

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Scienze Chimiche

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE MOLECOLARI

INDIRIZZO SCIENZE CHIMICHE

CICLO XXI

COMPLESSI POLINUCLEARI A CATENA DI CROMO (III): SINTESI E PROPRIETÀ MAGNETICHE

Direttore della Scuola: Chiar.mo Prof. Maurizio Casarin

Supervisore: Chiar.mo Prof. Eugenio Tondello

Dottorando: Marzio Rancan

Alla mia famiglia

*“Nec species sua cuique manet, rerumque novatrix
ex aliis alias reparat natura figuras;
nec perit in toto quicquam, mihi credite, mundo
sed variat faciemque novat; nascique vocatur
incipere esse aliud, quam quod fuit ante, morique
desinere illud idem. Cum sint huc forsitan illa,
haec translata illuc, summa tamen omnia constant.”* §

Ovidio “Metamorphoseon”, Liber XV

§ Ovidio “Metamorfosi”, Libro XV (252-258)

Nulla conserva il proprio aspetto e la natura, che tutto rinnova, forgia da una struttura altre strutture; e nulla, credetemi, in tutto l’universo si dissolve, ma cambia assumendo un nuovo aspetto; e noi chiamiamo nascere l’avvio ad essere ciò che non si era e morire cessare d’esserlo. E malgrado questo si trasformi in quello e quello in questo, l’insieme rimane sempre uguale.

Sommario

Il lavoro qui presentato si è focalizzato sulla sintesi, la caratterizzazione e l'interpretazione delle proprietà magnetiche di una nuova famiglia di complessi polinucleari di cromo (III).

In particolare, è stata attentamente studiata la sintesi di complessi di cromo a catena con diverse lunghezze, la loro aggregazione supramolecolare e la loro chimica ed è stato dimostrato come sia possibile controllare la lunghezza e l'aggregazione supramolecolare delle catene mediante sintesi templata. Questa strategia ha portato ad isolare alcuni componenti di una famiglia di complessi a catena di formula generale: $\{[Cr_xF_{x+5}(O_2CR)_{2x-2}][NH_2R_2]_3\}_n$. Investigando la chimica di questi sistemi, è stata identificata una via sintetica, per produrre una seconda tipologia di catene molecolari di cromo (III), basata su una reazione di scambio tra leganti β -dichetonati e i fluoruri terminali presenti sui complessi a catena. La possibilità di ottenere catene molecolari di dimensione finita è di notevole interesse poiché le proprietà magnetiche di questi sistemi non sono state ancora completamente esplorate. I composti sintetizzati rappresentano uno dei primi esempi, riportati in letteratura, di complessi a catena di dimensioni finite. Inoltre, è stato dimostrato come questi sistemi possono agire da leganti verso altri centri metallici e portare alla formazione di nuovi composti eteronucleari.

Misure di suscettività magnetica e di scattering neutronico anelastico (INS) hanno rivelato come l'accoppiamento isotropo e le eccitazioni di spin siano fortemente influenzati dalla struttura a catena aperta, specie se confrontati con gli analoghi ad anello. Da questi studi è stato anche possibile ricavare le costanti di scambio isotropo e i parametri di anisotropia dello ione cromo (III). Gli spettri INS a bassa temperatura sono stati interpretati con il modello delle bande L ed E e consentono di osservare eccitazioni di spin dovute alle cosiddette onde di spin. Infine, misure EPR multi-frequenza, a basse temperature, hanno permesso un'ulteriore caratterizzazione dei parametri dell'Hamiltoniano di spin di questi complessi polinucleari a catena.

Abstract

The work carried out addresses the synthesis, the characterization and the interpretation of the magnetic properties of a new family of chromium (III) polinuclear complexes.

The synthesis of chromium chains of different length, their supramolecular assemblies and their chemistry have been thoroughly investigated. In particular, the possibility to template both the length and the supramolecular architecture, by changing the nature of only one reagent (the amine), has been demonstrated. This strategy has led to isolate some components of a larger family of chromium molecular chains described by the general formula: $\{[\text{Cr}_x\text{F}_{x+5}(\text{O}_2\text{CR})_{2x-2}][\text{NH}_2\text{R}_2]_3\}_n$. By investigating the chemistry of these systems, a route to produce isolated molecular finite chain has been found. The reaction occurs through a simple exchange reaction between terminal fluorides and β -diketone ligands. The possibility to obtain finite molecular chains is very intriguing since the magnetic properties of these compounds are not yet fully explored and investigated. Real examples of one-dimensional “spin segments” are still lacking in the literature. Furthermore, it has been demonstrated that the horseshoes systems can act as *cluster ligands* leading to new and unpredictable heteronuclear clusters.

Magnetic susceptibility and Inelastic Neutron Scattering (INS) measures have revealed as in the finite molecular chains the special boundary conditions imposed at the terminations may strongly influence the isotropic exchange and the spin excitations. From these data the exchange constants and the single ion anisotropy parameter have been derived. INS spectra at low temperature can be rationalized with the picture of *L&E* bands and spin waves can be observed. Moreover, EPR at different frequencies and temperature has shown rich spectra. EPR studies allow further characterisation of the spin Hamiltonian parameters of these chromium chains.

Indice

Capitolo 1;	7
Sistemi di Cr (III) antiferromagnetici	
1.1 Introduzione	7
1.2 Cluster di Cr (III) a ruota AF	9
1.3 Sintesi templata di ruote AF di Cr (III)	15
1.4 Altri cluster di Cr (III) AF: anelli $\{Cr_xCuCr_x\}$ e catene horseshoe	18
1.5 Proprietà magnetiche dei cluster AF di Cr (III)	21
1.6 Obiettivo del lavoro	26
1.7 Bibliografia	27
Capitolo 2;	33
Cr (III) horseshoe: sintesi templata, aggregazione supramolecolare e reattività	
2.1 Horseshoe: sintesi e studi strutturali	34
2.1.1 $\{[{}^nPr_2NH_2]_3[Cr_6F_{11}(O_2CCMe_3)_{10}]\}_2$ (1), $\{[Et_2NH_2]_3[Cr_6F_{11}(O_2CCMe_3)_{10}]\}_2$ (2) e $\{[{}^nBu_2NH_2]_3[Cr_6F_{11}(O_2CCMe_3)_{10}]\}_2$ (3)	34
2.1.2 $\{[Me_2NH_2]_3[Cr_6F_{11}(O_2CCMe_3)_{10}]\}_4$ (4)	38
2.1.3 $\{[{}^nOt_2NH_2]_3[Cr_3F_8(O_2CCMe_3)_4]\}_\infty$ (5)	39
2.1.4 $\{[{}^iPr_2NH_2]_3[Cr_7F_{12}(O_2CCMe_3)_{12}]\}_2$ (6)	41
2.1.5 $\{[(ciclo-Es)_2NH_2]_2[Cr_6F_{10}(O_2CCMe_3)_{10}]\}$ (7)	42
2.2 Discussione dei cluster $\{Cr_6\}_2$, $\{Cr_6\}_4$, $\{Cr_3\}_\infty$, $\{Cr_7\}_2$ e $\{Cr_6\}$ ad anello	43
2.3 Horseshoe: reazioni di sostituzione e di coordinazione	48
2.3.1 $\{[Et_2NH_2][Cr_6F_7(O_2CCMe_3)_{10}(RCOCHCOR')_2]\}$ (9a-9f)	49
2.3.2 $\{[{}^iPr_2NH_2]_3[Cr_7F_8(O_2CCMe_3)_{12}(hfa)_2]\}$ (10)	53
2.3.3 $\{[(NH_2Et_2)(Cr_6F_{11}(O_2C^tBu)_{10})_4Na_{14}CrF_6]\} \cdot 6H_2O \cdot 2MeCN$ (11)	54
2.4 Bibliografia	59

Capitolo 3;	61
Cr (III) horseshoe: magnetismo, EPR e INS	
3.1 Magnetismo delle catene horseshoe	62
3.1.1 Magnetismo di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ (2)	62
3.1.2 Magnetismo di $\{[\text{Me}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_4$ (4)	66
3.1.3 Magnetismo di $\{[{}^1\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}]\}_2$ (6)	68
3.1.4 Magnetismo di $\{[(\text{ciclo-Es})_2\text{NH}_2]_2[\text{Cr}_6\text{F}_{10}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}$ (7)	71
3.1.5 Magnetismo di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_6\text{F}_7(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{hfac})_2]\}$ (9d)	74
3.1.6 Magnetismo di $\{[{}^1\text{Pr}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_7\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}(\text{hfac})_2]\}$ (10)	77
3.2 EPR e delle catene horseshoe	81
3.2.1 EPR di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ (2)	82
3.2.2 EPR di $\{[{}^1\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}]\}_2$ (6)	85
3.2.3 EPR di $\{[(\text{ciclo-Es})_2\text{NH}_2]_2[\text{Cr}_6\text{F}_{10}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}$ (7)	86
3.2.4 EPR di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_6\text{F}_7(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{hfac})_2]\}$ (9d)	88
3.2.5 EPR di $\{[{}^1\text{Pr}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_7\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}(\text{hfac})_2]\}$ (10)	91
3.3 INS delle catene horseshoe	93
3.3.1 INS di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ (2)	94
3.3.2 INS di $\{[{}^1\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}]\}_2$ (6)	100
3.3.3 INS di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_6\text{F}_7(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{hfac})_2]\}$ (9d)	103
3.4 Magnetismo, EPR e INS: discussione e confronto	105
3.5 Bibliografia	114
Conclusioni	117
Appendice A	121
Appendice B	131
Appendice C	133

Abbreviazioni e acronimi

AF = *Anti-Ferromagnetico*

CS-MS = *Cryo Spray Mass Spectrometry*

emu = *Elctron Magnetic Unit*

EPR = *Electron Paramagnetic Resonance*

ES-MS = *Electro Spray Mass Spectrometry*

INS = *Inelastic Neutron Scattering*

SH = *Single Horseshoe*

SMM = *Single Molecule Magnet*

SQUID = *Superconducting Quantum Interference Device*

SWT = *Spin Wave Theory*

TLC = *Thin Layer Chromatography*

ZFS = *Zero Field Splitting*

Reagenti

(ciclo-Es)₂NH = *di-ciclo-esilammina*

Et₂NH = *dietilammina*

Hacac = *acetilacetone*

Hbtfa = *4,4,4-1-fenil-1,3-butandione*

Hhfa = *esafluoroacetone*

H₃Etglu = *N-etilglucoammina*

HBz = *benzoimidazolo*

Himid = *imidazolo*

HO₂CCMe₃ = *acido pivalico*

Me₂NH = *dimetilammina*

ⁿPr₂NH = *di-n-propilammina*

${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$ = *di-iso-propilammina*

Ot_2NH = *di-n-ottilammina*

Magnetismo

χ_M = *suscettività magnetica molare*

χ_M' = *suscettività magnetica molare "in fase"*

χ_M'' = *suscettività magnetica molare "fuori fase"*

β = *magnetone di Bohr*

emu = *ElectroMagnetic Unit*

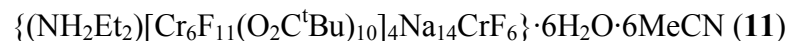
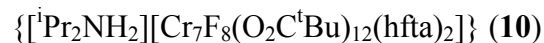
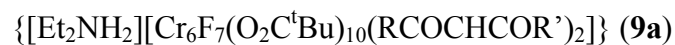
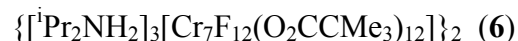
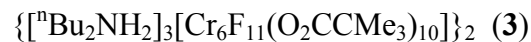
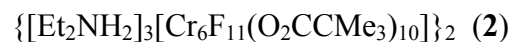
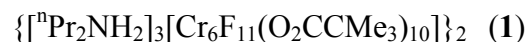
g = *fattore g*

J = *costante di scambio*

M = *magnetizzazione molare*

T = *temperatura*

Composti sintetizzati



Capitolo 1

Sistemi di Cr (III) antiferromagnetici

1.1 Introduzione

Negli ultimi due decenni, grandi aspettative e sforzi scientifici sono stati indirizzati alla sintesi e allo studio di materiali innovativi basati su inedite proprietà funzionali (elettriche, magnetiche, ottiche, meccaniche o catalitiche). Spesso, le proprietà ricercate derivano dalla natura molecolare del sistema o sono correlate alla nanodimensionalità dei materiali stessi.

In tale contesto, gli studi di magnetismo molecolare sono un esempio perfetto di quanto detto. La scoperta che alcuni complessi polinucleari di metalli di transizione, sotto a una certa temperatura, possono operare come singoli domini magnetici e mantenere la magnetizzazione in assenza di campi magnetici^[1,2], ha fornito un forte impulso alla sintesi e allo studio dei complessi polinucleari.

Composti con tali proprietà vengono definiti *nanomagneti* o SMM (*Single Molecule Magnet*). Più in generale, i complessi polinucleari di metalli paramagnetici vengono denominati *spin cluster*. Come riportato da Gatteschi e Sessoli^[3], i SMM e gli spin cluster suscitano un largo interesse poiché possono evidenziare proprietà simili a quelle dei classici magneti massivi (isteresi di magnetizzazione), ma forniscono anche evidenze di effetti quantistici intrinsecamente legati alla loro natura molecolare.

Nell'ambito del magnetismo molecolare, i SMM sono sicuramente la classe di composti più famosi e più studiati poiché sono i candidati per innovative applicazioni

come memorie magnetiche ad altissima densità di informazione e più recentemente come quantum bit. Immagazzinando le informazioni in una singola molecola, anziché in un aggregato di migliaia di particelle come avviene nei materiali magnetici convenzionali, si possono ipotizzare dispositivi con prestazioni anche 100,000 volte superiori agli attuali. Tutti gli sforzi sintetici sono attualmente indirizzati ad innalzare la temperatura al di sotto della quale i nanomagnetismi esibiscono ritenzione di magnetizzazione. Attualmente, la temperatura limite è di circa 4 K e questo ovviamente blocca ogni possibile applicazione pratica per tali sistemi. Le loro principali proprietà sono ben documentate e descritte in numerose pubblicazioni^[3-11].

Una classe di composti meno nota, ma su cui sono stati effettuati numerosi studi^[12-22], sono i complessi polinucleari a ruota con accoppiamento antiferromagnetico (AF) tra i centri metallici. La ruota omonucleare $[\text{Cr}_8\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]$ e le ruote eteronucleari $\{[\text{NH}_2\text{R}_2][\text{Cr}_7\text{MF}_8(\text{O}_2\text{CR})_{16}]\}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$), con fluoruri e carbossilati a ponte, rappresentano una famiglia prototipo in tal senso.

Il lavoro qui presentato concentra la propria attenzione su una classe di composti poco studiata, ma strettamente correlata ai precedenti cluster a ruota: le catene polinucleari di cromo (III) di dimensione finita. In particolare, l'attività svolta si è focalizzata sulla sintesi di nuovi complessi polinucleari a catena e sullo studio delle loro proprietà magnetiche.

Il lavoro è stato svolto in stretta collaborazione con il gruppo di magnetismo molecolare del Prof. R. E. P. Winpenny dell'Università di Manchester (UK), svolgendo parte dell'attività di sintesi e le caratterizzazioni magnetiche nei laboratori inglesi (periodo di permanenza circa un anno).

La presente tesi si articola in quattro capitoli. In questo primo capitolo, viene fornita un'esaustiva introduzione e descrizione degli studi presenti in letteratura sui cluster di Cr (III) con fluoruri e carbossilati a ponte. Nel secondo capitolo, vengono riportati e discussi i complessi polinucleari sintetizzati. Nel terzo capitolo, vengono presentati e discussi i dati ottenuti dalle misure di suscettività magnetica e dalle spettroscopie EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*) e INS (*Inelastic Neutron Scattering*) di alcuni dei composti sintetizzati. Infine, In appendice sono riportati i dettagli sperimentali delle sintesi effettuate.

1.2 Cluster di Cr (III) a ruota AF

Fino al 2002, il numero dei complessi polinucleari a ruota con accoppiamento AF, riportati in letteratura, era molto esiguo. Il più famoso è sicuramente il cluster $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$ pubblicato da Taft e Lippard^[23] nel 1990 e studiato in dettaglio da Gatteschi *et al.*^[13]. Altri esempi sono i lavori di Pecoraro^[15] e Saalfrank^[24] e alcuni composti sintetizzati dal gruppo di Gatteschi^[25]. In tutti i casi citati, i cluster sono omonucleari e hanno uno stato fondamentale di spin diamagnetico.

Il primo esempio di cluster a ruota risale al 1985, è un complesso omonucleare di Cr (III) e fu brevettato in USSR come catalizzatore per ossidazioni^[26,27]. Il composto ha formula $[\text{Cr}_8\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]$ (abbreviazione $\{\text{Cr}_8\}$), viene preparato per reazione, a circa 140 °C, del trifluoruro di cromo idrato con un eccesso di acido pivalico e successivamente cristallizzato in acetone.

La struttura, riportata in figura 1.1, è costituita da otto atomi di cromo disposti ad anello e coordinati da fluoruri e carbossilati a ponte. I siti metallici hanno una coordinazione ottaedrica e sono praticamente coplanari. Metà dei carbossilati a ponte giacciono sul piano delimitato dagli atomi di cromo, mentre gli altri sono disposti sopra e sotto il piano in modo alternato. I fluoruri sono all'interno dell'anello e anche loro sono situati sopra e sotto il piano in modo alternato.

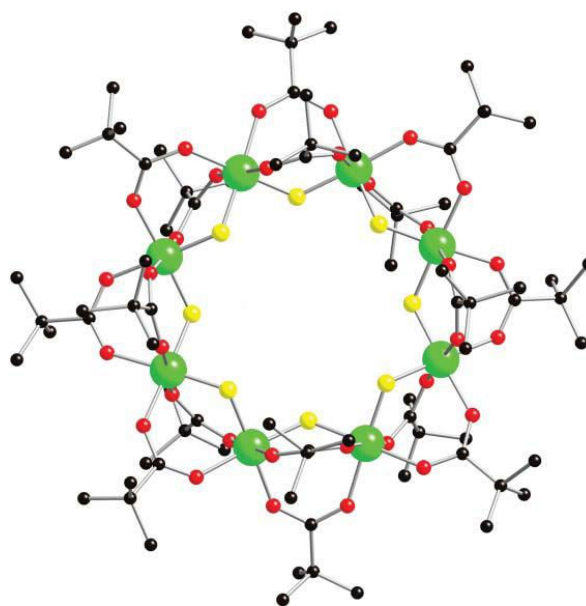
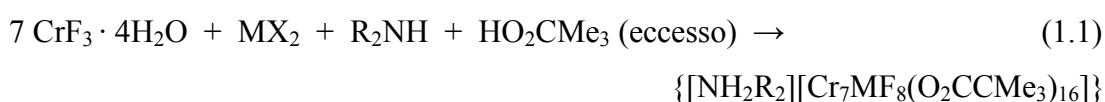


Fig. 1.1: Struttura di $\{\text{Cr}_8\}$. Colori: Cr verde, O rosso, F giallo, C nero, H non riportato.

Come tutte le precedenti ruote omonucleari con accoppiamento AF, $\{\text{Cr}_8\}$ ha uno stato fondamentale di spin $S = 0$ ^[18]. Infatti, gli spin s_i dei singoli ioni metallici possono essere descritti con una disposizione antiparallela alternata. Quindi, ruote costituite da un numero pari di centri metallici avranno sempre uno stato fondamentale diamagnetico.

Il cluster $\{\text{Cr}_8\}$ è diventato il capostipite di una grande famiglia di composti AF^[17]. Introducendo nella reazione una quantità equimolare di una ammina secondaria e una fonte di un secondo metallo di transizione divalente, è possibile sintetizzare un'ampia serie di cluster di formula $\{[\text{NH}_2\text{R}_2][\text{Cr}_7\text{MF}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]\}$.



La reazione porta ad ottenere una ruota etonucleare $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) in alte rese^[28,29]. La ruota eterometallica è un monoanione e la struttura è identica a quella di $\{\text{Cr}_8\}$ (figura 1.2). L'ammina utilizzata viene individuata nella forma protonata al centro della cavità della ruota e forma legami idrogeno con i fluoruri a ponte.

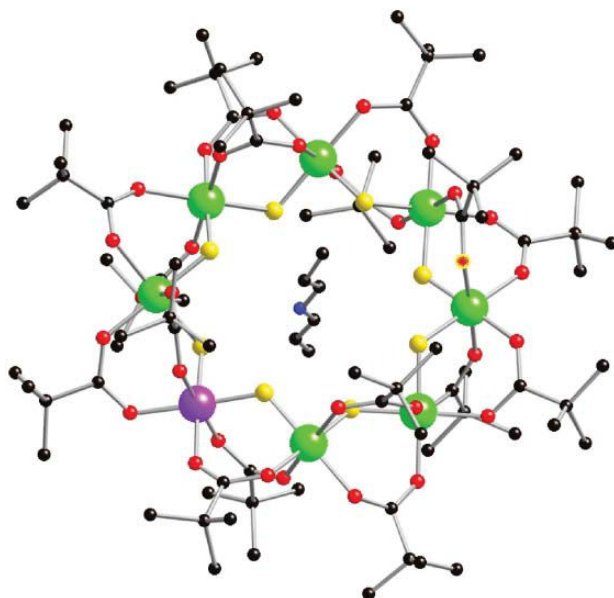


Fig. 1.2: Struttura di $\{[\text{Pr}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_7\text{NiF}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]\}$. Colori: Cr verde, Ni viola, O rosso, N blu, F giallo, C nero, H non riportato.

I cluster $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$ sono molto stabili e possono essere ben caratterizzati anche mediante ES-MS (*ElectroSpray-Mass Spectrometry*). Gli unici picchi significativi forniti sono in genere dovuti al monoanione $[\text{Cr}_7\text{MF}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]^{-1}$ per m/z negativi e al monocatione $\{[\text{NH}_2\text{R}_2][\text{Cr}_7\text{MF}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]\text{Na}\}^+$ per m/z positivi.

La reazione 1.1 ha cinque possibili variabili: il metallo trivalente, il metallo divalente, l'ammina, il carbossilato ed il fluoruro. Il ruolo di questi parametri è stato attentamente studiato.

I primi studi sono stati eseguiti utilizzando ammine secondarie con catene alchiliche lineari ($\text{NHR}_2 = \text{Me}, \text{Et}, {}^n\text{Pr}, {}^n\text{Bu}, {}^n\text{Ot}$). L'uso di diammine o ammine che portano gruppi funzionali in grado di coordinare altri centri metallici ha permesso la sintesi di ruote legate tra loro del tipo $\{\text{Cr}_7\text{M}\}-\{\text{Cr}_7\text{M}\}$. La figura 1.3 riporta l'esempio del composto $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}-\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ ottenuto utilizzando la 1,8-diottilammina^[30]. Un'altra interessante via per legare due ruote è quella di utilizzare un'ammina come la 4-(etilamminometil)piridina per poter coordinare altri metalli e formare aggregati del tipo $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}-\text{X}-\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ (X può essere uno ione metallico o un dimero del tipo $[\text{M}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4]$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)^[30]. L'uso di tioammine permette anche di ottenere ruote che possono essere facilmente utilizzate per funzionalizzare superfici Au (111)^[31,32].

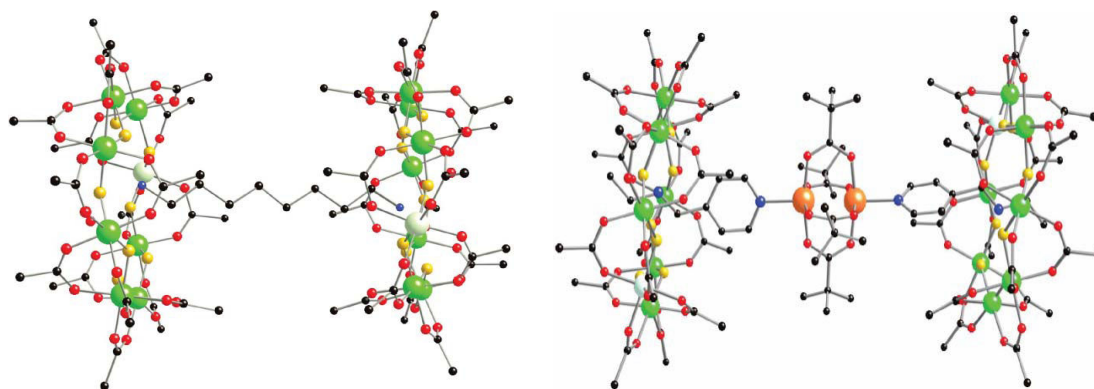


Fig. 1.3: Esempi di aggregati $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}-\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ e $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}-\text{X}-\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$, $\text{X} = [\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4]$. Colori: Cr verde, Ni bianco, Cu arancione, O rosso, N blu, F giallo, C nero, Me e H non riportati.

La reazione 1.1 può essere effettuata con acidi carbossilici disponibili in forma liquida nell'intervallo 140-160 °C. Ciò non costituisce una grande limitazione, infatti, sono state isolate ruote utilizzando circa quindici diversi acidi carbossilici^[29]. È possibile ottenere ruote con catene laterali più o meno ingombrate o con

carbossilati che portano gruppi funzionali utili, ad esempio, ad ancorare le ruote su superfici Au (111)^[32]. Inoltre, recentemente, la reazione è stata estesa anche ad acidi con temperature di ebollizione inferiori, come ad esempio l'acido acetico, aggiungendo DMSO alla reazione e all'acido adamantanico che fonde a 172 °C.

Come già illustrato, i cluster $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$ possono essere ottenuti utilizzando un'ampia gamma di metalli divalenti, ma la reazione è stata estesa anche ad altri fluoruri trivalenti con l'obiettivo di sostituire il Cr (III). Utilizzando i fluoruri di V (III)^[29], Fe (III)^[29], Al (III)^[33], Ga (III)^[33] e In (III)^[33] si sono ottenute ruote eteronucleari isostrutturali alle ruote $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$. In particolare, le reazioni forniscono alte rese utilizzando come secondo metallo Ni (II) e Co (II).

Merita un commento a parte la ruota $\{[\text{NH}_2\text{R}_2][\text{Cr}_6(\text{VO})\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{15}]\}$ (R = Me, Et, ⁿPr)^[34], ottenuta utilizzando come fonte del secondo metallo $[\text{VO}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]$. In questa ruota due ioni vanadile (VO^+) adiacenti sono connessi attraverso un fluoruro e un carbossilato a ponte. Le due unità vanadile sono poi connesse al resto della ruota attraverso l'usuale coordinazione.

La possibilità di variare entrambi i metalli, l'ammina e l'acido carbossilico di partenza consente di ottenere una serie di ruote con formula generale $\{[\text{NH}_2\text{R}_2][\text{M}_7\text{M}'\text{F}_8(\text{O}_2\text{CR}')_{16}]\}$. La reazione è stata testata con più di dieci ammine, circa venti carbossilati, sette metalli divalenti e sei metalli trivalenti. Di conseguenza è possibile in teoria ottenere più di 4,000 tipologie diverse di ruote con accoppiamento AF. Ciò rende questa famiglia di composti molto più numerosa dei ben noti cluster a triangolo di formula $[\text{M}_2\text{M}'\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]$ ^[35]. Le ruote di V (III) sono sensibili all'ossidazione, mentre le ruote di Fe (III) idrolizzano facilmente. Al contrario, le ruote di Cr (III) sono molto stabili e sono quindi le più studiate.

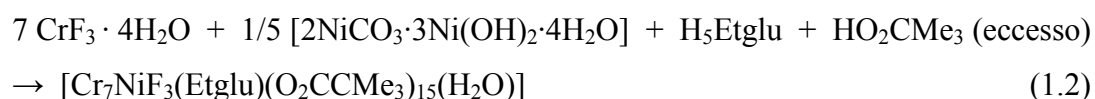
Poter sintetizzare ruote eteronucleari e poter variare i due metalli all'interno del composto rappresenta una possibilità unica per lo studio delle proprietà magnetiche dei cluster con accoppiamento AF. Lo spin dello stato fondamentale può essere variato in funzione del metallo trivalente e divalente (tabella 1.1). In questo modo, è anche possibile variare parametri magnetici molto più fini come ad esempio l'anisotropia di spin: il V (III) con una configurazione elettronica d^2 ha un forte contributo anisotropo, il Fe (III), configurazione elettronica d^5 , è poco anisotropo nei composti ad alto spin e il Cr (III) ha un contributo intermedio. In modo simile, è possibile variare l'anisotropia del metallo divalente.

Una delle maggiori sfide nell'ambito del magnetismo molecolare è capire come l'anisotropia dei singoli centri metallici, costituenti il cluster, influenza l'anisotropia del cluster stesso. La famiglia delle ruote eteronucleari $\{M_7M'\}$ consente un'analisi dettagliata di questi effetti.

M	M'					D di M
	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	
Cr ³⁺	1/2	1	3/2	1/2	1	Media
V ³⁺	0	1/2	1	1	3/2	Alta
Fe ³⁺	3/2	2	5/2	1/2	0	Piccola
Ga ³⁺	1	3/2	0	2	5/2	Zero

Tab. 1.1: Possibili valori dello stato di spin fondamentale per le ruote $\{M_7M'\}$. D è il parametro di anisotropia assiale del metallo trivalente.

Sostituire i fluoruri è molto più complicato. È possibile ottenere la ruota omonucleare $[Cr_8(OH)_8(O_2CCMe_3)_{16}]$, dove i fluoruri vengono sostituiti da gruppi ossidrili, ma non è possibile ottenere analoghi idrossilici per le ruote $\{Cr_7M\}$. Solo recentemente, nel 2008, è stato riportato il primo esempio di ruota eteronucleare AF di Cr (III) in cui parte dei fluoruri a ponte vengono sostituiti da gruppi alcossidi^[36]. Ciò è possibile utilizzando la *N*-etilglucoammina (H_5Etglu) secondo la reazione sotto riportata.



La figura 1.4 riporta la struttura della ruota $[Cr_7NiF_3(Etglu)(O_2CCMe_3)_{15}(H_2O)]$. Cinque degli otto fluoruri vengono sostituiti da ponti ad ossigeno derivanti dalla deprotonazione dei gruppi OH dello zucchero. Inoltre, uno dei carbossilati a ponte tra i siti $Cr \cdots Ni$ è assente, la coordinazione ottaedrica di questi due atomi è completata dall'atomo di azoto della *N*-etilglucoammina e da una molecola d'acqua.

Un'ulteriore differenza con le precedenti strutture è proprio la presenza di una molecola d'acqua terminale, che permette di sviluppare un'interessante chimica di sostituzione. Infatti, il legante terminale può essere facilmente sostituito con leganti

azotati come ad esempio la 4-fenilpiridina^[36]. Ciò offre un'ulteriore via per legare tra loro più ruote.

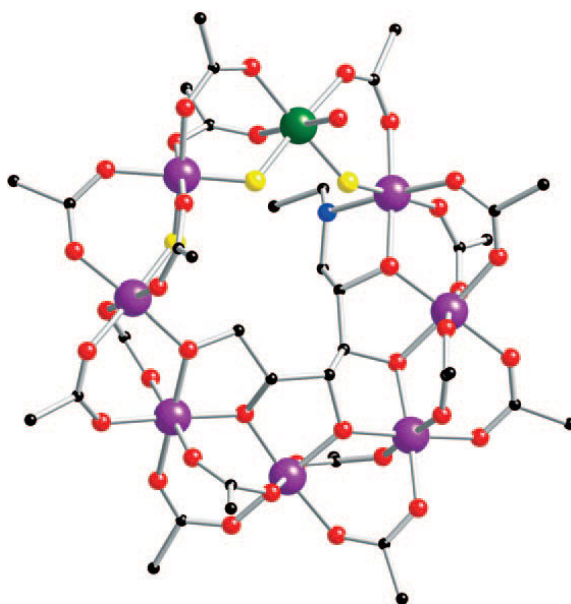


Fig. 1.4: Ruota $[\text{Cr}_7\text{NiF}_3(\text{Etglu})(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})]$. Colori: Cr viola, Ni verde, O rosso, N blu, F giallo, C nero, Me e H non riportati.

La figura 1.5 riporta i prodotti ottenuti dalla reazione di un equivalente di 4,4-bipiridile e due equivalenti di $[\text{Cr}_7\text{NiF}_3(\text{Etglu})(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})]$ e dalla reazione di quattro equivalenti di $[\text{Cr}_7\text{NiF}_3(\text{Etglu})(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})]$ e un equivalente di 5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirina^[36].

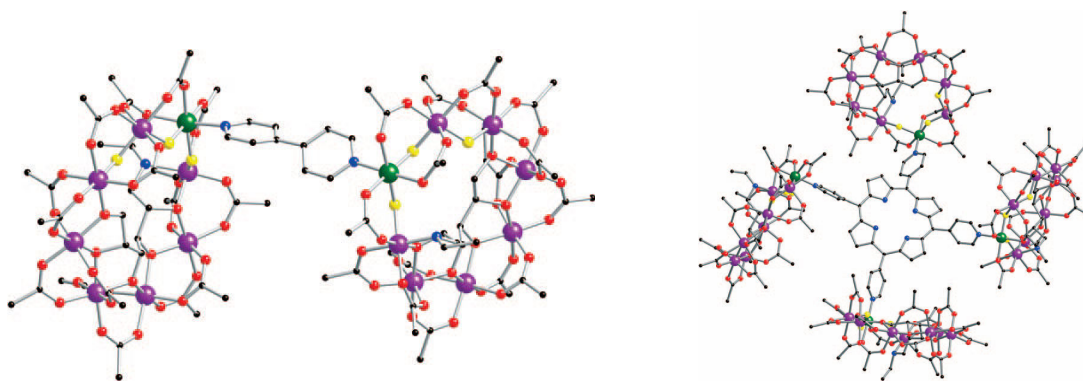


Fig. 1.5: Formazione di aggregati di- e tetra-nucleari di $[\text{Cr}_7\text{NiF}_3(\text{Etglu})(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})]$. Colori: Cr viola, Ni verde, O rosso, N blu, F giallo, C nero, Me e H non riportati.

È interessante notare che a differenza dei precedenti aggregati $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$ - $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$ e $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ -X- $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ di figura 1.3, dove non vi è un legame diretto tra le due ruote, in questo caso, la sostituzione delle molecole d'acqua consente di avere una comunicazione tra le varie ruote come rilevato da misure EPR^[36].

1.3 Sintesi templata di ruote AF di Cr (III)

Il fatto che il catione dialchilammonio venga sempre alloggiato all'interno dell'anello ha suggerito la possibilità di utilizzare l'ammina stessa come agente templante per la formazione di nuovi cluster a ruota.

La sintesi templata rappresenta un'importante sfida nella preparazione di complessi polinucleari perché offre la possibilità di effettuare una sintesi molto più raffinata e pianificata sfuggendo all'altra alternativa, nota come approccio *serendipity*, che ha comunque dimostrato di essere molto efficiente^[37]. L'abilità di controllare la struttura e la stechiometria dei complessi polinucleari è un punto chiave per uno studio articolato delle loro proprietà. In tal senso, i lavori di Lehn^[38] e Thompson^[39,40] sui cluster a griglia, i metallocriptandi di Saalfrank^[16], in cui la nuclearità dei sistemi dipende dal catione impiegato, e i lavori di Raymond^[41], in cui la geometria della molecola varia in funzione del controcatone, sono splendidi esempi di sintesi templata.

Precedentemente, è stato illustrato come l'uso di ammine secondarie con catene alchiliche lineari porti alla formazione delle ruote $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$. Passando ad ammine con catene ramificate come, ad esempio la di-*iso*-propilammina (${}^i\text{Pr}_2\text{NH}$) si ottiene un cluster ad anello con nove centri metallici $\{[{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_8\text{MF}_9(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{18}]\}$ (M = Ni, Co, Cd)^[42], lo stesso prodotto si ottiene con l'ammina ${}^i\text{Pr}^t\text{BuNH}$ ^[43] (M = Cd). È quindi possibile modulare la nuclearità delle ruote in funzione dell'ammina utilizzata. La struttura di $\{[{}^i\text{Pr}^t\text{BuNH}_2][\text{Cr}_8\text{CdF}_9(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{18}]\}$ è riportata in figura 1.6.

La stessa ammina utilizzata nella reazione con Cr (III) e Ni (II) porta alla formazione dell'anello $\{[{}^i\text{Pr}^t\text{BuNH}_2][\text{Cr}_9\text{NiF}_{10}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{20}]\}$ ^[43] con dieci centri metallici. Utilizzando un'ammina terziaria, come ad esempio la metil-dicicloesilammina è possibile cristallizzare due diversi composti ad anello (separati tramite colonna cromatografica) con dieci centri metallici, ma con diverse stechiometrie $\{[\text{MeNH}(\text{c-}$

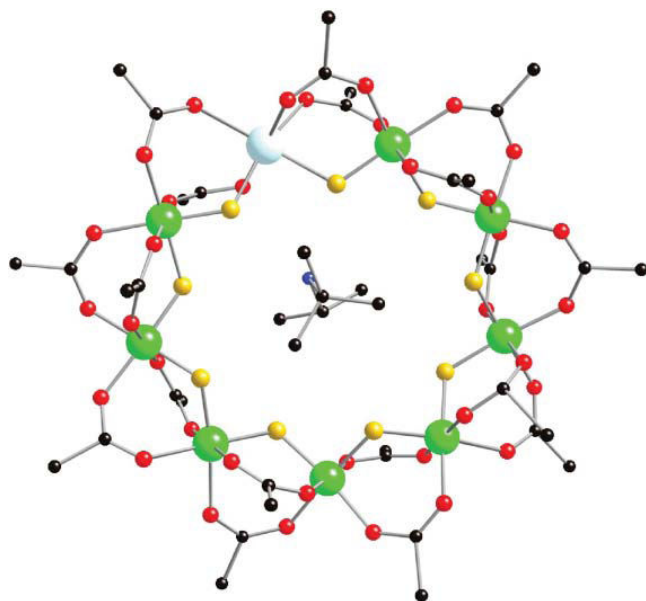
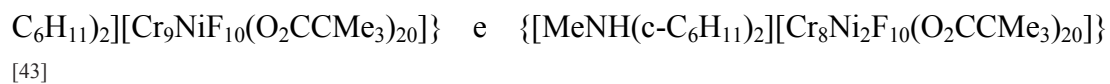


Fig. 1.6: Struttura di $[\text{Cr}_7\text{NiF}_3(\text{Etglu})(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{15}(\text{H}_2\text{O})]$. Colori: Cr verde, Cd bianco, O rosso, N blu, F giallo, C nero, Me e H non riportati.

In generale quindi, l'uso di ammine con catene alchiliche sature porta alla formazione di anelli a otto, nove e dieci centri.

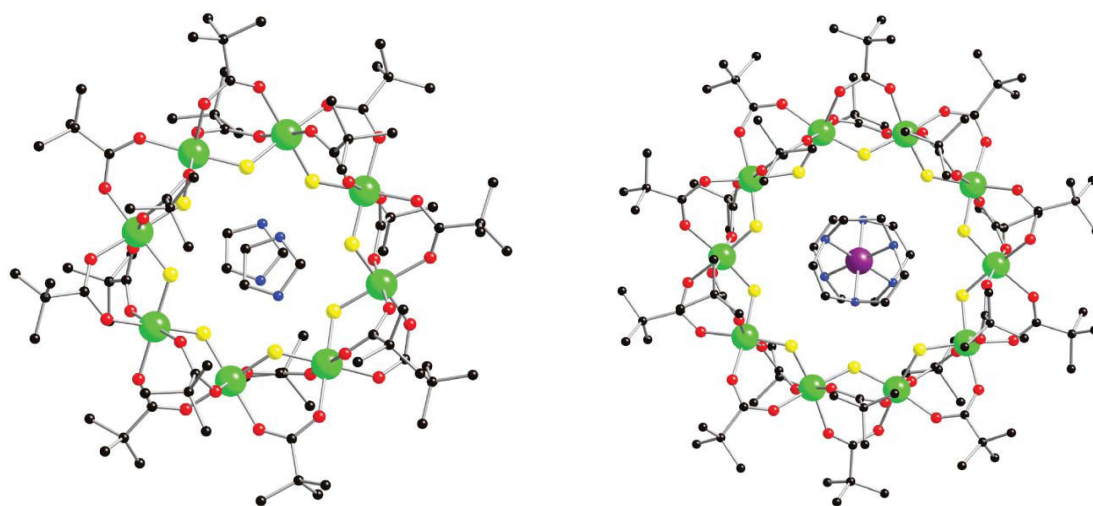


Fig. 1.7: A sinistra struttura di $\{[\text{Himid}]_2[\text{Cr}_6\text{Ni}_2\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{18}]\}$, a destra struttura di $\{[\text{Ni}(\text{tacn})_2][\text{Cr}_8\text{Ni}_2\text{F}_{10}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{20}]\}$. Colori: Cr verde, O rosso, N blu, F giallo, C nero, Me e H non riportati. Gli atomi di Ni non possono essere distinti da quelli di Cr con misure ai raggi X.

Le ammine sature possono essere rimpiazzate da eterocicli azotati come ad esempio l'imidazolo e *N*-alchilimidazoli. Utilizzando l'imidazolo, i composti che si ottengono presentano sempre due cationi situati all'interno dell'anello. I due cationi interagiscono tra loro via π -stacking; inoltre: la presenza di due cationi impone che l'anello sia un dianione. Per ottenere questo bilanciamento di carica, si possono formare anelli contenenti due ioni divalenti $\{[\text{Himid}]_2[\text{Cr}_6\text{Ni}_2\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{18}]\}$ (figura 1.7) o anelli come $\{[\text{Himid}]_2[\text{Cr}_8\text{NiF}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{17}]\}$ con un unico ione divalente, ma in cui due fluoruri terminali sostituiscono un carbossilato a ponte. I due composti vengono separati per cristallizzazione da solventi diversi^[43].

Usando *N*-alchilimidazoli, si ottengono anelli contenenti dieci centri metallici come ad esempio $\{[\text{HRimid}]_2[\text{Cr}_8\text{Ni}_2\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{18}]\}$ ^[43].

Possono essere utilizzati agenti templanti più particolari come ad esempio complessi di metalli di transizione. Utilizzando il complesso $[\text{Ni}(\text{tacn})_2][\text{O}_2\text{CCMe}_3]_2$ (tacn = 1,4,7-triazociclononano) si ottiene un anello con dieci centri metallici $\{[\text{Ni}(\text{tacn})_2][\text{Cr}_8\text{Ni}_2\text{F}_{10}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{20}]\}$ ^[44] (figura 1.7). Lo stato di spin fondamentale dell'anello è diamagnetico e ciò suggerisce che i due atomi di nichel siano adiacenti.

Infine, l'uso di un complesso di Ni (II) con un macrociclo più grande come il tacd (tacd = 1,4,7,10-triazociclodododecano) porta alla formazione di un composto di formula $\{[\text{Ni}(\text{tacd})_2]\text{Cr}_{12}\text{Ni}_2\text{F}_{18}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{24}\}$ ^[44] molto diverso dai cluster a ruota. In questo caso il complesso di Ni (II) non agisce da agente templante, ma si lega alle estremità della catena (figura 1.8).

