (d) Gutiérrez, L.; Alzuet, G.; Real, J. A.; Cano, J.; Borrás, J.; Castiñeiras, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *8*, 2094–2102. (e) Thompson, L. K.; Tandon, S. S.; Lloret, F.; Cano, J.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3301–3306.

Self-assembly of a chiral carbonate- and cytidine-containing dodecanuclear Cu^{II} complex: a multi-arms-supplied globular capsule

Donatella Armentano, Nadia Marino, Teresa F. Mastropietro, José Martínez-Lillo, Joan Cano, Miguel Julve, Francesc Lloret and Giovanni De Munno*

SUPPLEMENTARY MATERIAL (versione ristretta)

1. Experimental details for the crystal structure determination of [Cu₁₂(Hcyd)₁₂(CO₃)₂](ClO₄)₈·11H₂O (**1**)

Single crystal X-ray diffraction data of **1** were collected at $T = 100$ K on a Bruker-Nonius X8APEXII CCD area detector diffractometer using monochromatized Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) and processed through the SAINT¹ reduction and SADABS² absorption software. The structure was solved by Patterson method and subsequently completed by Fourier recycling using the SHELXTL³ software packages and refined by the full-matrix least-squares refinements based on F^2 with all observed reflections. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically except the oxygen atoms of three of the four perchlorate anions (Cl1, Cl3 and Cl5) and those of the crystallization water molecules. The hydrogen atoms of the cytidinate ligands were set in calculated positions and refined as riding atoms, except those on the O2' and O3' oxygen atoms and those on C5'F and O5'F, since the latter was found disordered into two positions with an occupancy factor of 0.5 each one. The hydrogen atoms on the water molecules were neither found nor calculated. The perchlorate anions were located on a ΔF map and refined with restraints on positions. Furthermore, two sets with an occupancy factor of 0.4/0.6 and 0.5/0.5, were found for the oxygen atoms of the perchlorate anions Cl1-O and Cl4-O, respectively. Finally, the perchlorate anion (Cl5-O) was found highly disordered. It was located on a ΔF map and after a first refinement of positions and thermal factor, it was fixed, with an occupancy factor of 0.5. One of the water molecules (O1W) was found to be disordered over two positions with an occupancy factor of 0.5 each one, while for the O5W, O6W, O7W and O8W water molecules, a good model was found refining each one with an occupancy factor of 0.5, with an overall water content in agreement with TGA analysis (Fig. S7). The residual maximum and minimum peaks in the final Fourier-difference maps were 1.733 and -1.042 e Å⁻³, respectively.

The final geometrical calculations were carried out with the PARST97 program⁴ whereas the graphical manipulations were performed with the DIAMOND program⁵.

Crystal data for 1: C₁₁₀H₁₆₆Cl₈Cu₁₂N₃₆O₁₀₉, $M = 4782.85$, monoclinic, space group $C2$, $a = 22.266(2)$, $b = 25.164(2)$, $c = 18.699(2)$ Å, $\beta = 119.100(4)^\circ$, $V = 9154.70(16)$ Å³, $T = 100(2)$ K, $Z = 2$, $\mu = 1.599$ mm⁻¹, $D_c = 1.735$ g cm⁻³, 36656 reflections collected, 16337 unique ($R_{\text{int}} = 0.0456$), final $R1 = 0.0700$, $wR2 = 0.1904$, $GOF = 1.042$ for 12593 observed reflections, data / restraints / parameters = 16337 / 61 / 1180, Abs. struct. param. = 0.01(2). CCDC 696809, contains the supplementary crystallographic data for **1**.

2. Experimental details for the crystal structure determination of [Cu(H₂cyd)₄](ClO₄)₂·5H₂O (**2**)

Single crystal X-ray diffraction data of **2** were collected at $T = 298$ K on a Bruker-Nonius X8APEXII CCD area detector diffractometer using monochromatized Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) and processed through the SAINT¹ reduction and SADABS² absorption software. The structure was solved by Patterson method and subsequently completed by Fourier recycling using the SHELXTL³ software packages and refined by the full-matrix least-squares refinements based on F^2 . The hydrogen atoms of the organic ligands were set in calculated positions and refined as riding atoms. The hydrogen atoms of the water molecules were neither found nor calculated. One of the water molecules (O4W) was found to be disordered over two positions with a refined occupancy factor of 0.7/0.3 each one. The

perchlorate anions were located on a ΔF map and refined with restraints on positions. Their oxygen atoms were found disordered on two sets of positions with an occupancy factor of 0.5 each one. Refinement of 740 variables with anisotropic thermal parameters for all non hydrogen atoms, except the oxygen atoms of perchlorate anions and those of the crystallization water molecules, gave $R = 0.0554$, $wR = 0.1652$ and $GOF = 1.048$. The residual maximum and minimum peaks in the final Fourier-difference maps were 0.739 and -0.548 e \AA^{-3} , respectively.

The final geometrical calculations were carried out with the PARST97 program⁴ whereas the graphical manipulations were performed with the DIAMOND program⁵.

Crystal data for 2: $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{CuN}_{12}\text{O}_{33}$, $M = 1325.39$, orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a = 11.1981(4)$, $b = 19.2273(5)$, $c = 24.7830(8)$ \AA , $V = 5336.0(3)$ \AA^3 , $T = 298(2)$ K, $Z = 4$, $\mu = 0.622$ mm^{-1} , $D_c = 1.663$ g cm^{-3} , 61260 reflections collected, 16269 unique ($R_{\text{int}} = 0.0272$), final $R1 = 0.0554$, $wR2 = 0.1652$, $GOF = 1.048$ for 13301 observed reflections, data / restraints / parameters = 16269 / 40 / 740, Abs. struct. param. = 0.00(1). CCDC 696810, contains the supplementary crystallographic data for **2**.

3. Details on magnetic measurements

Variable temperature (1.9-295 K) magnetic susceptibility measurements were carried out with a Quantum Design SQUID magnetometer. The magnetic data were corrected for the diamagnetism of the constituent atoms, the temperature-independent paramagnetism [60×10^{-6} $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ per copper(II) ion] and for the sample holder.

4. Computational Details

Experimental The theoretical calculations were performed on a hexanuclear ring of **1** with the hybrid B3LYP functional (Becke A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652) through the NWChem code (Apra E. *et al.*, NWChem 4.7, Richland, Washington, 2005; b) Kendall R. A.; Apra E.; Bernholdt D. E.; Bylaska E. J.; Dupuis M.; Fann G. I.; Harrison R. J.; Ju J. L.; Nichols J. A.; Nieplocha J.; Straatsma T. P.; Windus L.; Wong A. T. *Comp. Phys. Comm.* **2000**, *128*, 260) using the quadratic convergence approach and a guess function generated by the Jaguar 6.5 code (Jaguar 6.0, Schrödinger Inc., Portland, 2005). The triple- ζ all electron Gaussian basis set proposed by Schaefer *et al.* was employed (Schaefer A.; Huber C.; Ahlrichs R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835)

Discussion In our calculations, although some bond lengths present unusual large values, we have employed the experimental structures that take into account small variations in the geometry induced by intermolecular interactions that may result in large changes in the calculated exchange coupling constants due to the strong dependence of the magnetic properties with structural parameters. Calculations with the B3LYP functional⁶ were performed with NWChem code⁷ using the quadratic convergence approach and a guess function generated with the Jaguar 6.5 code.⁸ The triple- ζ all electron Gaussian basis set proposed by Schaefer *et al.* was employed.⁹

Theoretical methods based on density functional theory (DFT) have been extensively employed since some time ago to study the spin states from simple molecules¹⁰ to polynuclear metal clusters.¹¹ Such a methodology also allows to obtain all the exchange coupling constants that are involved in polynuclear transition metal complexes.^{12,13} In order to calculate the n J_i exchange coupling constants of a polynuclear complex, we must at least perform $n+1$ energy calculations of different spin configurations that correspond to single-determinant Kohn-Sham solutions.¹² Such spin configurations must be selected in such way that it is possible to solve a system of n equations with n unknowns, the J_i values. In this way, six calculations are necessary for the Cu_6 model in order to obtain the five exchange coupling constants (see Table S3). But, additional electronic configurations have been calculated to verify possible errors or lacks in the computational procedure. The values of J_i constants are obtained by a fitting process from the energy found for following spin configurations: a high spin ($S = 3$), two $S = 2$ ($\{\text{Cu}_1\}$ and $\{\text{Cu}_2\}$), three $S = 1$ ($\{\text{Cu}_1, \text{Cu}_2\}$, ($\{\text{Cu}_1, \text{Cu}_3\}$ and ($\{\text{Cu}_1, \text{Cu}_4\}$) and three $S = 0$ ($\{\text{Cu}_1, \text{Cu}_2, \text{Cu}_3\}$, ($\{\text{Cu}_1, \text{Cu}_2, \text{Cu}_4\}$ and ($\{\text{Cu}_1, \text{Cu}_3, \text{Cu}_5\}$) spin distributions, where only the spin-down centers are indicated in the notation used here

Discussion on the calculated magnetic couplings

The dodecanuclear complex is constituted by two hexanuclear rings, which are connected by the Heyd' group. This ligand provides a very large exchange pathway and, therefore, the system can be considered as two identical isolated hexameric units. Within each hexameric ring, several exchange pathways are present. They have been described in the manuscript and a summary of them with more important geometrical parameters is shown in Table S3. Noting that, whereas four different magnetic couplings have been considered in the fit, J_{IV} coupling is split into two ones (J_{IV} and J_V) in the DFT study. In fact, the last situation is more correct because of J_{IV} and J_V deal with different coordination spheres for the copper(II) ions. However, results from DFT calculations show that the values obtained for J_{IV} and J_V constants are very close. This justifies the approach that we have used in the fitting which avoids also the overparametrization. On the other hand, the symmetry of the exchange coupling topology is higher than that observed in the experimental geometry of the hexameric unit. Although, the experimental geometrical changes are not very important, they are large enough to infer standard errors larger than those usually observed. Thus, J_{IV} and J_V show values smaller than their standard error allowing possible ferromagnetic interactions, such as deduced from the analysis of the experimental data.

Table S3. Magnetic exchange couplings in **1** with indication of the bridging ligands involved and selected structural parameters

Magnetic Coupling	Copper pairs	$d_{Cu-Cu}^{a,b}$	Bridging ligand	Cu-O-Cu Angle ^{a,c}	$d_{Cu-O}^{a,b}$	$J_{exp}^{d,e}$	$J_{theo}^{d,f}$
J_I	1 - 2 3 - 4 5 - 6	3.046(3)	μ -OR μ -OCO ₂	107.4(13) 95.4(18)	1.871(19); 1.910(10) 1.996(19); 2.12(4)	-286	-350 ± 12
J_{II}	1 - 4 2 - 5 3 - 6	6.119(24)	μ -CO ₂ O (<i>anti-anti</i>)		1.996(19); 2.12(4)	-41.8	-26 ± 8
J_{III}	1 - 6 2 - 3 4 - 5	3.080(5)	μ -OR μ -CO ₂ O (<i>syn-syn</i>)	107.9(11)	1.89(4); 1.919(20) 1.996(19); 2.12(4)	+41.4	+37 ± 13
J_{IV}	1 - 3 3 - 5 1 - 5	5.201(15)	μ -CO ₂ O (<i>syn-anti</i>)		1.996(19)	+3.3	-7 ± 9
J_V	2 - 4 4 - 6 2 - 6	5.394(17)	μ -CO ₂ O (<i>syn-anti</i>)		2.12(4)	+3.3	-3 ± 9

^a Average values. Standard deviations are shown in parentheses. ^b Values in Å. ^c Values in degrees. ^d Values in cm⁻¹. ^e Values obtained from a least-squares fit of the magnetic data. ^f Values obtained from DFT calculations.

References

1. SAINT, Version 6.45, Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, WI, USA, 2003
2. SADABS, Version 2.03, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA 2000
3. SHELXTL NT, Version 5.10, Bruker Analytical X-ray Inc., Madison, WI, USA, 1998.
4. M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.*, 1995, **28**, 659.
5. DIAMOND 2.1d, Crystal Impact GbR, CRYSTAL IMPACT K; Brandeburg & H. Putz GBR, Bonn, Germany, 2000.
6. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
7. (a) Aprà, E. et al. NWChem 4.7 Richland, Washington, 2005; (b) Kendall, R. A.; Apra, E.; Bernholdt, D. E.; Bylaska, E. J.; Dupuis, M.; Fann, G. I.; Harrison, R. J.; Ju, J. L.; Nichols, J. A.; Nieplocha, J.; Straatsma, T. P.; Windus, T. L.; Wong, A. T. *Comp. Phys. Comm.* **2000**, *128*, 260.
8. Jaguar 6.0; Schrödinger, Inc.: Portland, 2005.
9. Schaefer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
10. Goursot, A.; Malrieu, J. P.; Salahub, D. R., *Theor. Chim. Acta* **1995**, *91*, 225.
11. Castro, M.; Salahub, D. R., *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 10955.
12. (a) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297-1303 (b) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P., *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 1391. (c) Ruiz, E.; Rodriguez-Forteza, A.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P., *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 982. (d) Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cano, J.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164110.
13. (a) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122. (b) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Caneschi, A.; Gatteschi, D., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6791.

Allegato 7
(pp. 241 – 244)

T. F. Mastropietro, D. Armentano, G. De Munno, N. Marino, T. Theophanides, J. Anastassopoulou, “Supramolecular Assemblies of Nucleobase Derivative 1-Mecyt with Mg(II) and Ni(II) and Solid –State Transformation of Ni(II) Phase: A Comprehensive Evidence of Their Different Reactivity Towards 1-Mecyt. [1-Mecyt = 1-Methylcytosine]”, *Crystal Growth & Design* (2007), 7(4), 609-612 (Communication).

Supramolecular Assemblies of Nucleobase Derivative 1-Mecyt with Mg(II) and Ni(II) and Solid-State Transformation of Ni(II) Phase: A Comprehensive Evidence of Their Different Reactivity toward 1-Mecyt [1-Mecyt = 1-Methylcytosine]Teresa F. Mastropietro,[§] Donatella Armentano,[§] Nadia Marino,[§] Giovanni De Munno,^{*,§} Jane Anastassopoulou,[†] and Theophilos Theophanides[†]*Dipartimento di Chimica, Università della Calabria, 87030 Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy, and Chemical, Engineering, Radiation Chemistry and Biospectroscopy, National Technical University of Athens, Zografu 15780, Athens, Greece*

Received December 7, 2006; Revised Manuscript Received January 15, 2007

ABSTRACT: The synthesis and crystal structure of the compounds $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_2]\text{Cl}_2$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_2]\text{Cl}_2$ (**2**), and $[\text{Ni}(1\text{-Mecyt})_2\text{Cl}_2]$ (**3**) (where 1-Mecyt = 1-Methylcytosine) are reported. Compounds **1** and **2** consist of hexaquo ions, 1-Mecyt molecules, and chloride ions self-assembled through an extended network of hydrogen-bonding interactions. Compound **3** is made of $[\text{Ni}(1\text{-Mecyt})_2\text{Cl}_2]$ units, with the 1-Mecyt molecules directly coordinated to the metal centers through the N(3) and O(2) atoms. When crystals of compound **2** are allowed to stand in air for 1 week, a solid transformation occurs. The results of our investigation clearly suggest that a solid-state reaction takes place in **2**, leading to **3**.

Studies on metal ion-nucleic acid interactions are of great current interest because metal ions play a crucial role in the structure and function of nucleic acid and genetic information transfer.¹ Many research efforts based on crystallographic studies have been dedicated to the rational design and elaboration of biomimetic systems based on the interaction of nucleobases and their derivatives with a wide range of metal ions.² The binding mode of a specific nucleobase toward a metal ion depends essentially on the metal ion hardness or softness, the basicity of the donor site of the nucleobase, and eventually on auxiliary ligands coordinated to the metal center.³ The binding patterns have been often established with pyrimidine base blocked at N1 and purine base blocked at N9 to make them biologically relevant.

In particular, with cytosine (Cyt) and the substituted nucleobase 1-methylcytosine (1-Mecyt), the metal binding can occur via N3, O2, N4, and simultaneously via N3–O2 or N3–N4. The N4 and N3–N4 coordination modes are reported for Pt(II)-containing 1-Mecyt compounds.⁴ Binding to N3 or O2 is favored, depending on the softness or hardness of the metal ion and probably steric aspects. Most metal ions prefer the N3 coordination mode.^{5,6} Only few complexes with the O2 binding mode are known, but for most of them, the simultaneous presence of the N3 coordination is observed.^{7,8} Merely in the compounds of formula $[\text{M}(\text{II})(\text{Cyt})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{ClO}_4] \cdot 2\text{Cyt} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}(\text{II}) = \text{Mg},^9 \text{Co},^{5g} \text{Mn},^{5g} \text{Ni}^{10}$) and $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{Cyt})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$,¹¹ whose structures have been determined by X-ray analysis, Cyt shows the O2 coordination mode. The unique example of 1-Mecyt complex showing exclusively the O2 coordination mode is represented by the compound of formula $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4(1\text{-Mecyt})_2] \cdot 2(1\text{-Mecyt})$.⁹ This species has been obtained together with a supramolecular assembly of formula $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_6][\text{ClO}_4]_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, which has been considered its precursor.⁹

Two supramolecular assemblies isostructural to the previous one have been obtained employing Mn(II) and Co(II) as metal ions.^{5g} Once more, in the case of Co(II), the supramolecular species has been considered the precursor of a second complex of formula $[\text{Co}(1\text{-Mecyt})_4][\text{ClO}_4]$, showing the direct metal–base coordination *via* N3.