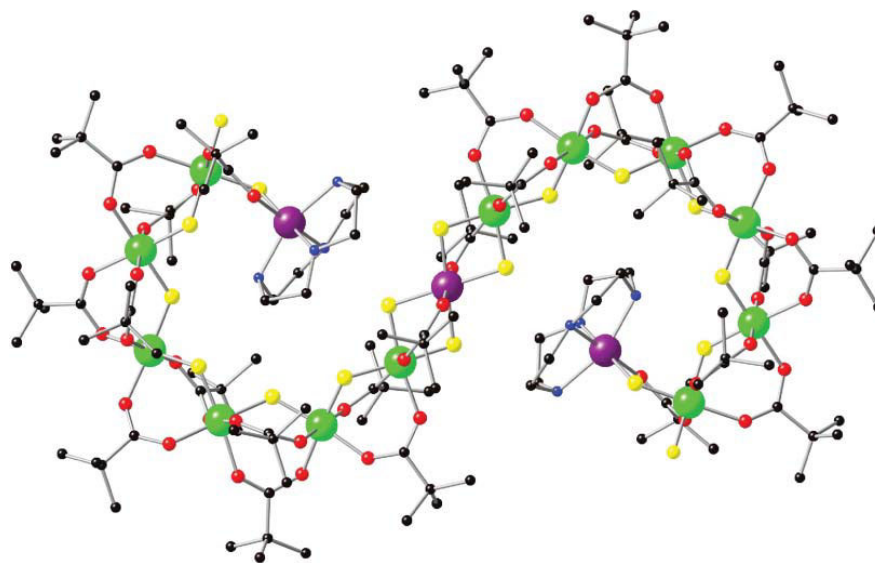


Fig. 1.8: Struttura di $\{[\text{Ni}(\text{tacd})_2]\text{Cr}_{12}\text{Ni}_2\text{F}_{18}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{24}\}$. Colori: Cr verde, Ni viola, O rosso, N blu, F giallo, C nero, H non riportati.

Due frammenti $\{Cr_6\}$ collegati attraverso un atomo di Ni (II) centrale, coordinato attraverso quattro fluoruri e due pivalati a ponte, formano una catena a “S” contenente quindici centri paramagnetici.

1.4 Altri cluster di Cr (III) AF: anelli $\{Cr_xCu_2Cr_x\}$ e catene horseshoe

La possibilità di utilizzare l'ammina come agente templante allarga ulteriormente la famiglia delle ruote antiferromagnetiche di cromo (III). Altre interessanti tipologie di cluster, caratterizzati dalla presenza di atomi di Cr (III) legati tra loro attraverso fluoruri e carbossilati a ponte, possono essere ottenute introducendo ulteriori modifiche nella reazione 1.1.

In particolare, l'uso del Cu (II) come catione divalente porta ad un nuovo sottogruppo di complessi polinucleari. Ciò è dovuto alla tendenza del Cu (II) ad assumere geometrie di coordinazione non ottaedriche.

La reazione 1.1, che con altri metalli divalenti prevede la formazione della ruota $\{Cr_7M\}$, porta in questo caso alla formazione dell'anello $\{[R_2NH_2]_2[Cr_{10}Cu_2F_{14}(O_2CCMe_3)_{22}]\}^{[34,45]}$ (R = Me, ⁱPr) di figura 1.9.

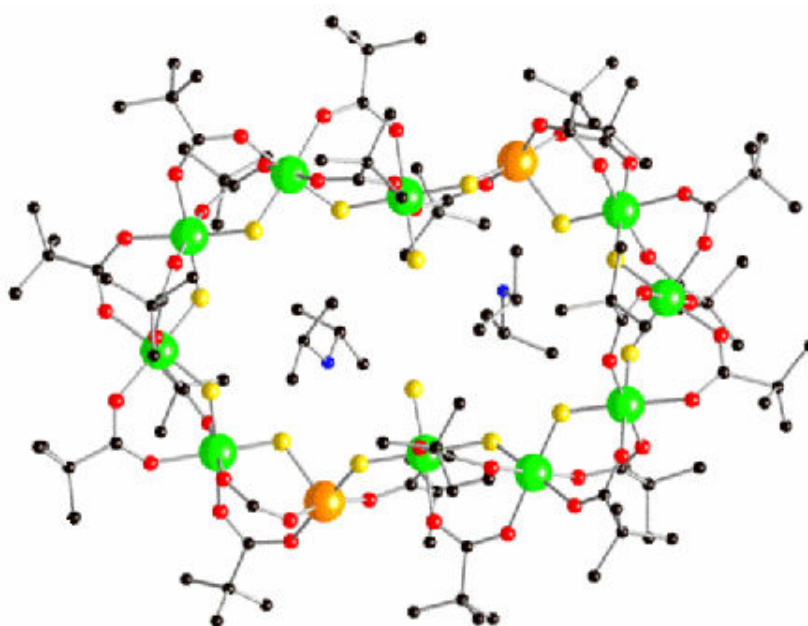


Fig. 1.9: Struttura di $\{[{}^iPr_2NH_2]_2[Cr_{10}Cu_2F_{14}(O_2CCMe_3)_{22}]\}$. Colori: Cr verde, Cu arancione, O rosso, N blu, F giallo, C nero, H non riportati.

Il complesso polinucleare contiene dodici centri paramagnetici. Come nel precedente composto a “S”, due frammenti $\{\text{Cr}_5\}$ sono collegati attraverso il metallo divalente. In questo caso, però, entrambe le estremità dei due frammenti sono collegate a formare un anello del tipo $\{\text{Cr}_5\text{Cu}_2\text{Cr}_5\}$. I siti di rame sono pentacoordinati (due fluoruri e tre carbossilati a ponte) con geometria bpiramidale quadrata. La pentacoordinazione dei siti di Cu (III) porta alla presenza di due fluoruri terminali su due siti adiacenti Cr (III). L’anello è un dianione e necessita quindi di due cationi dialchilammonio. Entrambi i cationi sono situati all’interno dell’anello e formano legami idrogeno con i fluoruri terminali e a ponte.

L’anello $\{\text{Cr}_5\text{Cu}_2\text{Cr}_5\}$ è stato originariamente preparato per reazione tra il trifluoruro di cromo, il carbonato basico di rame, la di-*iso*-propilammina e un eccesso di acido pivalico scaldando a 140 °C per cinque ore^[34,45]. Tempi di reazione molto più lunghi portano ad una miscela di prodotti molto più complessa^[46]. Il prodotto principale è il cluster $\{[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_2[\text{Cr}_6\text{Cu}_2\text{F}_{16}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{26}]\}$ (resa del 20 %), un anello simile al precedente. Oltre al cluster $\{\text{Cr}_6\text{Cu}_2\text{Cr}_6\}$, si isola un anello in cui i due cationi Cu (II) collegano un frammento $\{\text{Cr}_6\}$ e uno $\{\text{Cr}_5\}$: $\{[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_2[\text{Cr}_{11}\text{Cu}_2\text{F}_{15}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{24}]\}$ (resa del 5 %). Inoltre, dal solvente di lavaggio cristallizza anche l’anello $\{\text{Cr}_5\text{Cu}_2\text{Cr}_5\}$.

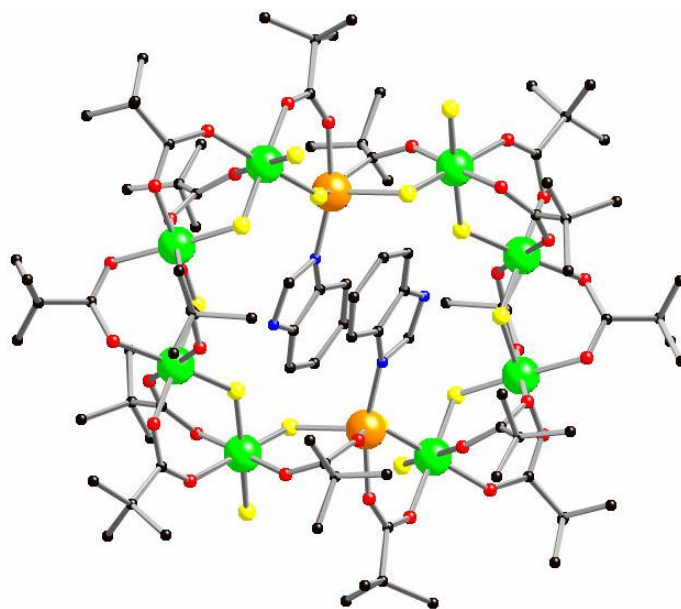


Fig. 1.10: Struttura di $\{[\text{HBz}]_2[\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{F}_{14}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]\}$. Colori: Cr verde, Cu arancione, O rosso, N blu, F giallo, C nero, H non riportati.

È anche possibile ottenere anelli $\{\text{Cr}_4\text{Cu}_2\text{Cr}_4\}$, per effetto templante, variando il catione^[46]. L'uso del benzoimidazolo porta alla formazione del cluster $\{[\text{HBZ}]_2[\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{F}_{14}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]\}$ (figura 1.10). In questo caso, anche il catione coordina una posizione dei siti Cu (II) con un atomo di azoto.

L'uso di Cu (II) porta quindi ad ottenere una serie di anelli $\{\text{Cr}_x\text{Cu}_2\text{Cr}_x\}$ ($x = 4, 5, 6$). Solo di recente è stato riportato un protocollo di sintesi che consente di ottenere in alte rese la ruota $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_7\text{CuF}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]\}$ ^[46].

Una modifica molto più drastica della reazione 1.1 consiste nell'evitare di introdurre nell'ambiente di reazione il metallo divalente. Il composto ottenuto in questo caso è costituito da due catene lineari $\{\text{Cr}_6\}$ che interagiscono tra loro via legami idrogeno per formare il dimero supramolecolare $\{[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ riportato in figura 1.11^[34]. Data la forma ripiegata a ferro di cavallo, questi cluster vengono anche definiti *horseshoe*.

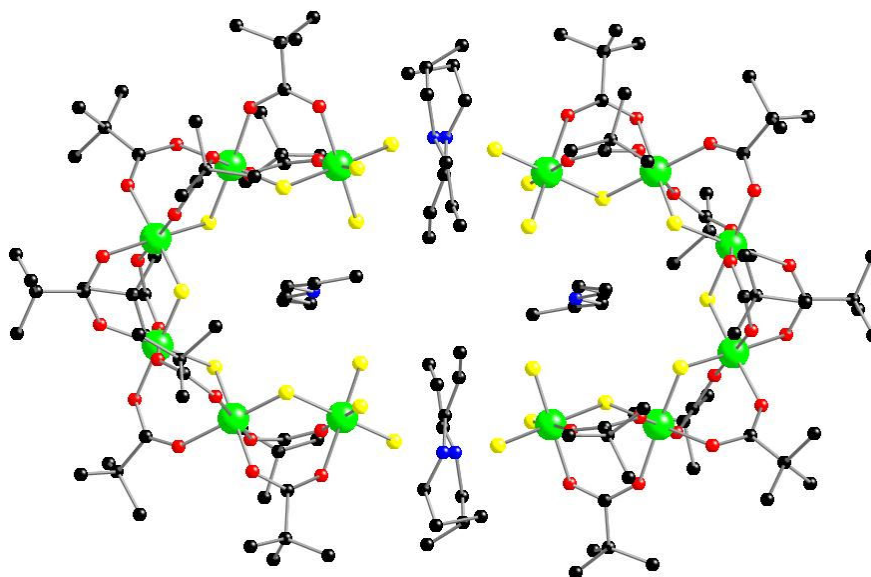


Fig. 1.11: Struttura di $\{[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$. Colori: Cr verde, Cu arancione, O rosso, N blu, F giallo, C nero, H non riportati.

La coordinazione degli atomi di Cr (III) interni è simile a quanto visto in precedenza: fluoruri e carbossilati a ponte. In questo caso però, le estremità delle catene presentano una coordinazione diversa. Vi sono tre fluoruri terminali per ogni atomo di cromo che conclude la catena. I frammenti $\{\text{Cr}_6\}$ hanno carica negativa -3 e necessitano quindi di tre controcatoni. Uno di questi viene alloggiato all'interno

della tasca in modo simile a quanto avviene nelle ruote $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$, mentre gli altri due si dispongono in prossimità delle estremità della catena. La presenza di fluoruri terminali porta alla formazione di un sistema di legami idrogeno tra le catene e i cationi dialchilammonio e quindi al dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$.

1.5 Proprietà magnetiche dei cluster AF di Cr (III)

Come precedentemente illustrato, attraverso una chimica molto semplice, è possibile modulare in modo estremamente raffinato la composizione e quindi le proprietà magnetiche delle ruote $\{\text{M}_7\text{M}'\}$. Le più studiate sono sicuramente le ruote $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$, caratterizzate mediante misure di suscettività magnetica^[28], capacità termica^[47], spettroscopie EPR^[48] e INS^[49].

In particolare, le ruote $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$ hanno evidenziato fenomeni di fluttazione quantica dello spin totale dello stato fondamentale^[17,50-52], un fenomeno teorizzato da Carretta *et al.* nel 2004^[53,54]. In pratica, se consideriamo la ruota $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$, applicando un campo magnetico (B), si avranno valori di B in cui lo spin totale dello stato fondamentale fluttua tra $S = 1/2$ e $S = 3/2$.

Inoltre studi teorici di Loss *et al.*^[55] hanno dimostrato che due anelli AF con $S = 1/2$, tra loro accoppiati, potrebbero essere usati come quantum bit (Qubit) per *Quantum Information Processing* (QIP)^[56,57]. La ruota $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$, con spin dello stato fondamentale $S = 1/2$, è stata attentamente studiata in tal senso^[31,58-61]. La possibilità di ottenere aggregati di ruote $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ interagenti tra loro^[36] rinforza le ricerche in questa direzione.

Più in generale, le proprietà magnetiche degli spin cluster possono essere descritte utilizzando metodologie ben note come ad esempio l'Hamiltoniano di spin dell'equazione 1.1^[21].

$$\mathcal{H} = -\sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + \sum_i \hat{S}_i^2 D_i + \mu_B \sum_i (\hat{S}_i \cdot g_i \cdot B) \quad (1.1)$$

J_{ij} è la costante di scambio tra i centri i - j , \hat{S}_i è l'operatore di spin dello i -esimo ione con spin S_i , D_i è il termine di anisotropia assiale, μ_B è il magnetone di Bohr, g_i è il fattore g dello i -esimo ione e B è il campo magnetico applicato.

L'Hamiltoniano 1.1 è sufficiente per esplorare le proprietà magnetiche di questi sistemi che derivano dall'accoppiamento magnetico (interazione di Heisenberg), dall'anisotropia magnetica e da un campo applicato. Infatti, è un modello del tutto generico, in cui i tre effetti vengono descritti nel modo più semplice possibile.

Per la maggior parte dei complessi polinucleari paramagnetici, il termine di Heisenberg è molto più forte rispetto al termine anisotropo (modello SEL, *Strong Exchange Limit*). Di conseguenza, in genere, si considera da prima la situazione che prevede solo l'interazione isotropa e poi il contributo anisotropo può essere introdotto come una perturbazione del primo ordine. I composti in cui il contributo isotropo è dominante possono essere definiti *Heisenberg spin cluster*.

I cluster AF a ruota, in virtù della loro alta simmetria strutturale, presentano un'ulteriore semplificazione dell'Hamiltoniano 1.1. La struttura pseudo-planare dell'anello impone un unico asse di anisotropia magnetica (l'asse z perpendicolare al piano dell'anello). L'equazione 1.1, per una ruota omonucleare, diventa quindi^[21]:

$$\mathcal{H} = -J \left(\sum_{i=1}^{N-1} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + \hat{S}_N \hat{S}_1 \right) + D \sum_{i=1}^N \hat{S}_{i,z}^2 + \mu_B g \hat{S} \cdot B \quad (1.2)$$

dove N è il numero di centri metallici della ruota. L'Hamiltoniano di spin per una ruota eteronucleare è facilmente deducibile dall'equazione 1.2.

Considerando il modello SEL e una situazione in assenza di campo magnetico applicato, la 1.2 si semplifica ulteriormente.

$$\mathcal{H} = -J \left(\sum_{i=1}^{N-1} \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} + \hat{S}_N \hat{S}_1 \right) \quad (1.3)$$

L'origine dell'accoppiamento magnetico isotropo tra spin vicini può essere dovuta a:
 i) accoppiamento diretto mediante interazione degli orbitali degli ioni paramagnetici o
 ii) via *superexchange*, accoppiamento mediato da ponti diamagnetici. La seconda situazione, in genere, descrive il caso dei complessi polinucleari paramagnetici. Il tipo di accoppiamento (ferro- o antiferro-magnetico) dipende dalle distanze e dagli angoli interatomici e quindi dalla sovrapposizione degli integrali orbitalici. Quantificare l'entità dell'accoppiamento, con approcci analitici o numerici, può essere molto complesso e quindi le proprietà magnetiche vengono modellizzate attraverso parametri di scambio effettivi indicati dalla costante J ^[62].

Il magnetismo della ruota $\{\text{Cr}_8\}$ è ben descritto da un Hamiltoniano simile all'equazione 1.3 ($N = 8$), dove $J_{\text{Cr-Cr}}$ descrive l'accoppiamento isotropo tra i centri di Cr (III)^[49]. Le ruote eteronucleari $\{\text{M}_7\text{M}'\}$ vengono descritte in modo analogo, ma introducendo un'ulteriore costante di scambio, $J_{\text{M-M}'}$, per descrivere l'accoppiamento tra il metallo trivalente e il divalente^[63]. Quindi, le ruote omo- ed etero-nucleari di Cr (III) sono splendidi prototipi di Heisenberg spin cluster.

In particolare, questi cluster a ruota hanno permesso di affrontare uno studio dettagliato su un problema del tutto generale: che tipo di stati fondamentali di spin e che tipo di eccitazioni di spin possono derivare dall'interazione di Heisenberg^[17,21,50,51,64].

La miglior risposta a questa domanda può essere ottenuta dalla trattazione numerica dell'Hamiltoniano di spin. Tuttavia, questo approccio è limitato a cluster di piccole dimensioni con un numero ridotto di spin a causa dell'elevato costo computazionale. Negli ultimi anni, è emerso un nuovo approccio del tutto generale per gli Heisenberg spin cluster, noto come concetto delle "bande L ed E ". Secondo tale modello, gli stati di spin a bassa energia formano una serie di bande rotazionali, le cui energie seguono la regola di Landé $E_{(S)} \propto S(S+1)$. Il termine "bande rotazionali" viene introdotto in virtù del fatto che le energie $E_{(S)}$ hanno un andamento del tutto simile a quelle ricavate dall'Hamiltoniano di un rotatore rigido, $E \propto M(M+1)$ (dove M è il momento angolare). Applicando questo modello, il problema della determinazione delle proprietà magnetiche risulta enormemente semplificato e i cluster a ruota rappresentano un eccezionale sistema prototipo in tal senso.

Ad esempio, se consideriamo le energie degli stati di spin della ruota $\{\text{Cr}_8\}$ (figura 1.12), si nota la presenza di diverse bande rotazionali con forma iperbolica e tra loro parallele. La banda L comprende gli stati ad energia minore per ogni stato di spin ($S = 0, 1, 2, \dots$); la successiva è la banda E che comprende una serie di stati ad energie maggiori. Gli stati di spin ad energia superiore formano un quasi-continuo e sono raggruppati in un'unica banda.

Gli stati della banda L hanno energie pari a $E_{(L)} = (\Delta/2)S(S+1)$ ^[65]. Le proprietà termodinamiche a bassa temperatura sono dovute in larga parte alla banda L . Quindi, la conoscenza del parametro Δ permette di descrivere molte delle proprietà magnetiche del sistema. Gli stati della banda E vengono spostati ad energie più alte

in funzione di un termine $\varepsilon(q)$, dove q è il numero di rami della banda E . Infatti, si ha $E_{(E)} = (\Delta/2)S(S+1) + \varepsilon(q)$ ^[65].

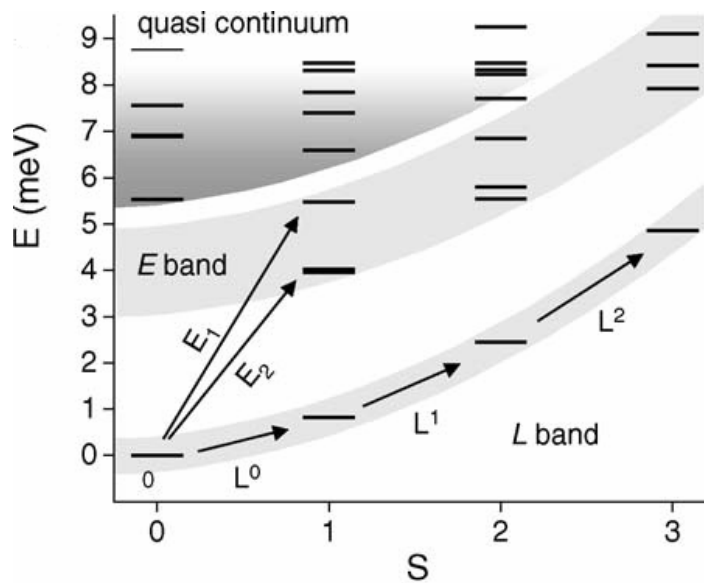


Fig. 1.12: Livelli energetici di $\{\text{Cr}_8\}$ sotto i 10 meV derivanti dall'accoppiamento isotropo e divisione dello spettro in bande rotazionali. Le frecce indicano transizioni tra diversi stati di spin.

L'interpretazione fisica della banda E si basa sulla teoria dell'onda di spin (*Spin Wave Theory*, SWT) per sistemi AF, sviluppata da Anderson più di 50 anni fa^[66,67]. Nello stato fondamentale tutti gli spin dei centri paramagnetici hanno accoppiamento antiferromagnetico e la configurazione degli spin può essere descritta in modo classico come una serie di spin con allineamento antiparallelo. Partendo da questa situazione, l'eccitazione può avvenire a seguito dell'inversione degli spin. Più precisamente, ciò corrisponde ad una variazione di una unità del numero quantico magnetico m_i ($m_i = s_i \pm 1$). Per centri con $s_i > 1/2$ più che un'inversione si ha un cosiddetto *spin-canting*. Questi nuovi stati di spin non sono autofunzioni dell'Hamiltoniano di spin e queste eccitazioni, di conseguenza, possono "saltare" da un sito al successivo. Attraverso opportune combinazioni lineari di questi nuovi stati di spin, è possibile costruire delle autofunzioni le cui soluzioni sono autovalori dell'Hamiltoniano di spin e che descrivono una eccitazione delocalizzata sui vari centri, la cosiddetta onda di spin (*Spin Wave*, SW). In un anello, l'energia richiesta per invertire lo spin è dell'ordine di $2|J|$ in quanto bisogna rompere due accoppiamenti AF.

Va tuttavia sottolineato che l'approccio SWT non è del tutto appropriato per cluster di piccole dimensioni, poiché il punto chiave della SWT è che vi sia un stato fondamentale con un ordine a lungo raggio. Negli ultimi anni sono stati proposti modelli di SWT per sistemi di dimensione finita, ma alcuni problemi persistono. Comunque, SWT è stata applicata con successo a sistemi che non possono essere trattati con metodi di diagonalizzazione^[69-70].

Negli Heisenberg spin cluster AF di dimensioni finite, vi è un secondo tipo di eccitazione ad energie più basse. L'orientazione della disposizione classica ("up/down") degli spin dello stato fondamentale non è fissa nello spazio e gli spin possono ruotare coerentemente. Questa rotazione può essere descritta mediante il vettore di Néel. Il vettore di Néel descrive un insieme di oggetti quantici, gli spin, e quindi la sua rotazione sarà quantizzata ed è descritta da un formalismo analogo a quello del rotatore rigido le cui autofunzioni appartengono a $S = 0, 1, 2, \dots$; è questa l'origine della banda L . Bisogna sottolineare che i sistemi AF estesi non mostrano rotazione del vettore di Néel, infatti, presentano uno stato fondamentale "Néel-ordinato" e le uniche eccitazioni possibili sono legate all'onda di spin. La rotazione del vettore di Néel è quindi una proprietà inerente alla natura molecolare del sistema. I cluster AF a ruota hanno permesso di osservare per la prima volta questo tipo di eccitazione AF, 50 anni dopo la sua predizione teorica.

Studi INS sulla ruota $\{\text{Cr}_8\}$ hanno mostrato che il contributo anisotropo è basso ($J = -1.46$ meV, $D_{\text{Cr}} = -0.029$ meV e $|E_{\text{Cr}}| = 0.004$ meV^[63]) e hanno permesso di evidenziare rotazione del vettore di Néel e onde di spin^[63,64]. La figura 1.13 riporta gli spettri INS di $\{\text{Cr}_8\}$ in funzione della temperatura.

I picchi a bassa energia ($E < 3$ meV) corrispondono a transizioni all'interno della banda L (figura 1.12) e quindi a rotazioni del vettore di Néel. Al contrario, i picchi ad alte energie ($E > 3$ meV) corrispondono a transizioni dalla banda L alla banda E e quindi a onde di spin.

L'approccio delle bande L ed E risulta quindi un efficiente modello di interpretazione delle eccitazioni di spin in una ruota antiferromagnetica. Infine, va sottolineato che le bande L ed E emergono per sistemi che presentano una struttura di spin classica, cioè un allineamento antiparallelo alternato (cioè "spin up/spin down")^[66,71-74]. Quindi, l'Hamiltoniano di spin isotropo genera in $\{\text{Cr}_8\}$ una struttura di spin di tipo essenzialmente classico^[21].

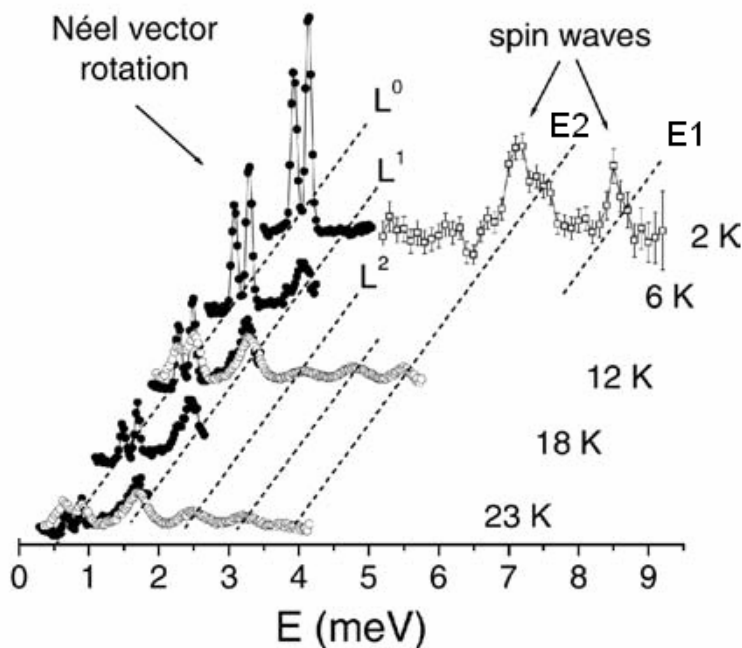


Fig. 1.13: Spettri INS di $\{\text{Cr}_8\}$ a diverse temperature. I picchi L^0 , L^1 , L^2 , E_1 e E_2 corrispondono alle transizioni di figura 1.12.

1.6 Obiettivo del lavoro

Nelle sezioni precedenti, è stata illustrata la ricchezza e la bellezza della chimica e del magnetismo dei composti di cromo (III) con fluoruri e carbossilati a ponte.

Il lavoro qui presentato ha come scopo lo sviluppo e approfondimento di questa chimica con un particolare interesse per i composti a catena tipo horseshoe.

Gli studi di magnetismo molecolare hanno sempre riservato un'elevata attenzione per le catene di spin di dimensioni non-finite. Sono infatti sistemi in cui si possono osservare diversi tipi di eccitazione di spin in base all'accoppiamento isotropo e all'anisotropia^[75-77].

Più recentemente, l'attenzione si è spostata verso i sistemi di spin a catena di dimensioni finite. L'obiettivo principale è quello di evidenziare (nuovi) effetti legati alle dimensioni finite: per un numero ridotto di centri paramagnetici, questi sistemi hanno un comportamento puramente quanto-meccanico e vengono definiti "segmenti di spin". In letteratura, sono presenti numerosi studi su catene AF di "dimensione finita"^[78-85]. In realtà, queste "catene finite" sono realizzate interrompendo catene infinite con droganti diamagnetici. Ciò porta ad ottenere una distribuzione di catene

con lunghezze diverse e lo studio delle proprietà magnetiche risulta inevitabilmente non accurato e alterato. Esempi di reali catene AF di dimensioni finite sono molto rari; fino ad ora in letteratura viene riportata solo una famiglia di complessi polinucleari che presenta queste caratteristiche. Si tratta di cluster a base di Ni^[86], Cr^[87] e Co^[88] con leganti oligo- α -dipiridilammine. Le catene horseshoe di Cr (III) rappresentano quindi uno dei pochi esempi noti.

Le ruote AF di Cr (III) sono un'eccezionale classe di composti per studiare gli effetti dell'interazione di Heisenberg sulle proprietà magnetiche dei complessi polinucleari paramagnetici. In questo contesto, uno studio dettagliato del magnetismo di complessi a catena di Cr (III), mediante misure di magnetizzazione, spettroscopie EPR e INS, e un confronto con le proprietà magnetiche dei sistemi a ruota è di fondamentale importanza e permetterebbe una valutazione degli effetti dovuti al passaggio da una struttura periodica (ruota) ad una struttura aperta (catena). Inoltre, è molto interessante testare l'applicabilità del modello a bande L ed E e la teoria dell'onda di spin (SWT) su sistemi a catena di dimensione finita.

1.7 Bibliografia

- [1] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1804.
- [2] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* 1993, 365, 141.
- [3] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* 1994, 265, 1054.
- [4] B. Barbara, L. Gunther, *Phys. World* 1999, 35.
- [5] A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, A. Cornia, M.A. Novak, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, *J. Magn. Magn. Mater.* 1999, 200, 182.
- [6] J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, *Coordin. Chem. Rev.* (1999) 361, 193.
- [7] R.E.P. Winpenny, *Adv. Inorg. Chem.* 2001, 1, 52.
- [8] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 268.
- [9] R. Basler, C. Boskovic, G. Chaboussant, H. U. Güdel, M. Murrie, S. T. Ochsenbein, A. Sieber, *Chem. Phys. Chem.* 2003, 4, 910.
- [10] S.J. Blundell, F.L. Pratt, *J. Phys. Condens. Matter* 2004, 16, R771.

-
- [11] D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, 1030, 272.
- [12] R. Bircher, G. Chaboussant, C. Dobe, H. U. Güdel, S. T. Ochsenbein, A. Sieber, O. Waldmann, *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 2009.
- [13] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 823.
- [14] Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 4434.
- [15] V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. W. Kampf, A. Barwinski, *Prog. Inorg. Chem.* 1997, 45, 83.
- [16] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* 1997, 109, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 2482.
- [17] M. Affronte, S. Carretta, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 2007, 1789.
- [18] J. van Slageren, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. A. Smith, M. Helliwell, R. E. P. Winpenny, A. Cornia, A. L. Barra, A. G. M. Jansen, E. Rentschler, G. A. Timco, *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 277.
- [19] R. H. Laye, M. Murrie, S. Ochsenbein, A. R. Bell, S. J. Teat, J. Raftery, H. U. Güdel, E. J. L. McInnes, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 6215.
- [20] D. M. Low, G. Rajamaran, M. Helliwell, G. A. Timco, J. van Slageren, R. Sessoli, S. Ochsenbein, R. Bircher, C. Dobe, O. Waldmann, H. U. Güdel, M. A. Adams, E. Ruiz, S. Alvarez, E. J. L. McInnes, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 1385.
- [21] O. Waldmann, *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 2550.
- [22] E. J. L. McInnes, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 2577.
- [23] K. L. Taft and S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 9629.
- [24] O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schülein, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, F. Hampel and E. Balthes, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 2986 e bibliografia all'interno.
- [25] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti and D. Gatteschi, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 39, 1295.
- [26] N. V. Gerbelev, A. S. Batsanov, G. A. Timko, Y. T. Struchkov, K. M. Indrichan and G. A. Popovich, *Pat. SU 1299116*, 1985.
- [27] V. Gerbelev, Y. T. Struchkov, G. A. Timko, A. S. Batsanov, K. M. Indrichan

- and G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1990, 313, 1459.
- [28] F. K. Larsen, E. J. L. McInnes, H. El Mkami, J. Overgaard, S. Piligkos, G. Rajaraman, E. Rentschler, A. A. Smith, G. M. Smith, V. Boote, M. Jennings, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003, 42, 101.
- [29] R. H. Laye, F. K. Larsen, J. Overgaard, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, E. Rentschler, V. Sanchez, H. U. Güdel, O. Waldmann, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 2005, 1125.
- [30] M. Affronte, I. Casson, M. Evangelisti, A. Candini, S. Carretta, C. A. Muryn, S. J. Teat, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 6496–6499.
- [31] M. Affronte, F. Troiani, A. Ghirri, S. Carretta, P. Santini, V. Corradini, R. Schuecker, C. Muryn, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* 2006, 2810.
- [32] V. Corradini, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, A. Gambardella, M. Affronte, C. A. Muryn, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 4937.
- [33] E. C. Sanudo, C. A. Muryn, M. A. Helliwell, G. A. Timco e R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 2007, 801.
- [34] F. K. Larsen, J. Overgaard, S. Parsons, E. Rentschler, A. A. Smith, G. A. Timco and R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 5978.
- [35] R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* 1988, 36, 195.
- [36] G. A. Timco, E. J. L. McInnes, R. G. Pritchard, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 9681.
- [37] R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* 2002, 1.
- [38] M. Ruben, E. Breuning, J.-M. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gülich, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 4422.
- [38] L. K. Thompson, *Coord. Chem. Rev.* 2002, 233–234, 193.
- [40] L. Zhao, Z. Xu, L. K. Thompson, S. L. Heath, D. O. Miller, M. Ohba, *Angew. Chem.* 2000, 112, 3244; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3114.
- [41] R. M. Yeh, A. V. Davis, K. N. Raymond *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7, Elsevier, Amsterdam, 2004, 7, 327.
- [42] O. Cador, D. Gatteschi, R. Sessoli, F. K. Larsen, J. Overgaard, A. L. Barra, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43,

- 5196.
- [43] G. A. Timco, A. S. Batsanov, F. K. Larsen, C. A. Muryn, J. Overgaard, S. J. Teat and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 2005, 3649.
- [44] S. L. Heath, R. H. Laye, C. A. Muryn, N. Lima, R. Sessoli, R. Shaw, S. J. Teat, G. A. Timco and R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6132.
- [45] M. Shanmugam, L. P. Engelhardt, F. K. Larsen, M. Luban, E. J. L. McInnes, C. A. Muryn, J. Overgaard, E. Rentschler, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 8267.
- [46] L. P. Engelhardt, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, G. A. Timco, Floriana Tuna, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 924.
- [47] M. Affronte, A. Ghirri, S. Carretta, G. Amoretti, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 3468.
- [48] S. Piligkos, E. Bill, D. Collison, E. J. L. McInnes, G. A. Timco, H. Weihe, R. E. P. Winpenny, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 760.
- [49] R. Caciuffo, T. Guidi, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, C. Mondelli, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. B* 2005, 71, 174407/1.
- [50] O. Waldmann, C. Dobe, H. Mutka, A. Furrer and H. U. Gudel, *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, 057202/1.
- [51] S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, T. Guidi, J. R. D. Copley, Y. Qiu, R. Caciuffo, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98, 167401-1.
- [52] T. Guidi, J. R. D. Copley, Y. Qiu, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, G. Timco, R. E. P. Winpenny, C. L. Dennis, R. Caciuffo, *Phys. Rev. B* 2007, 75, 014408.
- [53] S. Carretta, E. Livioti, N. Magnani, P. Santini and G. Amoretti, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92, 207205/1.
- [54] O. Waldmann, S. Carretta, P. Santini, R. Koch, A. G. M. Jansen, G. Amoretti, R. Caciuffo, L. Zhao and L. K. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92, 096403/1.
- [55] F. Meier and D. Loss, *Phys. Rev. B* 2001, 64, 224411/1.
- [56] F. Meier, J. Levy and D. Loss, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 90, 047901.
- [57] F. Meier, J. Levy and D. Loss, *Phys. Rev. B* 2003, 68, 134417.
- [58] F. Troiani, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini and G. Amoretti, *Phys. Rev.*

- Lett.* 2005, 94, 190501/1.
- [59] F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94, 207208/1.
- [60] M. Affronte, F. Troiani, A. Ghirri, A. Candini, M. Evangelisti, V. Corradini, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, F. Tuna, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007, 40, 2999.
- [61] M. Affronte, F. Troiani, A. Ghirri, S. Carretta, P. Santini, R. Schuecker, G. Timco, R.E.P. Winpenny, *J. Magn. Magn. Mater.* 2007, 310, 501.
- [62] O. Kahn, *Molecular magnetism*, VHC, Weinheim, 1993.
- [63] S. Carretta, J. van Slageren, T. Guidi, E. Liviotti, C. Mondelli, D. Rovai, A. Cornia, A. L. Dearden, F. Carsughi, M. Affronte, C. D. Frost, R. E. P. Winpenny, D. Gatteschi, G. Amoretti, R. Caciuffo, *Phys. Rev. B* 2003, 67, 094405/1.
- [64] O. Waldmann, T. Guidi, S. Carretta, C. Mondelli, A. L. Dearden, *Phys. Rev. Lett.* 2003, 91, 237202/1.
- [65] S. T. Ochsenbein, F. Tuna, M. Rancan, R. S. G. Davies, C. A. Muryn, O. Waldmann, R. Bircher, A. Sieber, G. Carver, H. Mutka, F. Fernandez-Alonso, A. Podlesnyak, L. P. Engelhardt, G. A. Timco, H. U. Güdel and R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 5144.
- [66] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 1952, 86, 694.
- [67] P. W. Anderson, *Basic Notion of Condensed Matter Physics*, Benjamin-Cummings Publishing Co., 1984.
- [68] S. Yamamoto, T. Nakanishi, *Phys. Rev. Lett* 2002, 89, 157603.
- [69] G. Chaboussant, A. Sieber, S. Ochsenbein, H. U. Güdel, M. Murrie, A. Honecker, N. Fukushima B. Normand, *Phys. Rev. B* 2004, 70, 104422.
- [70] O. Cepas, T. Ziman, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* 2005, 159, 280.
- [71] O. Waldmann, *Phys. Rev. B* 2002, 65, 024424/1.
- [72] B. Bernu, C. Lhuillier, L. Pierre, *Phys. Rev. Lett.* 1992, 69, 2590.
- [73] O. Waldmann, *Europhys. Lett.* 2002, 57, 618.
- [74] H. J. Schmidt, J. Schnack, M. Luban, *Europhys. Lett.* 2002, 57, 620.
- [75] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* 1983, 50 1153.
- [76] K. Katsumata, H. Hori, T. Takeuchi, M. Date, A. Yamagishi, J. P. Renard, *Phys. Rev. Lett.* 1989, 63, 86.

- [77] M. Hase, I. Terasaki, K. Uchinokura, *Phys. Rev. Lett.* 1993 70, 3651.
- [78] M. Hagiwara, K. Katsumata, I. Affleck, B. I. Halperin, J.P. Renard, *Phys. Rev. Lett.* 1990, 65, 3181
- [79] J. F. Ditusa, S. W. Cheong, J. H. Park, G. Aeppli, C. Broholm, C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 1994, 73, 1857.
- [80] N. Fujiwara, H. Yaskuoka, M. Isobe, Y. Ueda, *Phys. Rev. B*, 1998, 58, 11134.
- [81] J. Lou, S. Qin, T. K. Ng, Z. Su, I. Affleck, *Phys. Rev. B* 2000, 62, 3786.
- [82] L. Bogani, A. Caneschi, M. Fedi, D. Gatteschi, M. Massi, M. A. Novak, G. M. Pini, A. Rettori, R. Sessoli A. Vindigini, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92, 207204.
- [83] J. B. Parkinson, *J. Phys.: Condens. Matter* 2004, 16, S5233.
- [84] A. Furrer, H. U. Güdel, *Eur. Phys. J. B* 2000, 16, 81.
- [85] C. F. Hirjibehdin, C. P. Luts, and A. J. Heinrich, *Science* 2006, 312, 1012.
- [86] S. M. Peng, C. C. Wang, Y. L. Jang, Y. H. Chen, F. Y. Li, C. Y. Mou, M. K. Leung, *J. Magn. Magn. Mater.* 2000, 209, 80.
- [87] R. H. Ismayilov, W. Z. Wang, R. R. Wang, C. Y. Yeh, G. H. Lee, S. M. Peng, *Chem. Commun.* 2007, 1121.
- [88] W. Z. Wang, R. H. Ismayilov, G. H. Lee, I. P. C. Liu, C. Y. Yeh, S. M. Peng, *Dalton Trans.* 2007, 830.

Capitolo 2

Cr (III) horseshoe: sintesi templata, aggregazione supramolecolare e reattività

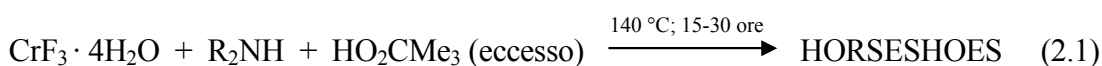
L'interesse verso la sintesi dei sistemi polinucleari di cromo (III) e le loro proprietà magnetiche ha spinto a studiare in dettaglio la reazione tra l'acido pivalico e il trifluoruro di cromo in presenza di un'ammina secondaria, con lo scopo di capire più a fondo il meccanismo di formazione dei complessi a ruota. La possibilità di isolare ruote omonucleari del tipo $\{\text{Cr}_8\}$, ruote eteronucleari $\{\text{Cr}_7\text{M}\}^{[1-3]}$, $\{\text{Cr}_6(\text{VO})_2\}^{[4]}$ e sistemi ciclici del tipo $\{\text{Cr}_x\text{Cu}_2\text{Cr}_x\}$ ($x = 4, 5, 6$)^[4-6] suggerisce che, durante la reazione, si formino complessi polinucleari di cromo (III) a catena. La presenza nell'ambiente di reazione di un secondo metallo stabilizza questi sistemi a catena nelle strutture cicliche. Uno studio preliminare^[4] ha dimostrato come sia possibile isolare cluster di Cr (III) a catena. Tali complessi data la loro forma ripiegata ad "U" vengono in genere definiti *Horseshoe*.

In questo capitolo, viene riportata una dettagliata descrizione dei sistemi ottenuti dalla reazione di $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in acido pivalico in presenza di diverse ammine secondarie. Oltre allo sviluppo di una famiglia di horseshoe^[7,8], è stata studiata anche la reattività di questi sistemi in reazioni di sostituzione dei leganti e di coordinazione verso altri centri metallici^[8].

2.1 Horseshoe: sintesi e studi strutturali

La reazione che porta alla formazione degli horseshoe viene effettuata utilizzando un eccesso di acido pivalico in modo che possa agire anche da solvente, mentre il trifluoruro di cromo e l'ammina secondaria sono utilizzati in quantità quasi equimolari. Il tutto viene riscaldato a 140° C, sotto agitazione, per circa 15 ore. Una volta raffreddato il sistema, i prodotti di reazione vengono precipitati con aggiunta di acetone e i composti isolati vengono quindi purificati mediante estrazione in solventi organici (generalmente, Et₂O, CH₂Cl₂ e THF) sfruttando le diverse solubilità di eventuali co-prodotti. Infine, possono essere cristallizzati a partire da diverse miscele di solventi organici. Per i dettagli sperimentali si rimanda all'Appendice A.

Tutti gli horseshoe sono stati ottenuti dalla reazione tra acido pivalico, trifluoruro di cromo idrato e un'ammina secondaria (reazione 2.1, R₂NH = dimetilammina, dietilammina, di-*n*-propilammina, di-*n*-butilammina, di-*n*-ottilammina, di-*iso*-propilammina, di-*ciclo*-esilammina). Si è dimostrato come l'ammina utilizzata nella reazione svolga un ruolo templante sulla lunghezza della catena ottenuta e sull'aggregazione supramolecolare intercatena.



2.1.1 {[ⁿPr₂NH₂]₃[Cr₆F₁₁(O₂CCMe₃)₁₀]}₂ (1), {[Et₂NH₂]₃[Cr₆F₁₁(O₂CCMe₃)₁₀]}₂ (2) e {[ⁿBu₂NH₂]₃[Cr₆F₁₁(O₂CCMe₃)₁₀]}₂ (3)

Utilizzando la **di-*n*-propilammina** (1) si isola, con alta resa (circa 80 %), {[ⁿPr₂NH₂]₃[Cr₆F₁₁(O₂CCMe₃)₁₀]}₂ che può esser facilmente cristallizzato da una miscela THF/CH₃CN (1:1 v/v). La struttura, figura 2.1, è costituita da due unità [Cr₆F₁₁(O₂CCMe₃)₁₀]³⁻ (abbreviazione {Cr₆}) che essendo cariche negativamente necessitano di tre controcationi [ⁿPr₂NH₂]⁺. Questi frammenti, ripiegati ad “U” con la tipica forma di un ferro di cavallo, presentano grandi analogie strutturali con i composti descritti nel Capitolo 1. Infatti, gli atomi di Cr sono coordinati tra loro tramite fluoruri e carbossilati a ponte proprio come nei cluster a ruota, ma, al contrario di questi, gli horseshoe presentano ad ogni estremità della catena tre fluoruri terminali. I centri metallici interni (Cr₂, Cr₃, Cr₄, Cr₅ di figura 2.2) alla

catena sono coordinati a due fluoruri a ponte e a quattro carbossilati, mentre i siti terminali (Cr1 e Cr6) sono coordinati a quattro fluoruri (uno a ponte e tre terminali) e a due carbossilati. I fluoruri terminali e i cationi dipropilammonio interagiscono via legami idrogeno. Due fluoruri legati ad ogni atomo di cromo terminale interagiscono con i cationi ammonio tra i due diversi frammenti $\{Cr_6\}$ (lunghezze di legame NH---F comprese tra 2.650-3.144 Å), portando alla formazione di un macrociclo supramolecolare contenente 12 atomi di Cr (III).

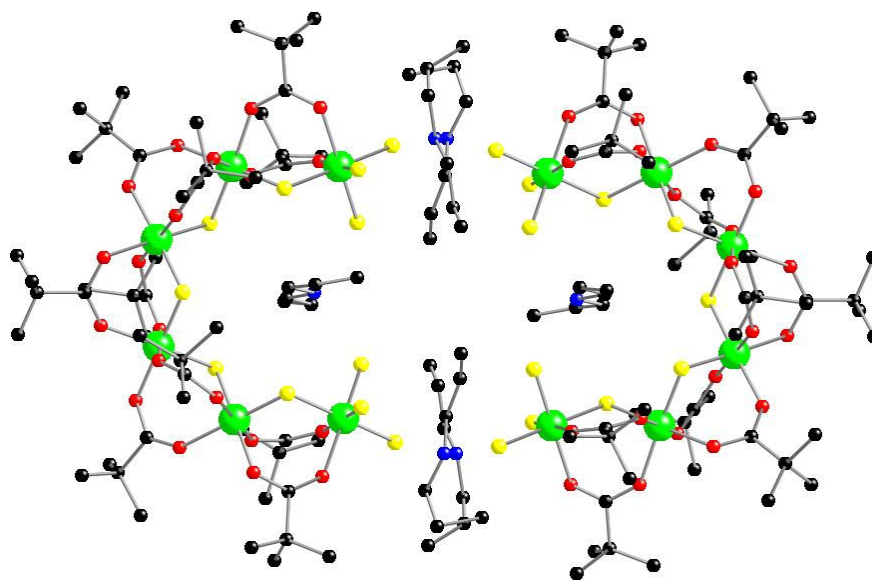


Fig. 2.1: Struttura di **1**. Colori: Cr verde, O rosso, F giallo, N blu, C nero, H non riportato.

I due frammenti $\{Cr_6\}$ sono quasi coplanari e correlati tra loro da un centro di inversione, mentre quattro cationi $[^nPr_2NH_2]^+$ giacciono sopra e sotto questo ipotetico piano. I fluoruri terminali più interni alla tasca formata dalla catena ripiegata interagiscono con il terzo catione che viene alloggiato nella tasca stessa (N(1)H---F(9) 2.696 Å, N(1)H---F(6) 2.714 Å). Questo catione si trova in una posizione analoga a quanto osservato per i cationi dialchilammonio dei cluster a ruota $\{Cr_7M\}$. Le distanze di legame Cr-F e Cr-O mostrano due distinti andamenti (tabella 2.1). Infatti, i legami Cr-F terminali sono significativamente più corti (1.857-1.870 Å) rispetto ai legami Cr-F a ponte (1.899-1.956 Å). Le distanze Cr-O seguono un andamento inverso con legami più lunghi per i centri metallici terminali (1.992-2.000 Å) rispetto ai legami con gli atomi di cromo interni alla catena (1.955-1.975 Å). Gli angoli di

legame Cr-F-Cr hanno valori compresi tra 122.6°-124.9°. Per una lista completa degli angoli di legame si rimanda all'Appendice C.

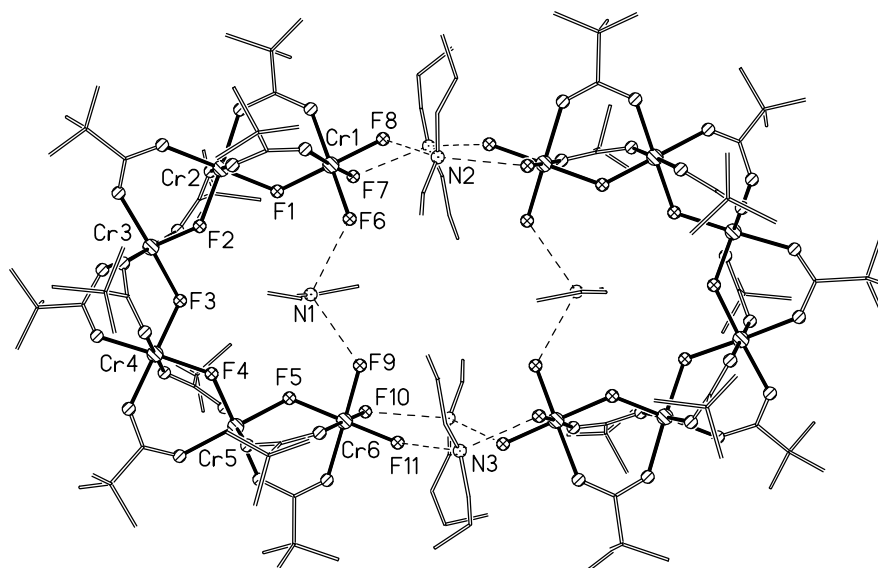


Fig. 2.2: Struttura di 1, --- legami ad idrogeno.

Atomo 1	Atomo 2	Distanza (Å)	Atomo 1	Atomo 2	Distanza (Å)
Cr1	F1	1.950(7)	Cr4	F3	1.920(6)
Cr1	F6	1.865(8)	Cr4	F4	1.914(5)
Cr1	F7	1.860(8)	Cr4	O10	1.951(8)
Cr1	F8	1.862(9)	Cr4	O12	1.969(9)
Cr1	O1	1.999(9)	Cr4	O13	1.960(8)
Cr1	O3	1.996(8)	Cr4	O15	1.948(8)
Cr2	F1	1.905(5)	Cr5	F4	1.930(7)
Cr2	F2	1.918(7)	Cr5	F5	1.899(6)
Cr2	O2	1.955(9)	Cr5	O14	1.970(7)
Cr2	O4	1.960(8)	Cr5	O16	1.964(8)
Cr2	O5	1.965(8)	Cr5	O17	1.960(1)
Cr2	O7	1.958(8)	Cr5	O19	1.956(7)
Cr3	F2	1.908(6)	Cr6	F5	1.956(5)
Cr3	F3	1.922(6)	Cr6	F9	1.870(1)
Cr3	O6	1.975(6)	Cr6	F10	1.853(7)
Cr3	O8	1.962(7)	Cr6	F11	1.857(8)
Cr3	O9	1.952(8)	Cr6	O18	2.000(1)
Cr3	O11	1.970(5)	Cr6	O20	1.992(8)

Tab. 2.1: Distanze di legame Cr-F e Cr-O in 1, con riferimento alla figura 2.2.

Utilizzando altre ammine secondarie con catene alifatiche lineari di lunghezza simile, come ad esempio la **dietilammina (2)** e la **di-*n*-butilammina (3)**, sono stati isolati i composti $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ e $\{[{}^n\text{Bu}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$, con rese rispettivamente del 70 % e 60 %.

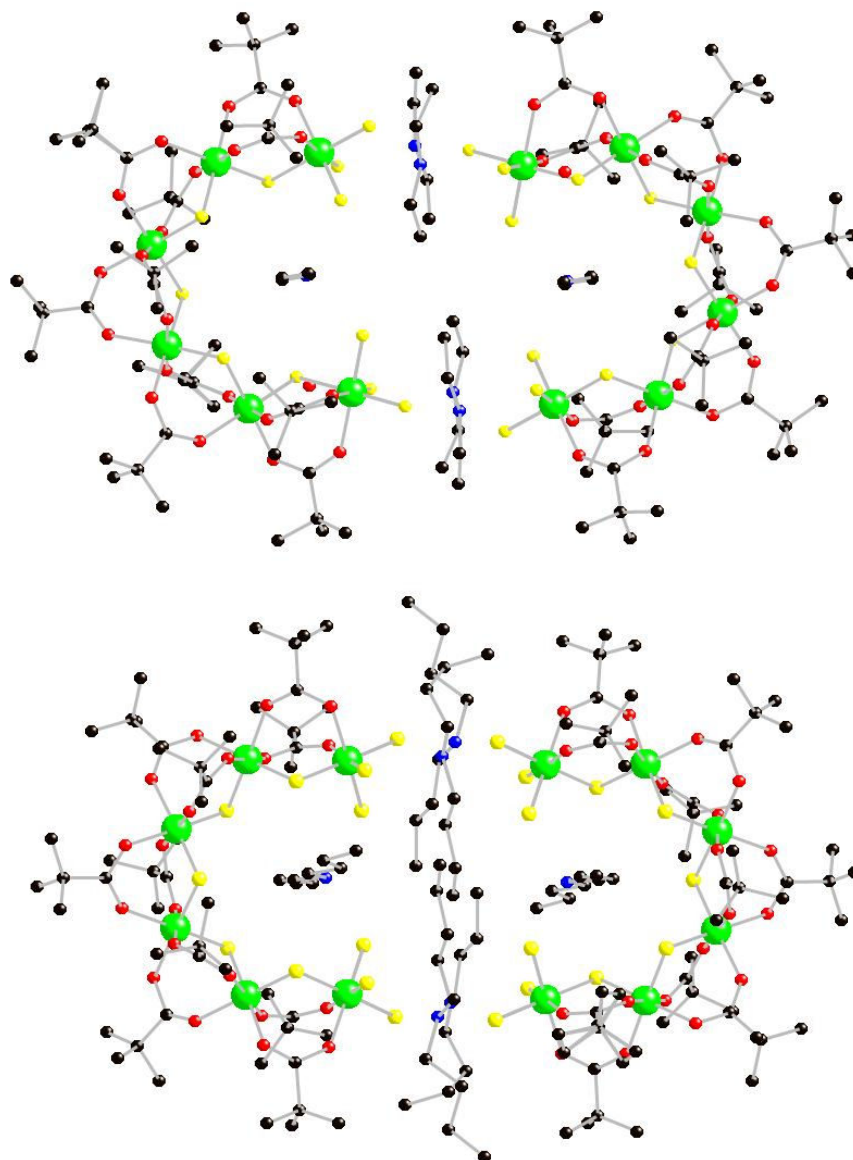


Fig. 2.3: Struttura di **2** e **3**. Colori: Cr verde, O rosso, F giallo, N blu, C nero, H non riportato.

La figura 2.3 riporta le strutture dei due cluster. Anche in questi casi, i cluster sono dei dimeri supramolecolari costituiti da due catene $\{\text{Cr}_6\}$ del tutto analoghe a quelle ottenute con la di-*n*-propilammina. Il macrociclo supramolecolare ha le stesse caratteristiche già descritte nel composto **1** e anche le lunghezze dei legami ad

idrogeno sono del tutto analoghe a quanto descritto precedentemente. Secondo lo schema di figura 2.2, N(1)H---F(9) e N(1)H---F(6), in **2** e **3**, sono rispettivamente 2.683 Å, 2.693 Å e 2.654 Å, 2.668 Å, mentre le interazioni ad idrogeno con i cationi dialchilammonio tra i due frammenti {Cr₆} sono comprese tra 2.654-2.633 Å per **2** e 2.652-2.946 Å per **3**. Le distanze di legame Cr-F e Cr-O sono sostanzialmente in accordo con quanto trovato in **1**. In **2** i legami Cr-F e Cr-O terminali sono compresi rispettivamente tra 1.852-1.879 Å e 1.981-2.000 Å, mentre le distanze di legame Cr-F e Cr-O, per i centri metallici interni alla catena, sono rispettivamente compresi tra 1.906-1.943 Å e 1.930-1.970 Å. In **3**, i legami Cr-F e Cr-O terminali sono rispettivamente compresi tra 1.860-1.870 Å e 2.010-2.020 Å, mentre le distanze di legame Cr-F e Cr-O, per i centri metallici interni alla catena, sono rispettivamente compresi tra 1.897-1.960 Å e 1.940-1.970 Å. Come in **1**, gli angoli Cr-F-Cr sono in media prossimi ad un valore pari a 123° (per **2** si hanno valori compresi tra 123.2°-124.8°, per **3** tra 122.8°-125.8°). La lista completa delle distanze di legame e degli angoli è ripartata in Appendice C.

2.1.2 {[Me₂NH₂]₃[Cr₆F₁₁(O₂CCMe₃)₁₀]}₄ (**4**)

L'uso di una ammina con catena alchilica molto corta, come ad esempio la **dimetilammina**, porta ad ottenere un'aggregazione molecolare molto più complessa: in questo caso, non si ha un dimero di catene {Cr₆}, ma bensì un tetramero. L'impossibilità di impiegare direttamente la dimetilammina è stata superata utilizzando il dimetilcarbammato-dimetilammonio. Tale composto è sensibile all'idrolisi ed in ambiente acido decompone, secondo la reazione 2.2, fornendo due equivalenti di dimetilammonio. In questo caso, si opera riscaldando per tempi più lunghi (30 ore anziché 15) ottenendo quindi il tetramero supramolecolare {[Me₂NH₂]₃[Cr₆F₁₁(O₂CCMe₃)₁₀]}₄ (**4**) con una resa pari al 2 % (figura 2.4). La bassa resa in horseshoe può essere imputata ai lunghi tempi di riscaldamento che portano alla formazione della ruota omonucleare {Cr₈}, come confermato da analisi TLC. Tale composto viene eliminato grazie ad opportune estrazioni.



In **4**, i frammenti $\{\text{Cr}_6\}$ sono analoghi a quelli presenti nei composti **1**, **2**, **3**. Come ogni precedente horseshoe, ogni catena $\{\text{Cr}_6\}$ ospita un catione nella tasca formata dal ripiegamento ad “U”. Le distanze dei legami idrogeno con i cationi $[\text{NH}_2\text{Me}_2]^+$, interni alla tasca, sono comprese tra 2.619-2.746 Å. Gli altri otto cationi sono situati in prossimità delle punte dei quattro frammenti $\{\text{Cr}_6\}$ e portano alla formazione di un cage supramolecolare con impaccamento a croce (lunghezze dei legami idrogeno comprese tra 2.571-2801 Å). Le distanze di legame Cr-F e Cr-O seguono gli andamenti già evidenziati nei cluster precedenti. I legami Cr-F terminali (1.863-1.889 Å) sono più corti dei legami interni alla catena (1.906-1.954 Å), mentre i legami Cr-O dei centri metallici terminali (1.982-2.000 Å) sono più lunghi di quelli dei siti interni alla catena (1.920-1.966 Å). Gli angoli Cr-F-Cr hanno un valor medio pari a circa 124° (valori compresi tra 123.2° - 125.2°). La lista completa delle distanze di legame e degli angoli è riportata in Appendice C.

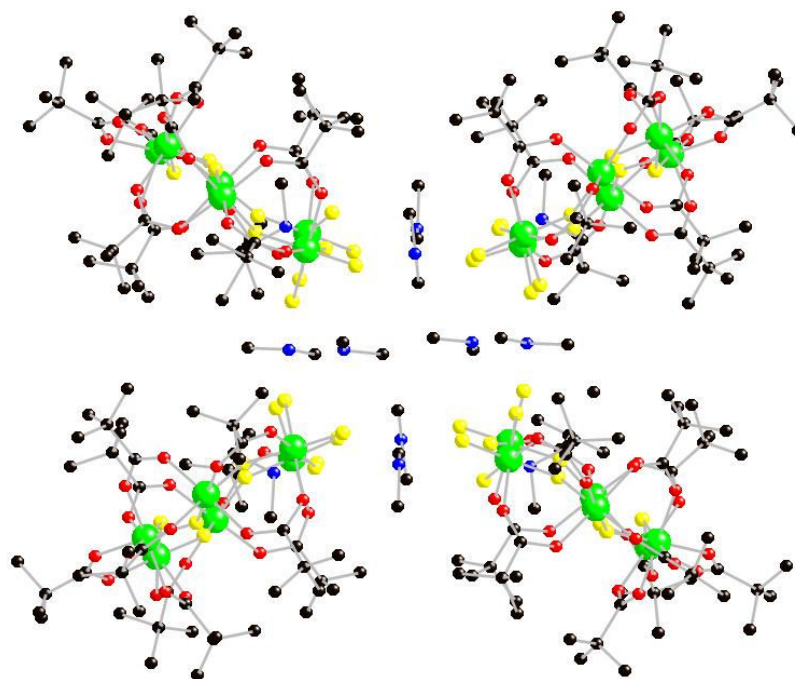


Fig. 2.4: Struttura di **4**. Colori: Cr verde, O rosso, F giallo, N blu, C nero, H non riportato.

2.1.3 $\{[\text{O}^n\text{t}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_3\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4]\}_\infty$ (**5**)

La reazione tra trifluoruro di cromo idrato e acido pivalico in presenza di **di-*n*-ottilammina** porta alla formazione di due diversi horseshoe: un trimetro

$\{[{}^n\text{Ot}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_3\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4]\}_\infty$ (**5**) (resa 7 %), che forma via legami idrogeno un polimero supramolecolare 1D di frammenti $\{\text{Cr}_3\}$ (figura 2.5) e un dimero supramolecolare $\{[{}^n\text{Ot}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ (**5a**) (resa 34 %) del tutto simile alle strutture **1**, **2** e **3**. La struttura di **5a** non viene riportata in quanto le lunghe catene alchiliche portano ad una struttura di scarsa qualità. La connettività atomica è comunque chiara e permette di stabilire che si tratta di un dimero supramolecolare del tipo $\{\text{Cr}_6\}_2$. I due horseshoe sono separabili grazie alla diversa solubilità in etere etilico. Anche in questo caso, i frammenti $\{\text{Cr}_3\}$ hanno caratteristiche strutturali del tutto simili agli analoghi esanucleari. Gli angoli dei due legami Cr-F-Cr sono rispettivamente 125.5° e 126.4° e si ritrovano gli andamenti già evidenziati nei composti **1-4** per i legami Cr-F e Cr-O (Cr-F interni compresi tra 1.904-1.930 Å e Cr-F terminali compresi tra 1.849-1.898 Å; Cr-O interni compresi tra 1.914-1.970 Å e Cr-O terminali compresi tra 1.982-2.000 Å). Per una lista completa degli angoli e delle distanze di legame si rimanda all'Appendice C.

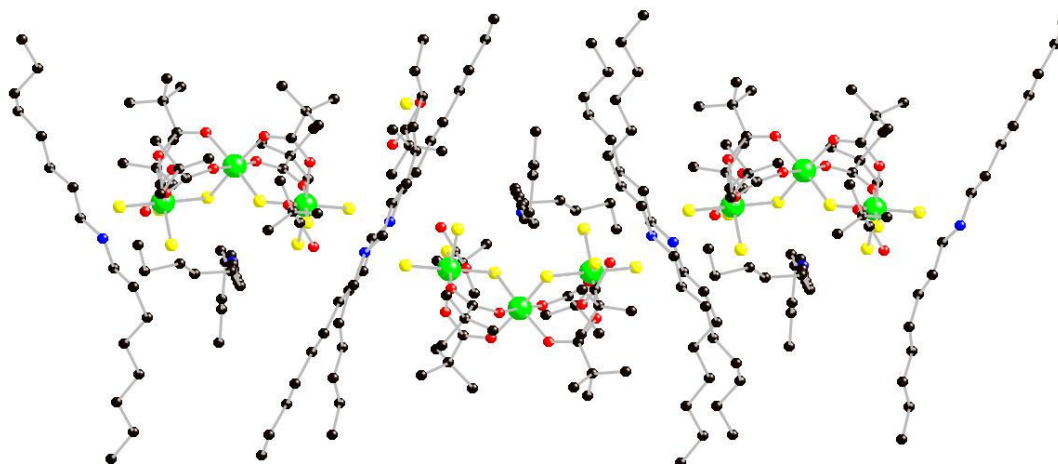


Fig. 2.5: Frammento della catena supramolecolare di **5**. Colori: Cr verde, O rosso, F giallo, N blu, C nero, H non riportato.

I legami idrogeno tra i fluoruri terminali e i cationi $[{}^n\text{Ot}_2\text{NH}_2]^+$ alle estremità dell'horseshoe (lunghezze comprese tra 2.622-2.979 Å) portano in questo caso alla formazione di una catena supramolecolare 1D. È interessante notare che l'ammonio centrale forma legami idrogeno non solo con i fluoruri terminali, ma anche con i due fluoruri a ponte (lunghezze comprese tra 2.708-2.931 Å). Inoltre la struttura cristallizza con due molecole di acido pivalico per ogni frammento $\{\text{Cr}_3\}$. L'acido

carbossilico forma un legame ad idrogeno con uno dei fluoruri terminali ad ogni estremità (lunghezza dei legami F---HO₂CMe₃: 2.536 e 2.673 Å).

2.1.4 {[ⁱPr₂NH₂]₃[Cr₇F₁₂(O₂CMe₃)₁₂]}₂ (**6**)

L'uso nella reazione 2.1 della **di-iso-propilammina** porta alla formazione di {[ⁱPr₂NH₂]₃[Cr₇F₁₂(O₂CMe₃)₁₂]}₂ (**6**), con resa del 20 %. La struttura di **6** è riportata in figura 2.6. In questo caso, l'uso di un'ammina con catena ramificata consente di isolare un horseshoe eptanucleare {Cr₇}. Le caratteristiche strutturali del frammento {Cr₇} sono del tutto analoghe a quelle discusse precedentemente per i frammenti {Cr₆} e {Cr₃}. I legami idrogeno tra i fluoruri terminali e i cationi [ⁱPr₂NH₂]⁺ portano alla formazione di un macrociclo supramolecolare con 14 centri Cr (III), secondo uno schema del tutto simile a quello di figura 2.2. Le interazioni con l'ammonio centrale hanno lunghezze rispettivamente di 2.542 e 2.705 Å, mentre le interazioni con i cationi alle estremità degli horseshoe sono comprese tra 2.601-2.875 Å. I cinque angoli Cr-F-Cr hanno valori compresi tra 122.1°-123.7°. Anche nel caso della catena {Cr₇} si evidenziano gli stessi andamenti nelle distanze Cr-F e Cr-O già evidenziati negli horseshoe tri- ed esa-nucleari (Cr-F interni compresi tra 1.900-1.958 Å e Cr-F terminali compresi tra 1.841-1.880 Å; Cr-O interni compresi tra 1.920-1.970 Å e Cr-O terminali compresi tra 2.000-2.030 Å). Per una lista completa degli angoli e delle distanze di legame si rimanda all'Appendice C

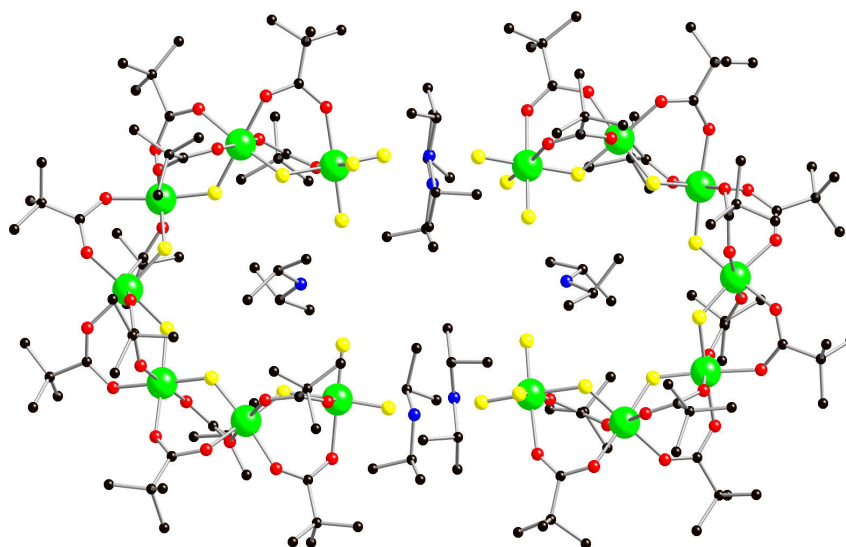


Fig. 2.6: Struttura di **6**. Colori: Cr verde, O rosso, F giallo, N blu, C nero, H non riportato.

2.1.5 $\{[(\text{ciclo-Es})_2\text{NH}_2]_2[\text{Cr}_6\text{F}_{10}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}$ (7)

Utilizzando la **di-ciclo-esilammina**, nella reazione tra acido pivalico e $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, il prodotto ottenuto non è un composto a catena tipo horseshoe, ma bensì un complesso polinucleare ad anello: $\{[(\text{ciclo-Es})_2\text{NH}_2]_2[\text{Cr}_6\text{F}_{10}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}$ (7) (resa 30 %, figura 2.7). In realtà, analizzando attentamente la struttura, si osserva che il composto può essere descritto come il prodotto di condensazione di due catene horseshoe $[\text{Cr}_3\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4]^{3-}$ come quelle presenti in 5. L'acido pivalico sostituisce parte dei fluoruri terminali e coordina a ponte due frammenti $\{\text{Cr}_3\}$ ($\text{Cr}_2 \cdots \text{Cr}_3 \cdots \text{Cr}_1$ in figura 2.7) formando il cluster ad anello. La struttura possiede un centro di inversione che correla i due frammenti $\{\text{Cr}_3\}$. L'atomo Cr3 ha la tipica coordinazione dei centri metallici interni delle catene horseshoe e dei cluster a ruota $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$ e $\{\text{Cr}_8\}$: due fluoruri (F3 e F5) e quattro carbossilati a ponte. Al contrario, gli atomi Cr2 e Cr1 hanno una coordinazione diversa da quella dei cluster a ruota e delle catene horseshoe (sia rispetto agli atomi interni alla catena che agli atomi terminali). Infatti, presentano un fluoruro terminale (F2 e F4), un fluoruro (F3 e F5) e due carbossilati a ponte all'interno dell'ipotetico frammento $\{\text{Cr}_3\}$ ed infine un fluoruro (F1) e un carbossilato a ponte tra le estremità delle due ipotetiche catene trinucleari.

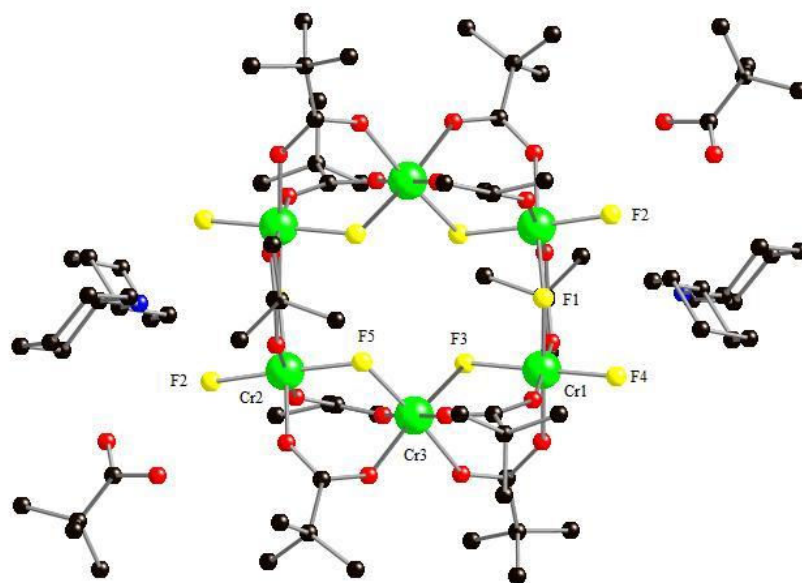


Fig. 2.7: Struttura di 7. Colori: Cr verde, O rosso, F giallo, N blu, C nero, H non riportato.

I legami Cr-F terminali (Cr1-F4 1.875 Å; Cr2-F2 1.870 Å) sono più corti di quelli Cr-F a ponte (lunghezze comprese tra 1.913-1.939 Å) come accade per gli altri horseshoe, al contrario i legami Cr-O presentano tutti lunghezze comprese tra 1.945-1.972 Å. Per una lista completa degli angoli di legame si rimanda all'Appendice C. L'anello $\{\text{Cr}_6\}$ ha carica negativa pari a -2 e necessita quindi di due controcationi. I cationi di-*ciclo*-esilammonio si collocano in prossimità dei fluoruri terminali e interagiscono con questi via legame idrogeno (NH---F4 e NH---F2 2.662 Å). Inoltre, **7** cristallizza con due molecole di acido pivalico che interagiscono con uno dei fluoruri terminali via legame idrogeno (F---HO₂CCMe₃ 2.673 Å).

2.2 Discussione dei cluster $\{\text{Cr}_6\}_2$, $\{\text{Cr}_6\}_4$, $\{\text{Cr}_3\}_\infty$, $\{\text{Cr}_7\}_2$ e $\{\text{Cr}_6\}$ ad anello

Lo studio della reazione 2.1, in presenza di diverse ammine secondarie, ha permesso di evidenziare come sia possibile ottenere catene con diversa nuclearità sfruttando l'effetto templante dei cationi dialchilammonio. Tutte le catene ottenute, tri- (**5**), esa- (**1**, **2**, **3**, **4**) ed epta-horseshoe (**6**), presentano identici arrangiamenti strutturali: i centri metallici Cr··Cr sono collegati da due fluoruri e quattro carbossilati a ponte e ogni estremità dell'horseshoe presenta tre fluoruri terminali. Anche gli andamenti dei legami Cr-F e Cr-O e le loro lunghezze medie presentano sempre valori molto simili. Ciò significa che l'effetto templante in questi casi non influenza la connettività del sistema, ma solo la sua nuclearità, permettendo quindi di ottenere catene con lunghezze diverse. Unica eccezione, sembra essere la reazione condotta in presenza di di-*ciclo*-esilammina in cui anche la connettività del sistema subisce notevoli modifiche portando alla formazione dell'anello **7**.

Cercare di razionalizzare l'effetto dell'ammina sulla nuclearità del sistema non è certo facile. Ammine con catene alchiliche di elevato ingombro sterico sembrano stabilizzare la formazione di horseshoe a bassa nuclearità. Ciò vale in riferimento alla di-*n*-ottilammina e anche alla di-*ciclo*-esilammina considerando **7** come il prodotto della condensazione di due frammenti $\{\text{Cr}_3\}$. Comunque, utilizzando ammine secondarie con catene alchiliche lineari, anche nel caso della di-*n*-ottilammina, il prodotto principale è una catena $\{\text{Cr}_6\}$ (**1**, **2**, **3**, **4**, **5a**) che risulta essere l'horseshoe ottenibile con più rese alte. L'uso di un'ammina con catene ramificate porta alla

formazione di complessi eptanucleari (**6**). In una recente pubblicazione^[7], è stato proposto che il passaggio da catene $\{\text{Cr}_6\}$ a $\{\text{Cr}_7\}$, nel caso di sostituenti alchilici lineari e ramificati, sia correlato alla necessità di incapsulare, all'interno della cavità formata dall'horseshoe, il catione dialchilammonio. Se si congiungono le estremità dell'horseshoe $\text{Cr}_1\cdots\text{Cr}_6$ (con riferimento alla figura 2.2) con una linea, è possibile quantificare quanto il catione dialchilammonio risulta incapsulato, misurando la distanza dell'atomo di azoto da questa ipotetica linea. Confrontando i composti **1-4**, emerge un andamento molto interessante. Per **4**, dove il catione è $[\text{Me}_2\text{NH}_2]^+$, la distanza dell'atomo di azoto dal bordo $\text{Cr}_1\cdots\text{Cr}_6$ è di 1.01 Å. Quando il catione è $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$ (**2**), la distanza è di 0.97 Å, con il catione $[\text{nPr}_2\text{NH}_2]^+$ (**1**) è 0.84 Å ed infine, utilizzando il catione $[\text{nBu}_2\text{NH}_2]^+$ (**3**), la distanza è di 0.74 Å. Appare quindi evidente che all'aumentare della lunghezza della catena alchilica il catione si sposta verso l'esterno della tasca. Nel composto **6**, la distanza dell'atomo di azoto dalla linea che congiunge le estremità $\text{Cr}_1\cdots\text{Cr}_7$ è di 1.28 Å, ma se immaginiamo che il catione sia all'interno di una catena esanucleare congiungendo gli atomi $\text{Cr}_1\cdots\text{Cr}_6$, la distanza è di 0.45 Å. Quindi, in questo caso, sembra che la formazione di frammenti $\{\text{Cr}_7\}$ venga favorita proprio perché consente un miglior incapsulamento del catione. Come evidenziato nella descrizione dei composti sintetizzati, l'effetto templante dell'ammina secondaria coinvolge anche l'aggregazione supramolecolare delle catene $\{\text{Cr}_x\}$. L'aggregazione più stabile risulta essere sicuramente la formazione di un dimero supramolecolare $\{\text{Cr}_x\}_2$ ($x = 6, 7$) in cui le due catene horseshoe sono quasi coplanari. Molto affascinante è il tetramero supramolecolare $\{\text{Cr}_6\}_4$ ottenuto nella sintesi con la dimetilammina. È verosimile che una simile aggregazione non possa formarsi con ammine secondarie con catene più ingombranti, comunque ciò non spiega perché l'uso di NHMe_2 porti ad un tetramero anziché il più usuale dimero. Le analisi elementari rivelano che la molecola cristallizza con 10 molecole d'acqua. Le misure ai raggi X mostrano che queste molecole sono ospitate nel cage supramolecolare formato dalle quattro catene $\{\text{Cr}_6\}$, ma non consentono di identificare con sicurezza i siti occupati. È quindi probabile che la formazione del tetramero sia correlata alla presenza di queste molecole d'acqua che concorrono alla formazione di un sistema di legami idrogeno molto più esteso interagendo tra loro, coi cationi dialchilammonio e coi fluoruri terminali. Un ultimo interessante esempio della varietà di aggregazioni fornite da questi sistemi è il polimero supramolecolare $\{\text{Cr}_3\}_\infty$ (**5**): in questo caso, le catene non interagiscono a coppie, ma ogni estremità

interagisce con una catena diversa formando un polimero 1D. Date le dimensioni ridotte delle catene horseshoe $\{\text{Cr}_3\}$, un'aggregazione a coppie $\{\text{Cr}_3\}_2$ sembra essere esclusa dall'elevato ingombro sterico che genererebbero sei cationi $[\text{O}_2\text{NH}_2]^+$ disposti secondo il modello a dimero. Alla luce dei risultati ottenuti e delle considerazioni fatte, data la presenza di fluoruri terminali stericamente accessibili, le catene horseshoe potrebbero essere usate come accettori di legami idrogeno sviluppando la loro chimica supramolecolare per formare matrici più complesse.

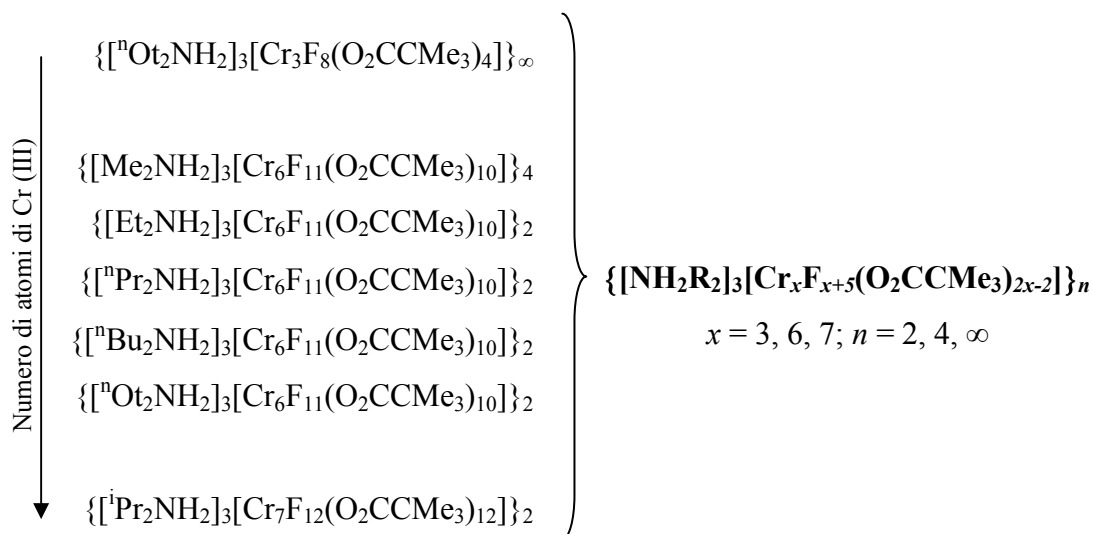


Fig. 2.8: Composti **1-6** e formula generale delle catene horseshoe.

Analizzando le formule molecolari dei composti **1-6** (figura 2.8), si scopre che derivano tutte da un'unica formula generale. La stechiometria delle catene horseshoe è correlata al numero di atomi di cromo presenti nella catena stessa secondo la seguente formula: $\{[\text{NH}_2\text{R}_2]_3[\text{Cr}_x\text{F}_{x+5}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{2x-2}]\}_n$. Essendo le catene cariche -3 necessitano sempre della presenza di tre cationi dialchilammonio, mentre il pedice n descrive il numero di catene coinvolte nell'aggregazione supramolecolare.

Il lavoro svolto ha permesso di identificare ed isolare una famiglia di horseshoe in cui x assume i valori 3, 6 e 7. Per x pari a uno la formula generale suggerisce il complesso $\{[\text{CrF}_6][\text{NHR}_2]_3\}$ che è stato effettivamente isolato come impurezza nella sintesi di alcune ruote eterometalliche^[9]; inoltre, CrF_6 descrive l'intorno ottaedrico degli atomi di cromo nel CrF_3 in stato solido. Ciò può aiutare a comprendere il meccanismo di formazione dei sistemi a ruota e a catena del tipo $\text{Cr}_x\text{F}_y(\text{O}_2\text{CR})_n$. L'ipotesi è che, sciogliendo il trifluoruro di cromo in acido pivalico, gli ioni fluoruro

vengano progressivamente sostituiti da leganti carbossilici. I carbossilati rompono il network 3D dei legami Cr-F-Cr, ma, contemporaneamente, portano alla formazione di nuovi ponti Cr...Cr. La sostituzione è parziale e preserva alcuni ponti Cr-F-Cr, portando quindi alla formazione dei complessi polinucleari a catena. Tali catene sono cariche negativamente e, nelle condizioni di reazione, tendono a condensare per formare la ruota omometallica $\{Cr_8\}$ complessivamente neutra. Infatti, eseguendo la reazione 2.1, in assenza di ammina secondaria il prodotto che si ottiene è la ruota $\{Cr_8\}$ ^[10].

I frammenti a catena possono essere stabilizzati dalla presenza di un metallo divalente portando alla formazione delle ruote $\{Cr_7M\}$ o dei cicli $\{Cr_xCu_2Cr_x\}$ ($x = 4, 5, 6$). Quindi, la presenza dei cationi dialchilammonio stabilizza le catene che si formano attraverso la formazione di legami idrogeno con i fluoruri terminali presenti sulle catene polimetalliche, impedendo la formazione della ruota $\{Cr_8\}$. Verosimilmente, la reazione tra acido pivalico e CrF_3 porta ad una situazione di equilibrio in cui sono presenti catene $\{Cr_x\}$ di lunghezze diverse. La presenza di una determinata ammina, oltre a stabilizzare tali catene, gioca un ruolo fondamentale nel favorire ed isolare catene con una certa nuclearità rispetto alle altre possibilità, in virtù del suo specifico ingombro sterico. Infatti, come descritto, la reazione 2.1 porta in genere ad isolare un unico prodotto e solo nel caso della di-*n*-ottilammina si sono potuti isolare due horseshoe a diversa nuclearità (**5** e **5a**).

Nelle reazioni descritte l'effetto templante si basa sull'ingombro sterico dei cationi. In base alle considerazioni precedenti, sorge la domanda se sia possibile influenzare la nuclearità delle catene variando la concentrazione dell'ammina nella reazione 2.1. Ad esempio, in linea teorica, diminuendone la quantità si dovrebbe favorire la formazione di horseshoe più lunghi.

Eseguendo la reazione 2.1 con la diethylammina, ma impiegando la metà delle moli utilizzate nelle precedenti reazioni, si ottengono due diversi prodotti che è possibile separare in base alla diversa solubilità in etere etilico. Il prodotto principale, estratto in etere etilico e ottenuto con una resa del 36 %, è il composto **2**. Se paragonata alla reazione che porta alla formazione di **2**, precedentemente descritta, la resa risulta più che dimezzata. Inoltre, tale composto presenta impurezze di ruota $\{Cr_8\}$ rilevata sia tramite TLC che analisi ES-MS.

Una piccola porzione del prodotto di reazione risulta insolubile in etere etilico, ma solubile in THF. La cristallizzazione di questa seconda frazione da una soluzione di

pentano/acetone (1:1 v/v) ha portato all'identificazione, mediante raggi X su cristallo singolo, del cluster $\{[\text{Et}_2\text{NH}]_2\{[\text{Et}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}]\cdot[\text{HO}_2\text{CCMe}_3]_2\}_2$ (**8**), figura 2.9.

La struttura contiene un dimero di horseshoe, ma al contrario di ciò che accade in **2**, si hanno delle catene $\{\text{Cr}_7\}$ anziché $\{\text{Cr}_6\}$. Quindi, l'ammina utilizzata per ottenere il composto esanucleare porta ad un cluster eptanucleare. Inoltre, anche l'aggregazione supramolecolare presenta notevoli differenze rispetto ai precedenti dimeri $\{\text{Cr}_x\}_2$.