Here we present synthesis,¹² X-ray structural determination,¹³ and spectroscopic characterization¹⁴ of three new complexes of formula $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_2]\text{Cl}_2$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_2]\text{Cl}_2$ (**2**)

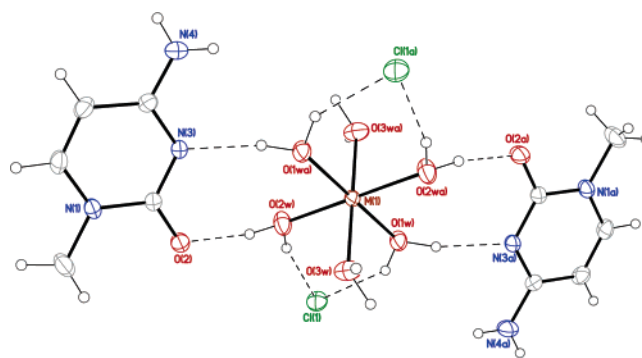


Figure 1. Ortep drawing and atomic labeling scheme of compound **1** ($\text{M} = \text{Mg}^{\text{II}}$) and **2** ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$). Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

and $[\text{Ni}(1\text{-Mecyt})_2\text{Cl}_2]$ (**3**). The first two isostructural compounds constitute additional examples of supramolecular assemblies containing M(II) hexaquo ions. As far as we know, compounds **2** and **3** are the first 1-Mecyt compounds containing Ni(II) as metal ion to be authenticated by X-ray studies. The main novelty of this work is that it gives evidence that a spontaneous solid-state transformation, at air and room temperature, occurs in **2**. Our investigation proves that it is associated with the loss of water molecules from nickel inner-coordination sphere and subsequent coordination of 1-Mecyt ligand.

Crystal structures of compounds **1** and **2** consist of hexaquo ions $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mg}(\text{II})$ (**1**) or $\text{Ni}(\text{II})$ (**2**)), 1-Mecyt molecules, and chloride ions, self-assembled by means of an extended network of hydrogen bonds and π – π stacking interactions. No crystallization water molecules are present, in contrast with the $\text{Mg}(\text{II})$,⁹ $\text{Mn}(\text{II})$, and $\text{Co}(\text{II})$ ^{5g} analogues. The asymmetric unit contains a chlorine atom together with three coordinated water molecules, a 1-Mecyt ligand, and the M(II) ion lying on a crystallographic inversion center, with a 0.5 occupancy factor. Each $\text{Mg}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ metal ion is in a distorted octahedral environment, being bonded to six water molecules. The M(II)–O bond distances (mean value 2.092(2) (**1**) and 2.049(2) (**2**)) are in agreement with the values reported for other similar $\text{Mg}(\text{II})$ ^{9,15} or $\text{Ni}(\text{II})$ ¹⁶ hexaquo complexes. Each $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion is linked through four hydrogen bonds to two molecules of 1-Mecyt, involving two cis-coordinated water molecules [O(1w) and O(2w)] and the O(2) and N(3) atoms of the nucleobase derivative (O(1w)···N(3a) = 2.811(2) Å (**1**) and 2.786(2) Å (**2**); O(2w)···O(2) = 2.738(2) Å (**1**) and 2.711(2) Å (**2**)).

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: demunno@unical.it.

[§] Università della Calabria.

[†] National Technical University of Athens.

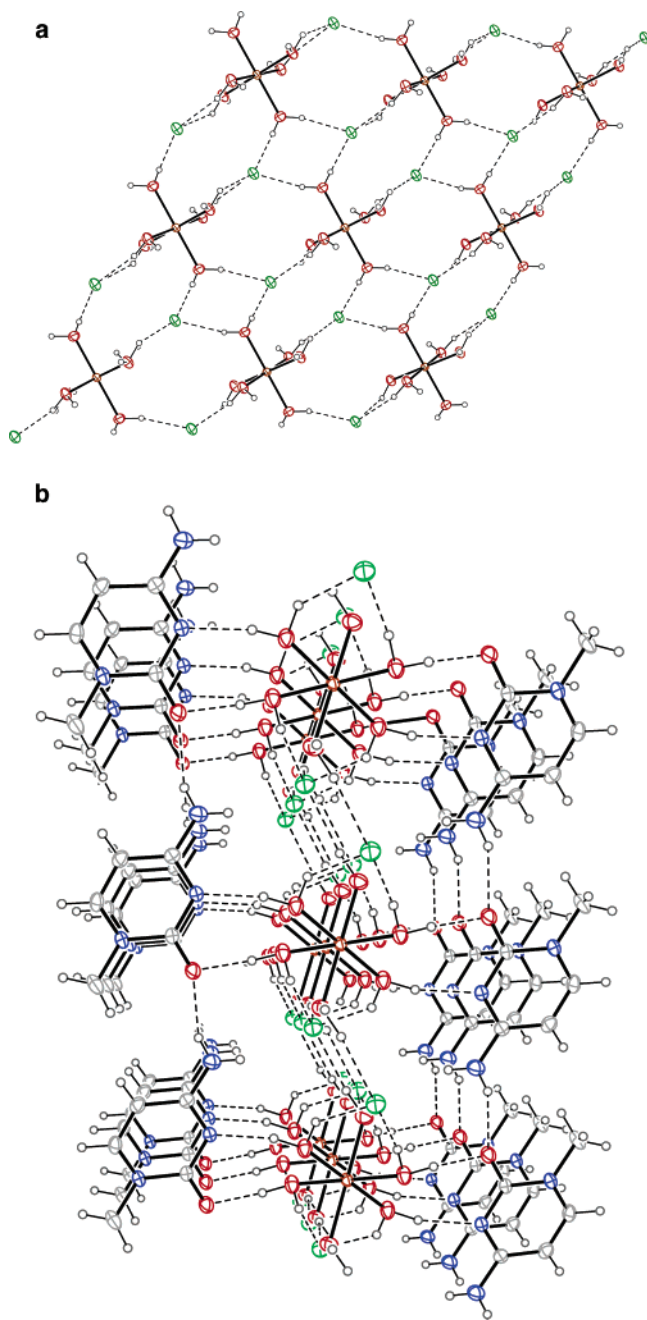


Figure 2. (a) View along z axes of H-bonds within inorganic layers defined by the $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ions; (b) view along y axes of H-bonding net between inorganic and organic layers in **1** and **2**.

(**2**); $a = -x, -y, -z$) (Figure 1). The supramolecular architecture is built up by means of H-bonding and stacking interactions. Chloride anions are held with the cationic moiety $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_2]^{2+}$ by means of H-bonds involving the oxygen atoms of the coordinated water molecules ($\text{O}(1\text{w})\cdots\text{Cl}(1) = 3.238(2)$ Å (**1**) and $3.178(2)$ Å (**2**); $\text{O}(2\text{w})\cdots\text{Cl}(1) = 3.191(2)$ Å (**1**) and $3.127(2)$ Å (**2**); $\text{O}(3\text{w})\cdots\text{Cl}(1\text{b}) = 3.326(2)$ Å (**1**) and $3.234(2)$ Å (**2**), $b = x, y + 1, z$; $\text{O}(3\text{w})\cdots\text{Cl}(1\text{c}) = 3.180(2)$ Å (**1**) and $3.145(2)$ Å (**2**); $c = -x + 1, -y, -z$), generating layers developing in the xy plane, wherein the inorganic planes defined by the $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ions (Figure 2a) are sandwiched between planes defined by the 1-Mecyt molecules (Figure 2b). These latter are linked to each other by H-bond interactions between O(2) and the N(4) atoms, developing along the x direction ($\text{N}(4)\cdots\text{O}(2\text{d}) = 3.072(2)$ Å (**1**) and $2.998(3)$ Å (**2**), $d = x - 1, y, z$). The 3D arrangement is realized by π -stacking interactions between pyrimidine rings, the interplanar distances being 3.58 Å (**1**) and 3.42 Å (**2**) (Figure 3a).

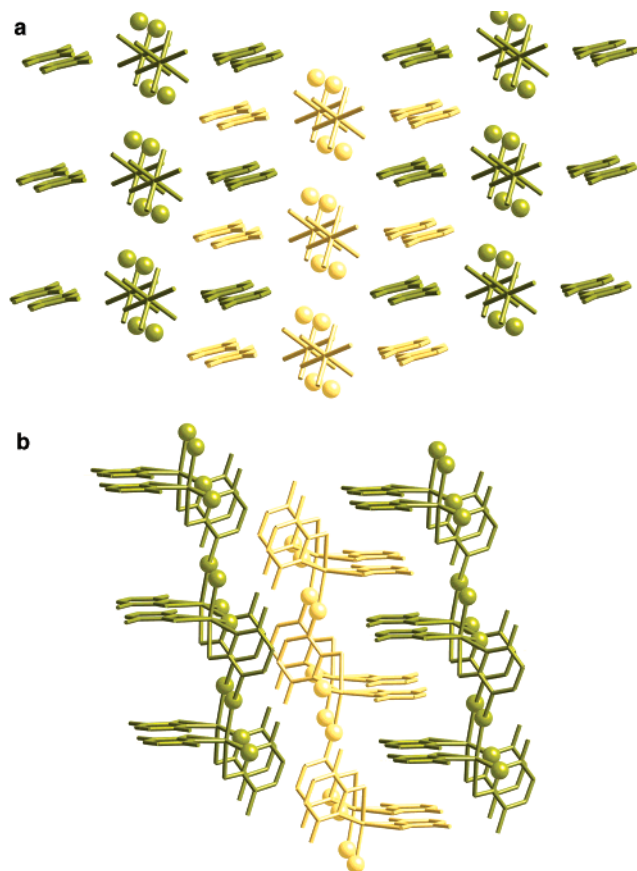


Figure 3. Crystal packing of (a) compound **2** (view along the x -axis) and (b) compound **3** (view along the y -axis).

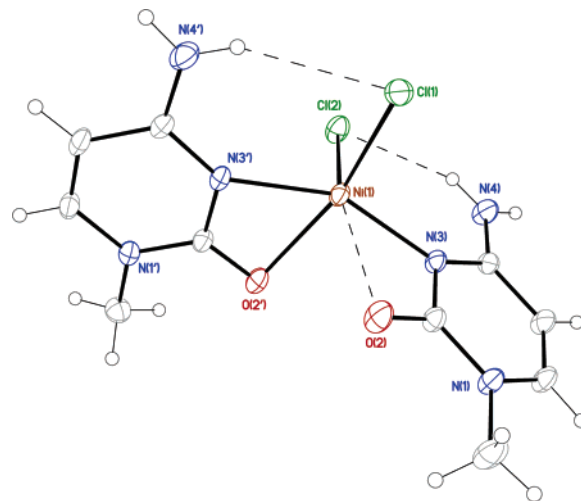


Figure 4. Ortep drawing and atomic labeling scheme of compound **3**. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

Compound **3** contains two chloride ions and two 1-Mecyt directly linked to Ni(II) via O(2) and N(3) (Figure 4). No water molecules are present. The Ni–O2 coordination has been previously observed for Cyt-containing complexes.^{10,11} However, there are no structural records in literature reporting on complexes containing Cyt or its derivatives in which the Ni–N3 bond has been observed. Each Ni(II) ions presents a distorted octahedral environment, being coordinated by two chloride ions, two nitrogen (N(3) and N(3')), and two oxygen (O(2) and O(2')) atoms from two 1-Mecyt ligands. As usual, the metal–O2 bond length is weaker (Ni(1)–O(2) = $2.234(1)$ Å and Ni(1)–O(2) = $2.575(1)$ Å) than the metal–N3 one (Ni(1)–N(3)' = $2.061(1)$ Å; Ni(1)–N(3) = $2.029(1)$ Å). In

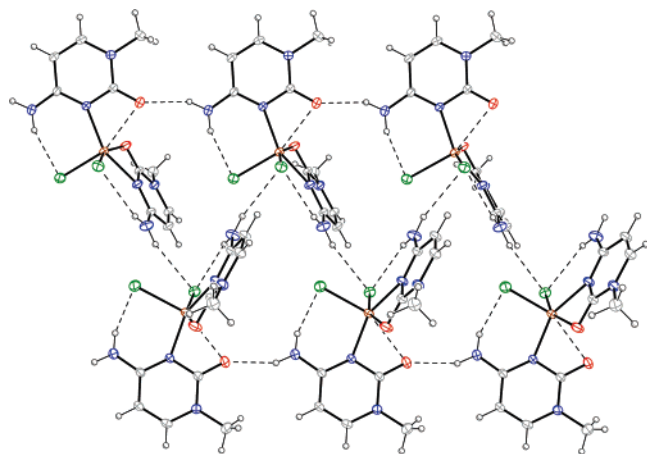


Figure 5. Perspective drawing of H-bonding network in **3**.

particular, the exocyclic O(2) atom of a 1-Mecyt molecule shows a longer bond length, reasonably due to the presence of an intermolecular hydrogen bonding ($N(4)\cdots O(2) = 2.861(1)$, $b = x, y-1, z$) (Figure 5). This latter interaction and the $Cl(1)\cdots N(4)$ one ($Cl(1a)\cdots N(4) = 3.415(1)$, $a = -x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$) realize a supramolecular array in the xy plane, whereas stacking between the pyrimidine rings ensures the 3D cohesion (the distance between planes being 3.69 Å) (Figure 3b).

Complexes **2** and **3** are obtained together as a mixture. It is reasonable to suppose that, in solution, an equilibrium exists between $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, surrounded by 1-Mecyt ligands and chloride anions, and the directly coordinated $[Ni(1-Mecyt)_2Cl_2]$ complex, as previously stated for $Mg(II)^9$ and $Co(II)^{5g}$ compounds. Keeping in mind their structures, compound **3** can practically be obtained from compound **2** through the mechanism illustrated herein: The coordinated water molecules are progressively removed, allowing the direct coordination of two chloride anions and two 1-Mecyt molecules. Coordination of 1-Mecyt would initially take place through both N3 and O2 for a molecule, and just through N3 for the second one. In fact, before involving its O(2) atom in coordination, the second pyrimidine ring must rotate 82.9° along the direction of its Ni–N(3) bond, a value that corresponds to the dihedral angle between the 1-Mecyt ligands in **3**.

Curiously, a reaction leading from **2** to **3** also occurs in the solid state. Actually, when the green crystals of compound **2** are allowed to stand in air for 1 week, a solid transformation accompanied by a color change and loss of crystallinity occurs, leading to a brown powder.

FT–IR spectra and X-ray powder diffraction patterns have been collected on the brown powder in order to authenticate its composition. The analysis of the IR spectra performed on brown powder and orange-brown crystals of **3** show that both samples have analogous absorption bands, their spectra being essentially superimposable. The microanalysis prove that powder and crystals have the same composition. Finally, the complete correspondence was revealed by XRPD analysis of brown powder and crystals of **3**.

An accurate analysis of the crystal structures of compounds **2** and **3** points out the structural changes following transformation. Going from **2** to **3**, the breaking of 50% of the H-bonding interactions between O(2) and N(4) atoms and the loss of 50% of π -stacking interactions are observed, consequently to the rotation of the pyrimidine rings of alternated planes, as shown in Figure 3. The rest of the $O(2)\cdots N(4)$ H-bonds become stronger, with the $O(2)\cdots N(4)$ distances passing from 2.997(3) to 2.861(1) Å. The opposite trend is observed in the remaining stacking interactions, where interplanar distances pass from 3.42 to 3.60 Å. The shorter Ni \cdots Ni distances are 7.502 Å in **2** and 7.357 Å in **3**, values corresponding to the a and b crystallographic axes, respectively.

In conclusion, these studies support the hypothesis that the complex formation between Ni(II) and 1-Mecyt undoubtedly passes

through a precursor, containing hexaquo nickel ion in aqueous solution, detachable by itself in solid state. This hypothesis is for the first time supported by the experimental evidence of a transformation that takes place in the solid state, concerning the Ni(II) complex. No compounds other than **1** have been obtained from the $MgCl_2$ -containing solution. It is noticeable that in the $Mg(II)$ case, the supramolecular assembly does not evolve toward the species containing direct metal–base links. Such results reasonably suggest the greater reactivity of Ni(II) ion toward 1-Mecyt when compared with $Mg(II)$ ion.

It is interesting to compare compound **3** with the $Mg(II)^9$ and $Co(II)^{5g}$ analogues containing direct metal–base bonds. The magnesium complex shows an octahedral environment with coordination of 1-Mecyt via O2, whereas the $Co(II)$ complex is tetrahedral, showing four $Co-N(3)$ bonds. In compound **3**, Ni(II) is in a distorted octahedral environment, with 1-Mecyt molecules coordinated via N3 and O2, showing an “intermediate character” between the “hard” ion Mg^{2+} and the “soft” ion Co^{2+} .

Thanks are due to the Italian MIUR, the Università della Calabria, and Regione Calabria (POR Calabria 2000/2006, misura 3.16, progetto PROSICA) for financial support. We are also grateful to Dr. Patrizia Rossi for XRPD analysis.