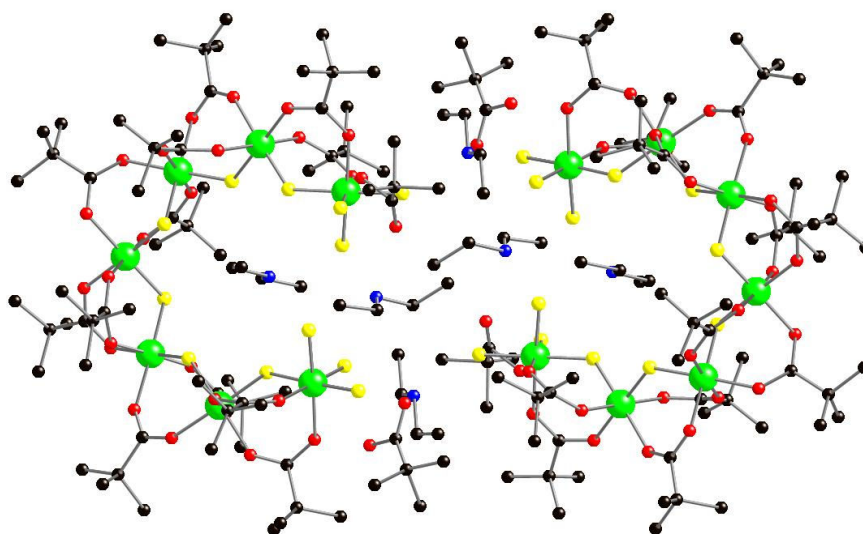


Fig. 2.9: Struttura di **8**. Colori: Cr verde, O rosso, F giallo, N blu, C nero, H non riportato.

Anche in questo caso, ogni catena lega a sè tramite legami idrogeno tre cationi. Come nei dimeri precedenti (figura 2.2), uno giace all'interno della tasca dell'horseshoe formando legami idrogeno con un fluoruro terminale ad ogni estremità della catena (N1H---F7 2.687 Å e N1H---F10 2.711 Å); al contrario, gli altri due cationi $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$ non sono posti tra le punte di due diversi horseshoe. Un catione (N4) si trova in una posizione speculare al dietilammonio alloggiato all'interno della tasca e forma legami idrogeno, di lunghezza leggermente superiore, con gli stessi fluoruri terminali (N4H---F7 2.720 Å e N4H---F10 2.911 Å). L'altro catione si trova tra le estremità di due diverse catene unendole tramite legami idrogeno (N2H---F12 e N2H---F8 2.610 Å). In questa diversa aggregazione, i due horseshoe non sono coplanari, ma giacciono su due piani paralleli formando una sorta di gradino. I fluoruri terminali rimanenti (F9 e F11) formano legami idrogeno

con due molecole di acido pivalico (F---HO₂CCMe₃ 2.380-2.495 Å). Infine, un'ulteriore molecola di Et₂NH, per ogni catena {Cr₇}, cristallizza all'interno del reticolo cristallino. I cinque angoli Cr-F-Cr hanno valori compresi tra 121.9°-123.7°, mentre, i legami Cr-F e Cr-O seguono gli stessi andamenti già evidenziati negli altri horseshoe e le lunghezze di legame sono molto simili (Cr-F interni compresi tra 1.916-1.963 Å e Cr-F terminali compresi tra 1.871-1.892 Å; Cr-O interni compresi tra 1.938-1.974 Å e Cr-O terminali compresi tra 1.988-2.005 Å). Per una lista completa degli angoli di legame si rimanda all'Appendice C.

La possibilità di isolare **8** conferma che l'ipotesi di ottenere un effetto templante, per semplice variazione della quantità di ammina utilizzata, è corretta. Come previsto l'horseshoe ottenuto ha una nuclearità maggiore. Comunque, **8** è un prodotto minoritario della reazione. Diminuendo ulteriormente la quantità di ammina l'unico prodotto isolato è la ruota {Cr₈}. Di conseguenza, ridurre la concentrazione di ammina non sembra essere una via promettente per ottenere un ulteriore effetto templante in quanto le rese in horseshoe si abbassano notevolmente e la formazione della ruota omometallica è sempre più favorita. Nonostante ciò, esplorare il comportamento della reazione di formazione degli horseshoe a concentrazioni variabili di ammina secondaria aiuta a chiarire i meccanismi di formazione delle catene {Cr_x}.

Al contrario, un aumento della concentrazione dell'ammina dovrebbe indurre la stabilizzazione di catene a lunghezza inferiore. L'esistenza dei cluster {Cr_xCu₂Cr_x} (x = 4, 5, 6) conferma che in soluzione vengono generati anche frammenti del tipo {Cr₄} e {Cr₅}. La sintesi in presenza di quantità crescenti di agente templante potrebbe rappresentare un'effettiva via per ottenere horseshoe con nuclearità intermedie a quelle già isolate.

2.3 Horseshoe: reazioni di sostituzione e di coordinazione

La presenza, ad ogni estremità degli horseshoe, di tre fluoruri terminali porta ad una ricca serie di aggregazioni supramolecolari. Tali fluoruri terminali potrebbero però essere usati anche come leganti verso altri centri metallici. L'idea è quella di utilizzare gli horseshoe come leganti per ottenere nuovi cluster metallici.

È noto che riscaldando il dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$, in presenza di acido pivalico e di un metallo divalente, si possono ottenere le ruote eteronucleari $\{\text{Cr}_7\text{M}\}^{[11]}$. Inoltre, se la reazione è condotta in presenza di una fonte di due diversi metalli (M e M') è possibile ottenere ruote del tipo $\{\text{Cr}_7\text{MM}'\}^{[11]}$: la reazione tra $\{[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ e $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)(\text{HO}_2\text{CCMe}_3)_3]$, in presenza di acido pivalico, porta alla formazione della ruota $\{[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{FeNiF}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]\}$, figura 2.10. In questi tipi di reazioni, i fluoruri terminali vengono parzialmente sostituiti e i rimanenti vanno a formare dei ponti con i nuovi centri metallici portando ad una coordinazione tipica dei complessi a ruota: due fluoruri e quattro carbossilati a ponte.

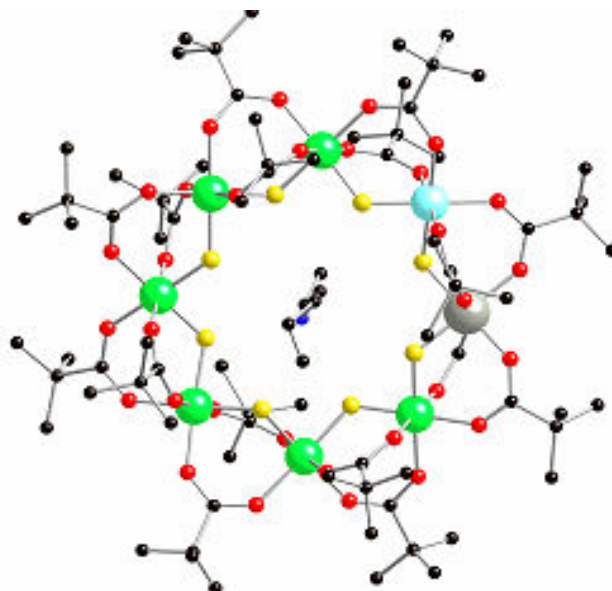


Fig. 2.10: Struttura di $\{[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{FeNiF}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{16}]\}$. Colori: Cr verde, Ni azzurro, Fe grigio, O rosso, F giallo, N blu, C nero, H non riportato.

2.3.1 $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_6\text{F}_7(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{RCOCHCOR}')_2]\}$ (9a-9f)

Un'altra affascinante idea è quella di far reagire gli horseshoe con centri metallici che presentano siti di coordinazione liberi o facilmente accessibili.

I lantanidi sembrano essere dei centri metallici ideali a tale scopo: hanno un raggio ionico che consente numeri di coordinazione elevati e soprattutto hanno notevoli caratteristiche fluorofiliche. Di conseguenza, sono state eseguite delle reazioni ponendo a riflusso in toluene il composto $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ (**2**) con

un complesso del tipo $\{Ln(hfac)_3 \cdot diglyme\}$ ($Ln = La, Ce, Pr$; $hfac =$ esafluoroacetilacetone, $diglyme =$ bis(2-metossietil)etere). In questo tipo di complessi, anche noti come precursori CVD di seconda generazione^[12], l'atomo Ln ha sei siti di coordinazione legati a tre leganti β -dichetonati e forma un addotto con il polietere che satura gli altri tre siti di coordinazione. Nelle reazioni con il complesso di La, di Ce e di Pr il prodotto isolato non è un cluster eterometallico, ma un horseshoe di formula $\{[Et_2NH_2][Cr_6F_7(O_2CCMe_3)_{10}(hfac)_2]\}$ (reazioni **9a**, **9b**, **9c** Appendice A) con rese comprese tra 55-65 %. La struttura del composto **9a**, cristallizzato da una soluzione toluene/acetonitrile (1:1 v/v), è riportata in figura 2.11. Come si nota dalla figura, due dei fluoruri terminali ad ogni estremità delle catene horseshoe sono stati sostituiti da un esafluoroacetilacetonato. Sostituendo quattro fluoruri con due leganti β -dichetonati, la carica dell'horseshoe $\{Cr_6\}$ passa da -3 a -1 e quindi la catena necessita solo di un catione dietilammonio per bilanciare la carica. La perdita di parte dei fluoruri terminali e di parte dei cationi ha un'altra conseguenza importante: il sistema di legami idrogeno intercatena tra diversi horseshoe viene eliminato. La reazione porta quindi alla formazione di una nuova tipologia di horseshoe. In riferimento al fatto che tali catene non possono più formare aggregati supramolecolari, questa nuova classe di complessi polinucleari viene denominata *Single Horseshoe* (abbreviazione SH).

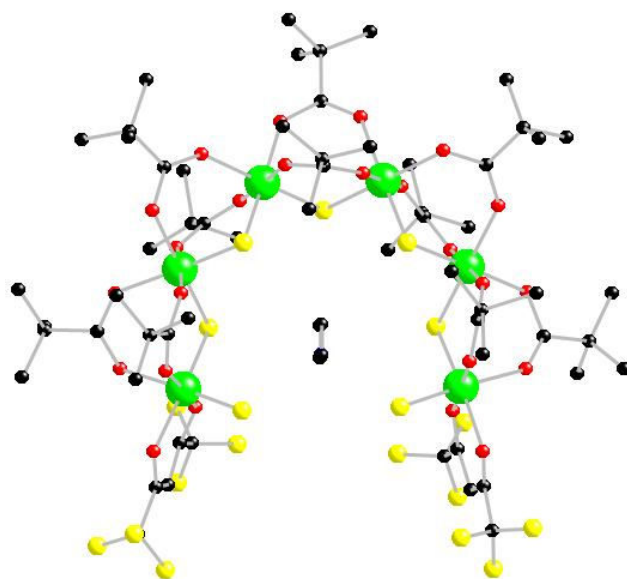


Fig. 2.11: Struttura di **9a**. Colori: Cr verde, O rosso, F giallo, N blu, C nero, H non riportato.

Nelle reazioni **9a-9c**, il complesso $\{\text{Ln}(\text{hfac})_3 \cdot \text{diglyme}\}$ funge quindi da fonte di leganti esafluoroacetilacetato. Escludendo quindi un ruolo attivo delle ione lantanide (si può ipotizzare che al massimo operi come accettore di fluoruri), la reazione potrebbe avvenire direttamente tra un horseshoe e il β -dichetone. Effettivamente ponendo a riflusso in toluene per cinque ore **2** e Hhfa (reazione **9d**, Appendice A) si ottiene, dopo purificazione, il cluster $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_6\text{F}_7(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{hfac})_2]\}$. La resa della reazione passa dal 50 % al 90 %. Dopo il riflusso, il prodotto deve essere purificato per separarlo dall'horseshoe $\{\text{Cr}_6\}_2$ che non ha reagito e da eventuali sottoprodotti di sostituzione. Il toluene viene rimosso e si effettua una separazione mediante colonna cromatografica, su gel di silice, usando come eluente una miscela etilacetato/esano (1:1 v/v). Il cluster $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ viene quindi cristallizzato a partire da una soluzione toluene/acetonitrile (1:1 v/v).

La reazione diretta tra horseshoe e il legante avviene secondo la stechiometria indicata nella reazione 2.3. Il co-prodotto $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{hfa}]$ è stato isolato dal prodotto grezzo nel modo seguente. Dopo aver rimosso il toluene, il tutto è stato sciolto in esano e si è operata una estrazione di fase esano/acetonitrile. I composti polinucleari di cromo rimangono nel solvente idrocarburico, mentre $[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{hfa}]$ viene estratto in acetonitrile da cui può essere facilmente cristallizzato. Il sale è stato quindi identificato via raggi X su cristallo singolo e analisi elementari.



Le caratteristiche strutturali della catena $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ sono del tutto analoghe a quelle del prodotto di partenza $\{\text{Cr}_6\}_2$: i due fluoruri terminali rivolti verso la tasca dell'horseshoe formano legami idrogeno con il catione $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+$ (2.673 Å e 2.738 Å). I legami Cr-F terminali sono significativamente più corti (1.842 Å) rispetto ai legami Cr-F a ponte (1.906-1.934 Å). Le distanze Cr-O sia per i legami Cr-carbossilato che per i legami Cr- β -dichetonato sono comprese tra 1.934-1.978 Å. Gli angoli di legame Cr-F-Cr hanno valori compresi tra 122.7°-124.6°. Per una lista completa delle distanze e degli angoli di legame si rimanda all'Appendice C.

La possibilità di isolare catene del tipo SH, mediante una reazione di sostituzione dei fluoruri terminali, ha indotto a studiare la reazione 2.3 con altri β -dichetoni. In particolare, si è valutato l'effetto dell'acidità del legante estendendo la reazione all'acetilacetone (Hacac, $pK_a = 8.9$) e al 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butandione (Hbtfa, $pK_a = 6.3$).

I dettagli sperimentali delle reazioni sono riportati in Appendice A (**9e** reazione con Hacac e **9f** reazione con Hbtfa). In questo caso, le reazioni richiedono tempi di riflusso più lunghi e dopo purificazione con colonna cromatografica (**9e** eluente THF/esano, 1:2 v/v; **9f** eluente etilacetato/esano, 1:10 v/v) portano ad isolare i rispettivi $\{Cr_6\}SH$ con rese tra il 40 e il 50 %. I prodotti ottenuti sono stati caratterizzati via analisi elementari e ES-MS. Per **9e**, l'analisi ES-MS fornisce i seguenti picchi molecolari m/z : -1654 [**9e** - $(Et_2NH_2)]^-$, +1803 [**9e** + $(NH_2Et_2)]^+$, +1751 [**9e** + Na] $^+$, +1694 [**9e** - (Et_2NH_2) + K + H] $^+$, +1678 [**9e** - (Et_2NH_2) + Na + H] $^+$ confermando la formazione della catena $\{[Et_2NH_2][Cr_6F_7(O_2CCMe_3)_{10}(acac)_2]\}$ (**9e**). Anche la formazione dell'horseshoe $\{[Et_2NH_2][Cr_6F_7(O_2CCMe_3)_{10}(btfac)_2]\}$ (**9f**) è stata confermata dalla presenza dei seguenti picchi molecolari m/z : -1886 [**9f** - $(Et_2NH_2)]^-$, +2033 [**9f** + $(NH_2Et_2)]^+$; +1979 [**9f** + $(H_3O)]^+$. La tabella 2.2 riassume i parametri e i risultati delle reazioni di sostituzione con i tre diversi β -dichetoni.

Legante	pK_a	Ore di riflusso	Resa di $\{Cr_6\}SH$
Hhfa	4.3	5	90 %
Hbtfa	6.3	20	42 %
Hacac	8.9	24	48 %

Tab. 2.2: Parametri delle reazioni **9d**, **9e**, **9f**.

Leganti meno acidi sembrano richiedere tempi di riflusso maggiori e ciò influenza pesantemente la resa della reazione. Infatti, riscaldamenti prolungati portano alla formazione di altri prodotti di sostituzione derivanti dalla decomposizione delle catene $\{Cr_6\}$. L'analisi ES-MS del prodotto grezzo della reazione **9f** ha rivelato la formazione di catene a minor nuclearità del tipo $\{Cr_5\}$ e $\{Cr_4\}$ (m/z : -1381 [$Cr_5F_6(O_2CCMe_3)_8(acac)_2$] $^-$ e -1108 [$Cr_4F_5(O_2CCMe_3)_6(acac)_2$] $^-$).

2.3.2 $\{[{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}(\text{hfa})_2]\}$ (**10**)

La reazione è stata estesa anche a horseshoe di diversa nuclearità. Ponendo a riflusso in diclorometano il dimero $\{[{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}]\}_2$ (**6**) con otto equivalenti di Hhfa si isola, dopo purificazione, il cluster $\{[{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}(\text{hfa})_2]\}$ (**10**) con una resa del 30 %. Il composto viene purificato mediante colonna cromatografica su gel di silice (eluente etilacetato/esano, 1:10 v/v) e poi cristallizzato da una soluzione etilacetato/acetonitrile (1:1 v/v). La struttura del cluster $\{\text{Cr}_7\}\text{SH}$ è riportata in figura 2.12. La catena ha una struttura simile a $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$, ma con un atomo di cromo in più e presenta forti analogie strutturali con il dimero di partenza $\{\text{Cr}_7\}_2$ e con gli altri horseshoe. I due fluoruri terminali rivolti verso la tasca dell'horseshoe formano legami idrogeno con il catione $[{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]^+$ (2.673 Å e 2.738 Å). I legami Cr-F terminali sono significativamente più corti (1.842 Å) rispetto ai legami Cr-F a ponte (1.906-1.934 Å). Le distanze Cr-O sia per i legami Cr-carbossilato che per i legami Cr- β -dichetonato sono comprese tra 1.934-1.978 Å. Gli angoli di legame Cr-F-Cr hanno valori compresi tra 122.7°-124.6°. Per una lista completa degli angoli di legame si rimanda all'Appendice C.

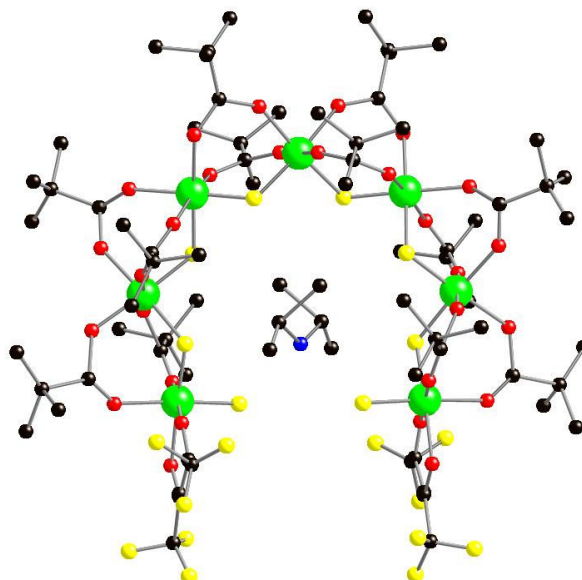
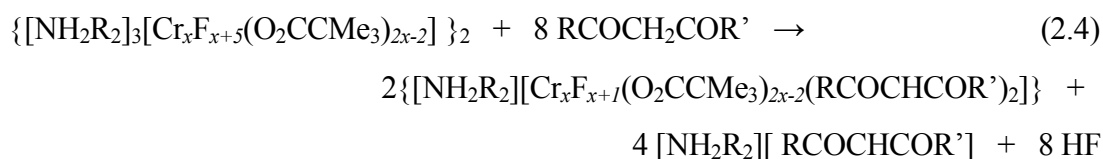


Fig. 2.12: Struttura di **10**. Colori: Cr verde, O rosso, F giallo, N blu, C nero, H non riportato.

La possibilità di ottenere catene SH a partire anche da horseshoe con diversa nuclearità induce a riscrivere e a generalizzare la reazione 2.3 nel seguente modo:



La reazione 2.4 descrive la formazione di una nuova classe di catene polinucleari di cromo con formula generale $\{[\text{NH}_2\text{R}_2][\text{Cr}_x\text{F}_{x+1}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{2x-2}(\text{RCOCHCOR}')_2]\}$. I single horseshoe vengono preparati a partire dai rispettivi aggregati supramolecolari $\{\text{Cr}_x\}_n$ tramite una semplice reazione di sostituzione con un β -dichetone e vengono isolati mediante le tecniche standard di purificazione cromatografica su colonna.

La possibilità di effettuare reazioni di sostituzione alle estremità degli horseshoe ha spinto a studiare tale reazione con altri leganti. Sono stati testati diversi acidi carbossilici, in diverse condizioni di riflusso, ma senza ottenere alcun risultato. Ciò porta a supporre che la natura chelante dei leganti β -dichetonati giochi un ruolo fondamentale nel favorire la reazione di sostituzione.

2.3.3 $\{[(\text{NH}_2\text{Et}_2)(\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10})_4\text{Na}_{14}\text{CrF}_6]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$ (11)

Altri test sono stati condotti utilizzando una serie di pseudo-alogenuri quali: NaN_3 , NaOCN e NaSCN . In tutti i casi il prodotto isolato è un cluster misto Cr-Na del tutto inaspettato di formula $\{[(\text{NH}_2\text{Et}_2)(\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{10})_4\text{Na}_{14}\text{CrF}_6]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCN}$ (11) con una resa tra 80-90 %. Il composto è stato cristallizzato da una soluzione etere etilico/acetonitrile (1:1 v/v), dopo purificazione mediante colonna cromatografica su gel di silice usando come eluente THF con il 5 % di etilacetato. La figura 2.13 riporta la struttura di **11**.

La struttura mostra che quattro catene $\{\text{Cr}_6\}$ si dispongono a croce coordinando, attraverso i fluoruri terminali, un cluster inorganico $\{\text{CrF}_6\text{Na}_{14}\}$. Al contrario dei precedenti horseshoe, la tasca formata dalla catena ripiegata non ospita un catione dialchilammonio.

La reazione tra **2** e un sale sodico porta quindi alla formazione di un cluster eterometallico. Ciò dimostra che l'ipotesi iniziale di utilizzare gli horseshoe come leganti per altri centri metallici, sfruttando i fluoruri terminali, è corretta e attuabile.

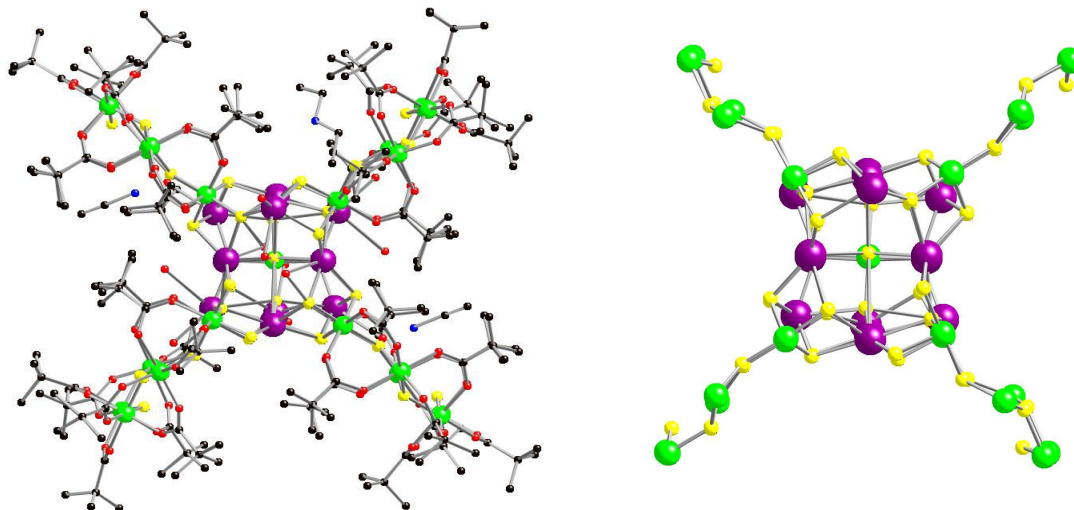


Fig. 2.13: Struttura di $\{[(\text{NH}_2\text{Et}_2)(\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10})_4\text{Na}_{14}\text{CrF}_6]\} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{MeCN}$ (**11**). Colori: Cr verde, Na viola, O rosso, F giallo, N blu, C nero, H non riportato.

Il cluster di sodio si sviluppa attorno a un ottaedro centrale $\{\text{CrF}_6\}$. È interessante osservare che, tra i 14 atomi di sodio, due (Na^c e Na^d) sono in posizioni abbastanza periferiche, al di fuori del perimetro delimitato dagli atomi di cromo terminali dei quattro horseshoe (figura 2.14). Escludendo questi due atomi, i rimanenti 12 occupano i vertici di un icosaedro distorto (figura 2.14) e sono coinvolti in legami Na-F con l'ottaedro centrale $\{\text{CrF}_6\}$.

In un certo senso, l'ottaedro centrale funge da template per il cluster $\{\text{Na}_{12}\}$ che a sua volta templa l'aggregazione dei quattro horseshoe. Cage di metalli alcalini sono ben noti^[13], ma questo rappresenta il primo esempio di icosaedro.

La geometria di coordinazione di ogni atomo di sodio è irregolare. Nell'icosaedro quattro siti Na sono eptacoordinati (una molecola d'acqua e sei fluoruri), i rimanenti otto atomi di sodio sono esacoordinati (quattro siti sono coordinati a sei fluoruri e gli altri quattro a cinque fluoruri e ad un acetonitrile). Gli altri due atomi di sodio (Na^c e Na^d) sono legati all'icosaedro mediante i fluoruri terminali degli horseshoe.

Tutta la struttura si basa sulla formazione di un complesso sistema di ponti a fluoruro tra i vari atomi di sodio e tra gli atomi di sodio e cromo. I fluoruri coinvolti in questi

ponti sono quelli terminali degli horseshoe e quelli dell'ottaedro centrale $\{\text{CrF}_6\}$. I fluoruri interni alle catene horseshoe presentano l'usuale coordinazione a ponte μ_2 , mentre i fluoruri terminali hanno coordinazioni μ_3 e μ_4 e quelli dell'ottaedro $\{\text{CrF}_6\}$ hanno coordinazione μ_5 .

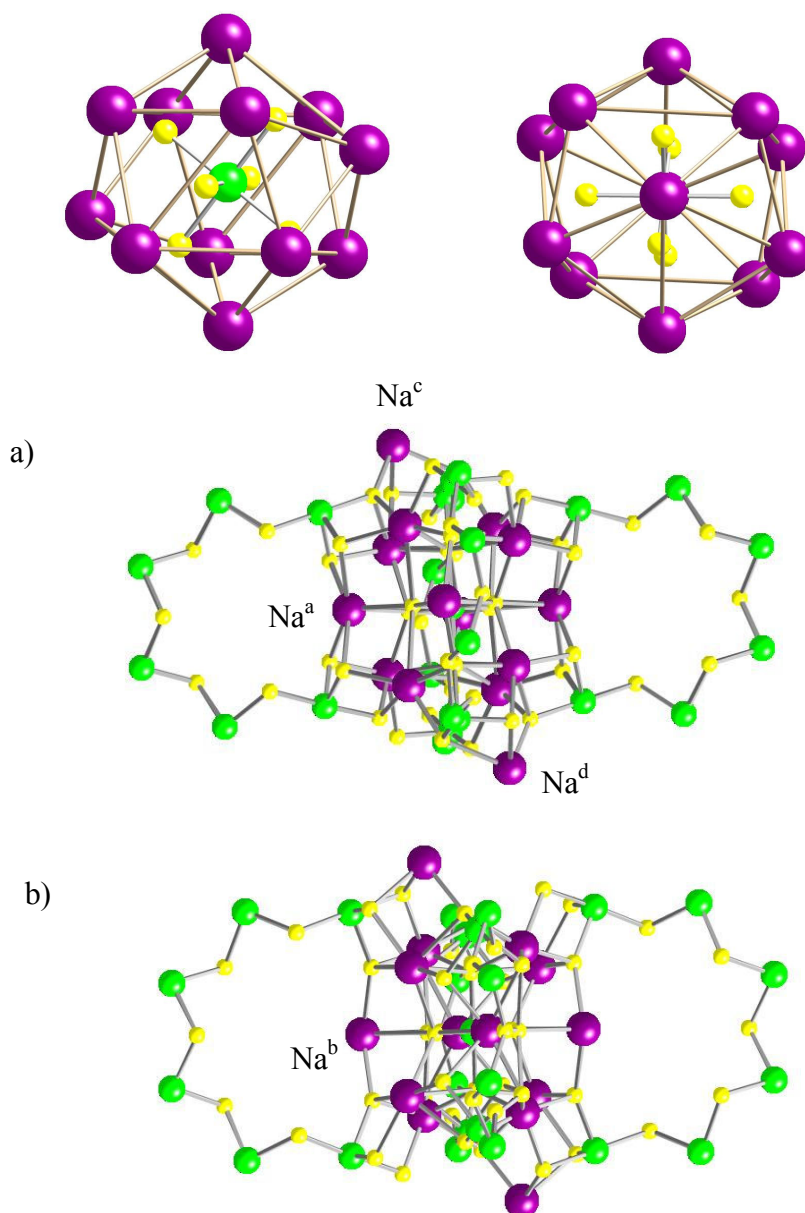


Fig. 2.14: Icosaedro distorto Na_{12} e coordinazione degli horseshoe agli atomi di Na.

È interessante notare che gli horseshoe coordinano gli atomi di sodio in due modi diversi. Nel primo caso, l'atomo Na^a (figura 2.14, a) è coordinato da quattro fluoruri terminali, mentre, nel secondo caso, l'atomo Na^b è coordinato da due fluoruri terminali.

In questo ultimo caso, la distanza Cr...Cr degli estremi della catena horseshoe è pari a 7.83 Å ed è del tutto confrontabile con la distanza che si misura nei dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$ e in $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ (rispettivamente 7.85 e 7.81 Å). Al contrario, nel primo caso la coordinazione all'atomo di sodio con quattro fluoruri terminali induce una contrazione della distanza Cr...Cr a 6.36 Å. Le distanze dei legami Cr-F e Cr-O nelle catene horseshoe sono in perfetto accordo con quelle del dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$ di partenza. Solo i legami Cr-F terminali risultano allungati (in media 1.90 Å) essendo ora coinvolti in legami a ponte. I sei legami Cr-F dell'ottaedro centrale hanno una lunghezza di 1.91 Å e angoli F-Cr-F di $90.0^\circ (\pm 0.5^\circ)$ ed infine, i legami Na-F risultano compresi tra 2.30-2.70 Å.

Probabilmente, l'aspetto più straordinario di questo composto è che gli horseshoe agiscono da legante polidentato, attraverso i fluoruri terminali, formando un cluster rubusto. Infatti, **11** è stato cristallizzato in alte rese dopo essere stato purificato mediante colonna cromatografica.

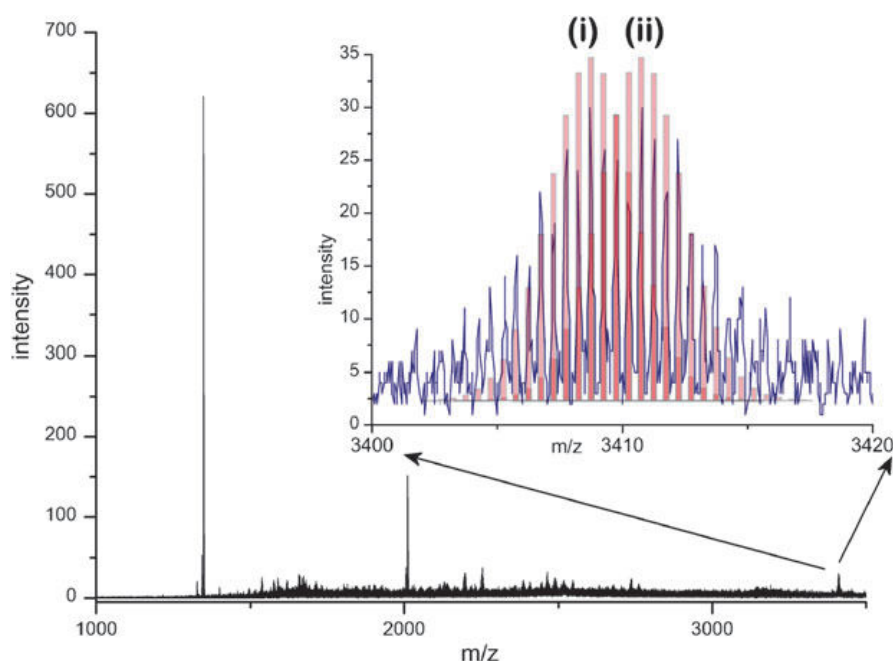


Fig. 2.15: Analisi CS-MS di **11**. L'inserto mostra la zona tra 3200-3400 m/z ingrandita e la presenza di due pattern isotopici centrati a 3408.5 (i) e 3410.5 (ii). Le linee rosse rappresentano i pattern isotopici simulati.

Per provare la stabilità in soluzione del cluster si sono effettuati studi di spettrometria di massa. Sebbene misure ES-MS non abbiano permesso di osservare segnali relativi al cluster, la spettrometria di massa criospray (CS-MS)^[14,15] in THF/CH₃CN (7:3 v/v)

a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra che **11** è presente come dicatione. Le analisi CS-MS sono state eseguite dal gruppo del Prof. L Cronin dell'Università di Glasgow.

I picchi con elevata intensità centrati a 1378 e 2011 m/z (figura 2.15) sono stati attribuiti a cluster composti da THF, CH_3CN e NaF carichi +1. Il pattern isotopico dimostra che non contengono atomi di cromo. A 3410, si osservano due picchi parzialmente sovrapposti. Questi due segnali possono essere ricondotti a due specie correlate al composto **11**. Entrambe le specie sono cariche + 2 e i pattern isotopici osservati corrispondono a: (i) $\text{C}_{204}\text{H}_{390}\text{NCr}_{25}\text{F}_{48}\text{Na}_{14}\text{O}_{89}$, cioè il cluster **11** meno una molecola d'acqua e due fluoruri (valore m/z teorico di massima intensità 3408.7, sperimentale 3408.5) e (ii) $\text{C}_{204}\text{H}_{388}\text{NCr}_{25}\text{F}_{50}\text{Na}_{14}\text{O}_{87}$ cioè il cluster **11** meno una molecola d'acqua e due gruppi ossidrilici (valore m/z teorico di massima intensità 3410.8, sperimentale 3410.5). Analisi CS-MS in acqua o metanolo non mostrano nessun segnale relativo a **11** e suggeriscono quindi che il cluster sia stabile solo in solventi aprotici.

Ci sono molti esempi di cluster dove singoli ioni sodio legano complessi polinucleari di metalli di transizione. Alcuni esempi recenti sono i cluster $\{\text{Mn}_{10}\text{Na}\}_4$ e $\{\text{Ni}_8\text{Na}\}_2$ ^[16,17]. Molto più rari sono gli esempi dove cluster di metalli alcalini legano cluster di metalli 3d. L'unico esempio trovato in letteratura è quello relativo ad un ottaedro $\{\text{Na}_6\}$ che lega quattro cluster eterocubani di Ni (II)^[18].

La reazione tra il dimerico $\{\text{Cr}_6\}_2$ e KSCN in THF/etanolo (1:1 v/v), porta ad ottenere dei cristalli troppo piccoli per essere misurati. Le analisi elementari indicano però la possibile formazione di un composto misto Cr-K con un rapporto stechiometrico tra i centri metallici di 2:1 (Cr:K). Tale rapporto è compatibile con un cluster misto di composizione simile a **11**. Anche la reazione tra il dimerico $\{\text{Cr}_7\}_2$ e NaN_3 porta alla formazione di cristalli troppo piccoli e le analisi elementari forniscono un rapporto molare Cr:Na di 2:1. Le stesse reazioni tra i dimeri $\{\text{Cr}_x\}_2$ e sali di litio e cesio non forniscono alcun prodotto diverso dai composti di partenza.

La possibilità di utilizzare gli horseshoe come leganti polidentati è molto affascinante. Attualmente è in fase di studio la reazione tra i dimeri $\{\text{Cr}_x\}_2$ e sali di metalli di transizione. Risultati preliminari della reazione tra $\{\text{Cr}_6\}_2$ e perclorati di metalli della prima serie di transizione (Fe (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II)) hanno portato ad isolare sali di perclorato di dialchilammonio. Ciò indica che durante la reazione i metalli sostituiscono i cationi dialchilammonio e vengono probabilmente coordinati dai fluoruri terminali degli horseshoe.

2.4 Bibliografia

- [1] M. Affronte, S. Carretta, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 2007, 1789.
- [2] F. K. Larsen, E. J. L. McInnes, H. El Mkami, J. Overgaard, S. Piligkos, G. Rajaraman, E. Rentschler, A. A. Smith, G. M. Smith, V. Boote, M. Jennings, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2003, 42, 101.
- [3] R. H. Laye, F. K. Larsen, J. Overgaard, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, E. Rentschler, V. Sanchez, H. U. Güdel, O. Waldmann, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 2005, 1125.
- [4] F. K. Larsen, J. Overgaard, S. Parsons, E. Rentschler, A. A. Smith, G. A. Timco and R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, 42, 5978.
- [5] M. Shanmugam, L. P. Engelhardt, F. K. Larsen, M. Luban, E. J. L. McInnes, C. A. Muryn, J. Overgaard, E. Rentschler, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 8267.
- [6] L. P. Engelhardt, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, G. A. Timco, Floriana Tuna, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 924.
- [7] S. T. Ochsenein, F. Tuna, M. Rancan, R. S. G. Davies, C. A. Muryn, O. Waldmann, R. Bircher, A. Sieber, G. Carver, H. Mutka, F. Fernandez-Alonso, A. Podlesnyak, L. P. Engelhardt, G. A. Timco, H. U. Güdel and R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 5144.
- [8] M. Rancan, G. N. Newton, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, G. A. Timco, L. Cronin and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 2008, 1560.
- [9] G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, risultati non pubblicati.
- [10] J. van Slageren, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. A. Smith, M. Helliwell, R. E. P. Winpenny, A. Cornia, A. L. Barra, A. G. M. Jansen, E. Rentschler, G. A. Timco, *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 277.
- [11] E. J. L. McInnes, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 2577.
- [12] G. Malandrino, I. L. Fragala, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 1605.
- [13] K. M. Fromm, E. D. Gueneau, *Polyhedron*, 2004, 23, 1479.
- [14] G. J. T. Cooper, G. N. Newton, P. Kögerler, D.-L. Long, L. Engelhardt, M. Luban and L. Cronin, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 1340.

- [15] C. P. Pradeep, D. L. Long, P. Kögerler and L. Cronin, *Chem. Commun.* 2007, 4254.
- [16] E. E. Moushi, C. Lampropoulos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou, A. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 3795.
- [17] B. Biswas, S. Khanra, T. Weyhermüller, P. Chaudhuri, *Chem. Commun.* 2007, 1059.
- [18] E. K. Brechin, S. Parson, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11293.

Capitolo 3

Cr (III) horseshoe: magnetismo, EPR e INS

Lo studio dettagliato delle proprietà magnetiche è un prerequisito fondamentale per permettere eventuali applicazioni dei complessi polinucleari paramagnetici. In particolare, tale studio deve cercare di quantificare il contributo relativo dei termini isotropi e dei termini anisotropi sui vari stati di spin.

Come spiegato nel Capitolo 1, la tipologia di cluster qui presentati è in genere caratterizzata da un accoppiamento antiferromagnetico tra i siti Cr···Cr e il termine dominante è l'accoppiamento isotropo tra i vari centri; tuttavia i contributi anisotropi non possono essere del tutto trascurati.

In questa sezione vengono riportati, commentati e confrontati i dati ottenuti, per alcuni dei composti sintetizzati, attraverso misure di magnetismo (tramite SQUID: *Superconducting Quantum Interference Device*), spettroscopie EPR (Electron Paramagnetic Resonance) e scattering neutronico anelastico (INS: *Inelastic Neutron Scattering*).

Un approccio multi-tecnica è di fondamentale importanza per investigare sistemi ad alta complessità come i complessi polinucleari paramagnetici. Dall'integrazione dei dati forniti da diverse tecniche è infatti possibile testare con maggior efficienza i modelli proposti, colmando le lacune delle singole tecniche di indagine. Questo approccio è ben esemplificato da una recente pubblicazione^[1], basata su parte dei dati presentati, che riporta uno studio integrato delle misure di magnetismo, EPR e INS dei composti $\{Cr_6\}_2$, $\{Cr_6\}_4$ e $\{Cr_7\}_2$.

3.1 Magnetismo delle catene horseshoe

Di seguito vengono riportate le misure di suscettività magnetica in funzione della temperatura e di magnetizzazione in funzione del campo magnetico per alcuni dei composti sintetizzati. In particolare, vengono illustrati e discussi i dati relativi ai dimeri $\{\text{Cr}_x\}_2$ ($x = 6$ e 7), al tetramero $\{\text{Cr}_6\}_4$, all'anello $\{\text{Cr}_6\}$ e alle catene $\{\text{Cr}_x\}\text{SH}$ ($x = 6$ e 7).

Le misure sono state eseguite usando un magnetometro SQUID, Quantum Design MPMS-XL equipaggiato con un magnete da 7 T, in un intervallo di temperatura compreso tra 1.8-300 K. La correzione per il contributo diamagnetico dei composti è stata stimata mediante le costanti di Pascal^[2,3] e i dati sono stati corretti per il contributo diamagnetico del porta campione. Le misure sperimentali sono state simulate per ricavare i valori delle costanti d'accoppiamento tra i centri metallici. Le simulazioni sono state eseguite utilizzando i software del pacchetto Magnetic Analysis Package (MAGPACK)^[4,5]; il tetramero $\{\text{Cr}_6\}_4$ è stato simulato con metodi quanto Monte Carlo.

3.1.1 Magnetismo di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ (**2**)

I dati di suscettività magnetica molare (χ_M e $\chi_M T$) in funzione della temperatura di un campione policristallino di **2** sono riportati in figura 3.1.

Il valore di suscettività magnetica molare aumenta al diminuire della temperatura e presenta un massimo a circa 4 K ed una spalla a circa 25 K. Diminuendo ulteriormente la temperatura, il valore tende bruscamente a zero. La presenza di due massimi è molto inusuale anche se un simile comportamento è già stato osservato per la ruota $\{\text{Cr}_8\text{Ni}\}$ ^[6] e per l'anello $\{\text{Cr}_{10}\text{Ni}_2\}$ ^[7].

La curva $\chi_M T$, a 300 K, ha un valore pari a $9.83 \text{ emu K mol}^{-1}$. Tale valore è inferiore al risultato atteso ($11.25 \text{ emu K mol}^{-1}$) per sei centri Cr (III) non accoppiati, calcolato secondo l'equazione B.4 riportata in Appendice B ($s_{\text{Cr(III)}} = 3/2$, $g = 1.98$). Questo dato e l'andamento della curva $\chi_M T$ suggeriscono che tra i centri metallici vi sia un'interazione antiferromagnetica. Il valore $\chi_M T$ tende a zero al diminuire della temperatura e suggerisce uno spin totale dello stato fondamentale pari a zero. Uno

stato fondamentale diamagnetico è consistente con una catena composta da un numero pari di centri metallici con accoppiamento antiferromagnetico.