Supporting Information Available: X-ray crystallographic files of compounds **1–3** in CIF format, 2D H-bonding net of **1** and **2** showing layers developing along the xy plane (Figure S1), FT–IR spectra (Figure S2) and XRPD profiles (Figure S3) of orange crystals of **3** and brown powder. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) (a) Sikova, S.; Rowan, S. *J. Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 9. (b) Navarro, J. A. R.; Lippert, B. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *22*, 219.
- (2) (a) Lippert, B. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Karlin, K. D., Ed.; John Wiley and Sons: New York, 2005; Vol. 54, pp 385–447. (b) Lippert, B. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 487.
- (3) (a) Bugella-Altamirano, E.; Choquesillo-Lazarte, D.; González-Pérez, J. M.; Sánchez-Moreno, M. J.; Marín-Sánchez, R.; Martín-Ramos, J. D.; Covelo, B.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Nicolás-Gutiérrez, J. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *339*, 160. (b) Marzotto, A.; Clemente, D. A.; Ciccarese, A.; Valle, G. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1993**, *23*, 119. (c) Wilkinson, G.; Gillard, R. D.; McCleverty, J. A. *Comprehensive Coordination Chemistry*; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1987; Vol. 4, p 635. (d) Ganguli, P. K.; Theophanides, T. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *55*, L43.
- (4) (a) Miguel, P. S. J.; Lax, P.; Willermann, M.; Lippert, B. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4552. (b) Fush, G.; Fuch, E. C.; Erxleben, A.; Hutterman, J.; Scholl, H. J.; Lippert, B. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *252*, 167. (c) Schöllhorn, H.; Beyerle-Pfñur, R.; Thewalt, U.; Lippert, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3680.
- (5) (a) Britten, J. F.; Lippert, B.; Lock, C. J. L.; Pilon, P. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1936. (b) Faggiani, R.; Lippert, B.; Lock, C. J. L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3210. (c) Grehel, M.; Krebs, B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3877. (d) Fusch, E. C.; Lippert, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7204. (e) Sigel, R. K. O.; Thompson, S. M.; Freisinger, E.; Lippert, B. *Chem. Commun.* **1999**, 19. (f) Cosar, S.; Janik, M. B. L.; Flock, M.; Freisinger, E.; Farkas, E.; Lippert, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2329. (g) De Munno, G.; Medaglia, M.; Armentano, D.; Anastassopoulou, J.; Theophanides, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1625. (h) Erxleben, A.; Metzger, S.; Britten, J. S.; Lock, C. J. L.; Albinati, A.; Lippert, B. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *339*, 461. (i) Anorbe, M. G.; Luth, M. S.; Roitzsch, M.; Cerda, M. M.; Lax, P.; Kampf, G.; Sigel, H.; Lippert, B. *Chem.–Eur. J.* **2004**, *10*, 1046. (j) Ruiz, J.; Cutillas, N.; Vicente, C.; Villa, M. D.; Lopez, G.; Lorenzo, J.; Aviles, F. X.; Moreno, V.; Bautista, D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7365.
- (6) (a) Jaworski, S.; Schöllhorn, H.; Eisenmann, P.; Thewalt, U.; Lippert, B. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *153*, 31. (b) Panfi, A.; Terron, A.; Fiol, J. J.; Quiros, M. *Polyhedron* **1994**, *13*, 2513. (c) Bruning, W.; Ascaso, I.; Freisinger, E.; Sabat, M.; Lippert, B. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *339*, 400. (d) De Munno, G.; Mauro, S.; Pizzino, T.; Viterbo, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1113. (e) Szalda, D. J.; Marzilli,

- L. G.; Kistenmacher, T. J. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2076. (f) Bruning, W.; Freisinger, E.; Sabat, M.; Sigel, R. K. O.; Lippert, B. *Chem. – Eur. J.* **2002**, *8*, 4681. (g) Palaniandavar, M.; Somasundaram, I.; Lakshminarayanan, M.; Monohar, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1333.
- (7) (a) Gagnon, C.; Beauchamp, A. L.; Tranqui, D. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 1372. (b) Lippert, B.; Thewalt, U.; Schollhorn, H.; Godgame, D. M. L.; Rollins, R. W. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2807. (c) Schollhorn, H.; Thewalt, U.; Lippert, B. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *135*, 155. (d) Kistenmacher, T. J.; Rossi, M.; Marzilli, L. G. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 234. (e) Smith, D. P.; Olmstead, M. M.; Noll, B. C.; Maestre, M. F.; Fish, R. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 1593. (f) Freisinger, E.; Scheider, A.; Drumm, M.; Hegmans, A.; Meier, S.; Lippert, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3281. (g) Fush, E. C.; Lippert, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7204. (h) Renn, O.; Preut, H.; Lippert, B. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *188*, 133.
- (8) (a) Tran Qui, D.; Palacios, E. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 1220. (b) Muthiah, P. T.; Robert, J. J.; Ray, S. B.; Bocelli, G.; Olla, L. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2001**, *57*, m558. (c) Capllonch, M. C.; Garcia-Raso, A.; Terron, A.; Apella, M. C.; Espinosa, E.; Molins, E. *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *85*, 173. (d) Aoki, K.; Salam, M. A. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 50. Qui, D. T.; Bagieu, M. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1990**, *46*, 1645.
- (9) Geday, M. A.; De Munno, G.; Medaglia, M.; Anastassopoulou, J.; Theophanides, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 511.
- (10) De Munno, G. Unpublished results.
- (11) Cervantes, G.; Fiol, J. J.; Terron, A.; Moreno, V.; Alabart, J. R.; Aguilo, M.; Gomez, M.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5168.
- (12) Single crystals of **1** (colourless parallelepipeds), **2** (green parallelepipeds), or **3** (orange-brown parallelepipeds) have been obtained by slow evaporation of equimolar aqueous solutions of MCl_2 ($M = Mg^{2+}$ or Ni^{2+}) and 1-Mecyt. Compounds **2** and **3** have been obtained in the Ni^{2+} solution as a mixture. Yields: 70% (**1**) and 75% for **2** and **3** (ca. 35 and 40% for **2** and **3**, respectively). When crystals of compound **2** are allowed to stand in air for 1 week, a solid transformation accompanied by a color change from green to brown and a loss of crystallinity occurs, leading to a brown powder. Analytical data: Anal. Calcd for $C_{10}H_{26}Cl_2MgN_4O_8$ (**1**): C, 28.22; H, 6.16; N, 13.17. Found: C, 28.45; H, 5.98; N, 13.01. Anal. Calcd for $C_{10}H_{26}Cl_2NiN_4O_8$ (**2**): C, 26.11; H, 5.70; N, 12.18. Found: C, 26.36; H, 5.47; N, 11.89. Anal. Calcd for $C_{10}H_{14}Cl_2NiN_4O_2$ (**3**): C, 34.14; H, 4.01; N, 15.92. Found: C, 34.45; H, 4.36; N, 15.77. Found for the brown powder of **3**: C, 34.43; H, 4.39; N, 15.82.
- (13) X-ray crystallography: the data were collected with Bruker R3m/V automatic four-circle (**1,2**) and Bruker-Nonius X8APEXII CCD area detector (**3**) diffractometers using monochromatized MoK_{α} radiation. They were collected over the ranges $2.06^{\circ} > \vartheta > 26.98^{\circ}$ (**1**), $2.08^{\circ} > \vartheta > 27.06^{\circ}$ (**2**), and $2.86^{\circ} > \vartheta > 30.86^{\circ}$ (**3**), and corrected for absorption. Data were processed using the SHELXTL package (SHELXTL; Bruker Analytical X-ray Instruments: Madison, WI, 1998). Solution and refinement were performed through the programs SHELXS97 (Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467) and SHELXL97 (Sheldrick, G. M. *SHELXL-97. Program for the Solution and Refinement of Crystal structures*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997). Crystal data of **1**: $M = 226.78$, triclinic, $a = 7.608(2) \text{ \AA}$, $b = 7.987(2) \text{ \AA}$, $c = 10.443(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.50(3)^{\circ}$, $\beta = 94.35(3)^{\circ}$, $\gamma = 116.79(3)^{\circ}$, $V = 535.2(2) \text{ \AA}^3$, $T = 293(2) \text{ K}$, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\rho = 1.407 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 3.79 \text{ mm}^{-1}$; 2487 reflections measured, 2252 unique; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0431$, $wR2 = 0.1150$. Crystal data of **2**: $M = 243.98$, triclinic, $a = 7.502(1) \text{ \AA}$, $b = 7.584(1) \text{ \AA}$, $c = 10.383(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.85(1)^{\circ}$, $\beta = 94.05(1)^{\circ}$, $\gamma = 116.11(1)^{\circ}$, $V = 501.2(1) \text{ \AA}^3$, $T = 293(2) \text{ K}$, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\rho = 1.617 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 12.84 \text{ mm}^{-1}$; 2668 reflections measured, 2201 unique; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0380$, $wR2 = 0.1029$. Crystal data of **3**: $M = 379.88$, monoclinic, $a = 27.6819(6) \text{ \AA}$, $b = 7.3574(2) \text{ \AA}$, $c = 14.5039(4) \text{ \AA}$, $\beta = 101.251(2)^{\circ}$, $V = 2897.2(1) \text{ \AA}^3$, $T = 293(2) \text{ K}$, space group $C2/c$, $Z = 8$, $\rho = 1.742 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 17.21 \text{ mm}^{-1}$; 26594 reflections measured, 4549 unique; $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0231$, $wR2 = 0.0924$. Crystallographic data for the structure reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication nos. CCDC 629028–629030. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: (+44) 1223-336-033.; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- (14) Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were recorded in a frequency range of $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ using an FTS 3000 MX BioRad Excalibur Series Spectrophotometer, with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 scans per spectrum and were processed with the Bio-Rad Win-IR Pro 3.0 Software. X-ray powder diffraction profiles were recorded at room temperature on a Bruker-AXS D5005 $\vartheta\text{-}\vartheta$ diffractometer, using $Cu\text{-}K_{\alpha}$ radiation operating at 40 kV and 30 mA in grazing incidence (0.5) mode.
- (15) (a) Liu, J. W.; Gao, S.; Huo, L. H.; Dong, Y.; Zhao, H. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2004**, *60*, m845. (b) Liu, W. L.; Zou, Y.; Ni, C. L.; Ni, Z. P.; Li, Y. Z.; Yao, Y. G.; Meng, O. J. *Polyhedron* **2004**, *23*, 849. (c) Yang, Q.; Gao, S.; Huo, L. H. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2005**, *61*, m277. (d) Arranz Mascaros, P.; Cobo Domingo, J.; Godino Salido, M.; Gutierrez Valero, M. D.; Lopez Garzon, R.; Low, J. N. *Acta Crystallogr., Sect. C* **2000**, *56*, e4. (e) Henke, K. R.; Hutchison, A. R.; Krepps, M. K.; Parkin, S.; Atwood, D. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4443. (f) Michal, G.; Wojciech, S.; Janusz, L. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2005**, *61*, m1920. (g) Rychlewska, U.; Guresic, D. M.; Warzajtis, B.; Radanovic, D. D.; Djuran, M. I. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2009.
- (16) (a) Zheng, Y. Q.; Kong, Z. P. *J. Coord. Chem.*, **2003**, *56*, 967. (b) Piggot, P. M. T.; Hall, L. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Thompson, L. K. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1167. (c) Junk, P. C.; Smith, M. K.; Steed, J. W. *Polyhedron* **2001**, *20*, 2979. (d) Morris, J. E.; Squattrito, P. J.; Kirschbaum, K.; Pinkerton, A. A. *J. Chem. Cryst.* **2003**, *33*, 307. (e) Xu, B.; Zhang, Y. Y.; Liu, W. L.; Hu, X. Y. *Acta Crystallogr., Sect. E* **2006**, *62*, m1508. (f) SeethaLekshmi, N.; Pedireddi, V. R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2400.

CG060894K

Allegato 8
(pp. 247 – 256)

T. F. Mastropietro, D. Armentano, N. Marino, G. De Munno, “Metal–nucleobase interactions in magnesium(II) and manganese(II) complexes with adenine: Influence of the anion on the non-covalent stabilization of 7H-adenine tautomer”, *Polyhedron* (2007), 26, 4945-4954.

Metal–nucleobase interactions in magnesium(II) and manganese(II) complexes with adenine: Influence of the anion on the non-covalent stabilization of 7H-adenine tautomer

Teresa F. Mastropietro, Donatella Armentano, Nadia Marino, Giovanni De Munno *

Dipartimento di Chimica, Università della Calabria, via P. Bucci 14/c, 87030 Arcavacata di Rende, Cosenza, Italy

Received 7 June 2007; accepted 30 June 2007

Available online 28 August 2007

Abstract

The synthesis and crystal structure of the compounds $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{X}_2 \cdot 2\text{ade}]$ (with $\text{X} = \text{Cl}^-$ (1), Br^- (2), ClO_4^- (3)), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{ade})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2]$ (4), and $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ade})_2 \cdot (\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (5) (where *ade* = adenine) are reported. Compound 1, 2 and 3 consist of hexaquo ions, *ade* molecules and chloride (1), bromide (2) or perchlorate (3) anions self-assembled through an extended network of hydrogen bonding interactions. Compound 4 is made up of $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{ade})_2]^{2+}$ units, with the *ade* molecules directly coordinated to the metal centres through the N(3) atoms, while compound 5 consists of $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ade})_2]^{4+}$ dimers, with the *ade* molecules directly coordinated through the N(3) and N(9) atoms. They both represent a rare example of direct Mn–N binding, characterized at solid-state, involving isolated nucleobases and the first one containing *ade* as ligand. In compounds 1, 2 and 4 the most basic imidazole N9 atom is not protonated and not involved in metal coordination, being engaged in strong hydrogen-bond interactions with coordinated water molecules, that determine the non-covalent stabilization of the minor 7H-adenine tautomer.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Mg(II) and Mn(II) complexes; Adenine ligand; Crystal structures; Supramolecular interactions

1. Introduction

It is well established that interactions of several metal ions with nucleic acids play a crucial role in the structure determination of nucleic acids and are essential to numerous biological processes [1,2]. For example, divalent metal ions often have particularly strong and specific effects on the structure and stability of folded DNA or RNA molecules [3]. Moreover, most naturally occurring catalytic processes are based on the interactions of RNA molecules and metal ions under normal conditions [4]. Both covalent and non-covalent forces (such as hydrogen bonds and π -stacking) govern the supramolecular assemblies of these systems and are active in the control of molecular recogni-

tion process. Thus, the understanding of the structural properties of metal ion–nucleic acid complexes with a detailed analysis of both covalent and non-covalent interactions is crucial to the unrevealing of conformation and function of a great variety of macromolecular biological systems [5,6] and is essential in the development of new biologically active metallodrugs [7].

To this end, many research efforts have been dedicated to the rational design and elaboration of bio-mimetic systems based on the interaction of nucleobases and its derivatives with a wide range of metal ions as model systems [8–10]. It has been recognized that the binding preferences of a specific metal ion towards nucleic acids or their constituents basically depend on the metal properties, in particular on its hard- or soft character, the basicity of the N/O donor site of the nucleobases and, eventually, on auxiliary ligands presents in the metal ion coordination sphere [11,12].

* Corresponding author.

E-mail address: demunno@unical.it (G. De Munno).

Among the nucleobases, adenine and its derivatives shows the widest range of binding possibilities because it can exhibit five donor sites, namely N9 [13], N7 [14], N3 [15], N1 [16–23] and N6 [24] or combinations of them [25–52] and a great variety of complexes with different metal ion binding patterns have been reported with both adenine and 9-substituted adenine.

Following our current research of crystallographic studies on metal–nucleobase systems, we studied reactivity of adenine towards Mg(II) and Mn(II) metal ions through the analysis of their complexes. In terms of ionic radius, coordination geometry, and ligand preferences, Mn^{2+} is considered a good mimic of Mg^{2+} in solution [53], although it is known its rather enhanced preference for soft donor sites such as N and S [54]. However, crystallographic report on coordinative Mn–N linkages, involving isolated nucleobases and their derivatives are scarce [55], being Mn(II) ion usually coordinated to water molecules, exocyclic oxygen atoms of purine or pyrimidine rings or phosphate groups [55c–61].

We report herein the synthesis of new adenine containing compounds, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{X}_2 \cdot 2\text{ade}]$ (with $\text{X} = \text{Cl}^-$ (**1**), Br^- (**2**), ClO_4^- (**3**)), $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{ade})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2]$ (**4**), and $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ade})_2 \cdot (\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (**5**), (where *ade* = adenine) and their characterization by X-ray crystallography. Compounds **1**, **2** and **3** consist of hexaaquo metal ions, *ade* molecules and chloride (**1**), bromide (**2**) or perchlorate (**3**) ions self-assembled through an extended network of hydrogen bonding interactions. Compound **4** is made up of $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{ade})_2]^{2+}$ units, with the *ade* molecules directly coordinated to the metal centres through the N(3) atoms, while compound **5** contains $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{ade})_2]^{2+}$ dimers, with the *ade* ligands coordinated to the metal centres *via* N(3) and N(9) in a bidentate fashion. Compounds **1**, **2** and **3** represent additional examples of supramolecular assemblies containing Mg(II) hexaaquo ions [62a,63]. Compounds **4** and **5** represent the first example of direct binding between the Mn(II) ion and the adenine molecule. Furthermore, only few complexes containing Mn(II) metal ion directly linked to the N donor site of isolated nucleobases are known [55]. Our results reasonably suggest the greater reactivity of Mn(II) ion toward *ade* and an increased preference for soft donor sites such as N, when compared with Mg(II) ion, in which case the supramolecular assembly does not evolve towards the species containing direct metal–base links. Another interesting feature in compounds **1**, **2** and **4** is the protonation state of *ade*, which exists in the less common N9-deprotonated/N7-protonated tautomeric form [64].

2. Experimental

2.1. Materials

All the solvents and reagents for synthesis were commercially available and used as received. Elemental analyses

(C, H, N) were performed by the Microanalytical Service of the Università della Calabria.

2.2. Synthesis of the complexes

Single crystals of **1–5** (colourless parallelepipeds) have been obtained by slow evaporation at room temperature and in the darkness of equimolar aqueous solutions of MgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$ (**1**), Br^- (**2**), ClO_4^- (**3**)) or MnX_2 ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$ (**4**), NO_3^- (**5**)) and *ade*. In a typical experiment, the aqueous solution of *ade* was added dropwise to the aqueous solution containing the Mg(II) or Mn(II) salt with continuous stirring. Yields: 70% (**1**), 75% (**2**) and 70% (**3**), 65% (**4**) and 60% (**5**). Analytical data: *Anal. Calc.* for $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{Mg}_1$ (**1**): C, 25.36; H, 4.68; N, 29.58. Found: C, 25.45; H, 4.88; N, 29.21%. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_6\text{Br}_2\text{Mg}_1$ (**2**): C, 21.35; H, 3.94; N, 24.90. Found: C, 21.56; H, 3.47; N, 24.69%. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_{10}\text{O}_{14}\text{Cl}_2\text{Mg}_1$ (**3**): C, 19.97; H, 3.69; N, 23.28. Found: C, 19.45; H, 3.36; N, 23.77%. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Cl}_2\text{Mn}_1$ (**4**): C, 20.15; H, 3.04; N, 23.50. Found: C, 20.45; H, 3.36; N, 23.79%. *Anal. Calc.* for $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_{14}\text{O}_{20}\text{Mn}_2$ (**5**): C, 15.55; H, 3.39; N, 25.39. Found: C, 15.41; H, 3.32; N, 25.77%.

2.3. Crystallographic data collection and structure determinations

X-ray diffraction data were collected using a Bruker R3m/V automatic four-circle for compound **1–3** and a Bruker-Nonius X8APEXII CCD area detector diffractometer for the other complexes. Graphite-monochromated $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) was used in both cases. Lorentz-polarization and empirical absorption corrections through the ψ -scan program [65] was applied for **1–3**. The data for compounds **4–5** were processed through the SAINT [66] reduction and SADABS [67] absorption software. The structures were solved by direct methods and subsequently completed by Fourier recycling using the SHELXTL software package [68]. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms of the water molecules were located on a ΔF map and refined with three restraints for each molecule (O–H and H–H distances) with thermal factors fixed to 0.06 \AA^2 . The H7 hydrogen atoms of adenine molecules in compounds **1**, **2** and **4** were located on a ΔF map and refined with thermal factors fixed to 0.06 \AA^2 , whereas all the others hydrogen atoms of the adenine ligand in all compounds were set in calculated positions and refined as riding atoms. Full-matrix least-squares refinements on F^2 , carried out by minimizing the function $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, reached convergence with values of the discrepancy indices given in Table 1. The graphical manipulations were performed using the XP utility of the SHELXTL system and Crystal Maker Software [69]. Crystallographic data are listed in Table 1 while selected bond lengths and angles around the metal atoms are given in Tables 2 (**1–3**), 3 (**4**) and 4 (**5**).

Table 1
Crystal data and structure refinement for compounds 1–5

Compound	1	2	3	4	5
Empirical formula	C ₅ H ₁₁ N ₅ O ₃ ClMg _{0.5}	C ₅ H ₁₁ N ₅ O ₃ BrMg _{0.5}	C ₅ H ₁₁ N ₅ O ₇ ClMg _{0.5}	C ₅ H ₉ N ₅ O ₆ ClMn _{0.5}	C ₅ H ₁₃ N ₇ O ₁₀ Mn
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>Z</i>	2	2	2	2	4
<i>T</i> (K)	293	293	293	293	293
Formula weight	236.79	281.25	300.79	298.09	386.16
<i>a</i> (Å)	8.236(2)	8.317(1)	6.811(2)	7.6718(3)	10.4411(4)
<i>b</i> (Å)	8.289(2)	8.524(2)	8.482(2)	8.4545(3)	19.2855(8)
<i>c</i> (Å)	9.104(2)	9.030(1)	11.192(3)	9.1032(3)	7.4539(3)
α	70.68(3)	71.91(1)	91.77(2)	73.355(2)	90
β	71.26(3)	71.26(1)	107.13(2)	75.613(2)	103.415(1)
γ	61.57(3)	61.77(1)	104.21(2)	76.574(2)	90
<i>V</i> (Å ³)	505.65	524.48	595.26	539.65	1459.98
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.555	1.781	1.678	1.834	1.757
μ (mm ⁻¹)	0.40	3.94	0.39	0.94	0.97
^a <i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0348	0.0332	0.0686	0.0345	0.0347
^{b,c} <i>wR</i> ₂	0.0978	0.0847	0.2015	0.1087	0.1346

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$$

$$^b wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum (wF_o^2)] \}^{1/2}$$

$$^c w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP] \text{ with } P = [F_o^2 + 2F_c^2]/3, a = 0.0675 \text{ (1–2), } 0.1394 \text{ (3), } 0.1000 \text{ (4–5), and } b = 0 \text{ (1–5).}$$

Table 2
Selected bond distances (Å) and angles (°) for compounds 1–3^{a,b}

Compound	1	2	3
Mg(1)–O(1)	2.016(1)	2.010(2)	2.039(3)
Mg(1)–O(2)	2.078(1)	2.089(2)	2.070(3)
Mg(1)–O(3)	2.087(1)	2.080(2)	2.092(3)
O(1)–Mg(1)–O(2)	89.35(7)	89.69(9)	86.8 (1)
O(1)–Mg(1)–O(2a)	90.65(7)	90.31(9)	93.2(1)
O(1)–Mg(1)–O(3)	89.75(6)	90.39(9)	89.0(1)
O(1)–Mg(1)–O(3a)	90.25(6)	89.61(9)	90.9(1)
O(2)–Mg(1)–O(3)	87.26(6)	87.06(9)	89.1(1)
O(2)–Mg(1)–O(3a)	92.74(6)	92.94(9)	90.9(1)

^a Estimated standard deviations in the last significant digits are given in parentheses.

^b Symmetry code: (a) $-x + 1, -y, -z + 1$ for **1** and **2**, (b) $-x, -y, -z + 1$ for **3**.

Table 3
Selected bond distances (Å) and angles (°) for compound 4^{a,b}

Mn(1)–O(2)	2.165(1)
Mn(1)–O(1)	2.209(1)
Mn(1)–N(3)	2.294(1)
O(1)–Mn(1)–N(3)	89.74(4)
O(1)–Mn(1)–N(3a)	90.26(4)
O(1)–Mn(1)–O(2)	87.81(5)
O(1)–Mn(1)–O(2a)	92.19(5)
O(2)–Mn(1)–N(3)	89.90(4)
O(2)–Mn(1)–N(3a)	90.10(4)

^a Estimated standard deviations in the last significant digits are given in parentheses.

^b Symmetry code: (a) $-x + 1, -y, -z + 1$.

3. Results and discussion

Compounds **1**, **2** and **3** consist of hexaquo Mg(II) ions, ade molecules and chloride (**1**), bromide (**2**) or perchlorate (**3**) ions. The asymmetric unit of compounds **1–3** contains a

Table 4
Selected bond distances (Å) and angles (°) for compound 5^{a,b}

Mn(1)–O(1)	2.1123(12)
Mn(1)–O(2)	2.1170(12)
Mn(1)–N(9a)	2.2379(10)
O(1)–Mn(1)–O(2)	94.72(6)
O(1)–Mn(1)–N(9a)	90.17(5)
O(2)–Mn(1)–N(9a)	99.23(5)
O(1)–Mn(1)–N(3)	104.63(5)
O(2)–Mn(1)–N(3)	97.31(5)
N(9a)–Mn(1)–N(3)	156.77(4)
O(1)–Mn(1)–O(3a)	88.52(5)
O(2)–Mn(1)–O(3a)	176.57(5)
Mn(1)–N(3)	2.2492(11)
Mn(1)–O(3a)	2.2955(11)
Mn(1)–O(3)	2.2968(10)
N(9a)–Mn(1)–O(3a)	79.63(4)
N(3)–Mn(1)–O(3a)	82.90(4)
O(1)–Mn(1)–O(3)	169.41(5)
O(2)–Mn(1)–O(3)	90.36(5)
N(9a)–Mn(1)–O(3)	79.83(4)
N(3)–Mn(1)–O(3)	83.88(4)
O(3a)–Mn(1)–O(3)	86.26(4)

^a Estimated standard deviations in the last significant digits are given in parentheses.

^b Symmetry code: (a) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

chloride (**1**), bromide (**2**) or a perchlorate ion (**3**), an ade ligand and an Mg(II) ion, lying on a crystallographic inversion centre with a 0.5 occupancy factor, coordinated to three water molecules. Each Mg(II) metal ion is in a distorted octahedral environment, being bonded to six water molecules. The Mg(II)–O bond distances [mean values 2.060(1) Å (**1**), 2.060(2) Å (**2**) and 2.067(3) Å (**3**)] are in agreement with the values reported for other similar Mg(II) hexaquo complexes [62,63]. Supramolecular architectures in the isostructural compounds **1–2**, and in **3** are different depending on the nature of counterions. In **1** and **2** each

$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion is linked through four H-bonds to two molecules of ade, involving two *cis*-coordinated water molecules [O(1) and O(2)] and the N(9) and N(3) atoms of the nucleobase [O(1)···N(3) 2.701(2) Å (1) and 2.707(3) Å (2); O(2)···N(9) 2.878(2) Å (1) and 2.889(3) Å (2)], leading to non-covalent stabilization of the 7H-adenine tautomer (Fig. 1a). The existence in the lattice of adenine nucleobase in its 7H-tautomer form has been unambiguously determined by the location of the H7 proton on the ΔF map and confirmed by the careful analysis of the hydrogen bonding pattern, and the observation of the internal angle at N7 (C(8)–N(7)–C(5) 106.1(1) in 1 and 106.6(2) in 2) which is significantly larger than that involving the deprotonated N9 position (C(8)–N(9)–C(4) 103.6(1) in 1 and 103.4(2) in 2). It is known that the protonation at N sites in the adenine does not modify substantially the bond distances but it enlarges the endocyclic C–N–C angle up to ca. 4° [70]. For comparison, these angles are 103.5 and 105.6° in the compound (9H-adenine) · 2H₂O [71]. The titled compounds represent the second examples of characterization at the solid-state of this minor tautomer as free molecule (without metal coordination) stabilized through non-covalent interactions. The first example of non-covalent stabilization of H7-adenine tautomer has been recently reported for the compound of formula $[\text{Mn}(\mu\text{-ox})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (7\text{H-ade})$ [13q], (ox = oxalate). Even in this case, the N3 and N9 atoms of adenine establish strong $\text{O}_w\text{-H}_w\cdots\text{N}$ hydrogen bonds with coordinated water molecules.

The supramolecular architecture in 1–2 is built up by means of H-bonding and stacking interactions. Chloride (1) or bromide (2) anions are held with the cationic moiety $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ade})_2]^{2+}$ by means of H-bonds involving the oxygen atoms of the coordinated water molecules [O(3)···Cl(1) 3.142(2) Å (1) and O(3)···Br(1) 3.291(2) Å (2)], [O(3)···Cl(1b) 3.203(2) Å (1) and O(3)···Br(1b) 3.313(2) Å (2); (b) = $-x + 1, -y + 1, -z + 1$], [Cl(1)···O(1e) 3.206(2) Å (1) and Br(1)···O(1e) 3.334(2) Å (2); (e) = $x - 1, y + 1, z$], generating layers developing in

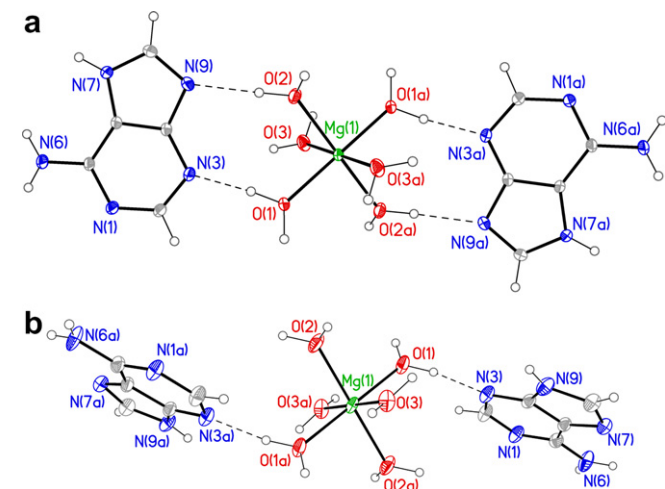


Fig. 1. Ortep drawing and atomic labeling scheme of compounds 1 (a) and 3 (b). Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

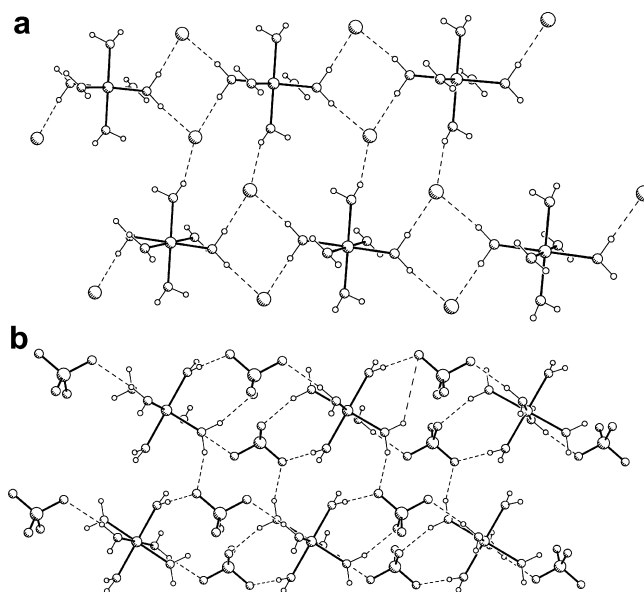


Fig. 2. View along *z*-axis of the inorganic layers of compounds 1–2 (a) and 3 (b) showing the H-bonding network.

the *xy* plane (Fig. 2). Layers of ade molecules, which are sandwiched between the planes defined by the $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cations and the Cl^- or Br^- anions, alternate with the inorganic ones (Fig. 3a). The distances between consecutive Mg(II) ions along *x* and *y* directions correspond to the *a* and *b* crystallographic axes, respectively. The ade molecules within each organic layer are held to the inorganic planes also by means of H-bond interactions between O(2) and the N(1) atoms developing along the *x* direction [O(2)···N(1c) 2.808(2) Å (1) and 2.849(3) Å (2); (c) = $x - 1, y, z$] (Fig. 4). The 3D arrangement is realized by π stacking interactions between purine rings, the interplanar distances being 3.35 (1) and 3.36 (2) Å (Fig. 5a).

In compound 3 each $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion is linked through two hydrogen bonds to two molecules of ade, involving two *trans*-coordinated water molecules [O(1) and O(1a)]; (a) = $-x, -y, 1 - z$] and the N(3) atoms of the nucleobase [O(1)···N(3) 2.712(5) Å] (Fig. 1b). Unlike 1 and 2, in 3 the N(9) atom is protonated according to the more stable 9H-tautomer of ade, being the non-covalent stabilization of the 7H-tautomer not active in this case. In fact, the N9 atom is not involved in H-bonding interactions with the O(2) coordinated water molecules, as in 1 and 2, being the suitable H_w on the O(2) atom already engaged in an H-bonding interaction with a ClO_4^- ion. The supramolecular architecture is built up by means of H-bonding and stacking interactions. Perchlorate anions are held with the cationic moiety $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ade})_2]^{2+}$ by means of H-bonds involving the oxygen atoms of the coordinated water molecules [O(2)···O(4) 3.039(6) Å, O(1)···O(6b) 3.105(6) Å, O(3)···O(6c) 2.890(6) Å, O(3)···O(7d) 2.990(6) Å; (b) = $x, y - 1, z$; (c) = $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (d) = $-x, -y + 1, -z + 1$], generating layers developing in the *xy* plane (Fig. 2b). The distances between consecutive Mg(II) ions along *x* and *y* directions correspond to the *a* and *b*

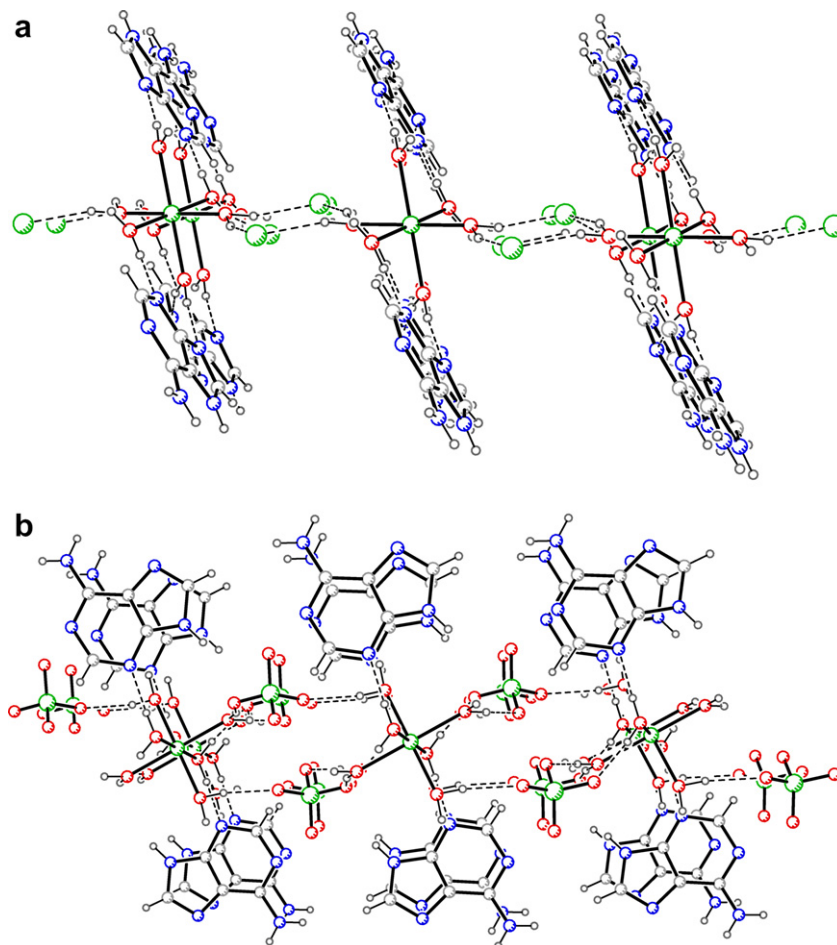


Fig. 3. View of the alternated inorganic and organic layers in *xy* plane in **1**, **2** (a) and **3** (b). Ade rings lie in the *xz* planes in **1–2** and in the *yz* plane in **3**.