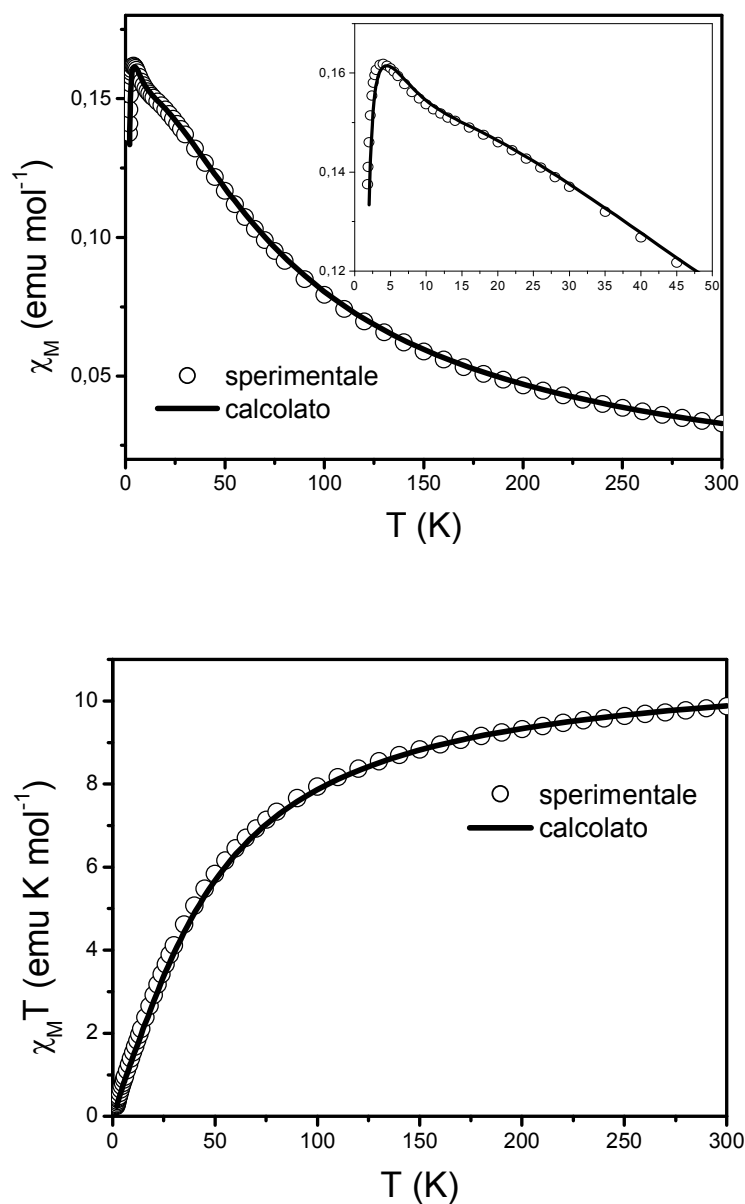


Fig. 3.1: In alto χ_M vs. T e ingrandimento della zona tra 0-50 K, in basso $\chi_M T$ vs. T per **2**.

Il magnetismo della catena horseshoe può essere descritto dall'Hamiltoniano di spin dell'equazione 3.1 dove J_A descrive l'accoppiamento di Heisenberg tra i centri $\text{Cr1}\cdots\text{Cr2}$ e $\text{Cr5}\cdots\text{Cr6}$, cioè l'accoppiamento tra i siti metallici alle estremità della catena; J_B descrive l'accoppiamento dei siti metallici interni all'horseshoe secondo lo schema d'accoppiamento di figura 3.2. I parametri D_{Cr} e E_{Cr} rappresentano rispettivamente i parametri di ZFS assiale e rombico per i centri Cr (III) in **2**.

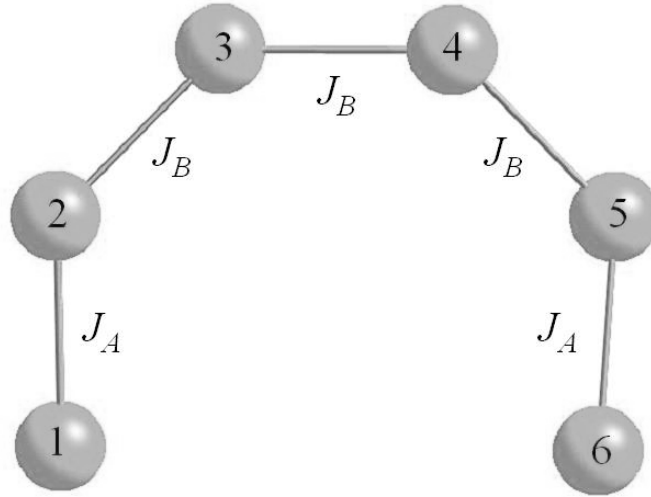


Fig. 3.2: Schema d'accoppiamento dei siti Cr (III) nel composto 2.

$$\mathcal{H} = -J_A (\hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_5 \hat{\mathbf{S}}_6) - J_B (\hat{\mathbf{S}}_2 \hat{\mathbf{S}}_3 + \hat{\mathbf{S}}_3 \hat{\mathbf{S}}_4 + \hat{\mathbf{S}}_4 \hat{\mathbf{S}}_5) + D_{Cr} \sum_{j=1}^6 \hat{S}_{j,z}^2 + E_{Cr} \sum_{j=1}^6 (\hat{S}_{j,x}^2 + \hat{S}_{j,y}^2) \quad (3.1)$$

I dati sperimentali di magnetizzazione e di suscettività magnetica possono essere ben simulati con i seguenti parametri: $g = 1.98$, $J_A = 1.14$ meV e $J_B = 1.48$ meV (le curve χ_M , $\chi_M T$ e M calcolate sono riportate nei relativi grafici). È interessante notare che il dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$ è stato simulato con successo trattandolo come due catene $\{\text{Cr}_6\}$ non interagenti. Ciò suggerisce che in questo caso le interazioni a legame idrogeno non commutano accoppiamenti tra le due catene. I dati di suscettività magnetica non consentono di determinare i parametri di ZFS.

La diagonalizzazione dell'equazione 3.1 consente di ricavare gli autovalori delle energie E_n dei vari stati di spin per le corrispondenti autofunzioni $|n\rangle$. È quindi possibile conoscere lo spin totale dei livelli eccitati e quantificare la loro separazione energetica.

La figura 3.3 riporta il diagramma dei livelli energetici dei vari stati di spin. I livelli sono stati normalizzati in modo da avere uno stato fondamentale con energia nulla. Un ingrandimento a basse energie consente di osservare la separazione energetica tra lo stato fondamentale di spin e i primi stati eccitati di spin. Ad esempio, il primo stato eccitato è un tripletto a 0.35 meV dallo stato fondamentale.

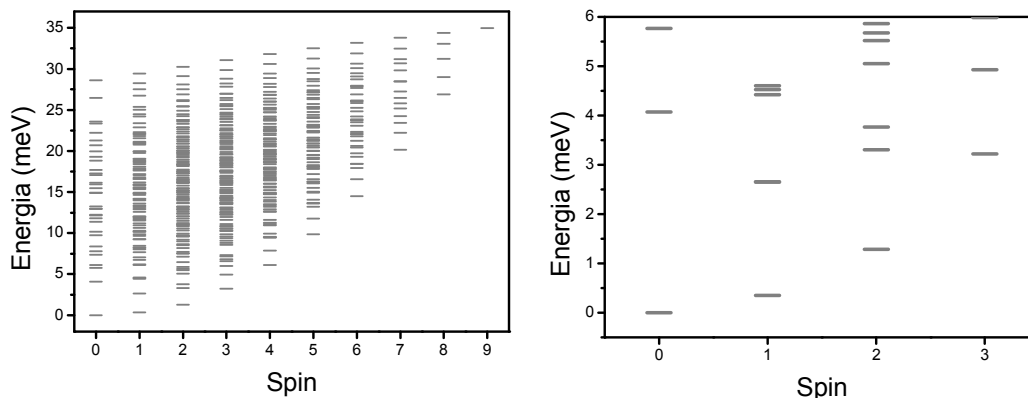


Fig. 3.3: Livelli energetici del composto **2**.

Il grafico in figura 3.4 riporta le misure di magnetizzazione in funzione del campo magnetico per il composto **2**. Come si nota, non è possibile raggiungere saturazione di magnetizzazione e ciò suggerisce che la separazione energetica tra lo stato fondamentale e i primi stati di spin eccitati sia esigua. Inoltre, la curva misurata a 2 K presenta un’inflessione, a circa 3.3 T, imputabile ad uno *spin crossing* dello stato fondamentale $|S, M_s\rangle = |0,0\rangle$ con il primo stato di spin eccitato $|S, M_s\rangle = |1,-1\rangle$.

Gli altri due dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$, composti **1** e **3**, forniscono dati del tutto analoghi e quindi non vengono discussi. In **1**: $J_A = 1.14$ meV e $J_B = 1.40$ meV; in **3** $J_A = 1.15$ meV e $J_B = 1.45$ meV.

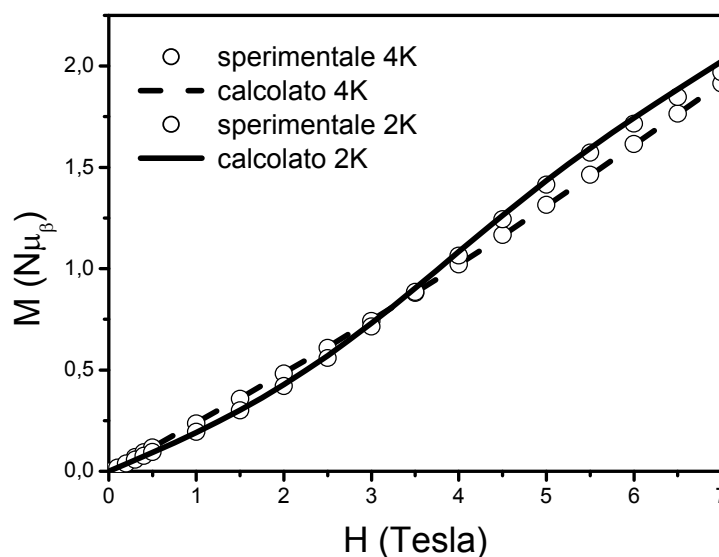


Fig. 3.4: Dipendenza della magnetizzazione dal campo magnetico a 2 e 4 K per **2**.

3.1.2 Magnetismo di $\{[\text{Me}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_4$ (**4**)

La figura 3.5 riporta i grafici, in funzione della temperatura, per la suscettività magnetica molare e per la suscettività magnetica molare moltiplicata per la temperatura di un campione policristallino di **4**.

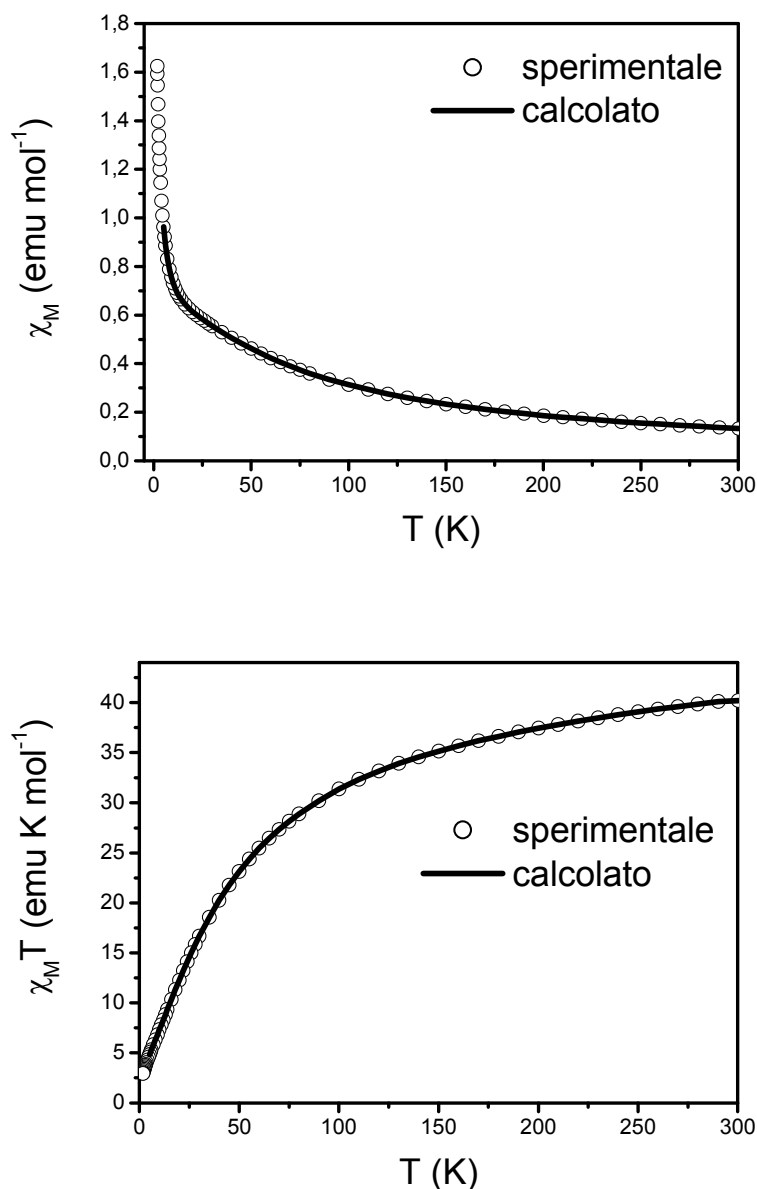


Fig. 3.5: In alto χ_M vs. T, in basso $\chi_M T$ vs. T per **4**.

L'andamento della curva χ_M del tetramero $\{\text{Cr}_6\}_4$ è diverso da quello dei dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$. Al diminuire della temperatura, il valore della suscettività magnetica molare aumenta con andamento esponenziale a partire da un valore di 0.15 emu mol⁻¹ a 300

K; al di sotto dei 20 K, χ_M cresce quasi linearmente fino a raggiungere 1.65 emu mol⁻¹, a 1.8 K. Il valore $\chi_M T$, a 300 K, è pari a 39.3 emu K mol⁻¹ ed è significativamente minore rispetto al valore atteso per 24 centri di Cr (III) non interagenti (44.1 emu K mol⁻¹; equazione B.4 riportata in Appendice B, $s_{Cr(III)} = 3/2$, $g = 1.98$). Questo dato e l'andamento della curva $\chi_M T$ suggeriscono che tra i centri metallici vi sia un'interazione antiferromagnetica.

Al diminuire della temperatura $\chi_M T$ diminuisce, ma a differenza dei dimeri $\{Cr_6\}_2$ non tende a zero. Il paramagnetismo residuo a bassa temperatura può essere spiegato in diversi modi. Potrebbe essere il risultato di uno stato fondamentale paramagnetico per ogni catena horseshoe, ma i risultati evidenziati nei dimeri $\{Cr_6\}_2$ portano ad escludere questa possibilità. Una spiegazione alternativa potrebbe essere la presenza di stati paramagnetici del tetramero supramolecolare a bassa energia, come già evidenziato per le ruote eteronucleari^[6,7]. Una terza spiegazione, spesso adottata in letteratura, è la presenza di un'impurezza paramagnetica. Ciò permette di simulare i dati sperimentali introducendo un ulteriore parametro che tenga conto dell'impurezza. Tale parametro però, se non supportato da altre evidenze come ad esempio le analisi elementari, può portare a simulazioni ed interpretazioni del tutto errate. Nel caso del tetramero supramolecolare le analisi elementari effettuate escludono la presenza di impurezze.

Il composto ha troppi centri metallici per essere simulato con tecniche di diagonalizzazione. Per questo motivo sono state effettuate delle simulazioni mediante metodologie Quanto Monte Carlo (QMC)^[7,8]. Le simulazioni sono state effettuate dal Dr. Larry P. Engelhardt dell'Università Francis Marion (Florence, South Carolina, Usa). I risultati sono riportati in figura 3.5 (linea continua).

Il modello impiegato prevede che possa esserci interazione magnetica tra le catene, presumibilmente attraverso i legami idrogeno. Le simulazioni QMC consentono di esaminare molto velocemente un largo numero di possibili set di parametri di scambio. I parametri $g = 1.98$, $J_A = -1.32$ meV, $J_B = -1.65$ meV e $J_C = +0.12$ meV portano ad un'eccellente interpolazione dei dati sperimentali. J_A e J_B hanno lo stesso significato già descritto e sono in largo accordo con i valori dei dimeri $\{Cr_6\}_2$ **1**, **2** e **3**; J_C descrive l'accoppiamento tra le catene horseshoe. La metodologia QMC consente di simulare l'andamento dei valori di suscettività magnetica molare, a basse temperature, fino a 5 K. Al di sotto di questa temperatura, i calcoli non convergono. Comunque, la simulazione nell'intervallo 5-300 K e l'andamento della curva

simulata suggeriscono che, il modello adottato per spiegare il paramagnetismo residuo a bassa temperatura, sia corretto.

3.1.3 Magnetismo di $\{[{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}]\}_2$ (**6**)

I dati di suscettività magnetica molare (χ_M e $\chi_M T$) in funzione della temperatura di un campione policristallino di **6** sono riportati in figura 3.6.

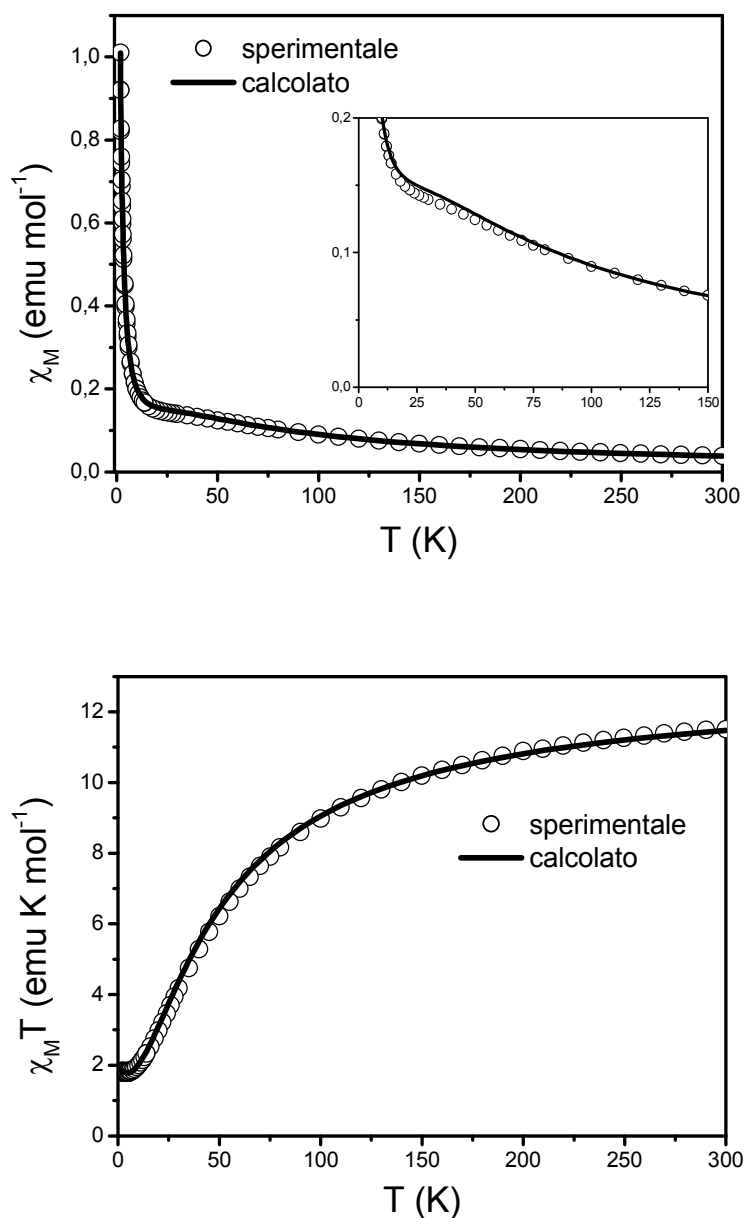


Fig. 3.6: In alto χ_M vs. T e ingrandimento della zona tra 0-150 K, in basso $\chi_M T$ vs. T per **6**.

Il valore di χ_M aumenta al diminuire della temperatura a partire da un valore di $0.04 \text{ emu mol}^{-1}$, a 300 K. A circa 30 K, c'è un massimo locale molto allargato (insetto ingradito nel grafico χ_M vs. T) e, al di sotto di 15 K, χ_M aumenta bruscamente fino a raggiungere $1.01 \text{ emu mol}^{-1}$, a 1.8 K.

La curva $\chi_M T$, al diminuire della temperatura, decresce a partire da un valore di $11.61 \text{ emu K mol}^{-1}$, a 300 K, fino ad un minimo di $1.76 \text{ emu K mol}^{-1}$, a 4.0 K, prima di un piccolo aumento a $1.83 \text{ emu K mol}^{-1}$, a 1.8 K. Il valore $\chi_M T$ di $11.61 \text{ emu K mol}^{-1}$, a 300 K, è inferiore al valore atteso per sette centri di Cr (III) non interagenti ($12.86 \text{ emu K mol}^{-1}$; equazione B.4 riportata in Appendice B, $s_{Cr(III)} = 3/2$, $g = 1.98$). Questo dato e l'andamento della curva $\chi_M T$ suggeriscono che tra i centri metallici vi sia un'interazione antiferromagnetica. Il valore $1.83 \text{ emu K mol}^{-1}$, a bassa temperatura, è in buon accordo con il valore calcolato ($1.84 \text{ emu K mol}^{-1}$; $g = 1.98$) per uno stato fondamentale con spin totale $S = 3/2$.

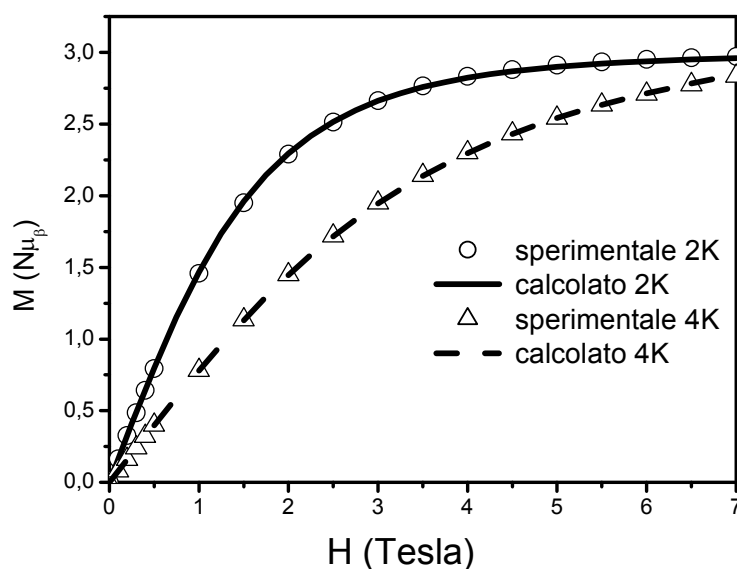


Fig. 3.7: Dipendenza della magnetizzazione dal campo magnetico a 2 e 4 K per 6.

Il grafico in figura 3.7 riporta le misure di magnetizzazione in funzione del campo magnetico per il composto 6. Ad una temperatura di 4 K, non è possibile raggiungere saturazione di magnetizzazione, mentre, a 2 K, la curva di magnetizzazione arriva ad un valore di saturazione, pari a $2.88 N\mu_B$, già a 5 T. Ciò indica che a 2 K solo lo stato fondamentale è significativamente popolato. Applicando la formula $M_{sat} = gS$ ($g = 2.0$), si ricava per lo stato fondamentale uno spin totale $S = 3/2$. Tale valore è

consistente con una catena composta da un numero dispari di centri metallici con accoppiamento antiferromagnetico.

Il magnetismo della catena horseshoe può essere descritto dall'Hamiltoniano di spin dell'equazione 3.2, simile al precedente Hamiltoniano impiegato per il dimerico $\{\text{Cr}_6\}_2$.

$$\mathcal{H} = -J_A(\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_6\hat{\mathbf{S}}_7) - J_B(\hat{\mathbf{S}}_2\hat{\mathbf{S}}_3 + \hat{\mathbf{S}}_3\hat{\mathbf{S}}_4 + \hat{\mathbf{S}}_4\hat{\mathbf{S}}_5 + \hat{\mathbf{S}}_5\hat{\mathbf{S}}_6) + D_{Cr} \sum_{j=1}^7 \hat{S}_{j,z}^2 + E_{Cr} \sum_{j=1}^7 (\hat{S}_{j,x}^2 + \hat{S}_{j,y}^2) \quad (3.2)$$

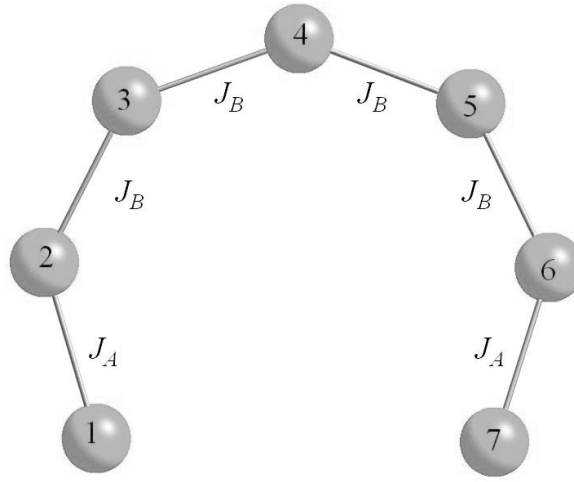


Fig. 3.8: Schema d'accoppiamento dei siti Cr (III) nel composto **6**.

J_A è la costante di scambio tra i centri $\text{Cr}_1 \cdots \text{Cr}_2$ e $\text{Cr}_6 \cdots \text{Cr}_7$, cioè tra i centri metallici alle estremità della catena; J_B descrive l'accoppiamento dei siti metallici interni all'horseshoe come descritto in figura 3.8. I parametri D_{Cr} e E_{Cr} rappresentano rispettivamente i parametri di ZFS assiale e rombico per i centri Cr (III) in **6**.

I dati sperimentali di magnetizzazione e di suscettività magnetica possono essere ben simulati con i seguenti parametri: $g = 1.98$, $J_A = J_B = -1.18$ meV (le curve χ_M , $\chi_M T$ e M calcolate sono riportate nei relativi grafici). Anche il dimerico $\{\text{Cr}_7\}_2$ è stato simulato con successo trattandolo come due catene $\{\text{Cr}_7\}$ non interagenti, suggerendo, anche in questo caso, che le interazioni a legame idrogeno non commutano accoppiamenti tra le due catene. I dati di suscettività magnetica non consentono di determinare i parametri di ZFS. È interessante notare che in questo caso, il valore delle due costanti J_A e J_B converge ad un unico valore al contrario di ciò che accade nei dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$ e nel tetramero $\{\text{Cr}_6\}_4$.

La diagonalizzazione dell'equazione 3.2 consente di ricavare i livelli energetici dei vari stati di spin riportati in figura 3.9. I livelli sono stati normalizzati in modo da avere uno stato fondamentale con energia nulla. Un ingrandimento a basse energie consente di conoscere lo spin totale dei primi stati eccitati (ad esempio $S = 3/2$ stato fondamentale, $S = 1/2$ primo stato eccitato, $S = 5/2$ secondo stato eccitato).

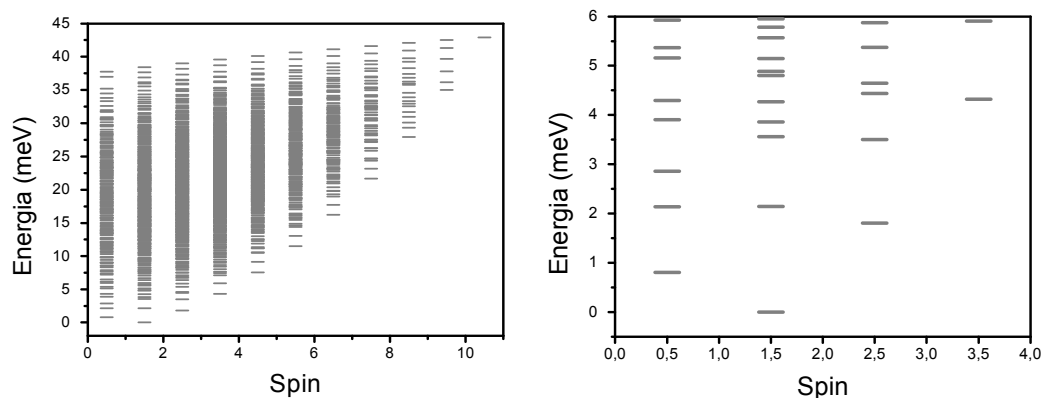


Fig. 3.9: Livelli energetici del composto 6.

3.1.4 Magnetismo di $\{[(ciclo-Es)_2NH_2]_2[Cr_6F_{10}(O_2CCMe_3)_{10}]\}$ (7)

Le curve di χ_M e $\chi_M T$, in funzione della temperatura, per l'anello $\{Cr_6\}$ sono riportate in figura 3.10.

Il valore della suscettività magnetica molare aumenta a partire da circa $0.03 \text{ emu mol}^{-1}$, a 300 K, e raggiunge un massimo a circa 25 K ($\approx 0.12 \text{ emu mol}^{-1}$) indicativo di un'interazione antiferromagnetica. Al di sotto dei 20 K, χ_M decresce bruscamente tendendo a zero. A 300 K, il valore di $\chi_M T$ ($9.64 \text{ emu K mol}^{-1}$) è inferiore al valore atteso ($11.25 \text{ emu K mol}^{-1}$) per sei centri Cr (III) non accoppiati calcolato secondo l'equazione B.4 riportata in Appendice B ($s_{Cr(III)} = 3/2$, $g = 1.98$). Questo dato e l'andamento della curva $\chi_M T$ suggeriscono che tra i centri metallici vi sia un'interazione antiferromagnetica. Il valore $\chi_M T$ tende a zero al diminuire della temperatura e suggerisce uno spin totale dello stato fondamentale pari a zero. Uno stato fondamentale diamagnetico è consistente con un anello costituito da un numero pari di centri metallici con accoppiamento antiferromagnetico.

Il magnetismo dell'anello $\{Cr_6\}$ può essere descritto dall'Hamiltoniano di spin dell'equazione 3.3.

$$\mathcal{H} = -J_A(\hat{S}_1\hat{S}_6 + \hat{S}_3\hat{S}_4) - J_B(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_5\hat{S}_6) + D_{Cr} \sum_{j=1}^6 \hat{S}_{j,z}^2 + E_{Cr} \sum_{j=1}^6 (\hat{S}_{j,x}^2 + \hat{S}_{j,y}^2) \quad (3.3)$$

La figura 3.11 riporta lo schema di accoppiamento: J_A descrive l'accoppiamento di Heisenberg tra i centri con fluoruri terminali Cr1...Cr e Cr3...Cr4; J_B descrive l'accoppiamento tra i rimanenti siti (ad esempio Cr1...Cr2). I parametri D_{Cr} e E_{Cr} rappresentano rispettivamente i parametri di ZFS assiale e rombico per i centri Cr (III) in 7.

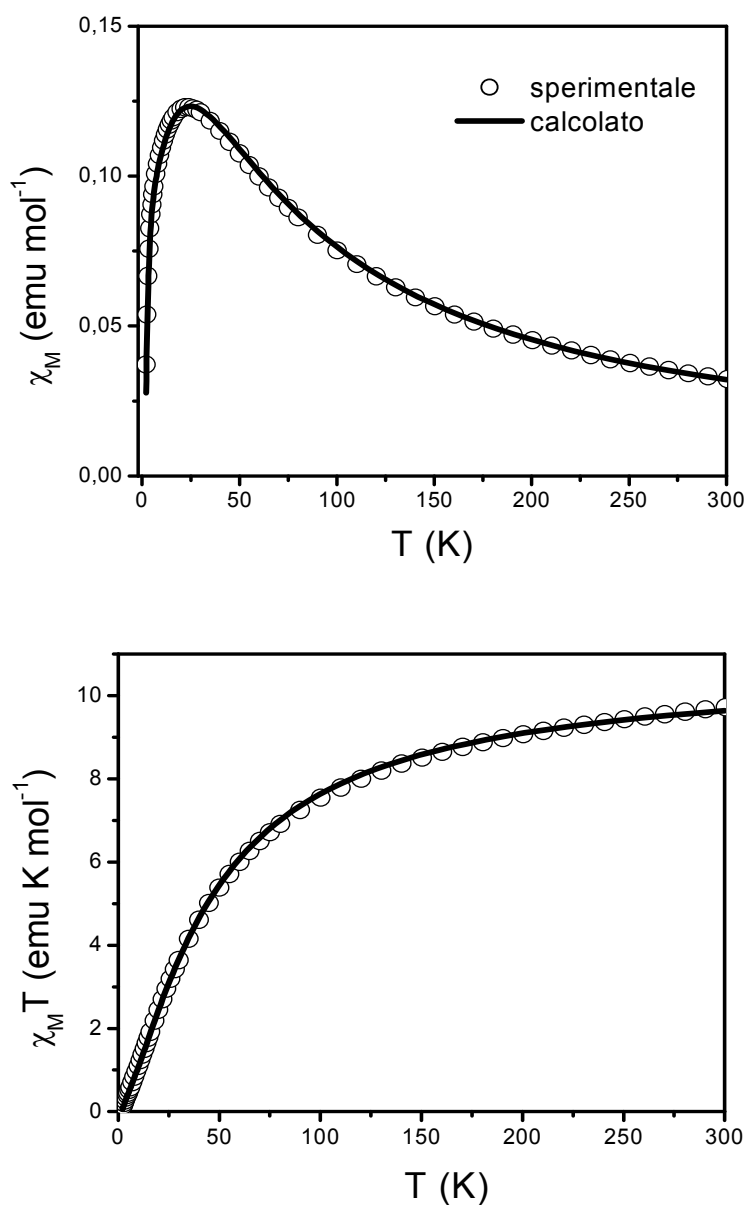


Fig. 3.10: In alto χ_M vs. T, in basso $\chi_M T$ vs. T per 6.

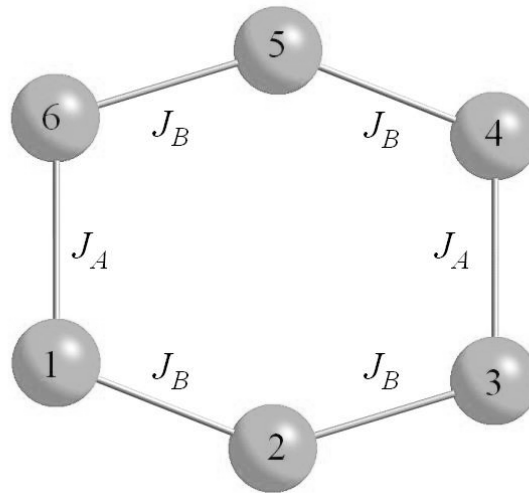


Fig. 3.11: Schema d'accoppiamento dei siti Cr (III) nel composto 7.

I dati sperimentali di magnetizzazione e di suscettività magnetica possono essere ben modellizzati con i seguenti parametri: $g = 1.96$, $J_A = -1.24$ meV, $J_B = -1.41$ meV (le curve χ_M , $\chi_M T$ e M calcolate sono riportate nei relativi grafici). I dati di suscettività magnetica non consentono di determinare i parametri di ZFS.

La diagonalizzazione dell'equazione 3.3 consente di ricavare i livelli energetici dei vari stati di spin riportati in figura 3.12. I livelli sono stati normalizzati in modo da avere uno stato fondamentale con energia nulla. Un ingrandimento a basse energie consente di conoscere lo spin totale dei primi stati eccitati (ad esempio $S = 0$ stato fondamentale, $S = 1$ primo stato eccitato, $S = 2$ secondo stato eccitato).

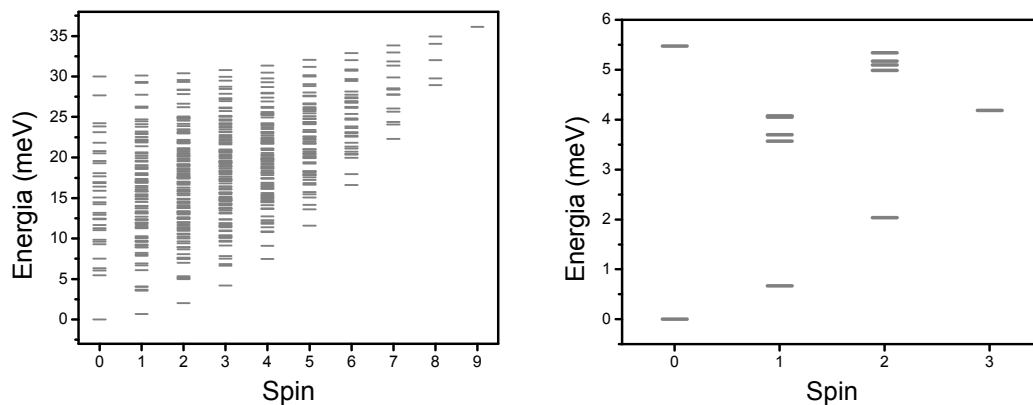


Fig. 3.12: Livelli energetici del composto 7.

Il grafico in figura 3.13 riporta le misure di magnetizzazione in funzione del campo magnetico per il composto 7. Come si nota, non è possibile raggiungere saturazione

di magnetizzazione. Inoltre, la curva misurata a 2 K presenta un'inflessione, a circa 7.0 T, imputabile ad uno *spin crossing* dello stato fondamentale $|S, M_s\rangle = |0,0\rangle$ con il primo stato di spin eccitato $|S, M_s\rangle = |1,-1\rangle$.

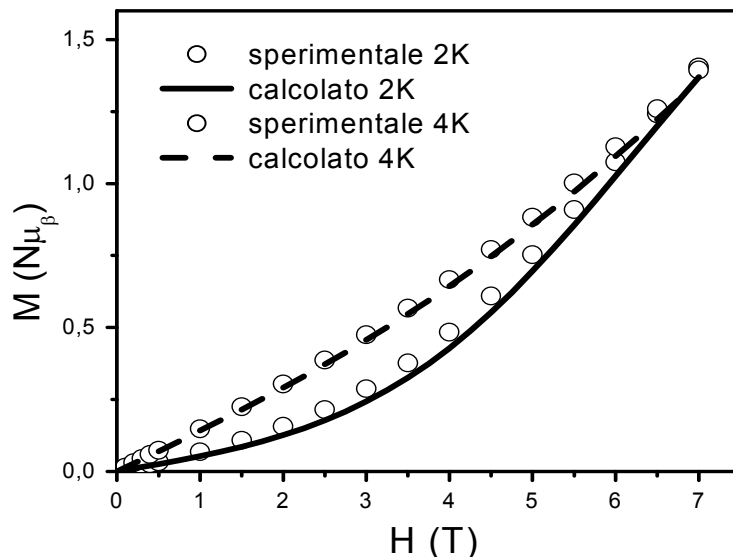


Fig. 3.13: Dipendenza della magnetizzazione dal campo magnetico a 2 e 4 K per 7.

La separazione energetica tra lo stato fondamentale e il primo stato eccitato nell'anello $\{\text{Cr}_6\}$ è circa il doppio di quella del dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$. Infatti il valore ΔE , ricavato tramite diagonalizzazione dell'Hamiltoniano di spin, nel primo caso è 0.67 meV, mentre nel secondo è 0.35 meV.

3.1.5 Magnetismo di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_6\text{F}_7(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{hfac})_2]\}$ (9d)

Le curve χ_M e $\chi_M T$, riportate in figura 3.14, dell'horseshoe a catena singola $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ sono del tutto simili a quelle dei dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$.

Il valore di suscettività magnetica molare aumenta al diminuire della temperatura e presenta un massimo a circa 4 K ed una spalla a circa 25 K. Anche in questo caso, si nota la presenza di due massimi. Il valore massimo di χ_M è leggermente inferiore in $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ (circa $0.13 \text{ emu mol}^{-1}$) rispetto a quello del dimero (circa $0.16 \text{ emu mol}^{-1}$). Diminuendo ulteriormente la temperatura il valore tende bruscamente a zero.

La curva $\chi_M T$, a 300 K, ha un valore pari a $9.65 \text{ emu K mol}^{-1}$. Tale valore è inferiore al risultato atteso ($11.25 \text{ emu K mol}^{-1}$) per sei centri Cr (III) non accoppiati calcolato

secondo l'equazione B.4 riportata in Appendice B ($s_{Cr(III)} = 3/2$, $g = 1.98$). Questo dato e l'andamento della curva $\chi_M T$ suggeriscono che tra i centri metallici vi sia un'interazione antiferromagnetica. Il valore $\chi_M T$ tende a zero al diminuire della temperatura e suggerisce uno spin totale dello stato fondamentale pari a zero. Uno stato fondamentale diamagnetico è consistente con una catena composta da un numero pari di centri metallici con accoppiamento antiferromagnetico.

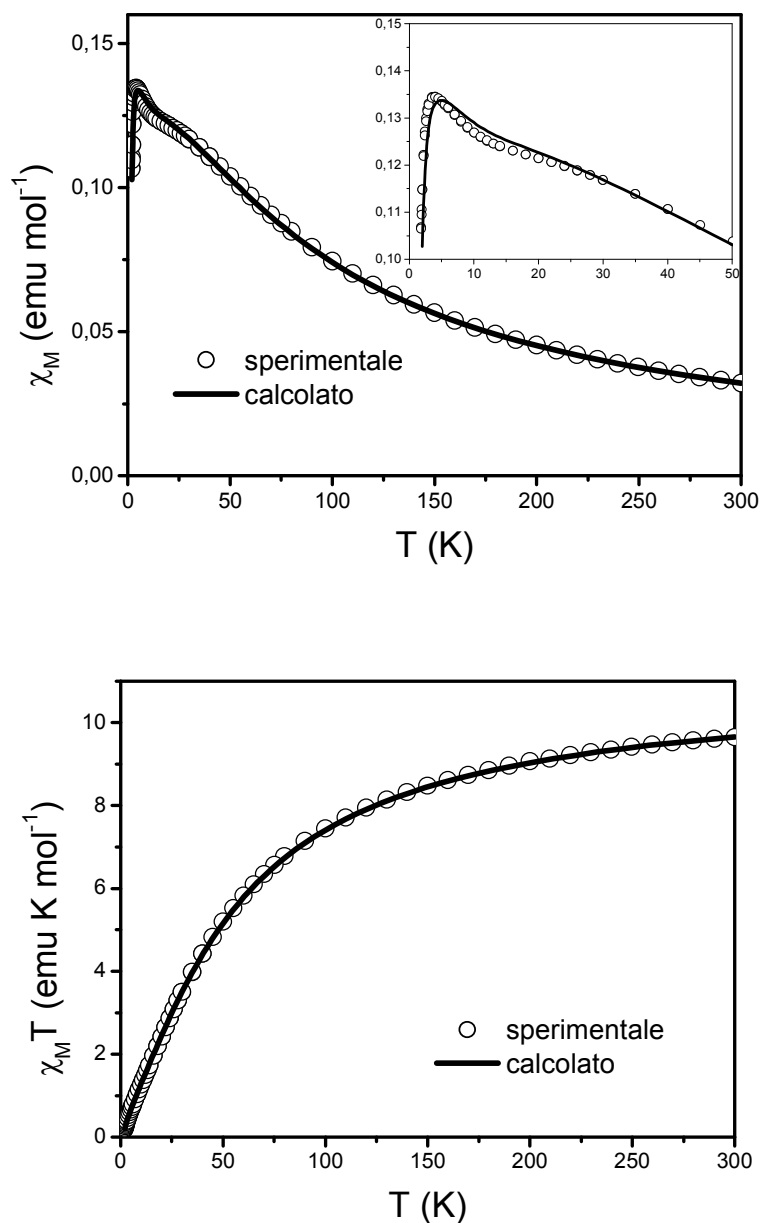


Fig. 3.14: In alto χ_M vs. T e ingrandimento della zona tra 0-50 K, in basso $\chi_M T$ vs. T per **9d**.

Il magnetismo di $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ può essere descritto dall'Hamiltoniano di spin dell'equazione 3.1 con lo stesso schema di accoppiamento tra i siti Cr (III) di figura 3.2. I dati sperimentali di magnetizzazione e di suscettività magnetica possono essere ben simulati con i seguenti parametri: $g = 1.98$, $J_A = -1.39$ meV, $J_B = -1.80$ meV (le curve di χ_M , χ_{MT} e M calcolate sono riportate nei relativi grafici). I dati di suscettività magnetica non consentono di determinare i parametri di ZFS.

La diagonalizzazione dell'equazione 3.1 consente di ricavare i livelli energetici dei vari stati di spin riportati in figura 3.15.

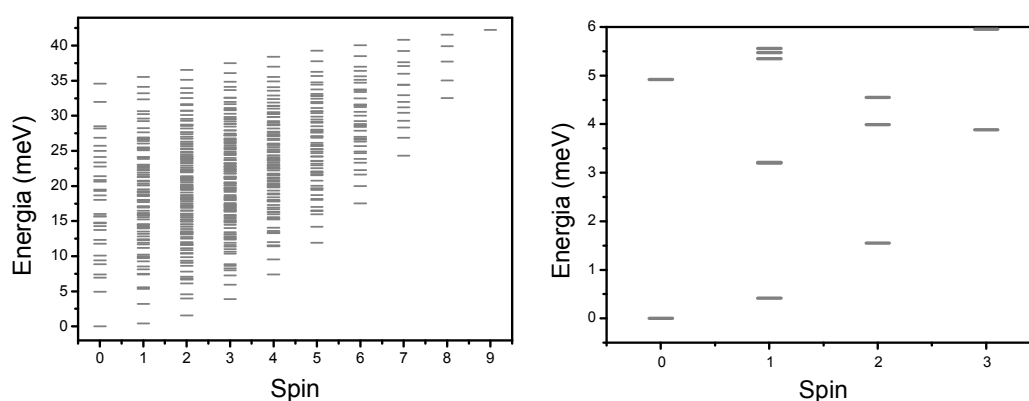


Fig. 3.15: Livelli energetici del composto **9d**.

I livelli sono stati normalizzati in modo da avere uno stato fondamentale con energia nulla. Un ingrandimento a basse energie consente di conoscere lo spin totale dei primi stati eccitati (ad esempio $S = 0$ stato fondamentale, $S = 1$ primo stato eccitato, $S = 2$ secondo stato eccitato). Lo stato fondamentale e i primi stati eccitati sono gli stessi del dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$ e anche la separazione energetica è molto simile (per $\{\text{Cr}_6\}_2$: ΔE tra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato 0.35 meV, ΔE tra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato 1.29 meV; in $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$, tali valori sono rispettivamente 0.42 meV e 1.55 meV).

Il grafico in figura 3.16 riporta le misure di magnetizzazione in funzione del campo magnetico per il composto **9d**. Come si nota, non è possibile raggiungere saturazione di magnetizzazione. Anche in questo caso le misure a 2 e 4 K sono del tutto simili a quelle del dimero. La curva misurata a 2 K presenta un'inflexione, a circa 3.3 T, imputabile ad uno *spin crossing* dello stato fondamentale $|S, M_s\rangle = |0,0\rangle$ con il primo stato di spin eccitato $|S, M_s\rangle = |1,-1\rangle$.

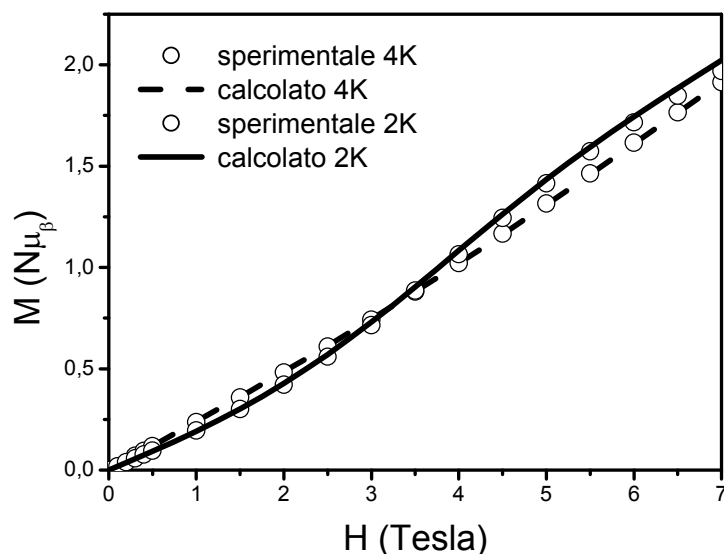


Fig. 3.16: Dipendenza della magnetizzazione dal campo magnetico a 2 e 4 K per **9d**.

3.1.6 Magnetismo di $\{[{}^1\text{Pr}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_7\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}(\text{hfac})_2]\}$ (**10**)

La figura 3.17 riporta le curve χ_M e $\chi_M T$ dell'horseshoe a catena singola $\{\text{Cr}_7\}$ SH. Anche in questo caso, le misure di suscettività magnetica sono del tutto analoghe a quelle del relativo dimero $\{\text{Cr}_7\}_2$.

Il valore di χ_M aumenta al diminuire della temperatura a partire da un valore di $0.05 \text{ emu mol}^{-1}$, a 300 K. A circa 30 K, c'è un massimo locale molto allargato (inserto ingradito nel grafico χ_M vs. T) e, al di sotto di 15 K, χ_M aumenta bruscamente fino a raggiungere $0.92 \text{ emu mol}^{-1}$, a 1.8 K.

La curva $\chi_M T$, al diminuire della temperatura, decresce a partire da un valore di $11.51 \text{ emu K mol}^{-1}$, a 300 K, fino ad un minimo di $1.78 \text{ emu K mol}^{-1}$, a 4.0 K, prima di un piccolo aumento a $1.83 \text{ emu K mol}^{-1}$, a 1.8 K. Il valore $\chi_M T$ di $11.51 \text{ emu K mol}^{-1}$, a 300 K, è inferiore al valore atteso per sette centri di Cr (III) non interagenti ($12.86 \text{ emu K mol}^{-1}$; equazione B.4 riportata in Appendice B, $s_{\text{Cr(III)}} = 3/2$, $g = 1.98$). Questo dato e l'andamento della curva $\chi_M T$ suggeriscono che tra i centri metallici vi sia un'interazione antiferromagnetica. Il valore $1.83 \text{ emu K mol}^{-1}$, a bassa temperatura, è in buon accordo con il valore calcolato ($1.84 \text{ emu K mol}^{-1}$; $g = 1.98$) per uno stato fondamentale con spin totale $S = 3/2$. Tale dato è consistente con una catena

contenente un numero dispari di centri di Cr (III) con accoppiamento antiferromagnetico.

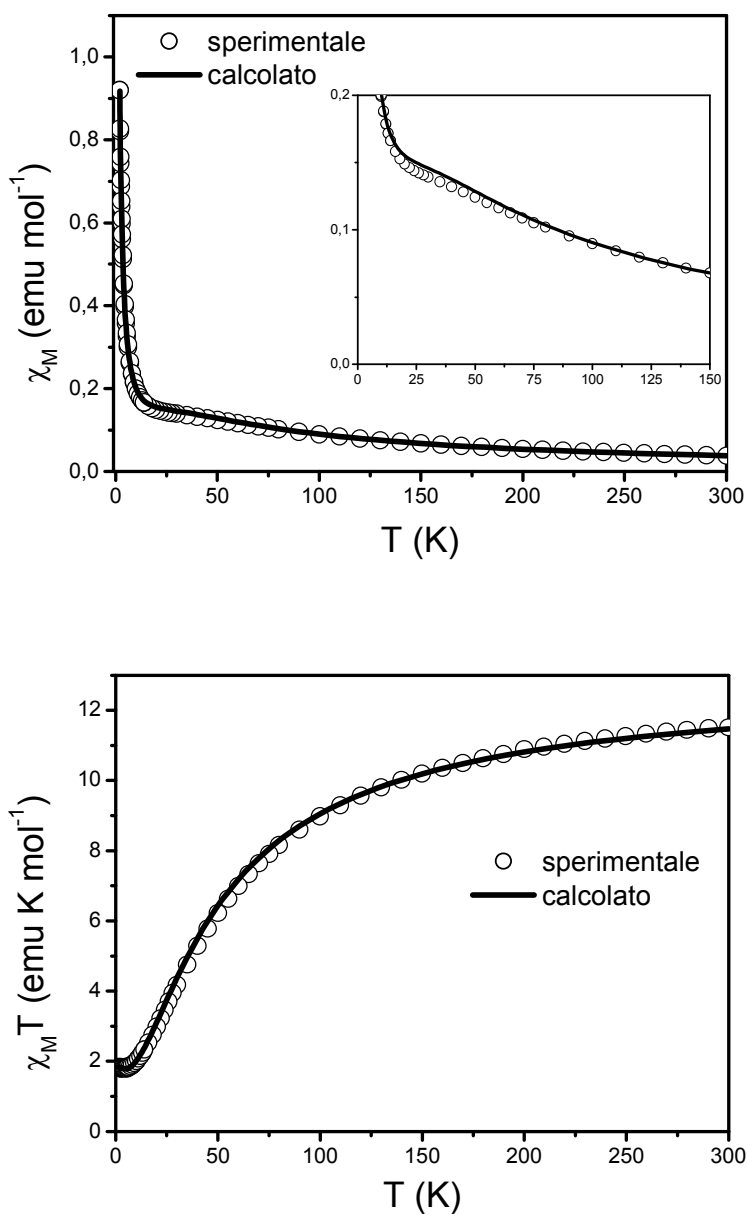


Fig. 3.17: In alto χ_M vs. T e ingrandimento della zona tra 0-150 K, in basso $\chi_M T$ vs. T per **10**.

Anche le curve di magnetizzazione in funzione del campo magnetico sono del tutto analoghe a quelle del dimero $\{\text{Cr}_7\}_2$. Ad una temperatura di 4 K, non è possibile raggiungere saturazione di magnetizzazione, mentre, a 2 K, la curva di magnetizzazione arriva ad un valore di saturazione, pari a $2.95 N\mu_B$, già a 5 T. Ciò indica che a 2 K solo lo stato fondamentale è significativamente popolato.

Applicando la formula $M_{sat} = gS$ ($g = 2.0$), si ricava per lo stato fondamentale uno spin totale $S = 3/2$.

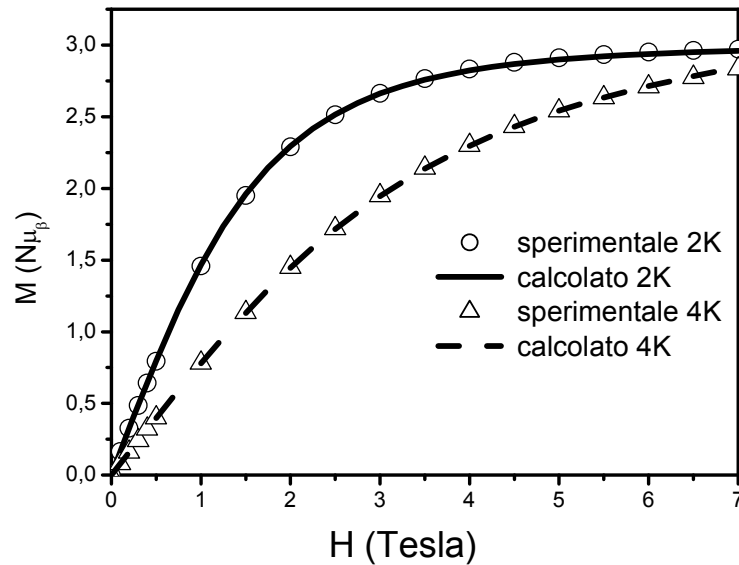


Fig. 3.18: Dipendenza della magnetizzazione dal campo magnetico a 2 e 4 K per 10.

Il magnetismo di $\{Cr_7\}SH$ può essere descritto dall'Hamiltoniano di spin dell'equazione 3.2. I dati sperimentali di magnetizzazione e di suscettività magnetica possono essere ben simulati con i seguenti parametri: $g = 1.98$, $J_A = J_B = 1.39$ meV (le curve χ_M , $\chi_M T$ e M calcolate sono riportate nei relativi grafici). I dati di suscettività magnetica non consentono di determinare i parametri di ZFS. È interessante notare che, come per il dimero $\{Cr_7\}_2$, le due costanti J_A e J_B convergono ad un unico valore.

La diagonalizzazione dell'equazione 3.2 consente di ricavare i livelli energetici dei vari stati di spin riportati in figura 3.19. I livelli sono stati normalizzati in modo da avere uno stato fondamentale con energia nulla. Un ingrandimento a basse energie consente di conoscere lo spin totale dei primi stati eccitati (ad esempio $S = 3/2$ stato fondamentale, $S = 1/2$ primo stato eccitato, $S = 5/2$ secondo stato eccitato). Lo stato fondamentale e i primi stati eccitati sono gli stessi del dimero $\{Cr_7\}_2$ e anche la separazione energetica tra i vari stati è molto simile (per $\{Cr_7\}_2$: ΔE tra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato 0.68 meV, ΔE tra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato 1.55 meV; in $\{Cr_7\}SH$ tali valori sono rispettivamente 0.80 meV e 1.78 meV).

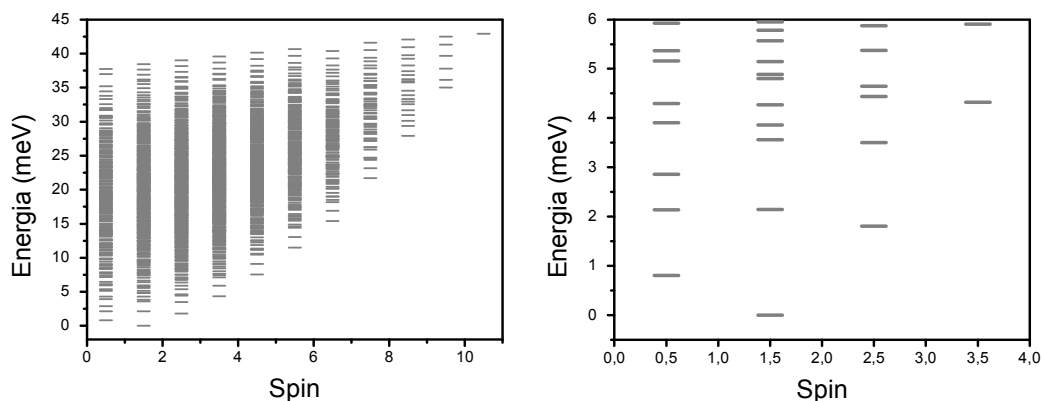
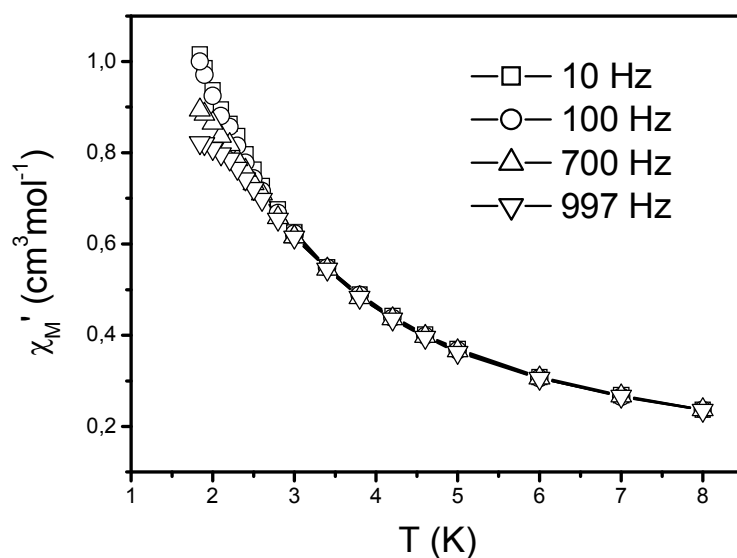


Fig. 3.19: Livelli energetici del composto 10.

La catena $\{\text{Cr}_7\}\text{SH}$ presenta un'ulteriore caratteristica non rilevata nel relativo dimero $\{\text{Cr}_7\}_2$, negli altri horseshoe o nei cluster a ruota ed anello. Misure di suscettività magnetica in corrente alternata mostrano una dipendenza dalla frequenza sia per la suscettività magnetica molare "in fase" (χ_M') che per la suscettività magnetica molare "fuori fase" (χ_M''). Questa dipendenza è un comportamento tipico dei cluster con proprietà di SMM. Non è però possibile osservare i valori massimi di χ_M' e χ_M'' , a causa di un rilassamento veloce che sposta i massimi dei segnali al di sotto di 1.8 K. Per confermare se $\{\text{Cr}_7\}\text{SH}$ abbia caratteristiche di SMM sono necessari ulteriori esperimenti tuttora in corso (ad esempio analisi microSQUID).



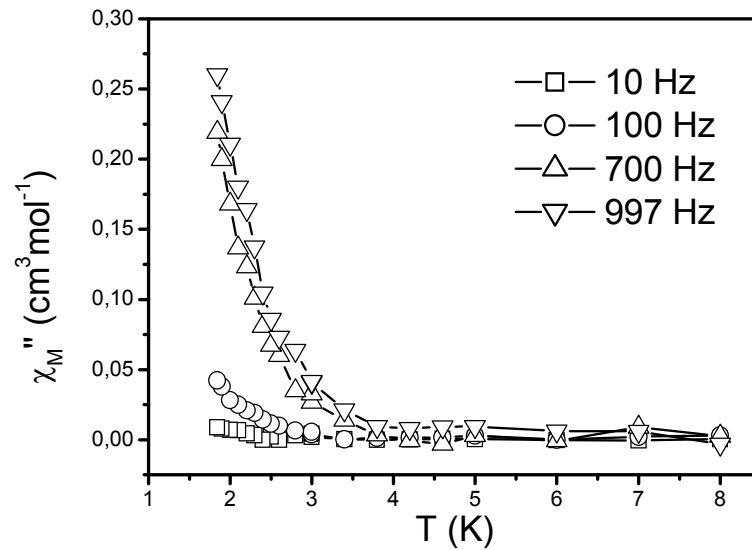


Fig. 3.20: In alto χ_M' vs. T, in basso χ_M'' vs. T per **10** a diverse frequenze.

3.2 EPR e delle catene horseshoe

Per ogni campione, sono state eseguite misure EPR a varie frequenze (per esempio banda W, banda Q e banda K) e a varie temperature. Gli spettri EPR sono stati misurati su campioni policristallini, a 94 GHz (banda W) con uno spettrometro Bruker E690 CW, a 25 GHz (banda K) e a 34 GHz (banda Q) con uno spettrometro Bruker ESP 300E. Gli spettri a bassa temperatura (5 K) sono stati simulati utilizzando il programma EPRSIM^[9].

Il programma utilizzato opera nell'ambito dell'approssimazione dello scambio forte (SEL: *Strong Exchange Limit*), cioè quando il contributo dei parametri di anisotropia è trascurabile rispetto all'accoppiamento isotropo ($J \gg D$). Il modello SEL prevede che gli stati di spin del sistema siano isolati e che non vi sia mescolamento tra i vari stati. Quindi, gli stati di spin termicamente popolati, a cui sono attribuibili i segnali degli spettri a bassa temperatura, vengono simulati singolarmente e poi sommati per fornire lo spettro totale.

L'Hamiltoniano usato dal programma per descrivere il sistema è il seguente:

$$\hat{H}_S = \mu_B \cdot \vec{B} \cdot \tilde{g}_S \cdot \hat{S} + D_S \left[\hat{S}_Z^2 - \frac{S}{3}(S+1) \right] + E_S (\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2)$$

Dove, μ_B è il magnetone di Bohr, B è il campo magnetico applicato, il parametro g_S è il tensore irriducibile per il fattore spettroscopico di Zeeman, \hat{S} è l'operatore di spin per il centro metallico in coordinate cartesiane, D_S è l'anisotropia assiale del singolo stato di spin e E_S è l'anisotropia rombica del singolo stato di spin. La parametrizzazione è effettuata per ogni stato di spin S e dipende dalle seguenti variabili:

$$g_{(S),xx}, g_{(S),yy} \text{ e } g_{(S),zz} \text{ (componenti del tensore } \tilde{g}_S \text{); } D_{(S)} \text{ e } E_{(S)}.$$

Le simulazioni quindi forniscono i parametri di Zeeman e di ZFS per ogni stato di spin simulato. Inoltre, il programma richiede prestazioni computazionali molto ridotte e la presenza di solo cinque parametri permette un uso semplice ed intuitivo. Le limitazioni del modello SEL si evidenziano quando vi è un effettivo mescolamento degli stati di spin.

Di seguito vengono presentati gli spettri a temperatura variabile e le simulazioni per i dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$ (banda Q e W), $\{\text{Cr}_7\}_2$ (banda Q), l'anello $\{\text{Cr}_6\}$ (banda K e W) e le catene singole $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ (banda Q e W) e $\{\text{Cr}_7\}\text{SH}$ (banda Q e W).

3.2.1 EPR di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ (2)

La figura 3.21 riporta gli spettri EPR a basse temperature per un campione policristallino di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ (2).

Gli spettri presentano segnali che dipendono fortemente dalla temperatura. In particolare, a campi bassi, si nota un picco la cui intensità aumenta al diminuire della temperatura, mentre, i picchi rimanenti, all'aumentare della temperatura, perdono risoluzione e confluiscono in un unico segnale. A temperatura ambiente, gli spettri presentano un unico segnale allargato centrato rispettivamente a circa 12,000 G per la banda Q e a circa 33,000 G per la banda W.

Lo stato di spin fondamentale è diamagnetico e quindi non contribuisce allo spettro EPR. In base ai livelli energetici degli stati di spin di figura 3.3, il segnale a campi bassi è stato attribuito alle transizioni $\Delta m_s = \pm 2$ del tripletto ($S = 1$), primo stato di spin eccitato. I segnali rimanenti sono stati attribuiti ad un quintetto ($S = 2$), secondo stato di spin eccitato. La simulazione di questi due stati di spin fornisce una buona riproduzione dello spettro sperimentale.

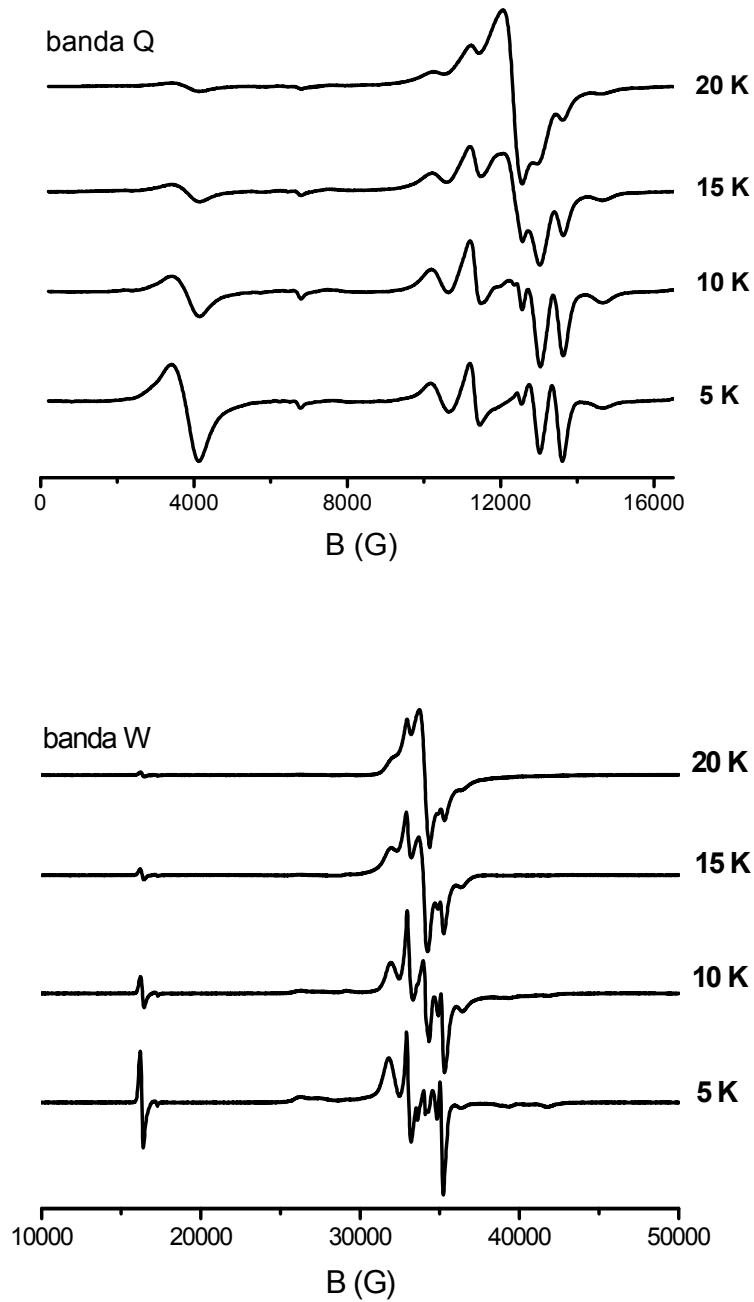


Fig. 3.21: Spettri EPR a temperatura variabile di 2. Bande Q e W.

In figura 3.22, si riporta lo spettro sperimentale a 5 K (banda Q), le simulazioni degli stati $S = 1$ e $S = 2$ e la loro somma in funzione dei seguenti parametri: per $S = 1$, $g_x = 1.995$; $g_y = 1.980$; $g_z = 1.970$, $D_{S=1} = -0.088$ meV, $E_{S=1} = -0.018$ meV e ampiezza di banda 450 G. Per $S = 2$, $g_x = g_y = 1.976$; $g_z = 1.972$, $D_{S=2} = 0.017$ meV, $E_{S=2} = -0.0007$ meV e ampiezza di banda 180 G.

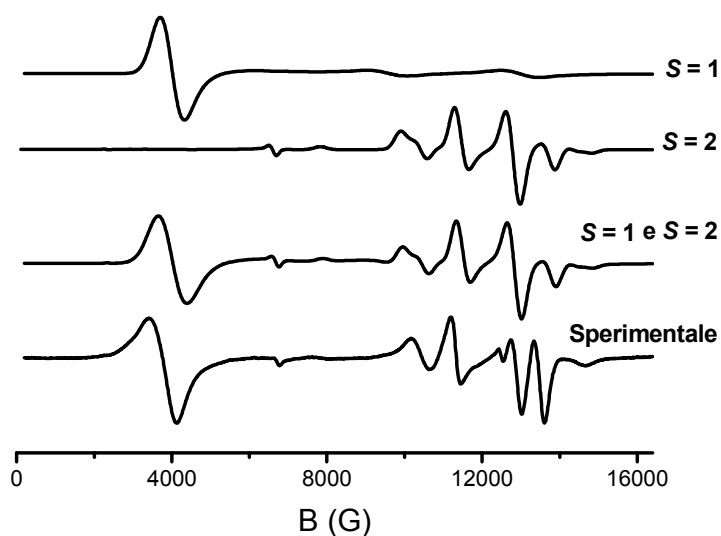


Fig. 3.22: Spettro EPR sperimentale, banda Q, a 5 K di 2. Riproduzione dello spettro sperimentale come somma degli stati $S = 1$ e $S = 2$.

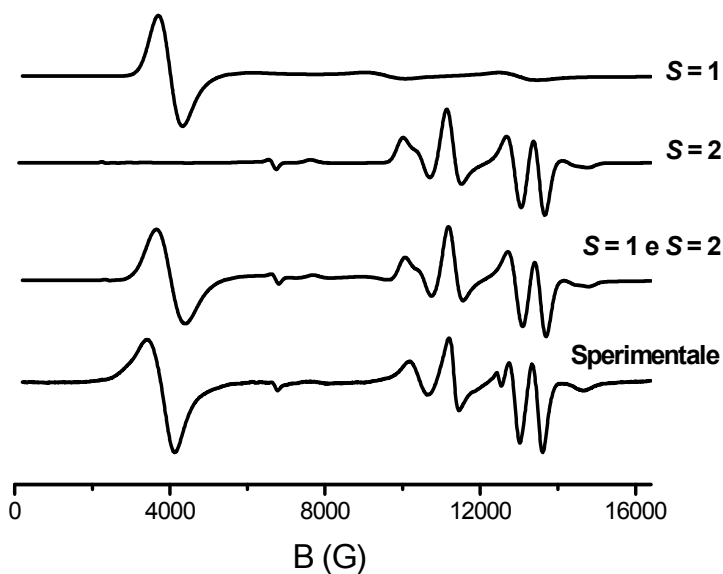


Fig. 3.23: Spettro EPR sperimentale, banda Q, a 5 K di 2. Riproduzione dello spettro sperimentale come somma degli stati $S = 1$ e $S = 2$.

È possibile migliorare ulteriormente la simulazione introducendo il parametro $B_4^0 = 3.4 \cdot 10^{-5}$ meV. In questo modo, anche le intensità dei segnali a campi alti, dovuti al quintetto, rispettano l'andamento sperimentale come si nota in figura 3.23. Il programma SIMEPR non consente di introdurre termini di ordine superiore. La

simulazione contenente il termine B_4^0 è stata eseguita avvalendosi di un secondo programma (Simfonia).

Gli stessi parametri, utilizzati per la simulazione dello spettro nella banda Q, consentono di riprodurre anche lo spettro in banda W.

3.2.2 EPR di $\{[{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}]\}_2$ (6)

La figura 3.24 riporta lo spettro EPR, banda Q, del dimero $\{[{}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}]\}_2$ (6).

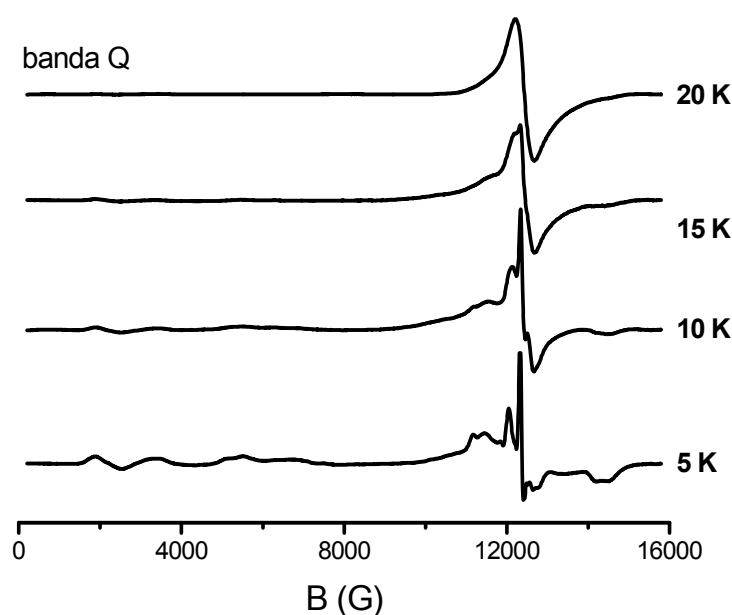


Fig. 3.24: Spettri EPR a temperatura variabile di **6**. Banda Q.

In questo caso lo spettro a 5 K è meno risolto rispetto a quanto si osserva nel dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$. Aumentando la temperatura lo spettro perde risoluzione fornendo un unico segnale centrato a circa 12,000 G.

Lo spettro sperimentale è stato riprodotto come somma dello stato fondamentale ($S = 3/2$) e del primo stato eccitato ($S = 3/2$). L'intenso picco sopra i 12,000 G è stato attribuito al singoletto, mentre, i segnali rimanenti sono ben riprodotti dallo stato $S = 3/2$.

In figura 3.25, vengono riportati lo spettro sperimentale a 5 K e le simulazioni. I parametri delle simulazioni sono: per $S = 3/2$, $g_x = 1.94$, $g_y = 1.89$, $g_z = 1.96$, $D_{S=3/2} =$

-0.042 meV, $E_{S=1} = 0.010$ meV e ampiezza di banda 200 G. Per $S = 1/2$, $g_x = g_y = 1.970$, $g_z = 1.916$ e ampiezza di banda 180 G.

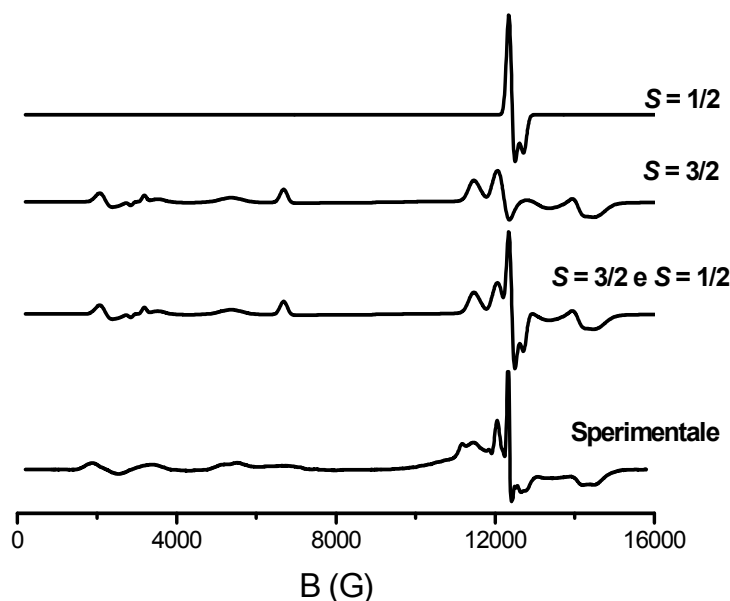


Fig. 3.25: Spettro EPR sperimentale, banda Q, a 5 K di **6**. Riproduzione dello spettro sperimentale come somma degli stati $S = 3/2$ e $S = 1/2$.

3.2.3 EPR di $\{[(ciclo-Es)_2NH_2]_2[Cr_6F_{10}(O_2CCMe_3)_{10}]\}$ (**7**)

La figura 3.26 riporta gli spettri EPR (bande K e W), a temperature comprese tra 5 e 15 K, dell'anello $\{[(ciclo-Es)_2NH_2]_2[Cr_6F_{10}(O_2CCMe_3)_{10}]\}$ (**7**).

Lo spettro a basse frequenze (banda K) è poco risolto. All'aumentare della temperatura, il segnale a circa 8,500 G si fa più intenso e già a 20 K si ha praticamente un unico segnale centrato a circa 8,500 G. Lo spettro a 94 GHz (banda W) è più risolto e fornisce molte più informazioni. A campi bassi, c'è un picco che diminuisce in intensità all'aumentare della temperatura. Tale segnale, è stato attribuito alle transizioni $\Delta m_s = \pm 2$ del tripletto ($S = 1$), primo stato di spin eccitato. I segnali rimanenti sono stati attribuiti al secondo stato di spin eccitato ($S = 2$). In particolare, si nota che all'aumentare della temperatura l'intensità del segnale a circa 33,000 G aumenta.

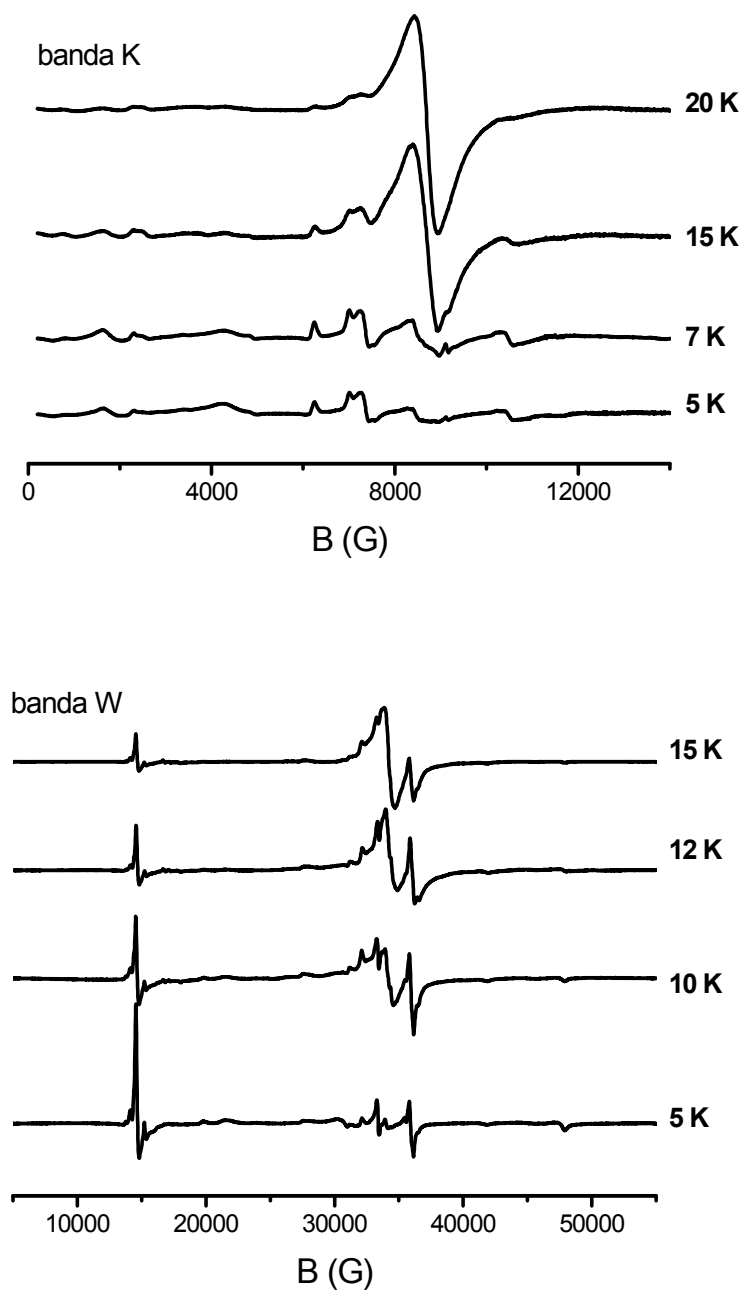


Fig. 3.26: Spettri EPR a temperatura variabile di 7. Bande K e W.

La figura 3.27 riporta la simulazione del primo e secondo stato eccitato dell'anello $\{\text{Cr}_6\}$. Lo spettro sperimentale a 5 K, banda W, è ben riprodotto dalla somma dei due stati di spin. I parametri delle simulazioni sono: per $S = 1$, $g_x = 1.950$, $g_y = g_z = 1.970$, $D_{S=1} = 0.016$ meV, $E_{S=1} = 0.037$ meV e ampiezza di banda 300 G. Per $S = 2$, $g_x = 1.970$, $g_y = 1.950$, $g_z = 1.980$, $D_{S=2} = 0.030$ meV, $E_{S=2} = 0.007$ meV e ampiezza di

banda 250 G. Gli stessi parametri, utilizzati per la simulazione dello spettro nella banda W, consentono di riprodurre anche lo spettro in banda K.

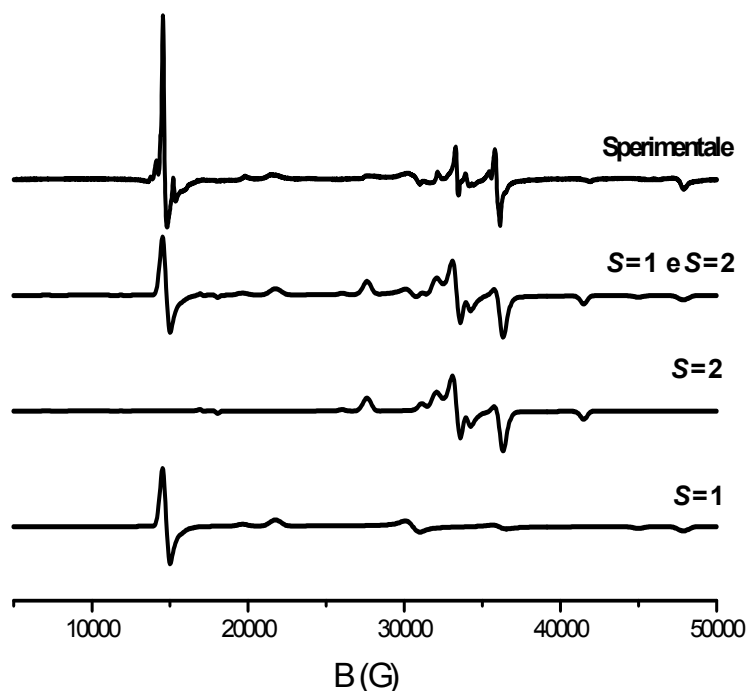


Fig. 3.27: Spettro EPR sperimentale, banda W, a 5 K di 7. Riproduzione dello spettro sperimentale come somma degli stati $S = 1$ e $S = 2$.

3.2.4 EPR di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_6\text{F}_7(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{hfac})_2]\}$ (9d)

In figura 3.28, sono riportati gli spettri EPR, tra 5 e 25 K, della catena singola $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_6\text{F}_7(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{hfac})_2]\}$ (9d). Lo spettro in banda W mostra dei segnali compatibili con quanto già osservato per il dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$ e l'anello $\{\text{Cr}_6\}$. In tutti e tre i casi, a campi bassi vi è un segnale, centrato a circa 16,000 G, attribuibile alle transizioni dello stato $S = 1$. A campi alti, si osservano una serie di segnali, centrati a circa 33,000 G, dovuti al quintetto. Per lo spettro a 34 GHz (banda Q), a circa 12,000 G, come per il dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$, sono centrati i segnali riconducibili al secondo stato eccitato ($S = 2$). Al contrario del dimero la catena $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ non evidenzia alcun segnale, a campi bassi, relativo al primo stato eccitato $S = 1$. A temperatura ambiente, il complesso fornisce un unico segnale a circa 12,000 G per la banda Q e a circa 33,000 G per la banda W.