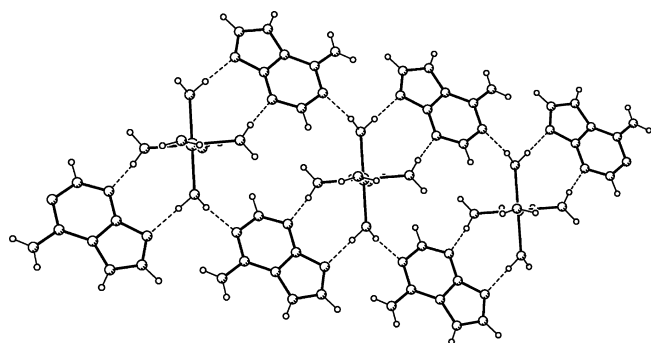


Fig. 4. Perspective view along *y*-axis of the H-bonding interactions between O(2) and the N(1) atoms in **1–2**.

crystallographic axes, respectively. Layers of ade molecules, which are sandwiched between the planes defined by the $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cations and the ClO_4^- anions alternate to the inorganic ones (Fig. 3b). Unlike compounds **1–2**, where the ade molecules lie in the *xz* planes, in **3** the purine rings are positioned in the *yz* plane. Ade molecules H-bonded to consecutive inorganic layer are linked each other by means of interactions between the Watson–Crick edges, N1 and N6H [$\text{N}(6)\cdots\text{N}(1e)$ 2.956(6) Å; (e) = $-x + 1, -y - 1, -z + 2$] (Fig. 6) and to the adjacent inor-

ganic layers by means of the H-bond interactions between O(2) and N(7) [$\text{O}(2)\cdots\text{N}(7f)$ 2.751(5) Å; (f) = $x - 1, y, z - 1$]. These interactions together with the π -stacking between purine rings [interplanar distances being 3.28 Å] produce a 3D arrangement (Fig. 5b).

We can reasonably presume that the structural differences encountered in compound **1–2** and **3** rely on the nature and shape of the counterions.

The non-covalent stabilization of the 7H-adenine tautomer in **1–2** is the more evident difference compared with the perchlorate containing compound. From an accurate analysis of the crystal structures of compounds **1–2** and **3** it is possible to point out the differences that can lead to the stabilization of the two different 3D supramolecular networks and, consequently, of the 7H- (**1**, **2**) or 9H- (**3**) tautomers. In **1** and **2** each $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ion is surrounded by six anions and four ade molecules (Fig. S1a). Four chloride (bromide) ions are H-bonded to O(3) and O(3a) water molecules, while the other two are H-bonded to O(1) and O(1a). Two ade molecules are H-bonded *via* N(3) with O(1) and O(1a), while the O(2) and O(2a) water molecules, not interacting with the anions, are H-bonded to the unprotonated N9 binding site, this non-covalent interaction leading to the stabilization of the H7-tautomer. Two

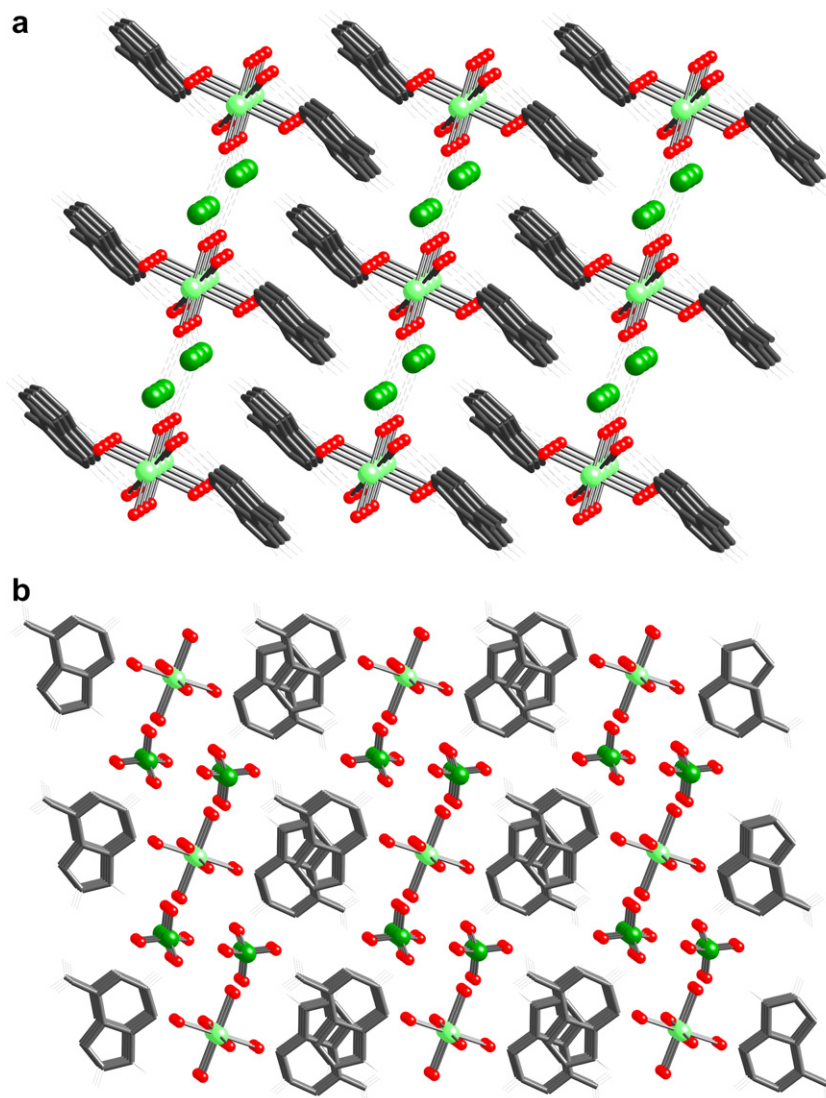


Fig. 5. View of the crystal packing of (a) 1–2, and (b) 3.

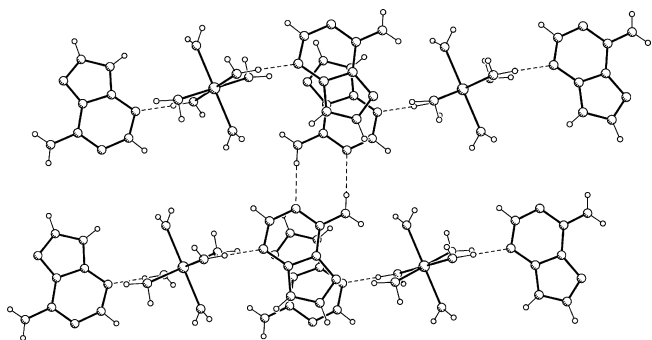


Fig. 6. View along x -axes of the Watson–Crick interactions between ade molecules H-bonded to consecutive inorganic layers in 3.

other ade molecules are H-bonded *via* N1 to O(2). The second coordination sphere of the $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ion in 3 is still formed by six anions and four ade molecules. Two of the four perchlorate ions interacting with O(3) and O(3a) water molecules are H-bonded to O(1) and O(1a) as well. Conse-

quently, the remaining two perchlorate ions are H-bonded to O(2) and O(2a), creating sterical hindrance and making the suitable H_w no more available for H-bonding interaction with N(9), which is in this case protonated. Other two ade molecules interact with O(2) *via* N(7). This analysis let us suppose that the H-bonding interactions between the hexaaquo cations and the anions are the driving forces for the supramolecular assembling of the nucleobases, leading as consequential effect to the stabilization of one or the other tautomeric form.

Another observation can support this last hypothesis. A supramolecular architecture similar to that observed in compounds 1–2 has been recently described for the 1-Mecyt-containing compounds of formula $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6(1\text{-Mecyt})_2]\text{Cl}_2$ [63]. In particular, compounds 1 and 2 present *quasi*-identical inorganic layers, comprising for only difference the lacking of an H-bond between chloride ions and O(2) water molecules if compared with the 1-Mecyt containing compounds. This

difference does not cause modification in the final arrangement of the inorganic net. The nucleobases 1-Mecyt and ade are H-bonded *via* N3/O2 and N3/N9, respectively, to the O(1) and O(2) water molecules in an identical manner. This results also support the hypothesis that H-bonding interactions in the inorganic networks drive the supramolecular assembling of the organic layers, producing very similar 3D architecture, which are independent from the nature of nucleobase.

Crystal structure of compound **4** is made up of $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ade})_2]^{2+}$ units and perchlorate ions. In the complex cation the manganese atom lies on a crystallographic inversion centre and is coordinated to four water molecules and to two *trans* unidentate adenine molecules directly linked *via* N3 (Fig. 7). Similar complexes have been reported in the case of Co(II) and Cu(II) metal ions, containing, respectively, ade and 9-substituted ade as ligand. In both case ade and 9Me-ade act as monodentate ligand, in the first case *via* N9 [13a], while in the second one the coordination occurs *via* N7, being N9 alkylated [14a]. The metal co-ordination in **4** is almost undistorted octahedral, with the ade ligand occupying the apical position of an elongated octahedron $[\text{Mn}-\text{N}(3) = 2.295(1) \text{ \AA}]$. The N9 atom of each ade ligand is involved in H-bonding interactions with the coordinated water molecules $[\text{O}(2) \cdots \text{N}(9a) 2.770(2) \text{ \AA}; (a) = -x + 1, -y, -z + 1]$, leading to stabilization of the 7H-adenine tautomer. Even in this case, the stabilization of the minor tautomer of ade is due to the existence of non-covalent interaction rather than the coordination to the metal centre. Other two examples exist in literature on complexes containing the tautomer 7H-adenine as ligand coordinated *via* N3 [15b,15f]. The perchlorate ion is anchored to the $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ade})_2]^{2+}$ cation by means of H-bonds involving O(5) and the coordinated water molecule O(1) $[\text{O}(1) \cdots \text{O}(5a) 3.054(2) \text{ \AA}]$. The H-bonding interaction between the O(1) atom of a $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{ade})_2]^{2+}$ unit and N(1) of another one $[\text{O}(1) \cdots \text{N}(1b) 2.775(2) \text{ \AA}; (b) = -x, -y, -z + 1]$ defines a ribbon-like motif along *x*-axis (Fig. 8). The alternate of these ribbons with the perchlorate anions $[\text{O}(2) \cdots \text{O}(3c) 2.932(2) \text{ \AA}; (c) = -x + 1, -y, -z + 2]$ produce layers in the *xz* plane. The hydrogen bonds occurring between adjacent layers $[\text{N}(6) \cdots \text{O}(3d) 3.031(2), \text{N}(7) \cdots \text{O}(5e) 3.036(2) \text{ \AA}; (d) = x - 1, y + 1, z - 1, (e) = -x + 1, -y + 1, -z + 1]$ give rise to the 3D supramolecular network.

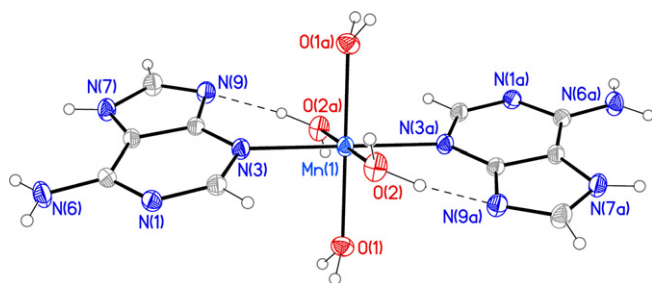


Fig. 7. Ortep drawing and atomic labeling scheme of compound **4**. Thermal ellipsoids are drawn at the 25% probability level.

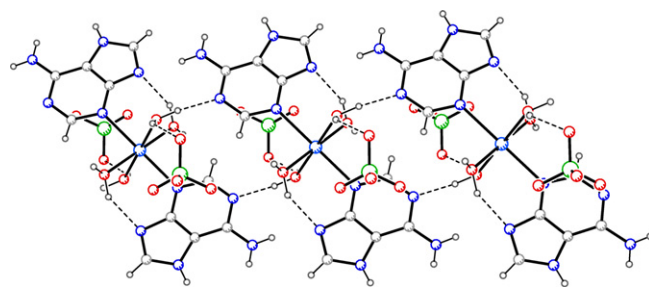


Fig. 8. View along *z*-axis of the ribbon motif in compound **4**.

The structure of **5** contains the centrosymmetric dimeric $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ade})_2]^{4+}$ cations, nitrate ions and crystallization water molecules. The two manganese of the dimeric units are bridged by two water molecules and two bidentate adenine ligands, coordinated *via* N3 and N9 (Fig. 9). This mode of base binding to metal ions is not unprecedented [25–29], even if never observed for Mn(II)-ade complexes. Each Mn(II) metal centre is in a distorted octahedral environment. The best equatorial plane is defined by the oxygen atoms O(1), O(2), O(3) and O(3a) of coordinated water molecules $[(a) = -x + 1, -y + 1, -z + 1]$, the maximum deviation being 0.082(1) Å at O(1), with the Mn(II) atom 0.097(1) Å out of this plane. The mean distortion from octahedral geometry is due to the bidentate coordination of adenine, with the major deviation at the O(1)–Mn(1)–N(3) angle (104.63(5)°). The Mn···Mn distance within the dimeric unit is 3.3514(4) Å.

Anions and crystallization water molecules are held to the dimeric unit by means of hydrogen bonding interactions involving coordinated water molecules $[\text{O}(2) \cdots \text{O}(6) 2.743(2) \text{ \AA}; \text{O}(2) \cdots \text{O}(10) 2.780(2) \text{ \AA}; \text{O}(3) \cdots \text{O}(9) 2.657(2) \text{ \AA}; \text{O}(10) \cdots \text{O}(9) 2.734(2) \text{ \AA}]$. The dimeric units are held each other by means of H-bonds running along *z* axis involving the bridging water molecule O(3), the crystallization water molecule and the nitrate anions $[\text{O}(1) \cdots \text{O}(7a) 2.759(2) \text{ \AA}, \text{O}(3) \cdots \text{O}(10b) 2.689(1) \text{ \AA}; (a) = -x + 1, -y + 1, -z + 1, (b) = -x + 1, -y + 1, -z + 2]$. A

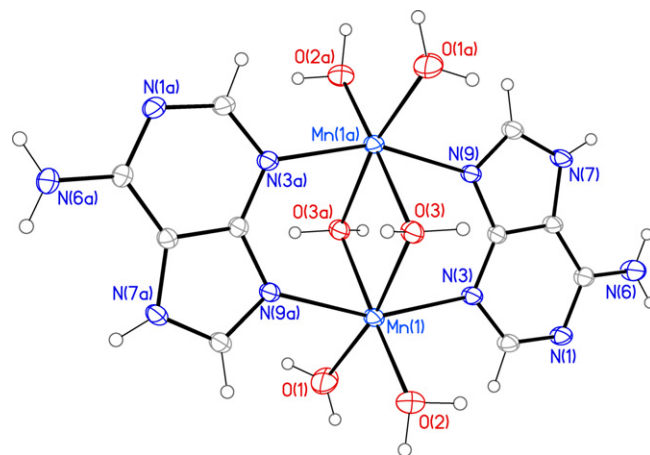


Fig. 9. Ortep drawing and atomic labeling scheme of compound **5**. Thermal ellipsoids are drawn at the 25% probability level.

bidimensional motif in the xy plane is obtained by the interaction of adenine ligands and nitrate ions [N(7)··O(6c) 2.792(2) Å, N(6)··O(4c) 2.906(2) Å, (c) = $x-1, y, z-1$]. The 3D supramolecular arrangement is achieved by further H-bonds [O(1)··O(4d) 2.764(2) Å, O(10)··N(1e) 2.808(2) Å, N(6)··O(8d) 3.077(2) Å; (d) = $x, -y + 3/2, z - 1/2$, (e) = $x, -y + 3/2, z + 1/2$].