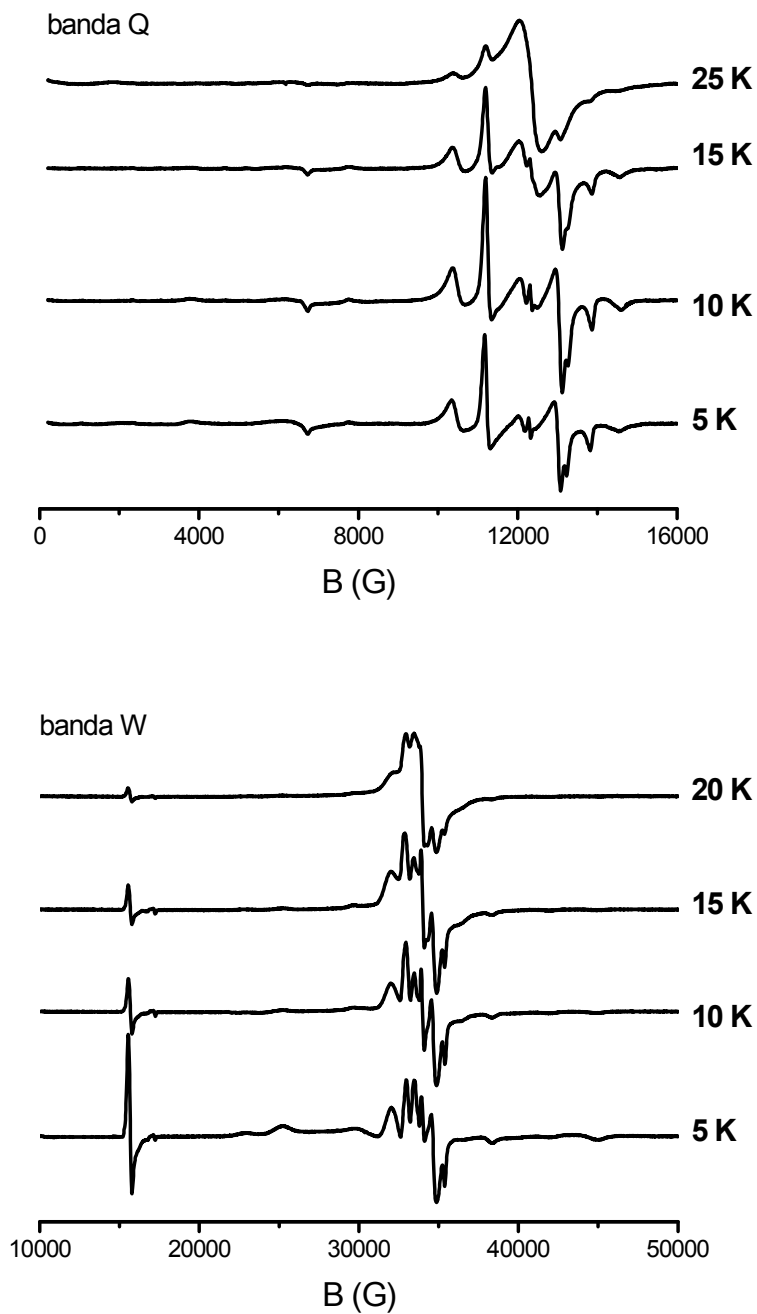


Fig. 3.28: Spettri EPR a temperatura variabile di **9d**. Bande Q e W.

In base alle precedenti considerazioni, lo spettro sperimentale a 5 K per la banda Q è stato riprodotto grazie alla simulazione del secondo stato di spin eccitato $S = 2$, mentre lo spettro sperimentale per la banda W è stato simulato come somma dei primi due stati di spin eccitati.

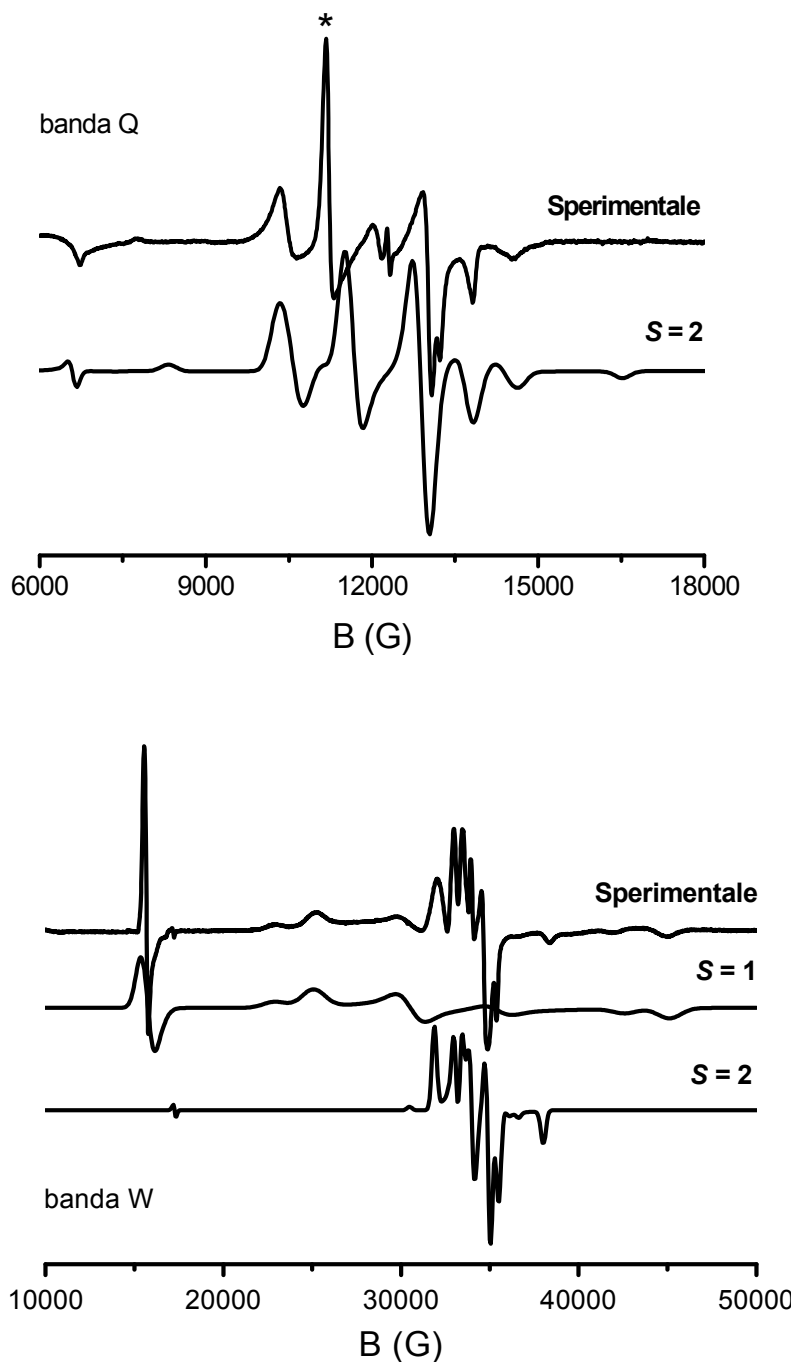


Fig. 3.29: Spettro EPR sperimentale, banda Q e W a 5 K di **9d** e simulazioni degli stati $S=1$ e $S=2$.

Spettri simulati e sperimentali presentano alcune piccole discrepanze come ad esempio, l'intensità del picco a campi bassi nello spettro in banda W o la posizione del picco marcato con l'asterisco nello spettro in banda Q. Nonostante ciò, in entrambi i casi si ottiene una buona riproduzione dello spettro sperimentale. Tuttavia, le simulazioni non sono accettabili in quanto per simulare frequenze diverse sono necessari due set di parametri differenti. Questo significa che i parametri degli

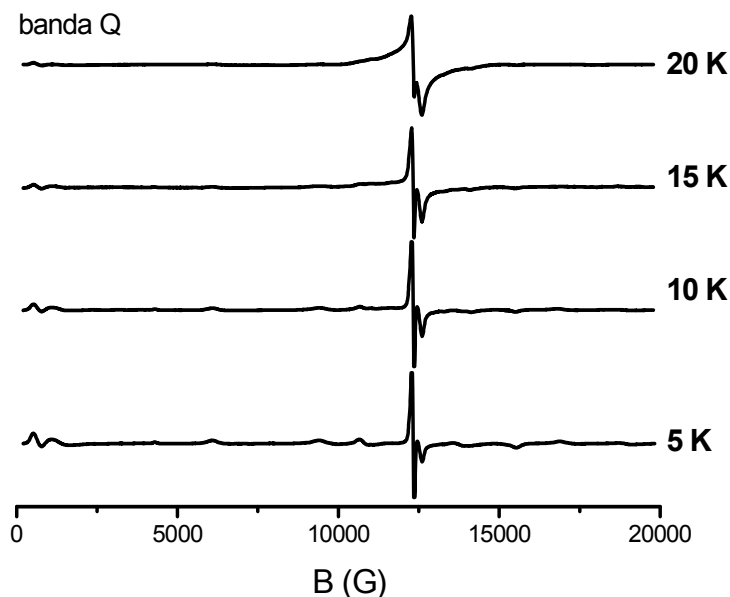
Hamiltoniani di spin nelle simulazioni delle bande Q e W non sono equivalenti. In particolare, per lo spettro nella banda W: $S = 1$, $g_x = g_y = g_z = 1.97$, $D_{S=1} = 0.126$ meV and $E_{S=1} = 0.002$ meV; per $S = 2$, $g_x = 1.945$, $g_y = 1.96$, $g_z = 1.96$, $D_{S=2} = 0.014$ meV $E_{S=2} = 0.001$ cm⁻¹. Nella simulazione della banda Q, il valore del parametro di anisotropia rombica ($E_{S=2} = 0.0004$ cm⁻¹) differisce di un ordine di grandezza da quello della banda W.

Quindi, nel caso della catena $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ l'approccio SEL non è applicabile, probabilmente a causa della presenza di spin-mixing tra i vari stati di spin.

3.2.5 EPR di $\{[\text{Pr}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_7\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}(\text{hfac})_2]\}$ (10)

Gli spettri, al variare della temperatura, registrati in banda Q e W, per la catena $\{[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_8(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}(\text{hfa})_2]\}$ (10), sono riportati in figura 3.30.

Nello spettro in banda Q, il segnale più intenso è stato attribuito al primo stato eccitato di spin $S = 1/2$, mentre lo stato fondamentale ($S = 3/2$) fornisce deboli segnali lungo l'intervallo 0-16,000 G. A temperatura ambiente si osserva un unico segnale a 12,000 G.



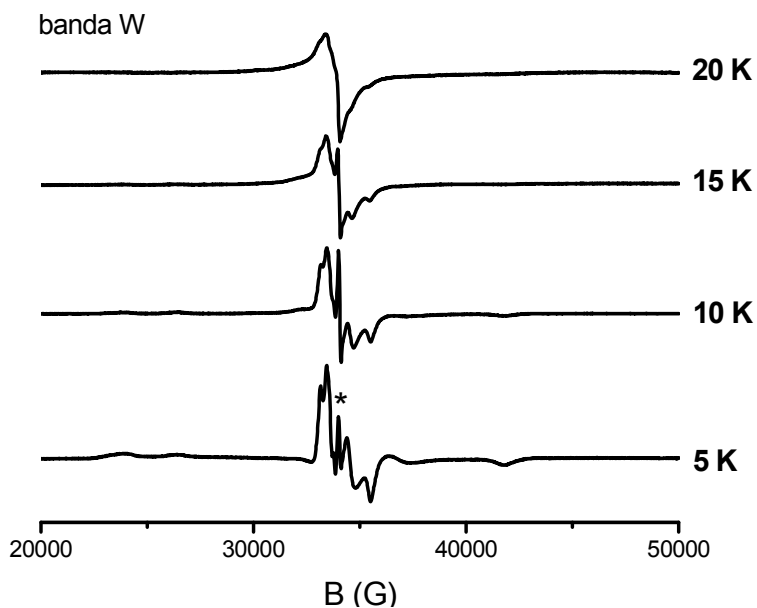


Fig. 3.30: Spettri EPR a temperatura variabile di **10**. Bande Q e W.

Nello spettro in banda W, il segnale marcato con l'asterisco aumenta di intensità all'aumentare della temperatura e viene attribuito al doppietto (primo stato eccitato). I rimanenti segnali sono riconducibili al primo stato di spin eccitato ($S = 3/2$) dato che all'aumentare della temperatura la loro intensità diminuisce. A temperatura ambiente, si osserva un unico segnale a 34,000 G.

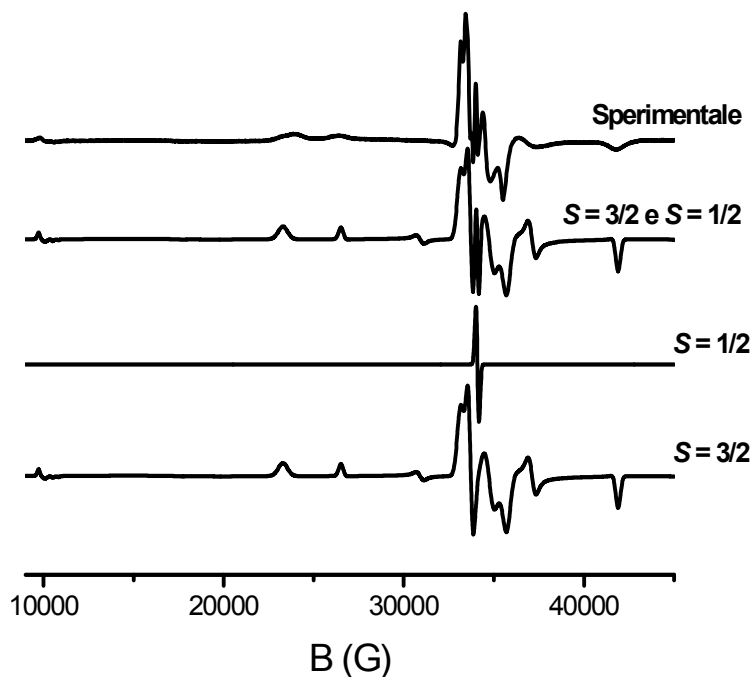


Fig. 3.31: Spettro EPR sperimentale, banda W, a 5 K di **10**. Riproduzione dello spettro sperimentale come somma degli stati $S = 1/2$ e $S = 3/2$.

Gli spettri sperimentali a 5 K (bande Q e W) sono stati riprodotti come somma delle simulazioni dello stato fondamentale $S = 1/2$ e del primo stato eccitato $S = 3/2$. La figura 3.31 riporta lo spettro sperimentale e le simulazioni per la misura in banda W. I parametri delle simulazioni sono: per $S = 3/2$, $g_x = 1.965$, $g_y = 1.975$, $g_z = 1.965$, $D_{S=3/2} = -0.062$ meV, $E_{S=3/2} = 0.009$ meV e ampiezza di banda 200 G; per $S = 1/2$, $g_x = g_y = g_z = 1.97$ e ampiezza di banda 200 G.

3.3 INS delle catene horseshoe

Negli ultimi 40 anni, i neutroni sono diventati uno strumento fondamentale per lo studio delle proprietà della materia. Infatti, l'interazione tra un fascio di neutroni e il campione in esame fornisce un'ampia gamma di informazioni. In particolare, l'interazione tra il momento magnetico del neutrone e il momento magnetico degli spin degli elettroni non accoppiati, presenti nel campione, genera uno scattering neutronico che fornisce dettagliate informazioni sulle proprietà magnetiche.

Lo scattering neutronico anelastico (*INS: Inelastic Neutron Scattering*), nell'ambito del magnetismo molecolare, è una tecnica chiave che consente di ottenere importanti informazioni sull'accoppiamento spin-spin e sulle eccitazioni tra i vari stati di spin. INS consente di ottenere una determinazione spettroscopica diretta dei parametri di scambio e di anisotropia in assenza di campo magnetico. Per un'introduzione alla tecnica INS e alle sue applicazioni nello studio dei complessi polinucleari paramagnetici, si rimanda ai lavori di Güdel *et al.*^[10-16].

In questa sezione, vengono presentati i dati INS per i dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$ e $\{\text{Cr}_7\}_2$. Attualmente, sono in corso le misure per l'anello $\{\text{Cr}_6\}$, e le catene singole $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ e $\{\text{Cr}_7\}\text{SH}$.

Le misure e le elaborazioni dei dati INS sono state effettuate in collaborazione con il gruppo del prof. H. Güdel dell'Università di Berna, del Dott. H. Mutka dell'Istituto Laue-Langevin (Grenoble), del Dott. F. Fernandez-Alonso, ISIS Facility, CCLRC Rutherford Appleton Laboratory (UK) e del Dott. A. Podlesnyak del Laboratory for Neutron Scattering (ETH Zürich). Per una completa descrizione dei parametri sperimentali si rimanda alla seguente pubblicazione di S. Ochsnein, F. Tuna, M. Rancan *et al.*^[1].

3.3.1 INS di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ (2)

La figura 3.32 riporta gli spettri INS a 1.6, 9.5 e 20 K misurati con una lunghezza d'onda dei neutroni incidenti $\lambda_i = 3.8 \text{ \AA}$.

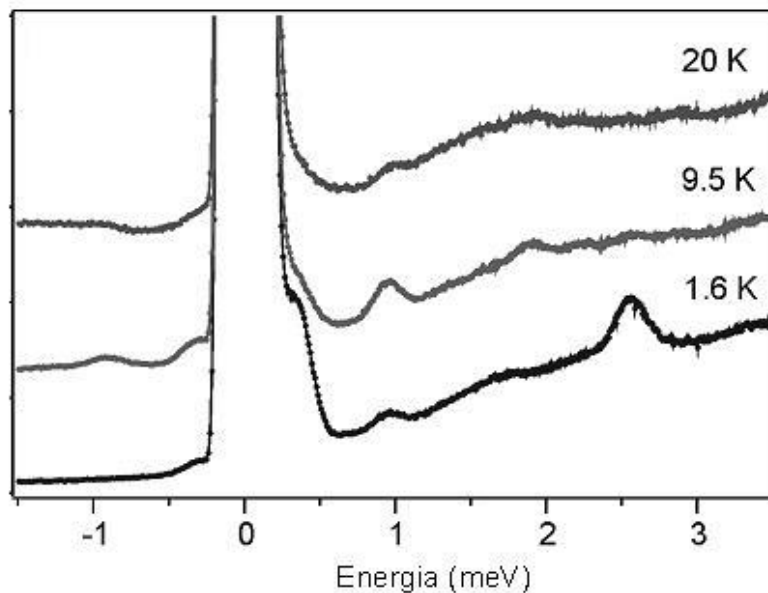


Fig. 3.32: Spettri INS di **2** a 1.6, 9.5 e 20 K ($\lambda_i = 3.8 \text{ \AA}$)

La pendenza del segnale, ad energie maggiori di zero, è dovuta ad un contributo non magnetico derivante dagli atomi di idrogeno contenuti nel campione. I segnali del campione possono essere meglio apprezzati sottraendo il fondo dovuto agli atomi di idrogeno come si nota dalla figura 3.33.

Dai dati così elaborati, risulta evidente la presenza di cinque transizioni (indicate con i simboli I-V) nella zona a perdita energetica (nel grafico $E > 0$) e due transizioni (indicate con i simboli i-ii) nella zona a guadagno energetico (nel grafico $E < 0$).

L'andamento in funzione della temperatura suggerisce che i picchi I (0.32 meV) e V (2.55 meV) siano transizioni dallo stato fondamentale, mentre, i picchi II (0.93 meV), III (1.89 meV) e IV (2.21 meV) siano transizioni che hanno origine dai primi stati eccitati. I picchi i (-0.32 meV) e ii (-0.91 meV) sono gli equivalenti dei picchi I e II nella zona dello spettro a guadagno energetico. L'inserto, in figura 3.33, mostra lo spettro ottenuto utilizzando un fascio di neutroni con lunghezza d'onda iniziale

pari a $\lambda_i = 3.0 \text{ \AA}$, ad una temperatura di 1.7 K. È possibile osservare la presenza del picco V e di un nuovo picco (indicato con VI) a 4.40 meV.

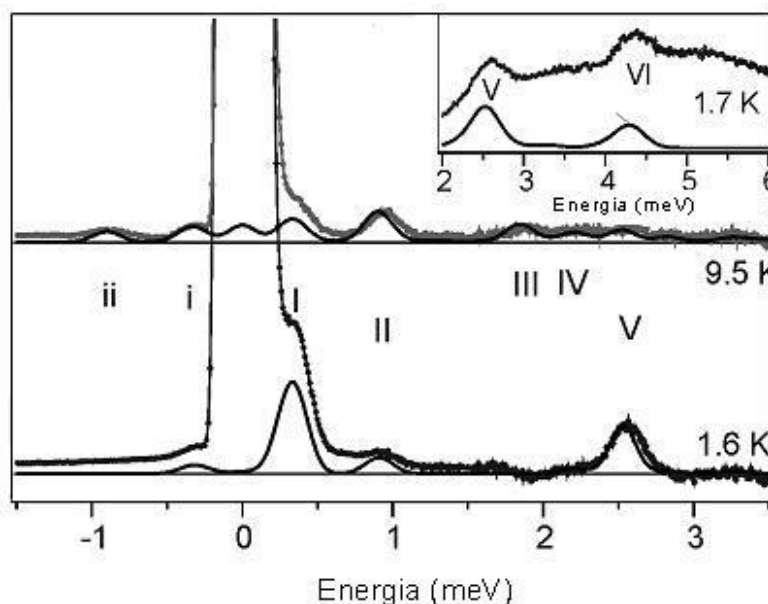


Fig. 3.33: Spettri INS di **2** a 1.6 e 9.5 K ($\lambda_i = 3.8 \text{ \AA}$). Nell'inserto: spettro a 1.7 K con $\lambda_i = 3.0 \text{ \AA}$. Le curve continue sono gli spettri calcolati con i parametri riportati nel testo.

La figura 3.34, riporta la parte a perdita energetica dello spettro INS a 1.5 e 10 K con neutroni diffusi di lunghezza d'onda finale $\lambda_f = 6.6 \text{ \AA}$. Lo spettro è caratterizzato dalla presenza di un picco sdoppiato, centrato a 0.3 meV (Ia 0.281 meV e Ib 0.357 meV), la cui intensità diminuisce all'aumentare della temperatura. Si tratta quindi di transizioni dallo stato fondamentale. L'altro picco allargato a 0.919 meV è riconducibile alla transizione II.

I dati INS sono stati precedentemente simulati con un Hamiltoniano di spin contenente un'unica costante di scambio $J_A = J_B = -1.27 \text{ meV}$ [17]. Simulazioni molto più accurate sono ottenibili utilizzando l'Hamiltoniano dell'equazione 1.1. La presenza di due costanti di scambio, come già illustrato, consente di tener conto del diverso intorno chimico degli atomi di Cr (III) alle estremità delle catene.

La diagonalizzazione dell'equazione 1.1 consente di ricavare gli autovalori delle energie E_n dei vari stati di spin per le corrispondenti autofunzioni $|n\rangle$, da cui è possibile calcolare le transizioni INS. I parametri $J_A = -1.1 \text{ meV}$, $J_B = -1.4 \text{ meV}$, $D_{Cr} = -0.028 \text{ meV}$ e $|E_{Cr}| = 0.005 \text{ meV}$ forniscono una eccellente riproduzione delle energie e delle intensità dei picchi INS. L'accoppiamento antiferromagnetico

(costanti J negative) implica quindi uno stato fondamentale diamagnetico. Gli stati eccitati hanno $S \neq 0$ e la presenza di anisotropia comporta la (parziale) rimozione di degenerazione, cioè i microstati M_S di un particolare stato di spin S non hanno la stessa energia.

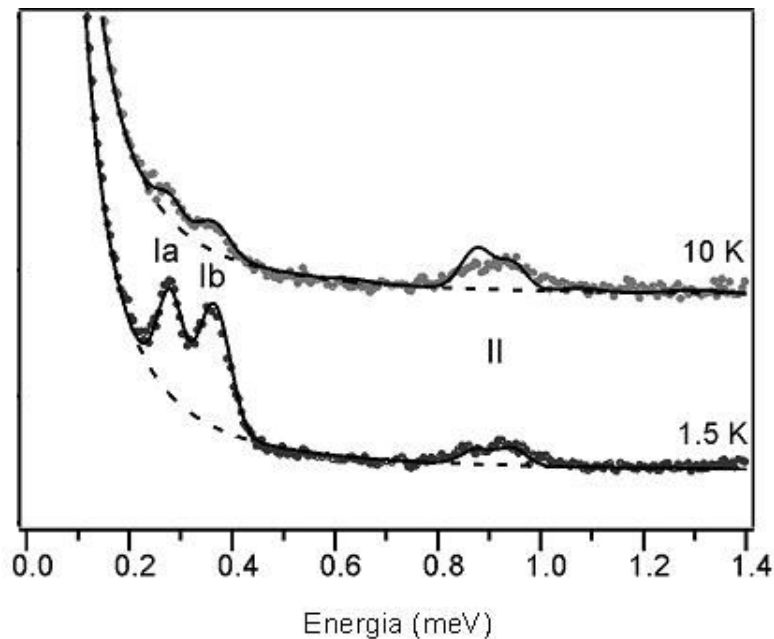


Fig. 3.24: Spettri INS di **2** a 1.5 e 10.0 K ($\lambda_f = 6.6 \text{ \AA}$). Le curve continue sono gli spettri calcolati con i parametri riportati nel testo.

Le energie calcolate dalla diagonalizzazione dell'equazione 1.1 sono riportate in figura 3.35 con le relative transizioni INS. La parte a) mostra lo spettro energetico isotropo, mentre la parte b) mostra la rimozione di degenerazione derivante dai parametri di anisotropia. Poiché l'anisotropia assiale è molto più piccola dell'accoppiamento isotropo ($J \gg D_{Cr}$), il modello SEL è valido. È quindi ancora possibile rappresentare le funzioni d'onda, derivanti dall'equazione 1.1, con la notazione $|S, M_S\rangle$; cioè S e M_S sono dei buoni numeri quantici poiché il contributo principale deriva dal termine di Heisenberg.

In uno spettro INS le regole di selezione delle transizioni permesse sono $\Delta S = 0, \pm 1$ e $\Delta M_S = 0, \pm 1$. I picchi I, i e V, come dedotto dagli spettri a diverse temperature, sono transizioni dallo stato fondamentale ai primi due stati di tripletto (I transizione al primo stato eccitato, i transizione inversa a I e V transizione al terzo stato eccitato). Il

modello utilizzato, in realtà, descrive il picco V come la somma di due transizioni a due stati di spin $S = 1$ degeneri a circa 2.5 meV.

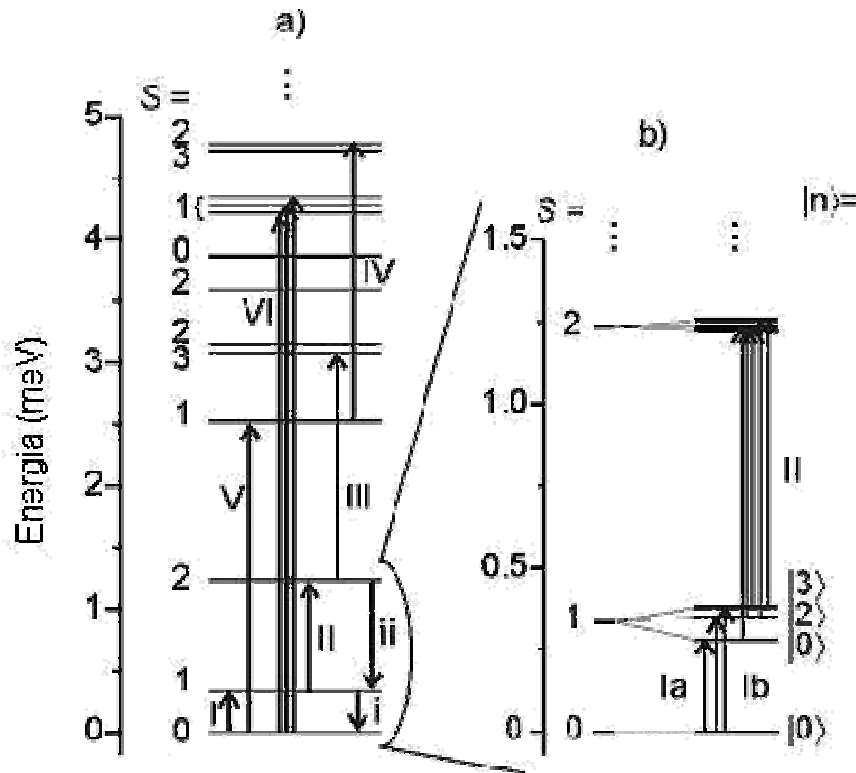


Fig. 3.35: a) Livelli energetici di 2 sotto i 5 meV derivanti dagli accoppiamenti isotropi J_A e J_B . b) Livelli energetici con rimozione della degenerazione dei microstati di $S = 1$ e $S = 2$ derivante dai parametri di ZFS. Le frecce indicano le transizioni corrispondenti ai picchi INS.

Il picco II è interpretato come una transizione dal primo stato $S = 1$ al primo stato $S = 2$ e il picco III come una transizione dal primo stato $S = 2$ al primo stato $S = 3$. Il picco IV deriva da una transizione dal secondo stato $S = 1$ al terzo stato $S = 2$. Infine, il picco VI, secondo il modello proposto, contiene tre transizioni non risolte dallo stato fondamentale a stati $S = 1$. Il digramma di figura 3.35 a, quindi, descrive le transizioni INS osservate nei dati riportati in figura 3.33, in cui non è possibile apprezzare l'effetto dei termini anisotropi.

Al contrario, la figura 3.34 riporta spettri a più alta risoluzione in cui appaiono evidenti gli effetti dell'anisotropia. Il parametro assiale di ZFS rimuove parzialmente la degenerazione dello stato $S = 1$, portando ad uno stato a più bassa energia $|1,0\rangle$ e a due stati degeneri a più alta energia $|1,\pm 1\rangle$. Il termine di ZFS rombico causa un mescolamento delle funzioni d'onda degli stati con $\Delta M_S = \pm 2$ ($|1,+1\rangle$ e $|1,-1\rangle$) che

portano agli stati $|2\rangle$ e $|3\rangle$ non degeneri come illustrato del diagramma b di figura 3.35. La transizione tra $S = 0$ e $S = 1$, per effetto dell'anisotropia assiale, genera quindi due picchi: Ia (transizione $|0,0\rangle \rightarrow |1,0\rangle$) e il picco Ib che deriva dalle transizioni dallo stato fondamentale agli stati $|2\rangle$ e $|3\rangle$ non risolte (il picco Ib è però più allargato del picco Ia). Infine, il picco II in figura 3.34 appare allargato a causa dello ZFS dei due stati coinvolti: $S = 1$ e $S = 2$.

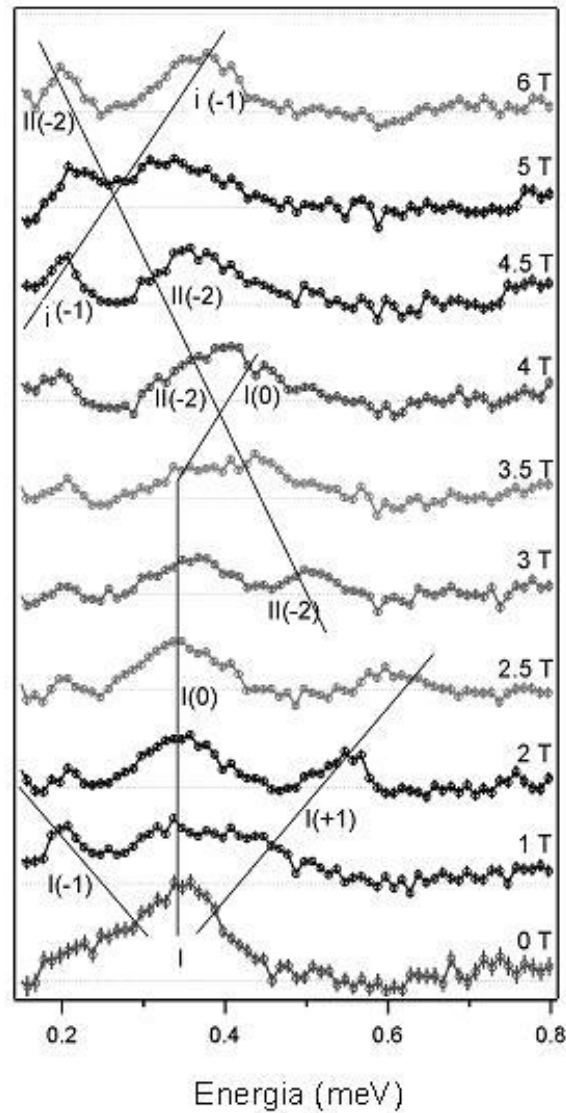


Fig. 3.36: Spettri INS di 2 a 40 mK ($\lambda_i = 5.5 \text{ \AA}$) in presenza di un campo magnetico applicato compreso tra 0-6 T. Le linee continue sono state tracciate per meglio seguire gli spostamenti dei vari picchi.

Misure INS, in presenza di un campo magnetico, permettono di seguire l'andamento delle energie degli stati $|S, M_S\rangle$ in funzione del campo magnetico applicato.

La figura 3.36 riporta gli spettri INS (misurati a 40 mK, con lunghezza d'onda iniziale del fascio di neutroni $\lambda_i = 5.5 \text{ \AA}$) in presenza di un campo magnetico con valori compresi tra 0-6 T. In assenza di campo magnetico, si osserva un picco molto allargato centrato a 3.4 meV. Tale picco è identificabile con il picco I delle precedenti misure. In questo caso, la risoluzione dello strumento non consente di apprezzare lo splitting nei picchi Ia e Ib, ma fornisce un segnale molto allargato.

L'applicazione di un campo magnetico causa, per effetto Zeeman, la rimozione di degenerazione degli stati $|S, M_S\rangle$. Infatti, all'aumentare del campo magnetico, il picco I si divide in tre componenti consistenti con le transizioni dallo stato fondamentale $|0,0\rangle$ agli stati $|1,-1\rangle$ (picco I(-1)), $|1,0\rangle$ (picco I(0)) e $|1,+1\rangle$ (picco I(+1)). Aumentando ulteriormente il campo magnetico applicato, la differenza energetica tra i tre stati aumenta. A campi compresi tra 2.5-3.0 T i picchi I(-1) e I(+1) sono scomparsi, mentre il picco I(0) si sposta ad energie maggiori; inoltre, un nuovo picco II(-2), attribuito ad una transizione verso lo stato $|2,-2\rangle$, appare a 0.50 meV. Il picco II(-2) si sposta ad energie più basse all'aumentare del campo applicato. A 4.5 T, appare un nuovo picco i(-1), attribuito ad una transizione da uno stato $|1,-1\rangle$ ad uno stato $|0,0\rangle$, che aumenta in energia all'aumentare del campo magnetico.

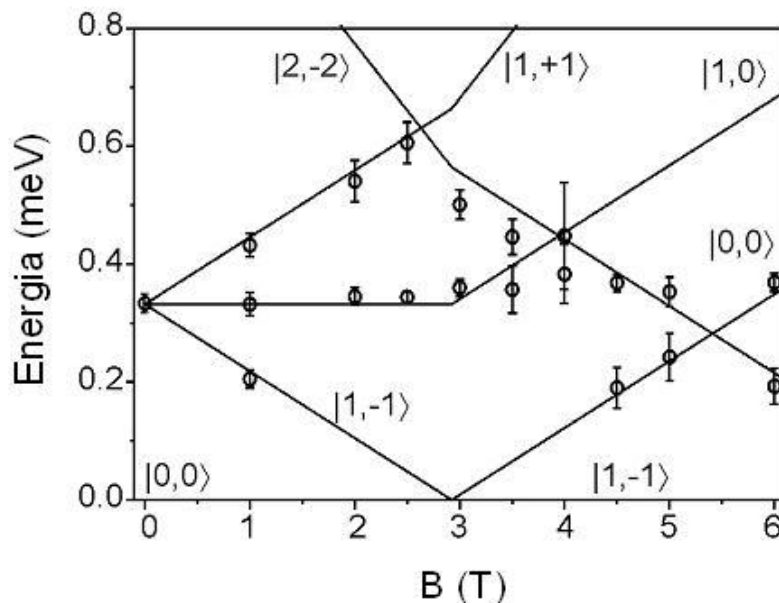


Fig. 3.37: Energie dei picchi (punti) in funzione del campo magnetico applicato. Divisione energetica calcolata (linea), tra i vari stati di spin $|S, M_S\rangle$, a causa dell'effetto Zeeman

L'energia dei picchi esaminati, in funzione del campo magnetico applicato, è riportata in figura 3.37. La figura riporta anche la separazione energetica per effetto Zeeman (con $g = 1.96$) degli stati $S = 0$, $S = 1$ e $S = 2$. La separazione energetica è stata calcolata a partire dalle energie, in assenza di campo magnetico, per i tre stati $S = 0$, $S = 1$ e $S = 2$. Le energie (rispettivamente 0, 0.33 e 1.26 meV) sono state ricavate dalle precedenti misure INS in assenza di campo magnetico applicato.

I calcoli supportano le transizioni attribuite ai picchi osservati e, in particolare, evidenziano che a 2.9 T si ha uno *spin crossing* tra lo stato $|0,0\rangle$ e lo stato $|1,-1\rangle$. Cioè a campi magnetici superiori lo stato fondamentale è un microstato derivante dallo stato $S = 1$. Un ulteriore *spin crossing* si verifica a 5.5 T tra lo stato $|0,0\rangle$ e lo stato $|2,-2\rangle$.

3.3.2 INS di $\{[\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_7\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{12}]\}_2$ (6)

La figura 3.38 riporta lo spettro INS di **6**. La parte a) riporta gli spettri sperimentali misurati a 1.5 e 10 K (la linea continua rappresenta il fondo da sottrarre). La parte b) presenta le misure corrette per sottrazione del fondo ed evidenzia la presenza di cinque picchi.

L'intensità dei picchi a 0.09 meV (I), 0.63 meV (II) e 0.72 meV (III) diminuisce all'aumentare della temperatura e vengono attribuiti a transizioni dallo stato fondamentale. Anche l'intensità del picco V, anche se non completamente osservabile, ha un andamento simile. Infine, il picco centrato a 1.13 meV (IV), è allargato e la sua intensità aumenta all'aumentare della temperatura. È quindi una transizione che ha origine in uno stato eccitato.

L'Hamiltoniano di spin utilizzato per simulare i dati INS è riportato in equazione 3.5, con J che rappresenta la costante di scambio isotropico tra i siti Cr (III) e D_{Cr} il parametro di anisotropia assiale per lo ione Cr (III).

$$\mathcal{H} = -J \sum_{j=1}^6 \hat{\mathbf{S}}_j \hat{\mathbf{S}}_{j+1} + D_{Cr} \sum_{j=1}^7 \hat{S}_{j,z}^2 \quad (3.5)$$

Come nel caso delle misure di magnetismo, il modello con un'unica costante J riproduce molto bene le misure sperimentali. Il miglior accordo tra i dati raccolti e i gli spettri calcolati si ha per $J = -1.18$ meV e $D_{Cr} = -0.031$ meV.

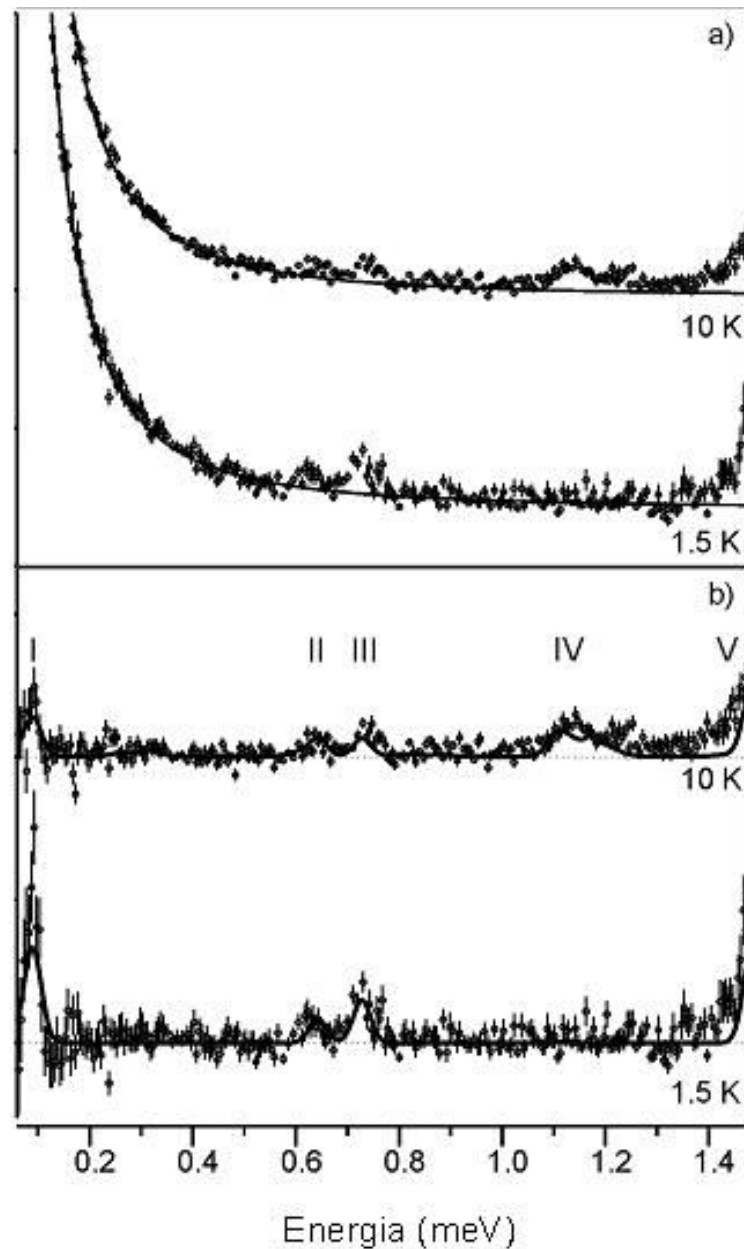


Fig. x.39: **a)** Spettri sperimentali INS di **6** a 1.5 e 10.0 K ($\lambda_f = 6.6 \text{ \AA}$). **b)** Spettri corretti per sottrazione del fondo; le curve continue sono gli spettri calcolati con i parametri riportati nel testo.

I livelli energetici dei vari stati di spin calcolati dalla diagonalizzazione dell'equazione 3.5 sono riportati in figura 3.39 utilizzando la notazione $|S, M_S\rangle$.

Dalla figura, risulta anche evidente l'effetto del parametro di anisotropia assiale che porta alla formazione di una serie di doppietti di Kramer $|S, \pm M_S\rangle$. Ad esempio, lo stato fondamentale $S = 3/2$ subisce parziale rimozione della degenerazione dei

quattro microstati portando alla formazione di due stati doppiamente degeneri: i doppietti $|3/2, \pm 3/2\rangle$ e $|3/2, \pm 1/2\rangle$.

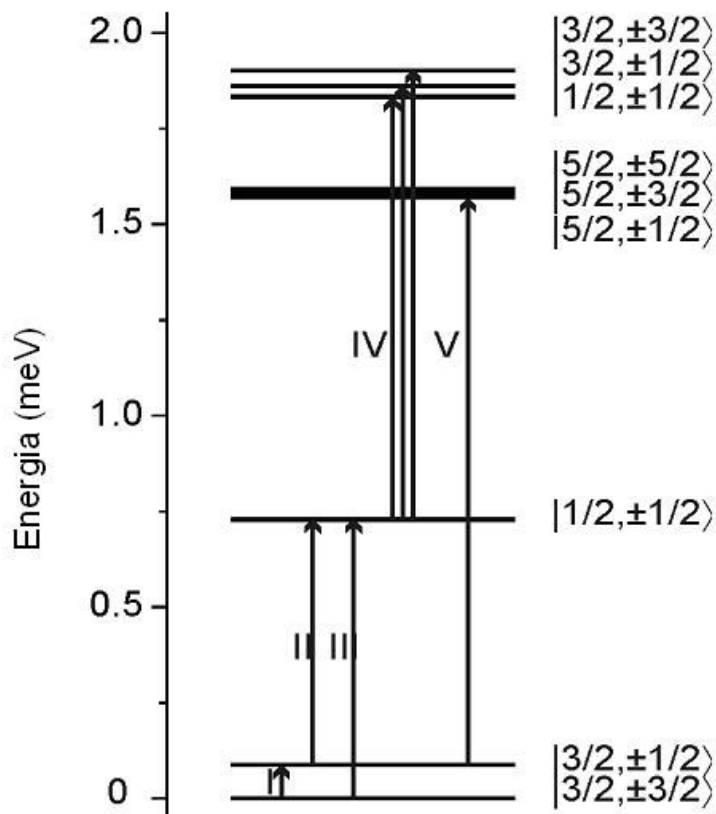


Fig. 3.39: Livelli energetici di **6** sotto i 2.0 meV derivanti dagli accoppiamenti isotropi e dall'effetto di anisotropia assiale. Le frecce indicano le transizioni corrispondenti ai picchi INS.