4. Conclusions

Five new complexes with ade and M = Mg(II) or Mn(II) have been synthesized and structurally characterized. Their structural features are related to the different Mg(II) and Mn(II) reactivity with ade nucleobase. The greater reactivity of Mn(II) ion toward ade and an increased preference for soft donor sites such as N has been proved by obtaining two complexes (**4**, **5**), where the direct coordination of ade ligand *via* N3 (**4**) and N3/N9 (**5**) has been observed, in contrast to the Mg(II) ion, that in the same reaction condition, does not form complexes containing direct metal–nucleobase bonds. The detailed analysis of all the non-covalent interactions working in compounds **1–3** gives a comprehensive evidence of the influence of counterions on determining the H-bonds pattern involving the $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cations and ade molecules. The strong H-bonding interactions between coordinated water molecules and the N9 binding site of ade in **1** and **2** lead to the non-covalent stabilization of the less common N9-deprotonated/N7-protonated tautomeric form of ade. A similar driving force is operative in compound **4**. On the contrary, these interactions are hindered by the presence of perchlorate ions in **3**, where the ade exist in the more stable N9-protonated form.

Acknowledgement

Thanks are due to the Italian MIUR, the Università della Calabria and Regione Calabria (POR Calabria 2000/2006, misura 3.16, progetto PROSICA) for financial support.

Appendix A. Supplementary materials

CCDC 638585, 638586, 638587, 638588 and 638589 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. X-ray crystallographic files of compounds **1–5** in CIF format; view of second coordination sphere of **1** and **2** (Fig. S1) and interdimeric H-bonding interaction in **5** (Fig. S2). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.poly.2007.06.037](https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.06.037).

References

- [1] S. Sivakova, S. Rowan, *J. Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 9.
- [2] J.A.R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* 222 (2001) 219.
- [3] (a) W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer-Verlag, New York, 1984, pp. 201–219; (b) V.K. Misra, D.E. Draper, *Biopolymers* 48 (1998) 113; (c) I. Tinoco Jr., C. Bustamante, *J. Mol. Biol.* 293 (1999) 271.
- [4] (a) A.M. Pyle, in: A. Sigel, H. Sigel (Eds.), *Metal Ions in Biological Systems: Interactions of MetallIons with Nucleotides, Nucleic Acids, and their Constituents*, vol. 32, Marcel Dekker, New York, 1996, pp. 452–480; (b) A.L. Feig, O.C. Uhlenbeck, in: R.F. Gesteland, T.R. Cech, J.F. Atkins (Eds.), *The RNA World*, second ed., Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, New York, 1999, pp. 287–319; (c) E.A. Doherty, J.A. Doudna, *Annu. Rev. Biochem.* 69 (2000) 597.
- [5] E.A. Meyer, R.K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 1211.
- [6] A.C. Chen, A.D. Frankel, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 434.
- [7] S.J. Berners-Price, P.J. Sadler, *Coord. Chem. Rev.* 151 (1996) 1.
- [8] B. Lippert, in: K.D. Karlin (Ed.), *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 54, John Wiley and Sons, New York, 2005, p. 385.
- [9] B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* 200 (2000) 487.
- [10] B. Lippert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 3971.
- [11] E. Bugella-Altamirano, D. Choquesillo-Lazarte, J.M. González-Pérez, M.J. Sánchez-Moreno, R. Marín-Sánchez, J.D. Martín-Ramos, B. Covelo, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chim. Acta* 339 (2002) 160.
- [12] A. Marzotto, D.A. Clemente, A.G. Ciccarese Valle, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 23 (1993) 119.
- [13] (a) P. de Meester, A.C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1973) 424; (b) P. de Meester, A.C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1973) 1596; (c) T.J. Kistenmacher, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Cryst. Chem.* 30 (1974) 1610; (d) D.B. Brown, J.W. Hall, H.M. Helis, E.G. Walton, D.J. Hodgson, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2675; (e) W.M. Beck, J.C. Calabrese, N.D. Kottmair, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 176; (f) L. Prizant, M.J. Olivier, R. Rivest, A.L. Beauchamp, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 1311; (g) J.P. Charland, A.L. Beauchamp, *Croat. Chem. Acta* 57 (1984) 697; (h) Y. Rosopolos, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* 118 (1985) 931; (i) E.R.T. Tiekink, T. Kurucsev, B.F. Hoskins, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 19 (1989) 823; (j) A. Marzotto, A. Ciccarese, D.A. Clemente, G. Valle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 1461; (k) D. Badura, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6013; (l) U.E.I. Horvath, S. Cronje, J.M. McKenzie, L.J. Barbour, H.G.Z. Raubenheimer, *Naturforsch. B: Chem. Sci.* 59 (2004) 1605; (m) Md. A. Salam, K. Aoki, *Inorg. Chim. Acta* 314 (2001) 71; (n) T. Suzuki, Y. Hirai, H. Monjushiro, S. Kaizaki, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6435; (o) A.C. Morel, D. Choquesillo-Lazarte, C. Alarçon-Payer, J.M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 1354; (p) M. Odoko, N. Okabe, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* 61 (2005) m2670; (q) J.P. García-Téran, O. Castillo, A. Luque, U. García-Courceiro, G. Beobide, P. Román, *Dalton Trans.* (2006) 902.
- [14] (a) E. Sletten, M. Ruud, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 31 (1975) 982; (b) M.R. Taylor, L.M. Vikins, M.J. McCall, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 45 (1989) 1625;

- (c) A. Schreiber, M.S. Luth, A. Erxleben, E.C. Fusch, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 4124;
- (d) M.B. Janik, A. Hegmans, E. Freisinger, B. Lippert, *J. Biol. Inorg. Chem.* 4 (1999) 130;
- (e) J. Arpalahti, K.D. Kilka, S. Molander, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 1007;
- (f) M.A. Salam, K. Aoki, *Inorg. Chim. Acta* 311 (2000) 15;
- (g) O. Sigel, S.M. Thompson, E. Freisinger, F. Glahe, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 1968;
- (h) M.S. Luth, E. Freisinger, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 2104;
- (i) E. Bugella-Altamirano, D. Choquesillo-Lazarte, J.M. González-Pérez, M.J. Sánchez-Moreno, R. Marín-Sánchez, J.D. Martín-Ramos, B. Covaló, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chim. Acta* 339 (2002) 160;
- (j) A. Gaballa, H. Schmidt, G. Hempel, D. Reichert, C. Wagner, E. Rusanov, D. Steinbohm, *J. Inorg. Biochem.* 98 (2004) 439;
- (k) M. Roitzsch, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2421;
- (l) P. Amo-Ochoa, S.S. Alexandre, C. Pastor, F. Zamora, *J. Inorg. Biochem.* 99 (2005) 2226;
- (m) A. Egger, V.B. Arion, E. Reisner, B. Cebrian-Losantos, S. Shova, G. Trettenhahn, B.K. Keppler, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 122;
- (n) C.G. Barry, C.S. Day, U. Bierbach, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1160;
- (o) K. Aoki, M.A. Salam, *Inorg. Chim. Acta* 339 (2002) 427;
- (p) M. Mikola, K.D. Kilka, J. Arpalahti, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 3404;
- (q) M.A. Shipman, C. Price, A.E. Gibson, M.R.J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 4371;
- (r) I.B. Rother, M. Willermann, B. Lippert, *Supramol. Chem.* 14 (2002) 189;
- (s) E.Y. Bivian-Castro, M. Roitzsch, D. Gupta, B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 2395.
- [15] (a) M.J. Sánchez-Moreno, D. Choquesillo-Lazarte, J.M. González-Pérez, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 800;
- (b) C.G. Barry, C.S. Day, U. Bierbach, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1160;
- (c) C. Price, M.A. Shipman, N.H. Rees, M.R.J. Elsegood, A.J. Edwards, W. Clegg, A. Houlton, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 1194;
- (d) J.P. García-Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, P. Román, F. Lloret, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5761;
- (e) C. Price, B.R. Horrocks, A. Mayeux, M.R.J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 1047;
- (f) A. Marzotto, D.A. Clemente, A. Ciccarese, G. Valle, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 23 (1993) 119;
- (g) J.E. Kickham, S.J. Loeb, S.L. Murphy, *Chem. Eur. J.* 3 (1997) 1203;
- (h) D. Amantia, C. Price, M.A. Shipman, M.R.J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3047;
- (i) E. Bugella-Altamirano, D. Choquesillo-Lazarte, J.M. González-Pérez, M.J. Sánchez-Moreno, R. Marín-Sánchez, J.D. Martín-Ramos, B. Covaló, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chim. Acta* 339 (2002) 160;
- (j) M.A. Shipman, C. Price, A.E. Gibson, M.R.J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 4371;
- (k) C. Price, M.R.J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Chem. Commun.* (1995) 2285.
- [16] M.J. McCall, M.R. Taylor, *Biochim. Biophys. Acta* 390 (1975) 137.
- [17] M.J. Olivier, A.L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1064.
- [18] F. Schwartz, B. Lippert, H. Schollborn, U. Thewalt, *Inorg. Chim. Acta* 176 (1990) 113.
- [19] O. Krizanovic, M. Sabat, R. Beyerle-Pfnur, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 5538.
- [20] J. Arpalahti, K.D. Kilka, R. Sillanpää, R.J. Kivekas, *Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 1397.
- [21] J. Arpalahti, K.D. Kilka, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 1199.
- [22] M. Roitzsch, B. Lippert, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5483.
- [23] M. Roitzsch, I.B. Rother, M. Willermann, A. Erxleben, B. Costisella, B. Lippert, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5946.
- [24] J. Arpalahti, K.D. Kilka, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 4195.
- [25] P. De Meester, A.C. Skapski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 2400.
- [26] C. Gagnon, J. Hubert, R. Rivest, A.L. Beauchamp, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2469.
- [27] A. Terzis, A.L. Beauchamp, R. Rivest, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1166.
- [28] C.H. Wei, K.B. Jacobson, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 356.
- [29] J.W. Suggs, M.J. Dube, M. Nichols, *Chem. Commun.* (1993) 307.
- [30] L. Prizant, M.J. Olivier, R. Rivest, A.L. Beauchamp, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Cryst. Chem.* B38 (1982) 88.
- [31] W.S. Sheldrick, P. Gross, *Inorg. Chim. Acta* 156 (1989) 139.
- [32] W.S. Sheldrick, H.S. Hagen-Eckhard, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* 206 (1993) 15.
- [33] P.X. Rojas-González, A. Castiñeiras, J.M. González-Pérez, D. Choquesillo-Lazarte, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6190.
- [34] S. Kom, W.S.J. Sheildrick, *Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 2191.
- [35] J. Viljanen, K.D. Kilka, R. Sillanpää, J. Arpalahti, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4924.
- [36] N. Shan, S.J. Vickers, H. Adams, M.D. Ward, J.A. Thomas, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 3938.
- [37] E.F. Day, C.A. Crawford, K. Folting, K.R. Dunbar, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9339.
- [38] S. Das, C. Madhavaiah, S. Verma, P.K. Bharadwaj, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 3236.
- [39] S. Jaworski, S. Menzer, B. Lippert, M. Sabat, *Inorg. Chim. Acta* 205 (1993) 31.
- [40] R.K.O. Sigel, S.M.M. Thompson, E. Freisinger, B. Lippert, *Chem. Commun.* (1999) 19.
- [41] M.S. Luth, E. Freisinger, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 2104.
- [42] M. Roitzsch, I.B. Rother, M. Willermann, A. Erxleben, B. Costisella, B. Lippert, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5946.
- [43] I.B. Rother, M. Willermann, B. Lippert, *Supramolecular Chem.* 14 (2002) 189.
- [44] M. Roitzsch, B. Lippert, *Chem. Commun.* (2005) 5991.
- [45] M.A. Shipman, C. Price, M.R.J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 2360.
- [46] M.A. Shipman, C. Price, A.E. Gibson, M.R.J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 4371.
- [47] C.S. Purohit, S. Verma, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 400.
- [48] I.B. Rother, E. Freisinger, A. Erxleben, B. Lippert, *Inorg. Chim. Acta* 300 (2000) 339.
- [49] M.S. Luth, E. Freisinger, F. Glahe, J. Müller, B. Lippert, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3195.
- [50] J. Hubert, A.L. Beauchamp, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Cryst. Chem.* B36 (1980) 2613.
- [51] J. García-Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, P. Román, L. Letama, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 4549.
- [52] J.M. González-Pérez, C. Alarcón-Payer, A. Castiñeiras, T. Pivetta, L. Lezama, D. Choquesillo-Lazarte, G. Crisponi, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 877.
- [53] C.G. Hoogstraten, C.V. Grant, T.E. Horton, V.J. De Rose, R.D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 834.
- [54] (a) C.W. Bock, A.K. Katz, G.D. Markham, J.P. Glusker, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 7360;
- (b) G.H. Reed, R.R. Poyner, in: A. Sigel, H. Sigel (Eds.), *Metal Ions in Biological Systems: Manganese and its Role in Biological Processes*, vol. 37, Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 183–207;
- (c) C.G. Hoogstraten, C.V. Grant, T.E. Horton, V.J. DeRose, R.D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 384.
- [55] (a) P. de Meester, D.M.L. Goodgame, T.J. Jones, A.C. Skapski, *Biochem. J.* 139 (1974) 791;
- (b) M.V. Capparelli, D.M.L. Goodgame, P.B. Hayman, A.C. Skapski, *Inorg. Chim. Acta* 125 (1986) L47;
- (c) J.P. García-Terán, O. Castillo, A. Luque, U. García-Couceiro, G. Beobide, P. Román, *Dalton Trans.* (2006) 902.
- [56] D. Dobrzynska, L.B. Jerzykiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 11118.

- [57] M. Sabat, R. Cini, T. Haromy, M. Sundaralingam, *Biochemistry* 24 (1985) 7827.
- [58] G. De Munno, M. Medaglia, D. Armentano, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 1625.
- [59] K. Aoki, *Chem. Commun.* (1976) 748.
- [60] B. Lippert, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* 56 (1981) 15.
- [61] P. Castan, C. Viala, P.L. Fabre, F. Nepveu, J.P. Souchard, G. Bernardinelli, *Can. J. Chem.* 76 (1998) 205.
- [62] (a) M.A. Geday, G. De Munno, M. Medaglia, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, *Angew. Chem., Int. Ed.* 36 (1997) 511;
(b) E. Freisinger, A. Schimanski, B. Lippert, *J. Biol. Inorg. Chem. (JBIC)* 6 (2001) 378;
(c) W.-L. Liu, Y. Zou, C.-L. Ni, Z.-P. Ni, Y.-Z. Li, Y.-G. Yao, Q.-J. Meng, *Polyhedron* 23 (2004) 849;
(d) J.A.R. Kennedy, B.A. Kirkhouse, K.M. Mc Carney, O. Puissegur, W.E. Smith, E. Staunton, S.J. Teat, J.C. Cherryman, R. James, *Chem.-Eur. J.* 10 (2004) 4606;
(e) F. Gao, B.-H. Meng, Y.-B. Wei, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 60 (2004) m360;
(f) Q. Yang, S. Gao, L.-H. Huo, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* 61 (2005) m277;
(g) D.D. Radanovic, U. Rychlewska, M.I. Djuran, N.S. Draskovic, M.M. Vasojevic, I.M. Hodzic, D.J. Radanovic, *Polyhedron* 22 (2003) 2745;
(h) Z.-H. Zhou, Y.-F. Deng, Y.-Q. Jiang, H.-L. Wan, S.W. Ng, *Dalton Trans.* (2003) 2636.
- [63] T.F. Mastropietro, D. Armentano, N. Marino, G. De Munno, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 609.
- [64] N.C. Gonnella, H. Nakanishi, J.B. Holtwick, D.S. Horowitz, K. Kanamori, N.J. Leonard, J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2050.
- [65] A.C.T. North, D.C. Philips, F.S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A* 24 (1968) 351.
- [66] SAINT – Ver. 6.45 Copyright (c) Bruker Analytical X-ray Systems Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2003.
- [67] G.M. Sheldrick. SADABS Program for Absorption Correction, Version 2.10, Analytical X-ray Systems, Madison, Wisconsin, USA, 2003.
- [68] SHELXTL; Bruker Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, 1998.
- [69] CrystalMaker – Ver. 6.3.1, CambridgeSoft Corporation, Oxfordshire OX26 3TA, UK, 2003.
- [70] A. Marzotto, A. Ciccarese, D.A. Clemente, G. Valle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995) 1461.
- [71] S.M. Tretyak, V.V. Mitkevich, L.F. Sukhodub, *Crystallogr. Rep.* 32 (1987) 1268.

Appendice

Magnetismo molecolare: cenni.

Il magnetismo macroscopico è determinato dal moto degli elettroni. I contributi dei nuclei sono, in genere, molto più piccoli e possono essere trascurati. L'elettrone nell'atomo ha un moto orbitale e uno di spin e, pertanto, genera campi magnetici. Elettroni che possiedono lo stesso momento magnetico orbitale devono avere momento di spin opposto e questo smorza il loro comportamento magnetico. Quindi gli elettroni determinanti nel dare luogo alle proprietà magnetiche massive sono gli elettroni spaiati. Se i magneti elementari, associati agli elettroni spaiati, non interagiscono tra loro si orientano casualmente per cui, in assenza di un campo magnetico esterno che li orienti selettivamente, la magnetizzazione risultante sarà nulla. Il paramagnetismo di una sostanza, può essere evidenziato solo grazie all'applicazione di un campo magnetico disomogeneo, dall'intensità del quale è indipendente. Il composto contenente elettroni spaiati, e quindi paramagnetico, viene attratto nella zona del campo magnetico di intensità maggiore con una forza che è proporzionale alla intensità del campo e al gradiente del campo. Se, invece, i magneti elementari interagiscono tra loro tenderanno ad orientarsi selettivamente parallelamente o antiparallelamente, secondo direzioni che garantiscono la minimizzazione dell'energia. Il risultato sarà un incremento, generalmente anisotropo, della risposta magnetica e una magnetizzazione spontanea del campione massivo. I casi più comuni in cui si ha magnetizzazione spontanea corrispondono al ferromagnetismo, con l'orientazione parallela dei momenti elementari, e al ferrimagnetismo, con l'orientazione antiparallela di momenti magnetici diversi su siti vicini. L'antiferromagnetismo, con l'orientazione antiparallela di momenti uguali porta ad un annullamento totale dei momenti risultanti di spin.

Suscettività magnetica

Una sostanza posta in un campo magnetico esterno può essere più o meno permeabile alle linee di forza del campo rispetto al vuoto. L'induzione magnetica \mathbf{B} , indicante la densità delle linee di forza all'interno del campione, è legata alla forza del campo magnetico esterno \mathbf{H} , dalla relazione:

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{I} \quad (\text{A.1})$$

dove \mathbf{I} è il momento magnetico per unità di volume.

Dividendo l'eq. A.1 per H si ottiene:

$$P = \frac{B}{H} = 1 + 4\pi K \quad (\text{A.2})$$

dove P e K rappresentano la *permeabilità* e la *suscettività magnetica* per unità di volume.

Da un punto di vista chimico è più utile riferire la suscettività ad una mole di sostanza, e si introduce la *suscettività molare* χ_M . Se ρ è la densità del campione, la suscettività per grammo è $k/\rho = \chi_g$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) e infine χ_m ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) = χ_g ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) · M (g mol^{-1}) dove M (g mol^{-1}) è la massa molare della sostanza. Le unità di misura di χ sono date nel sistema C.G.S..

Il magnetismo indotto nelle sostanze paramagnetiche da un campo magnetico esterno ha lo stesso verso di quello del campo, e il campo magnetico nelle vicinanze e dentro il campione è maggiore rispetto al vuoto. Poiché B è maggiore di H , dall'equazione (A.2) risulta che $K > 0$ e $\chi > 0$.

I paramagneti sono più permeabili del vuoto alle linee di forza del campo e hanno suscettività magnetica maggiore di zero. L'inverso accade per le sostanze dette diamagnetiche, che, non

possedendo elettroni spaiati, se sottoposte all'azione di un campo magnetico disomogeneo tendono a muoversi verso le regioni di più bassa forza del campo. Il magnetismo indotto è di verso opposto rispetto a quello esterno e, quindi, il campo nelle vicinanze e all'interno della sostanza diminuisce rispetto al vuoto. Essendo $B < H$ ne deriva $K < 0$ e $\chi < 0$. I diamagneti hanno, quindi, suscettività magnetica negativa e sono meno permeabili del vuoto alle linee di forza del campo.

Principali tipi di comportamento magnetico

Molte delle sostanze note in natura sono diamagnetiche e, di conseguenza, non sono interessanti da un punto di vista magnetico. I valori sperimentali della χ_M sono negativi, piccoli in valore assoluto e generalmente indipendenti dalla temperatura e dal campo esterno, come mostrato in tabella 1.

Il diamagnetismo è generato dal movimento delle coppie di elettroni assimilabile ad un flusso di corrente che percorre una spira. Tutte le materie, quindi, possiedono un diamagnetismo dovuto al moto delle coppie elettroniche in esse presenti. Per misure accurate di suscettività è necessario tener conto dell'onnipresente contributo diamagnetico e questo viene fatto applicando una correzione parametrica ai valori sperimentali di χ_M . Generalmente, però, il contributo diamagnetico è poco importante e non influenza significativamente i valori della suscettività magnetica, specie in composti ferromagnetici.

Per i paramagneti i valori sperimentali della χ_M sono positivi e dipendono dalla temperatura.

L'*antiferromagnetismo* e il *ferromagnetismo* sono fenomeni cooperativi osservati in sostanze paramagnetiche. Tali fenomeni si producono quando i centri paramagnetici all'interno del campione interagiscono magneticamente tra loro.

Nel caso di sostanze ferromagnetiche, i valori di χ_M possono essere molto alti e dipendono dalla temperatura e dal campo H . Magnetizzazione permanente e isteresi sono proprietà caratteristiche di questi materiali. Al di sopra della temperatura di Curie, così chiamata dal nome del fisico francese Pierre Curie che studiò il fenomeno nel 1895, i materiali ferromagnetici perdono le loro proprietà. Per il ferro metallico la temperatura di Curie è di circa 770 °C.

Nelle sostanze antiferromagnetiche, i valori di χ_M sono generalmente più bassi di quelli osservati nei paramagneti, dipendono dalla temperatura e, solo in alcuni casi, dal campo H . Al di sopra di una temperatura limite detta temperatura di Néel, le proprietà antiferromagnetiche scompaiono. Entrambi i tipi di comportamento magnetico possono essere osservati in composti polinucleari contenenti centri paramagnetici coordinati da leganti a ponte, che svolgono un ruolo essenziale nel mediare interazioni elettroniche tra i siti magnetici con meccanismi di scambio attraverso orbitali di energia e simmetria appropriata. I valori sperimentali di χ_M permettono di classificare le sostanze in quattro gruppi in funzione del comportamento magnetico (tabella 1).

Tabella 1 – I principali tipi di comportamento magnetico.

Tipo di magnetismo	Ordine di grandezza e segno di χ_m ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	Dipendenza	
		da H	e da T
Ferromagnetismo	$+ 10^{-2} - 10^6$	si	si
Antiferromagnetismo	$+ 0 - 10^{-2}$	si / no	si
Paramagnetismo	$+ 0 - 10^{-2}$	no	si
Diamagnetismo	$- 1-500 \times 10^{-6}$	no	no

Nelle sostanze indicate come *ferrimagnetiche* sono presenti siti diversi con almeno due valori diversi di momento magnetico atomico, orientati antiparallelamente. Ne risulta un momento magnetico netto. Secondo questa classificazione, perciò, la magnetite risulta un ferrimagnete piuttosto che un ferromagnete essendo in essa presenti ioni di ferro a differente stato di ossidazione e diverso momento magnetico.

La legge di Curie

L'andamento della suscettività magnetica molare in funzione della temperatura T consente di evidenziare le differenze di comportamento tra i paramagneti e composti che presentano interazioni ferro- o antiferromagnetiche (figura 1).

Pierre Curie, studiando l'effetto della temperatura sulle proprietà magnetiche di paramagneti aventi $S=1/2$, evidenziò la proporzionalità inversa tra la suscettività magnetica χ_M e la temperatura T :

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad (\text{A.3})$$

L'eq. A.3 è nota come legge di Curie, dove C è la costante di Curie relativa ad ogni sostanza. Una debole interazione fra centri paramagnetici adiacenti, in un campione cristallino può essere trattata come una perturbazione dell'eq. 1.3. Questo viene fatto sostituendo T con il termine $T-\theta$, ed ottenendo così:

$$\chi_M = \frac{C}{T-\theta} \quad (\text{A.4})$$

nota come legge di Curie-Weiss, dove la costante di Weiss, θ , è espressa in Kelvin.

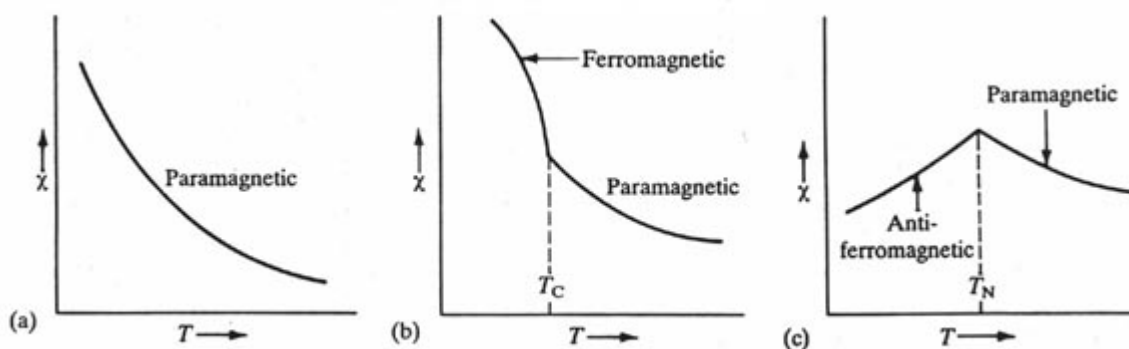


Figura 1. Andamento della suscettività magnetica in funzione della temperatura assoluta di una sostanza paramagnetica (A), ferromagnetica (B), antiferromagnetica (C).

Se si osserva l'andamento della funzione inversa della suscettività magnetica, $f(T) = 1/\chi_M$, per un sistema che segue la legge di Curie-Weiss, si ha una retta, come mostrato in figura 2. L'intercetta della linea con l'asse delle temperature dà il segno e il valore della costante di Weiss, θ . Un valore di θ positivo è indicativo di un'interazione ferromagnetica tra gli spin mentre un valore negativo da un'interazione antiferromagnetica. Si è teoricamente dimostrato che la costante di Curie, C , è dipende dal numero di elettroni spaiati e dal fattore di Landé, g , del composto:

$$\chi_M = \frac{N_A g^2 \beta^2}{3kT} S(S+1) \quad (\text{A.5})$$

dove N_A è il numero di Avogadro, β è il magnetone di Bohr, k è la costante di Boltzman ed S è il numero quantico di spin. Il termine $g\sqrt{S(S+1)}$ è noto come momento magnetico effettivo (μ_{eff}) per cui l'eq. A.5 si può scrivere come:

$$\chi_M = \frac{N_A \beta^2 \mu_{eff}^2}{3kT} \quad (A.6)$$

Dalla A.6 si può facilmente derivare l'espressione per il momento magnetico effettivo, μ_{eff} , che diventa:

$$\mu_{eff} = \left(\frac{3kT\chi_M}{N_A \beta^2} \right)^{1/2} = 2.828 (\chi_M T)^{1/2} \quad (A.7)$$

da cui,

$$\mu_{eff}^2 = 8\chi_M T \quad (A.8)$$

La variazione del momento magnetico effettivo con la temperatura risulta generalmente più facilmente e immediatamente interpretabile di quella della suscettività magnetica e l'eq. 1.8 spiega il motivo per cui molto spesso il comportamento magnetico di una sostanza viene riportato come $\chi_M T$ vs. T . Per un sistema che segue la legge di Curie, l'andamento del μ_{eff} in funzione di T è rappresentato da una retta orizzontale. La presenza di un'interazione tra i centri paramagnetici (quando $\theta \neq 0$) si manifesta con una deviazione dalla linearità della curva a basse temperature.

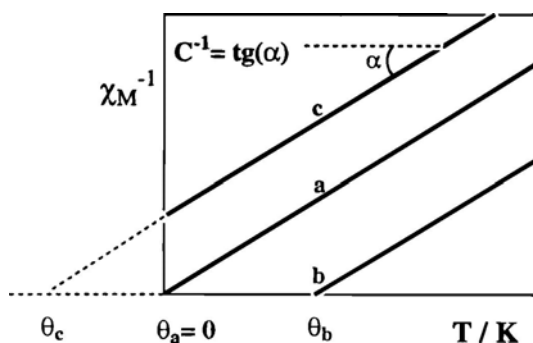


Figura 2. Rappresentazione schematica della dipendenza dell'inverso della suscettività magnetica con la temperatura per un complesso che obbedisce alla legge di Curie-Weiss: a) $\theta = 0$, Legge di Curie; b) $\theta > 0$, interazione ferromagnetica; c) $\theta < 0$, interazione antiferromagnetica.

Teoria della suscettività magnetica

Equazione di Van -Vleck

Nel 1932 Van Vleck propose un'espressione per il calcolo della suscettività magnetica, gettando le basi della magneto-chimica[1]:

$$\chi_M = \frac{N_A \left[\sum_i (E_i^{(1)})^2 / kT - 2E_i^{(2)} \right] \cdot e^{-E_i^{(0)}/kT}}{\sum_i e^{-E_i^{(0)}/kT}} \quad (A.9)$$

dove $E_i^{(0)}$ rappresenta l'energia del livello n in assenza di campo, $E_i^{(1)}$ ed $E_i^{(2)}$ sono i termini dell'espansione in serie di potenze crescenti di H dell'energia E_i :

$$E_i = E_i^{(0)} + E_i^{(1)}H + E_i^{(2)}H^2 + \dots$$

e sono conosciuti come *coefficienti di Zeeman del primo e del secondo ordine*, rispettivamente. L'energia di Zeeman del secondo ordine ($E_i^{(2)}H^2$) contribuisce alla suscettività magnetica come termine indipendente dalla temperatura, paramagnetismo indipendente dalla temperatura, TIP, per cui la A.9 si può scrivere come:

$$\chi_M = \frac{N_A}{kT} \frac{\sum_i (E_i^{(1)})^2 \cdot e^{-E_i^{(0)}/kT}}{\sum_i e^{-E_i^{(0)}/kT}} + TIP \quad (\text{A.10})$$

Applicando la A.10 si può calcolare la suscettività magnetica semplicemente conoscendo la quantità $E_i^{(1)}$ e il TIP.

Proprietà magnetiche di composti polinucleari: interazione di scambio

Da quanto è stato detto finora appare chiaro che il paramagnetismo di una sostanza è legato alla presenza di atomi con elettroni spaiati. Ciò avviene in molti composti degli elementi di transizione, in cui gli atomi metallici, che possiedono elettroni spaiati nel sottolivello d , interagiscono tra di loro attraverso atomi o gruppi sistemati a ponte. [2-8] Il caso più semplice di interazione di scambio si ha in un composto dinucleare costituito da centri paramagnetici con spin $S=1/2$, come ioni Cu(II) i cui complessi dinucleari sono stati, per questo motivo, ampiamente studiati. Nei casi in cui non c'è un momento magnetico angolare associato allo stato fondamentale dei centri magnetici interagenti, l'interazione può essere descritta dall'Hamiltoniano fenomenologico di Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV):

$$\hat{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (\text{A.11})$$

dove J_{ij} è la costante di accoppiamento tra gli ioni i e j aventi spin S_i ed S_j . Questo hamiltoniano è definito fenomenologico perché descrive il fenomeno osservato, partendo da un modello, l'accoppiamento spin-spin, che non corrisponde al vero meccanismo coinvolto, che, come è noto, è di natura elettrostatica. Si utilizza l'hamiltoniano HDVV perché garantisce una notevole semplicità nell'interpretazione delle proprietà magnetiche fornendo risultati non dissimili da quelli che si potrebbero ottenere usando il più complesso hamiltoniano dell'eq. A.12:

$$\hat{H} = \sum_i h_i + \sum_{i>j} 1/r_{ij} + \hat{H}' \quad (\text{A.12})$$

dove $\sum_i h_i$:energia cinetica e potenziale,

$\sum_{i>j} 1/r_{ij}$: repulsione interelettronica,

\hat{H}' : spin – orbita, accoppiamento, effetto Zeeman, ecc.

I differenti modelli proposti differiscono per le diverse approssimazioni usate per risolvere il secondo termine della A.12, relativo alla repulsione interelettronica per il quale non può essere ottenuta una soluzione analitica.

Utilizzando l'hamiltoniano HDVV, in un composto contenente due centri paramagnetici A e B aventi $S = 1/2$, per esempio un complesso dinucleare di Cu(II), l'interazione può essere descritta nel seguente modo:

$$H = -JS_A S_B \quad (\text{A.13})$$

con $S_A = S_B = 1/2$, si ottengono due stati, uno di singoletto ($S = 0$) ed uno di tripletto ($S = 1$) separati da una energia definita come:

$$J = E(S=0) - E(S=1) \quad (\text{A.14})$$

Quando lo stato $S = 0$, corrispondente all'allineamento antiparallelo degli spin locali $S = 1/2$, è lo stato fondamentale, l'interazione è detta antiferromagnetica, e $J < 0$, quando lo stato $S = 1$ è lo stato fondamentale, corrispondente ad un allineamento degli spin locali, l'interazione è detta ferromagnetica, e $J > 0$ (figura 3).

L'espressione teorica descrivente la variazione della suscettività molare (χ_M) con la temperatura, per un sistema come quello appena descritto può essere ottenuta in forma abbastanza semplice, mediante l'equazione di Van-Vleck, conoscendo lo spettro di energia e l'effetto del campo magnetico su di esso.

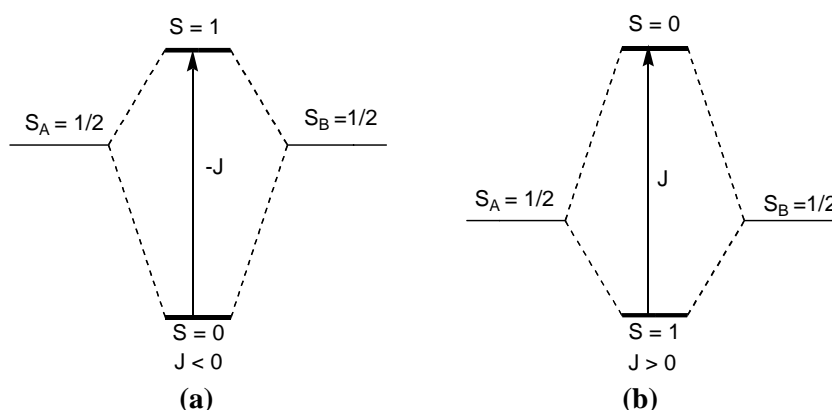


Figura 3. Rappresentazione schematica del diagramma dei livelli energetici in un complesso dinucleare AB con $S_A = 1/2$ ed $S_B = 1/2$. (a) antiferromagnetismo e (b) ferromagnetismo.

L'hamiltoniano di spin totale sarà:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B + \beta(g_A\hat{S}_{ZA} + g_B\hat{S}_{ZB})H_Z \quad (\text{A.15})$$

dove g_A e g_B sono i fattori g principali o di Landé caratteristici di ogni ione metallico. L'espressione generale per la suscettività magnetica sarà:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g_S^2}{3kT} \frac{\sum_S S_T(S_T + 1)(2S_T + 1)e^{-E(S)/kT}}{\sum_S (2S_T + 1)e^{-E(S)/kT}} \quad (\text{A.16})$$

con $E(S)$, autovalori dell'hamiltoniano \hat{H}

$$E(S) = -J_{AB}/2[S_T(S_T + 1) - S_A(S_A + 1) - S_B(S_B + 1)] \quad (\text{A.17})$$

Sostituendo nella A.16 i valori delle energie, nel caso di un complesso di Cu(II), dove $S_A = S_B = 1/2$, la A.16 diventa più semplicemente:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{kT} \frac{1}{3 + e^{(-J/kT)}} \quad (\text{A.18})$$

conosciuta come equazione di Bleaney-Bowers.

Per $J < 0$, la suscettività magnetica passa per un massimo e tende ad annullarsi quando T tende a zero; per $J > 0$, al diminuire della temperatura χ_M cresce più rapidamente di T^{-1} , cioè di come crescerebbe se non ci fosse interazione tra i centri, ($J = 0$, legge di Curie) (figura 1.4). Tuttavia la presenza di una interazione ferromagnetica è meglio evidenziata dalla dipendenza del prodotto $\chi_M T$ dalla T . Per $J = 0$,

$\chi_M T$ è costante e uguale a $N\beta^2 g^2/2k$. Per $J < 0$, $\chi_M T$ diminuisce al diminuire della temperatura raggiungendo un valore nullo in prossimità dello zero assoluto.

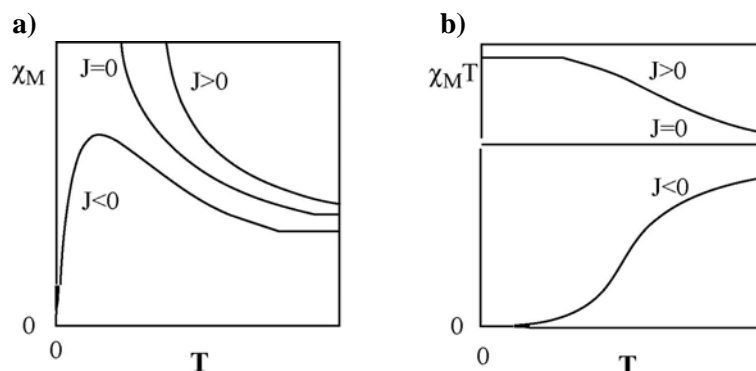


Figura 4. Rappresentazione schematica della dipendenza di χ_M (a) e della $\chi_M T$ (b) con la temperatura, di un complesso dinucleare di Cu(II) che obbedisce alla legge di Bleaney-Bowers per valori di J positivo (accoppiamento ferromagnetico), negativo (accoppiamento antiferromagnetico) o nullo.

Per $J > 0$, $\chi_M T$ aumenta al diminuire della temperatura a causa della depopolazione degli stati diamagnetici eccitati in favore dello stato fondamentale di tripletto fino a raggiungere un *plateau* ad un valore di $\chi_M T$ di $N\beta^2 g^2/3k$. Se lo stato fondamentale ha $S > 1/2$ è possibile che a bassa temperatura $\chi_M T$ diminuisca, come conseguenza della separazione a campo nullo, *zero field splitting*, dei livelli dello stato fondamentale o dell'instaurarsi d'interazioni intermolecolari.

Ferrimagnetismo

Come già detto, accanto a sistemi ferro- e antiferromagnetici ne esistono alcuni in cui è presente un debole ordine ferromagnetico, definiti *ferrimagnetici*. Il ferrimagnetismo si produce da una non compensazione degli spin interagenti antiferromagneticamente (figura 5) oppure da interazioni di scambio antisimmetriche in materiali anisotropi in cui gli ioni magnetici accoppiati non sono correlati da un centro di inversione, indicate con il termine di *canting*. Quando il materiale è nella fase ordinata, si produce un momento magnetico netto perpendicolare all'asse dell'allineamento degli spin.



Figura 5 (a) Ferrimagnetismo (momento magnetico netto \uparrow); (b) spin canting (momento magnetico netto \leftarrow).

Modelli Teorici nel Magnetismo Molecolare

Il valore della costante di scambio isotropo J è molto utile per caratterizzare magneticamente composti polimetallici, tuttavia non racchiude in sé informazioni riguardo al meccanismo reale dell'interazione. Per spiegare il comportamento magnetico osservato nei composti polimetallici e comprenderne la natura del fenomeno fisico è necessario ricorrere a modelli che descrivano la struttura elettronica dei centri interagenti.

Il primo modello sviluppato in quest'ambito fu proposto da Anderson partendo dall'approssimazione del legame di valenza [9,10]. Questa teoria, insieme alle regole proposte da Goodenough e Kanamori [11,12], utilizza i concetti della sovrapposizione orbitale per spiegare l'origine dell'interazione di scambio, che può essere scomposta nella somma di due contributi, uno antiferromagnetico J_{AF} , *scambio cinetico*, e uno ferromagnetico J_F , *scambio potenziale*.

In seguito, sono stati introdotti modelli alternativi basati sull'approssimazione degli orbitali magnetici. I più importanti sono: il modello di Hay, Thiebault, Hoffmann (**HTH**) o dell'*orbitale magnetico ortogonalizzato* [13] e il modello di Kahn o degli *orbitali magnetici naturali* [14-17]. Si descriverà solo quest'ultimo essendo stato quello utilizzato per l'interpretazione magnetica dei dati presentati in questo lavoro di tesi.

Per descrivere i risultati del modello degli *orbitali magnetici naturali* lo si può applicare al caso più semplice di accoppiamento magnetico, quello presente in un dimerico di Cu(II), in modo da avere un solo elettrone spaiato per ogni centro metallico. È necessario definire l'orbitale magnetico naturale. Nel caso di un composto dinucleare AXB, dove X rappresenta il legante a ponte, l'orbitale magnetico Φ_a , denominato da qui in poi *a* per semplicità, corrisponde agli orbitali molecolari semioccupati del frammento AX nel suo stato fondamentale, mentre *b* (Φ_b) è l'orbitale magnetico del complementare frammento BX. Da questa descrizione ne segue che questi orbitali, *a* e *b*, non sono autofunzioni dell'hamiltoniano di spin. La modalità di dividere l'entità AXB in due frammenti AX e BX, aventi una zona comune corrispondente al legante, è completamente arbitraria, e questo costituisce il punto debole della teoria. La costruzione di orbitali molecolari a partire dagli orbitali dei frammenti AX e BX è totalmente incoerente da un punto di vista chimico, a causa della sovrapposizione dello stesso frammento, X, della molecola. Tuttavia, da un punto di vista matematico non esiste alcun problema perché, per la costruzione degli orbitali molecolari, l'unica cosa imprescindibile è l'uso di una base di funzioni, sia orbitali dei centri metallici che del legante a ponte, capace di generare delle funzioni policentriche molecolari. Un indubbio vantaggio del metodo è che l'uso degli orbitali magnetici naturali permette di applicare il modello anche a sistemi non centrosimmetrici.

Nella maggior parte dei casi, l'energia degli orbitali *d* dei metalli è molto più grande rispetto a quella degli orbitali occupati dal metallo e a quella degli orbitali molecolari occupati dai leganti. Una approssimazione utilizzata comunemente è quella denominata *dell'elettrone attivo*, che consiste nel tenere in conto solo gli elettroni spaiati della molecola negli orbitali *a* e *b*. Per il calcolo della differenza energetica tra lo stato di singoletto e di tripletto è necessario utilizzare l'hamiltoniano elettrostatico, 1.12, che nel caso di un dimerico AXB sarà:

$$\mathbf{H} = \mathbf{h}(1) + \mathbf{h}(2) + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (\text{A.19})$$

nel quale tutti gli elettroni tranne quelli spaiati si considerano passivi, r_{12} è la distanza interelettronica e $\mathbf{h}(i)$ è l'hamiltoniano monoelettronico per l'elettrone *i*, includente l'energia cinetica di *i* e la sua interazione con i nuclei e gli elettroni restanti. L'interazione tra gli ioni A e B conduce ad uno stato di singoletto $^1\Gamma_g$ e uno stato di tripletto $^3\Gamma_u$ separati da una energia *J*. Questi stati si originano dalla configurazione fondamentale *ab*. A sua volta la configurazione di trasferimento di carica a^2 o b^2 da origine agli stati $^1\Gamma_g$ e $^1\Gamma_u$. Se si considera l'interazione con gli stati di trasferimento di carica, la separazione singoletto-tripletto (figura 3) può essere così calcolata:

$$J = 2k + 4\beta S - 2S^2(2\alpha + j) - \frac{4[\beta + l - (\alpha + j + k)S]J^2}{U} \quad (\text{A.20})$$

dove S si definisce come integrale di sovrapposizione:

$$S_{ab} = \langle a(1)|b(1)\rangle \quad (\text{A.21})$$

$$e \quad \alpha = \langle a(1)|\mathbf{h}(1)|a(1)\rangle \quad (\text{A.22})$$

$$\beta = \langle a(1)|\mathbf{h}(1)|b(1)\rangle \quad (\text{A.23})$$

$$j = \langle a(1)b(2)|e^2 / r_{12}|a(1)b(2)\rangle \quad (\text{A.24})$$

$$k = \langle a(1)b(2)|e^2 / r_{12}|a(2)b(1)\rangle \quad (\text{A.25})$$

$$l = \langle a(1)b(2)|e^2 / r_{12}|b(2)b(1)\rangle \quad (\text{A.26})$$

$$e \quad U = \frac{j^0 - j}{1 - s^2} \quad (\text{A.27})$$

$$\text{con } j^0 = \langle a(1)a(2)|e^2 / r_{12}|a(2)a(1)\rangle \quad (\text{A.28})$$

Il primo termine, proporzionale all'integrale di scambio k , è sempre positivo e favorisce l'interazione ferromagnetica, mentre il secondo termine è negativo e favorisce l'interazione antiferromagnetica. Il segno del terzo termine vicino ad S^2 non è facile da prevedere perché a e j hanno segni opposti. Tuttavia, se S è sufficientemente piccolo questo termine può essere trascurato rispetto ai primi due. $1/U$, negativo, è un termine antiferromagnetico addizionale. Normalmente nei composti dinucleari di metalli di transizione l'energia U è molto grande per cui la stabilizzazione del singoletto dovuta all'interazione di configurazione è un effetto di secondo ordine rispetto al valore $4\beta s$. J può quindi essere vista come la somma di un contributo ferromagnetico, $J_F = 2k$, e uno antiferromagnetico, $J_{AF} = 4\beta s$.

Pertanto, nell'approssimazione dell'elettrone attivo, il contributo antiferromagnetico è determinato dalla sovrapposizione tra gli orbitali magnetici. Solo se il valore di S è molto piccolo o addirittura zero il termine dominante sarà $2k$ e l'interazione risulterà ferromagnetica. Il valore di k viene dato in funzione dei valori estremi della densità di sovrapposizione nella regione del ponte X. La densità di sovrapposizione è data da:

$$\rho_i = a(i)b(i) \quad (\text{A.29})$$

e k si può esprimere come:

$$k = \int \rho_1 \rho_2 \frac{e^2}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (\text{A.30})$$

Secondo tale espressione, l'integrale di scambio sarà maggiore per valori elevati di massimo o minimo nella densità di sovrapposizione.

Tale trattamento può essere applicato agli stati fondamentali locali T_a e T_b senza momento orbitalico di primo ordine, con spin S_A ed S_B . Quindi, se consideriamo solo $2S_A$ elettroni spaiati in n_A orbitali magnetici a_μ e $2S_B$ elettroni spaiati in n_B orbitali b_ν , J si esprime in funzione dei contributi $J_{\mu\nu}$ corrispondenti a ciascuna coppia di orbitali magnetici:

$$J = \frac{1}{n_A n_B} \sum_{\mu} \sum_{\nu} J_{\mu\nu} \quad (\text{A.31})$$

e per ogni coppia orbitalica si definisce un integrale di sovrapposizione

$$S_{\mu\nu} = \langle a_{\mu}(1) | b_{\nu}(1) \rangle \quad (\text{A.32})$$

Se esiste una coppia di orbitali a_{μ} e b_{μ} che appartiene alla stessa rappresentazione irriducibile m la sua sovrapposizione sarà diversa da zero e si genera il diagramma degli orbitali molecolari rappresentato in figura 1.7. $J_{\mu\nu}$ può essere quindi calcolata dalla seguente espressione:

$$J_{\mu\nu} = 2K_{\mu\nu} - 2(\Delta_{\mu}^2 - D_{\mu}^2)^{1/2} S_{\mu\mu} \delta_{\mu\nu} \quad (\text{A.33})$$

dove Δ_{μ} e D_{μ} risultano definiti nella figura.

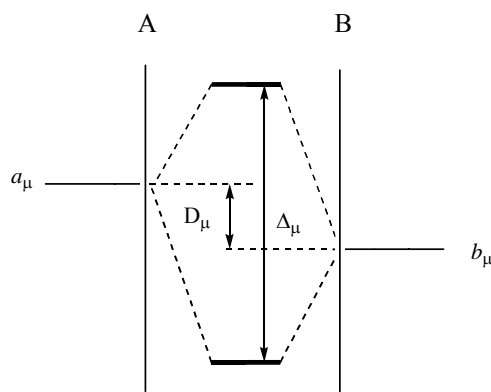


Figura 6. Diagramma degli orbitali molecolari per l'interazione tra orbitali magnetici a_{μ} e b_{μ} .

Di nuovo compaiono due termini, il primo che favorisce l'interazione ferromagnetica, e il secondo quella antiferromagnetica. Il contributo antiferromagnetico è dovuto alla possibilità, governata dall'integrale di sovrapposizione, che due elettroni, originariamente presenti in orbitali magnetici della stessa simmetria, si appaiano in un orbitale di legame. Inoltre, in prima approssimazione, il termine $(\Delta_{\mu}^2 - D_{\mu}^2)^{1/2}$ è proporzionale a S quindi l'interazione antiferromagnetica aumenterà all'aumentare di S^2 . D'altra parte, il primo termine, sarà maggiore dei valori assoluti delle densità di sovrapposizione locali e sarà l'unico termine se gli orbitali sono ortogonali.

L'ortogonalità degli orbitali molecolari può essere *accidentale* o *stretta*, e in questi casi a e b si trasformano come rappresentazioni irriducibili differenti del gruppo di simmetria dell'entità AXB. L'ortogonalità stretta è facile da ottenere quando A e B non sono identici.

Questo modello permette in primo luogo, di razionalizzare in forma semplice alcune correlazioni sperimentalmente osservate tra i valori di J e diversi parametri strutturali come distanze e angoli di legame[3-6]. In secondo luogo permette di prevedere quali ioni metallici di transizione, leganti terminali e leganti a ponte possono essere utilizzati e che geometria si dovrebbe cercare di ottenere per avere un'interazione di determinato segno e grandezza. In altre parole, permette di stabilire le basi di un'ingegneria molecolare di sistemi polimetallici.

Bibliografia

1. J. H. Van Vleck, 'The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities', Oxford Univ. Press, 1932.
2. O. Kahn, *Struct. Bonding*, **1987**, 68,89.
3. G. Blondin and J. J. Girerd, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 1359.
4. 'Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems', ed. R. D. G. Willet, D.; Kahn, O., Reider, 1985.
5. 'Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials', ed. P. D. Delhaes, M., Plenum, 1987.
6. 'Magnetic Molecular Materials', ed. D. K. Gatteschi, O.; Miller, J. S.; Palacio, F., Kluwer, 1991.
7. R. L. Karlin, 'Magnetochemistry', 1986.
8. A. Bencini and D. Gatteschi, 'Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems', Springer Verlag, 1990.
9. Anderson, P. W., *Phys. Rev.* **1959**, 115, 2.
10. Anderson, P. W., *Solid State Phys.* **1963**, 14, 99.
11. Goodenough J. B., *Phys. Rev.* **1955**, 100, 564.
12. Kanamori J., *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, 10, 87.
13. Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884.
14. Girerd J. J.; Journaux Y.; Kahn O., *Chem Phys. Lett.* **1981**, 82, 534.
15. Kahn O. *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 62, 3.
16. Kahn O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 834.
17. Kahn O. *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc., New York 1993.