I picchi osservati negli spettri INS possono essere identificati nelle relative transizioni come riportato in figura 3.39. Il picco I è dovuto alla transizione tra i due doppietti generati dallo ZFS dello stato fondamentale. I picchi II, III e V sono rispettivamente le due transizioni dal multipletto dello stato fondamentale al primo stato eccitato $S = 1/2$ e una transizione dal doppietto $|3/2, \pm 1/2\rangle$ ai multipletti dello stato $S = 5/2$. Infine, il picco IV è dovuto ad una serie di transizioni tra lo stato eccitato $S = 1/2$ e i successivi stati $S = 1/2$ e $S = 3/2$. La separazione energetica tra questi due ultimi stati di spin è troppo esigua per poter attribuire con certezza la transizione.

3.3.3 INS di $\{[\text{Et}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_6\text{F}_7(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}(\text{hfac})_2]\}$ (**9d**)

La figura 3.40 riporta gli spettri INS a 1.5, 6.0 e 15.0 K della catena $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ misurati con una lunghezza d'onda dei neutroni incidenti $\lambda_i = 4.4 \text{ \AA}$.

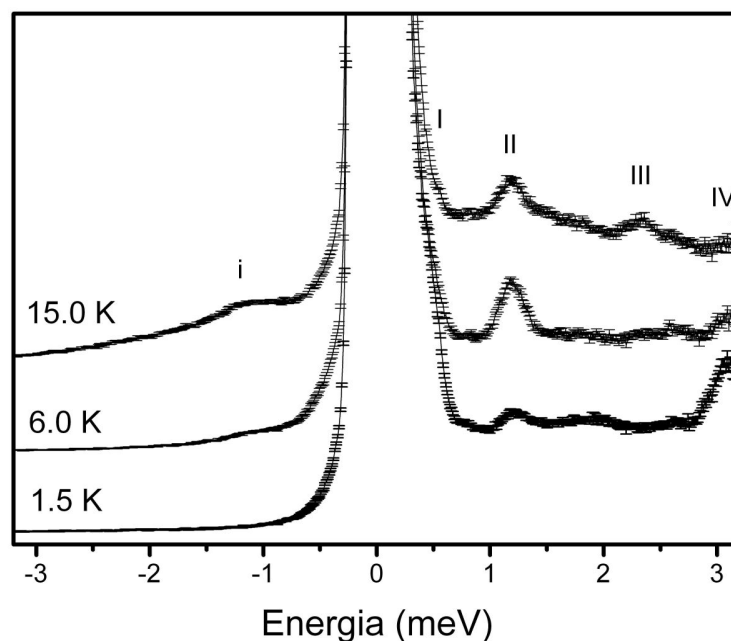


Fig 3.40: Spettri INS di **9d** a 1.6, 6.0 e 15.0 K ($\lambda_i = 4.4 \text{ \AA}$).

La parte dello spettro a perdita energetica presenta quattro distinti segnali. I picchi a 0.45 e 3.15 meV (I e IV) sono imputabili a transizioni dallo stato fondamentale, infatti, la loro intensità diminuisce all'aumentare della temperatura. Al contrario, gli altri due picchi a 1.20 meV e 2.35 meV (II e III) sono attribuibili a transizioni da stati eccitati, infatti, la loro intensità aumenta all'aumentare della temperatura. Vi è inoltre un'ulteriore picco a -1.20 meV (i) identificato come il corrispettivo del picco II nel lato a guadagno energetico.

Utilizzando il diagramma energetico degli stati di spin ricavato dai dati di magnetizzazione, i picchi degli spettri INS possono essere attribuiti alle transizioni di figura 3.41.

In base alle regole di selezione ($\Delta S = 0, \pm 1$ e $\Delta M_s = 0, \pm 1$) e alla differenza energetica in gioco, il picco III potrebbe essere dovuto anche alla transizione tra i due stati con $S = 2$, ma in base a quanto osservato nel dimerico $\{\text{Cr}_6\}_2$, viene assegnato alla transizione $S = 2 \rightarrow S = 3$.

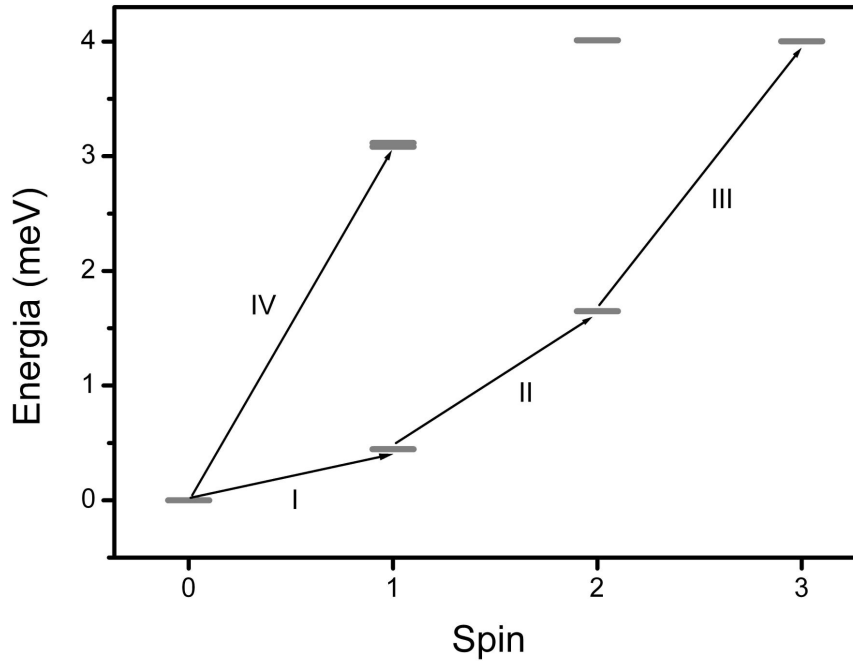


Fig. 3.41: Livelli energetici di $9d$ sotto i 4 meV calcolati in base ai dati di magnetismo. Le frecce indicano le transizioni corrispondenti ai picchi INS.

Misure a più alta risoluzione mostrano come la transizione I risenta degli effetti di ZFS. La figura 3.42 riporta i dati INS misurati a 1.5 K con un fascio di neutroni incidenti con lunghezza d'onda iniziale $\lambda_i = 6.0 \text{ \AA}$.

Si notano due picchi a 0.35 e a 0.48 meV (Ia e Ib), attribuiti alle transizioni dallo stato fondamentale $|0,0\rangle$ agli stati $|1,0\rangle$ e $|1,\pm 1\rangle$ derivanti dall'effetto di ZFS assiale sullo stato $S = 1$. Per determinare lo splitting del doppietto $|1,\pm 1\rangle$ occorrono misure a più alta risoluzione.

Una modellizzazione preliminare dei dati INS è stata effettuata utilizzando l'Hamiltoniano di spin della equazione 3.6. Le simulazioni portano ai seguenti valori per i parametri isotropi e anisotropi: $J = -1.51 \text{ meV}$ e $D_{Cr} = -0.048 \text{ meV}$.

$$\mathcal{H} = -J \sum_{j=1}^5 \hat{\mathbf{S}}_j \hat{\mathbf{S}}_{j+1} + D_{Cr} \sum_{j=1}^6 \hat{S}_{j,z}^2 \quad (3.6)$$

Il modello può essere sicuramente migliorato introducendo una seconda costante di scambio per tener conto del diverso intorno chimico dei siti terminali della catena $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$.

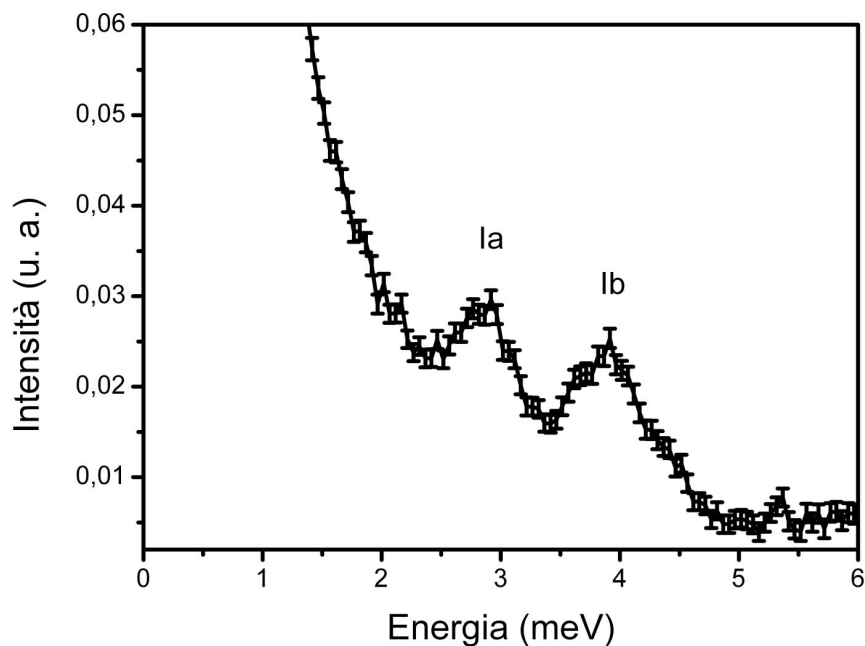


Fig.3.42: Spettro INS di **9d** a 1.5 ($\lambda_i = 6.0 \text{ \AA}$).

3.4 Magnetismo, EPR e INS: discussione e confronto

Nell'ambito del magnetismo molecolare, si assume che vi sia una stretta relazione tra i parametri strutturali e i valori delle costanti di scambio. Ciò è una diretta conseguenza dell'accoppiamento magnetico tra i vari centri metallici mediato dalla sovrapposizione degli orbitali dei siti metallici e degli orbitali dei leganti che li connettono. Questo accoppiamento è noto come *superexchange*.

Data questa premessa, risulta interessante descrivere le catene horseshoe come frammenti della ruota omonucleare $\{\text{Cr}_8\}$ a cui vanno sottratti uno o più centri Cr (III). Come evidenziato nel Capitolo 2, le distanze e gli angoli di legame dei vari horseshoe sono del tutto simili e corrispondono a quelli della ruota omonucleare^[18]. Di conseguenza i valori delle costanti di scambio isotropo dovrebbero essere del tutto simili.

La tabella 3.1 riassume i valori delle costanti J ricavate dalle misure di magnetismo (J^M) e INS (J^{INS}) e li confronta con le relative misure per la ruota omonucleare $\{\text{Cr}_8\}$ e con alcuni esempi di ruote eteronucleari $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$ ($\text{M} = \text{Mn (II)}, \text{Ni (II)}, \text{Zn (II)}$). L'accordo tra le costanti ricavate dai dati di magnetismo e INS è eccellente e conferma la correttezza dei modelli adottati.

Composto	J_A^M (meV)	J_A^{INS} (meV)	J_B^M (meV)	J_B^{INS} (meV)
{Cr ₈ }	---	---	-1.50 ^[19]	-1.46 ^[20]
{Cr ₇ Mn}	---	---	---	-1.43 ^[20]
{Cr ₇ Ni}	---	---	---	-1.46 ^[21]
{Cr ₇ Zn}	---	---	---	-1.43 ^[21]
{Cr ₆ } ₂	-1.14	-1.10	-1.48	-1.40
{Cr ₆ } ₄	-1.32	---	-1.62	---
{Cr ₇ } ₂	-1.18	-1.18	---	---
{Cr ₆ } ring	-1.24	---	-1.41	---
{Cr ₆ }	-1.39	---	-1.80	---
{Cr ₇ }	-1.44	---	---	---

Tab 3.1: Valori delle costanti J ricavate da dati di magnetismo e INS.

Le costanti J_A e J_B hanno lo stesso significato già illustrato in precedenza e presentano sempre valori negativi confermando un accoppiamento antiferromagnetico per le catene horseshoe come già evidenziato in tutti i cluster a ruota^[18-22].

Dato che J_B rappresenta l'accoppiamento Cr...Cr dei siti interni alle catene horseshoe, questa costante descrive una situazione simile all'accoppiamento presente tra i centri di Cr (III) dei cluster a ruota. Infatti, i valori di J_B per il dimero {Cr₆}₂, il tetramero {Cr₆}₄, l'anello {Cr₆} e la ruota omonucleare {Cr₈} sono del tutto simili (variazione rispetto al valore di J del cluster {Cr₈} compresa tra 3-5 %).

La costante J_A descrive l'accoppiamento tra i centri di Cr (III) in presenza di fluoruri terminali e quindi in un ambiente di coordinazione diverso da quello dei cluster a ruota. Ciò si traduce in una significativa variazione del valore della costante. Ad esempio, il valore di J_A in {Cr₆}₂ e in {Cr₆}₄ è circa il 20 % inferiore rispetto al corrispettivo valore di J_B . Nell'anello {Cr₆}, dove i centri di Cr (III) accoppiati tramite J_A sono legati ad un unico fluoruro terminale, il valore di J_A è inferiore del 10 %. In base a queste considerazioni, sembra che la diminuzione del valore di J_A possa essere legata al numero di fluoruri terminali coordinati agli atomi di cromo e al loro carattere elettrone-attrattore. In realtà, questa spiegazione è sicuramente riduttiva e non spiega alcune discordanze presentate da altri composti.

In particolare, la catena $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ mostra sempre una differenza tra J_A e J_B di circa il 20 %, nonostante vi sia un unico fluoruro terminale ad ogni estremità. Inoltre, le simulazioni del dimerico $\{\text{Cr}_7\}_2$ e della catena $\{\text{Cr}_7\}\text{SH}$, anche se trattati con un Hamiltoniano di spin che prevede la presenza di due diverse costanti d'accoppiamento, portano a valori di J_A e J_B coincidenti. In entrambi i casi, la costante ricavata ha valori in linea con l'andamento di J_A .

I dati di magnetismo evidenziano che i dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$ e $\{\text{Cr}_7\}_2$ possono essere trattati come due catene $\{\text{Cr}_x\}$ ($x = 6, 7$) non interagenti. I legami idrogeno non sembrano in questo caso influenzare le proprietà magnetiche. Al contrario, per simulare il magnetismo del tetramero $\{\text{Cr}_6\}_4$ è necessario introdurre una terza costante di scambio che descrive l'accoppiamento presente tra le varie catene. Questo accoppiamento è presumibilmente mediato dal complesso sistema di legami idrogeno tra le catene, i cationi dimetilammonio e le molecole d'acqua alloggiate nella tasca formata dalle quattro catene. La costante di scambio intercatena è molto debole e ferromagnetica $J_C = +0.12$ meV.

Le misure INS e di magnetismo evidenziano come, in questi complessi polinucleari con accoppiamento antiferromagnetico, il termine di Heisenberg sia il fattore dominante.

Le misure INS, inoltre, permettono di verificare che per le catene horseshoe, le transizioni osservate possono essere interpretate nell'ambito del modello delle bande L ed E , confermando la possibilità di estendere tale approccio dai composti a ruota ai composti a catena di dimensioni finite.

In $\{\text{Cr}_6\}_2$, i picchi INS I, II e III rappresentano transizioni all'interno della banda L e quindi eccitazioni di spin legate alla rotazione del vettore di Néel, mentre i picchi V e VI rappresentano transizioni dalla banda L alla banda E . Il picco IV rappresenta una transizione interna alla banda E . Le transizioni V e VI possono essere descritte in termini di SWT e derivano dalle condizioni di non periodicità tipiche di una catena finita come successivamente descritto. I composti sintetizzati rappresentano, quindi, uno dei rari casi riportati in letteratura, dove onde di spin (cioè transizioni che coinvolgono la banda E) possono essere osservate sperimentalmente^[17]. Le misure preliminari di INS evidenziano per la catena singola $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ una situazione analoga (figura 3.41).

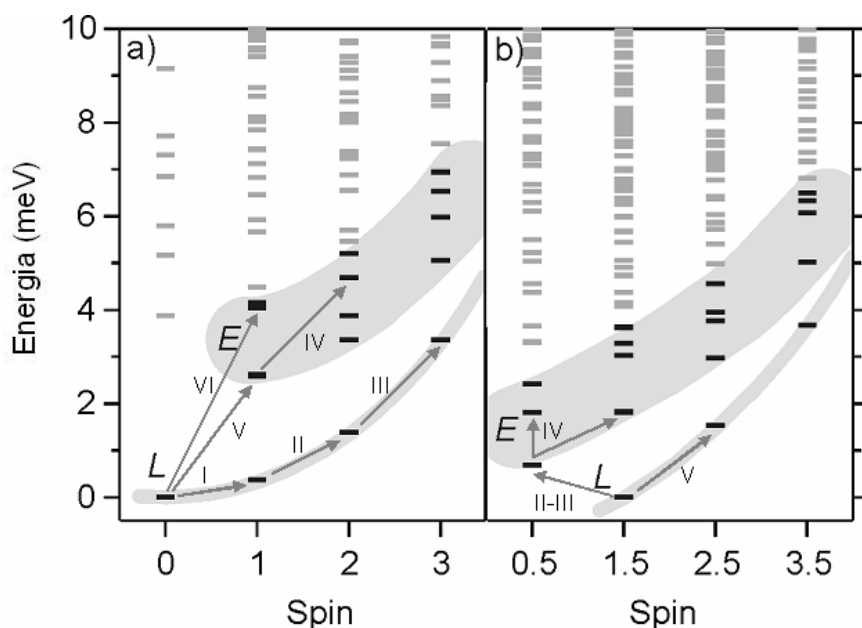


Fig. 3.43: Livelli energetici di $\{\text{Cr}_6\}_2$ e $\{\text{Cr}_7\}_2$ sotto i 10 meV derivanti dagli accoppiamenti isotropi. Le frecce indicano le transizioni corrispondenti ai picchi INS. Gli stati di spin in nero rappresentano le bande L ed E , mentre quelli in grigio il quasi-continuo.

Nel dimero $\{\text{Cr}_7\}_2$, la transizione V è interna alla banda L , le transizioni $II-III$ (divise nei picchi II e III a causa dello ZFS) sono transizioni dalla banda L alla banda E e la transizione IV è interna alla banda E .

Recentemente è stato riportato uno studio preliminare^[17] che confronta le eccitazioni di spin dell'horseshoe $\{\text{Cr}_6\}_2$ con quelle di un ipotetica ruota con sei centri di spin $s_i = 3/2$ ^[23].

Da questo confronto, emerge che le eccitazioni di spin della catena e della ruota evidenziano notevoli punti in comune, ma anche importanti differenze. È possibile dimostrare che a causa della struttura aperta e non periodica le catene evidenziano onde di spin che possono essere trattate come onde stazionarie. Al contrario, le onde di spin della ruota a sei centri vengono descritte come onde non stazionarie in virtù della struttura periodica della ruota (per una trattazione accurata si rimanda al lavoro di Ochsenbein *et al.*^[17]).

A causa di queste diverse caratteristiche, sia la catena che la ruota esanucleare evidenziano quattro eccitazioni ad onda di spin, ma nella ruota queste sono essenzialmente degeneri e forniscono un'unica transizione nello spettro INS, mentre nella catena sono divise in due coppie di stati quasi degeneri. Lo spettro INS del dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$ evidenzia quindi due transizioni ad onda di spin (picchi V e VI).

Lo splitting delle onde di spin è una conseguenza diretta del passaggio da una condizione chiusa e quindi periodica (la ruota) ad una condizione aperta (la catena). Per capire meglio lo splitting delle onde di spin è utile introdurre un'analogia molto familiare ai chimici, comparando gli orbitali molecolari del benzene e del 1,3,5-esatriene ricavati con il metodo di Hückel.

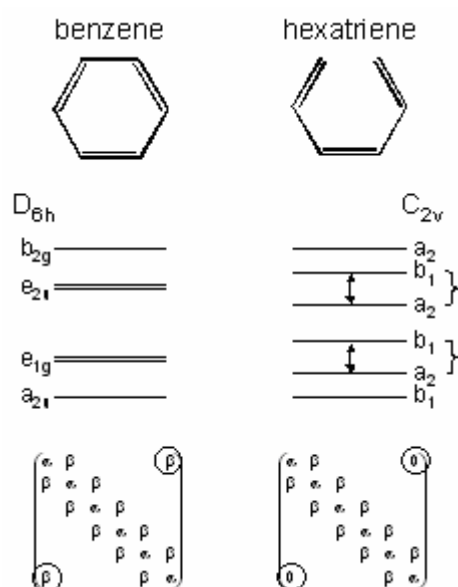


Fig. 3.34: Livelli energetici del benzene e del 1,3,5-esatriene ottenuti dalla diagonalizzazione delle rispettivi matrici.

La figura 3.44 riporta i livelli energetici degli orbitali e la forma della matrice da diagonalizzare per i due diversi casi. Il benzene appartiene al gruppo di simmetria D_{6h} : il modello di Hückel fornisce sei orbitali molecolari indicati con i termini a_{2u} , e_{1g} , e_{2u} , e b_{2g} in cui gli orbitali e_{1g} e e_{2u} , sono doppiamente degeneri. Passando all'esatriene, l'assenza di un legame C-C abbassa la simmetria della struttura (1,3,5-esatriene appartiene al gruppo C_{2v}). L'effetto principale di questa riduzione di simmetria è la rimozione della degenerazione degli orbitali e_{1g} e e_{2u} in quattro orbitali a diversa energia indicati con i termini a_2 e b_1 .

In modo del tutto analogo, il passaggio dalla ruota alla catena esanucleare rimuove la degenerazione delle onde di spin per effetto della simmetria ridotta.

L'analogia tra il modello di Hückel e le onde di spin negli Heisenberg spin cluster sarebbe perfetta per complessi con accoppiamento ferromagnetico. In realtà, la situazione per cluster antiferromagnetici è più sottile. Nella ruota le quattro onde di

spin sono degeneri, quindi per avere un'analogia perfetta anche gli orbitali e_{1g} e e_{2u} dovrebbero esserlo, così come i due orbitali a_2 e b_1 . Comunque, l'analogia tra gli orbitali molecolari di Hückel del benzene e del 1,3,5-esatriene e le onde di spin nelle ruote e catene AF esanucleari consente di comprendere correttamente il meccanismo di splitting osservato^[1,17].

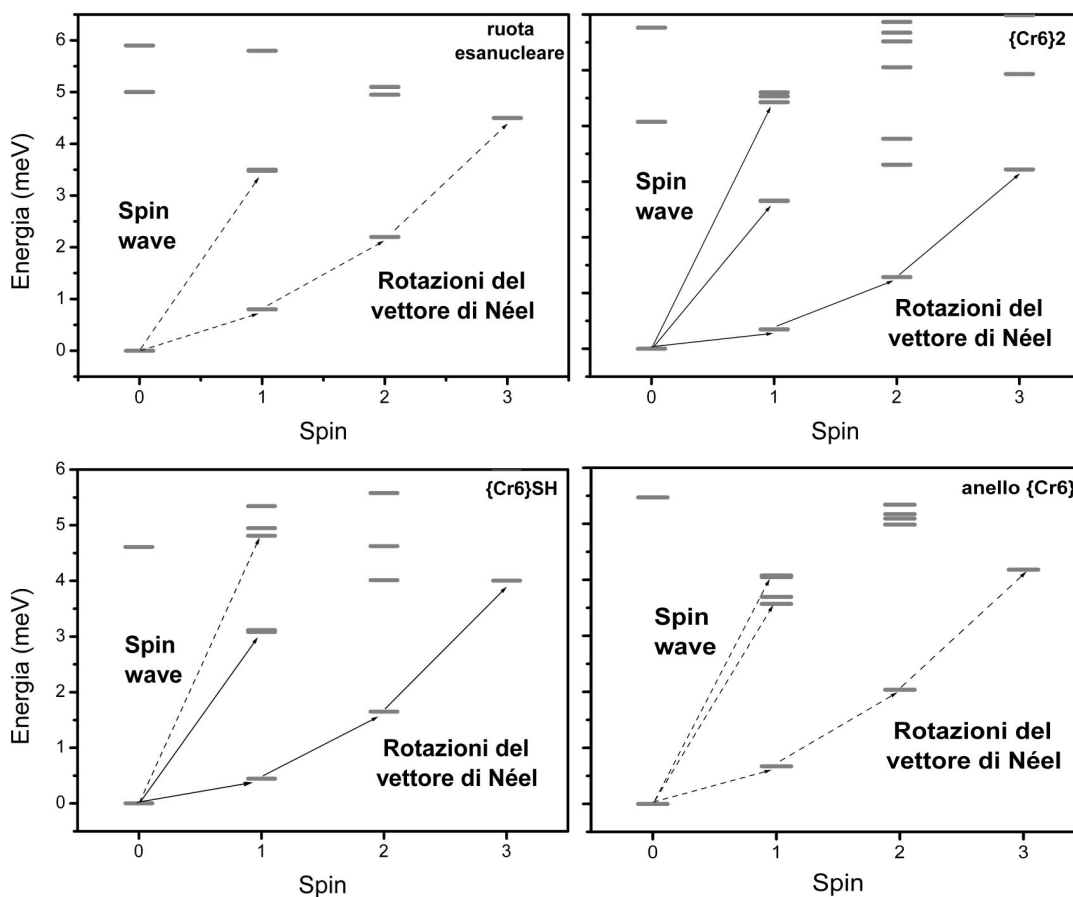


Fig. 3.45: Livelli energetici della ruota a sei centri, del dimero $\{Cr_6\}_2$, della catena $\{Cr_6\}SH$ e dell'anello $\{Cr_6\}$ sotto i 6 meV. Le frecce continue indicano le transizioni corrispondenti a picchi INS osservati, mentre le frecce tratteggiate sono transizioni predette.

La figura 3.45, riporta i livelli energetici degli stati di spin di una ruota esanucleare con sei centri di spin $s_i = 3/2$ ^[23], del dimero $\{Cr_6\}_2$, della catena $\{Cr_6\}SH$ e dell'anello $\{Cr_6\}$. I centri di spin della ruota formano una struttura di simmetria D_{6h} , mentre la simmetria degli altri centri metallici è C_{2v} per le catene e D_{2h} per l'anello. Confrontando le transizioni (possibili e osservate) relative ad eccitazioni ad onda di spin, risultano evidenti le conseguenze sulle eccitazioni di spin della riduzione di

simmetria. La ruota esanucleare mostra un'unica onda di spin e tre transizioni corrispondenti a rotazioni del vettore di Néel. Negli altri casi è possibile osservare o predire due onde di spin, corrispondenti a transizioni dallo stato fondamentale (banda L) alla banda E . Per osservare la seconda onda di spin in $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ sono necessarie misure INS con fasci di neutroni ad energie maggiori tuttora in corso. È interessante notare che l'anello $\{\text{Cr}_6\}$ pur essendo ciclico ha una simmetria ridotta rispetto alla ruota esanucleare. Questo si traduce nella possibilità di predire due onde di spin come nel caso delle catene $\{\text{Cr}_6\}$. Attualmente sono in corso misure INS sull'anello $\{\text{Cr}_6\}$ per confermare queste considerazioni.

Il modello delle bande L ed E consente anche di spiegare l'andamento della curva di suscettività magnetica del dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$. La presenza di un massimo a circa 4 K e della spalla a circa 25 K viene interpretata come segue. La curva di suscettività magnetica in funzione della temperatura può essere riprodotta come somma di tre diversi contributi: a) contributo degli stati della banda L ; b) contributo degli altri stati; c) contributo di un'impurezza^[17] (figura 3.46).

L'energia degli stati della banda L è governata dal termine Δ secondo l'equazione $E_{(L)} = (\Delta/2)S(S+1)$. In un sistema con stato fondamentale $S = 0$ e primo stato eccitato $S = 1$, Δ corrisponde alla differenza di energia tra il singoletto e il tripletto appena considerati. La presenza di due diversi contributi (a e b di figura 3.46) è una diretta conseguenza di un Δ piccolo (nel composto considerato è circa 0.35 meV).

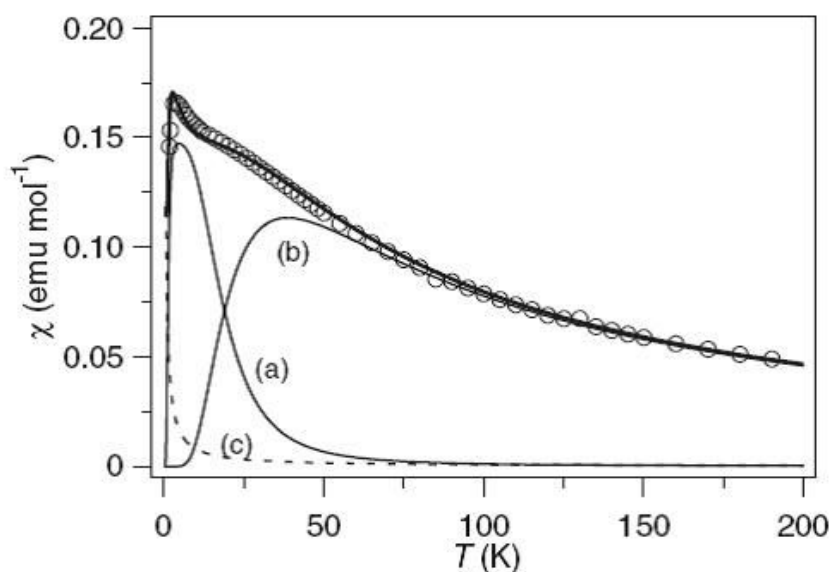


Fig. 3.46: Suscettività magnetica di **2** e scomposizione dei vari contributi.

All'aumentare di Δ , il contributo degli stati della banda L si sposta a temperature maggiori e risulta sempre meno separato dal contributo degli altri stati fino ad ottenere un curva di suscettività caratterizzata dalla presenza di un unico massimo allargato. Questa situazione è quella evidenziata, in figura 3.10, per la suscettività magnetica dell'anello $\{\text{Cr}_6\}$ che mostra un unico massimo a circa 25 K. I primi stati di spin dell'anello $\{\text{Cr}_6\}$ sono gli stessi della catena $\{\text{Cr}_6\}_2$ e il valore di Δ in questo caso è circa il doppio del precedente (0.67 meV).

Le misure INS a campi magnetici variabili del dimerico $\{\text{Cr}_6\}_2$ confermano anche lo *spin crossing* dello stato fondamentale, ipotizzato dalle misure di magnetizzazione. Tale inversione si verifica per effetto Zeeman a seguito dell'applicazione di un campo magnetico. La figura 3.37 evidenzia la presenza di un'inversione dello spin dello stato fondamentale per campi magnetici superiori a 2.9 T.

Le misure INS dei dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$ e $\{\text{Cr}_7\}_2$ convalidano ed integrano i modelli utilizzati per la simulazione dei dati di magnetismo. Infatti, come già evidenziato, l'accordo tra i valori delle costanti di scambio è ottimo ed inoltre consentono di calcolare i parametri di ZFS per lo ione Cr (III) non derivabili dai dati di suscettività magnetica. È interessante notare che i valori ottenuti sono in ottimo accordo con quelli ricavati, dai dati INS, per il cluster $\{\text{Cr}_8\}$: per $\{\text{Cr}_6\}_2$, $D_{Cr} = -0.028$ meV e $|E_{Cr}| = 0.005$ meV; per $\{\text{Cr}_7\}_2$, $D_{Cr} = -0.031$ meV; per $\{\text{Cr}_8\}$, $D_{Cr} = -0.029$ meV e $|E_{Cr}| = 0.004$ meV^[19]. Va sottolineato che l'accordo potrebbe essere non del tutto corretto. Infatti, in $\{\text{Cr}_8\}$, tutti i centri Cr (III) sono equivalenti mentre nei dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$ e $\{\text{Cr}_7\}_2$ i centri terminali non lo sono. Avendo ricavato i valori dei parametri di anisotropia dallo splitting di un solo stato di spin, sia per $\{\text{Cr}_6\}_2$ che per $\{\text{Cr}_7\}_2$, è possibile che non si siano potuti risolvere ed evidenziare diversi valori di ZFS per ioni con diverso intorno chimico.

Al contrario, la spettroscopia EPR si è rivelata uno strumento molto più efficace nella determinazione del contributo di ZFS. Le simulazioni effettuate hanno permesso di ricavare i parametri di anisotropia assiale e rombica per ogni stato di spin simulato. È importante sottolineare che i parametri D ed E ricavati non sono relativi al singolo ione Cr (III), ma bensì corrispondono ai parametri di ZFS dello stato di spin simulato. Ciò è una diretta conseguenza del modello SEL utilizzato nelle simulazioni degli spettri EPR. Ogni stato di spin viene considerato isolato dagli altri e come tale trattato. Di conseguenza i valori di ZFS ricavati dalle misure EPR e dalle misure INS non sono confrontabili tra loro.

La differenza energetica tra i vari microstati $|S, M_S\rangle$, derivanti dal contributo di anisotropia assiale, può essere espressa in unità D . In particolare, la differenza tra gli stati $|1,0\rangle$ e $|1,\pm 1\rangle$ di un tripletto e gli stati di un quadrupletto $|3/2,\pm 3/2\rangle$ e $|3/2,\pm 1/2\rangle$ è rispettivamente pari a D e $2D$.

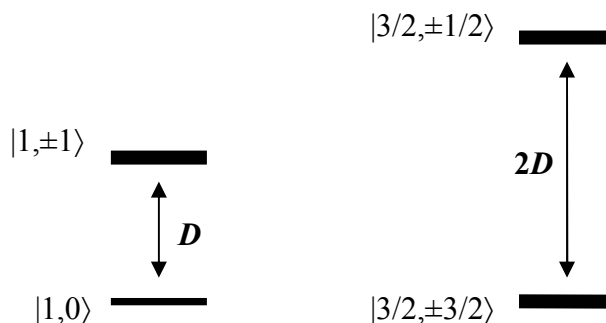


Fig. 3.47: Differenza di energia tra i microstati $|S, M_S\rangle$ di un tripletto e di un quadrupletto espressa in unità D .

Considerando il dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$, il valore $D_{S=1}$ per lo stato $S = 1$, ricavato dalla simulazione degli spettri EPR, dovrebbe corrispondere alla differenza di energia tra i picchi Ia e Ib delle misure INS (figura 3.34). Infatti, la divisione del picco I nei contributi Ia e Ib è una diretta conseguenza del contributo di anisotropia assiale per lo stato $S = 1$. L'accordo tra i due dati è buono: il valore $|D_{S=1}|$ è pari a 0.088 meV, mentre la differenza di energia tra il picco Ia e Ib è 0.076 meV.

Eccellente risulta l'accordo tra il valore di $D_{S=3/2}$ (0.042 meV) per lo stato $S = 3/2$, ricavato dalla simulazione degli spettri EPR del dimero $\{\text{Cr}_7\}_2$, e l'energia del picco I dei dati INS (figura 3.38). Il picco I è dovuto alla transizione tra i due doppietti generati dallo ZFS assiale dello stato $S = 3/2$. La transizione I ha un valore di 0.09 meV pari a circa $2D_{S=3/2}$.

Le simulazioni degli spettri EPR nell'ambito del modello SEL hanno partato a buoni accordi con i dati sperimentali nel caso dei dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$, $\{\text{Cr}_7\}_2$, dell'anello $\{\text{Cr}_6\}$ e della catena $\{\text{Cr}_7\}\text{SH}$, ma hanno evidenziato alcuni limiti nel caso dell'horseshoe $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$. I limiti del modello SEL nella simulazione di spettri EPR di un complesso $\{\text{Ni}_4\}$ ^[24] e delle ruote $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$ ^[21,25] sono stati recentemente evidenziati.

Il modello SEL prevede che lo spin totale S di ogni stato di spin sia un buon numero quantico e che quindi non vi sia alcun mescolamento tra i vari stati di spin. La

presenza di *spin-mixing* dipende fortemente da contributi anisotropi ed è inversamente proporzionale alla separazione energetica tra i vari stati.

Confrontando il dimerico $\{\text{Cr}_6\}_2$ e la catena $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ si nota che nel primo caso le simulazioni forniscono ottimi risultati, mentre, nel secondo il modello SEL risulta non applicabile. Inoltre, è anche evidente dalla diagonalizzazione dell'equazione 3.1 che la separazione energetica tra i vari stati di spin, nei due composti, è molto simile. Si pone quindi la domanda sul perché nel caso di $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ il modello applicato per gli altri cluster non sia valido. Le misure INS preliminari della catena $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$ sembrano fornire una prima risposta. Dalle prime simulazioni effettuate, risulta evidente che i termini anisotropi per la catena singola hanno un peso maggiore (circa il doppio) rispetto a quello evidenziato nel dimerico. Come precedentemente spiegato, i fenomeni di mescolamento tra i vari stati di spin, e quindi l'applicabilità del modello SEL, sono pesantemente influenzati dall'entità dei parametri di anisotropia. Per superare i limiti delle simulazioni basate sul modello SEL, recentemente è stato proposto, ed applicato con successo^[26], un nuovo programma basato su un approccio iterativo (algoritmo di Davidson). Attualmente, sono in corso simulazioni con questo nuovo approccio per i composti presentati.

3.5 Bibliografia

- [1] S. T. Ochsenbein, F. Tuna, M. Rancan, R. S. G. Davies, C. A. Muryn, O. Waldmann, R. Bircher, A. Sieber, G. Carver, H. Mutka, F. Fernandez-Alonso, A. Podlesnyak, L. P. Engelhardt, G. A. Timco, H. U. Güdel and R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 5144.
- [2] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, New York, 1986.
- [3] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, 1982, 29, 203.
- [4] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comp. Chem.* 2001, 22, 985.
- [5] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.*, 1999, 38.
- [6] O. Cador, D. Gatteschi, R. Sessoli, F. K. Larsen, J. Overgaard, A. L. Barra, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* 2004, 116, 5308; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5196.

-
- [7] M. Shanmugam, L. P. Englehardt, F. K. Larsen, M. Luban, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, J. Overgaard, E. Rentschler, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 8267.
- [8] L. P. Engelhardt, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, G. A. Timco, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 120, 938.
- [9] J. Glerup, H. Weihe, *Acta Chem. Scand.* 1991, 45, 444.
- [10] O. Waldmann, R. Bircher, G. Carver, A. Sieber, H. U. Güdel and H. Mutka, *Phys. Rev. B* 2007, 75, 174438/1.
- [11] O. Waldmann, G. Carver, C. Dobe, A. Sieber, H. U. Güdel, H. Mutka, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 1526.
- [12] O. Waldmann, G. Carver, C. Dobe, D. Biner, A. Sieber, H. U. Güdel, H. Mutka, J. Ollivier, N. E. Chakov, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 042507/1.
- [13] R. Bircher, G. Chaboussant, C. Dobe, H. U. Güdel, S. T. Ochsenein, A. Sieber, O. Waldmann, *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 209.
- [14] O. Waldmann, H. U. Güdel, *Phys. Rev. B* 2005, 72, 094422/1.
- [15] G. Chaboussant, R. Basler, A. Sieber, S. T. Ochsenein and H. U. Güdel, *Physica B* 2004, 350, 51.
- [16] R. Basler, C. Boskovic, G. Chaboussant, H. U. Güdel, M. Murrie, S. T. Ochsenein, A. Sieber *Chem. Phys. Chem.* 2003, 4, 910.
- [17] S. T. Ochsenein, O. Waldmann, A. Sieber, G. Carver, R. Bircher, H. U. Güdel, R. S. G. Davies, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, H. Mutka, F. Fernandez-Alonso, *Europhys. Lett.* 2007, 79, 17003/1.
- [18] E. J. L. McInnes, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 2577.
- [19] J. van Slageren, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. A. Smith, M. Helliwell, R. E. P. Winpenny, A. Cornia, A. L. Barra, A. G. M. Jansen, E. Rentschler, G. A. Timco, *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 277.
- [20] S. Carretta, J. van Slageren, T. Guidi, E. Liviotti, C. Mondelli, D. Rovai, A. Cornia, A. L. Dearden, F. Carsughi, M. Affronte, C. D. Frost, R. E. P. Winpenny, D. Gatteschi, G. Amoretti, R. Caciuffo, *Phys. Rev. B* 2003, 67, 094405/1.
- [21] R. Caciuffo, T. Guidi, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, C. Mondelli, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. B* 2005, 71, 174407/1.

- [22] M. Affronte, S. Carretta, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 2007, 1789.
- [23] O. Waldmann, *Phys. Rev. B* 2002, 65, 024424/1.
- [24] A. Wilson, J. Lawrence, E. C. Yang, M. Nakano, D. N. Hendrickson and S. Hill, *Phys. Rev.* 2006, 74.
- [25] [17] S. Piligkos, H. Weihe, E. Bill, F. Neese, H. E. Mkami, G. M. Smith, D. Collison, G. Rajaraman, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny and E. J. McInnes, *Submitted*.
- [26] S. Piligkos, E. Bill, D. Collison, E. J. McInnes, G. A. Timco, H. Weihe, R. E. P. Winpenny and F. Neese, *J. Am. Chem Soc.* , 2007, 129, 761.

Conclusioni

Nei capitoli precedenti è stata presentata la sintesi, la caratterizzazione strutturale e lo studio delle proprietà magnetiche di una classe di complessi polinucleari a catena di cromo (III).

Questi composti sono caratterizzati dalla presenza di fluoruri e carbossilati a ponte tra i vari centri metallici e sono quindi strettamente correlati ai cluster a ruota $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$, $\{\text{Cr}_6(\text{VO})_2\}$ e ai sistemi ciclici del tipo $\{\text{Cr}_x\text{Cu}_2\text{Cr}_x\}$ ($x = 4, 5, 6$).

L'approccio sintetico utilizzato ha permesso di isolare alcuni componenti di una famiglia di formula generale: $\{[\text{NH}_2\text{R}_2]_3[\text{Cr}_x\text{F}_{x+5}(\text{O}_2\text{CR})_{2x-2}]\}_n$. Tali catene, in virtù della loro forma ripiegata ad "U", vengono dette *horseshoe*.

Grazie all'effetto templante dei cationi dialchilammonio, è stato possibile ottenere catene tri-, esa-, epta-nucleari ($x = 3, 6, 7$) e un anello con sei centri cromo (III). L'ipotesi è che, sciogliendo il trifluoruro di cromo in acido pivalico, si ottenga una miscela di complessi a catena carichi negativamente. La presenza dei cationi dialchilammonio ha una triplice funzione: i) bilanciano la carica; ii) stabilizzano la formazione dei complessi a catena tramite la formazione di legami idrogeno con i fluoruri terminali delle catene; iii) in funzione del loro ingombro sterico, favoriscono la formazione di una particolare catena. Alcuni risultati preliminari evidenziano che è possibile ottenere un effetto templante anche in funzione della concentrazione del catione.

La presenza di fluoruri terminali alle estremità degli horseshoe porta alla formazione di legami idrogeno intercatena mediati dai cationi dialchilammonio. Quindi, il catione non solo influenza la nuclearità delle catene, ma anche la loro aggregazione supramolecolare. È possibile infatti isolare dimeri, tetrameri e polimeri supramolecolari di frammenti $[\text{Cr}_x\text{F}_{x+5}(\text{O}_2\text{CR})_{2x-2}]^{3-}$.

Gli horseshoe evidenziano anche una chimica molto interessante. Infatti, alcuni dei fluoruri terminali possono essere facilmente sostituiti attraverso reazioni con β -dichetoni. In questo modo, le catene non possono più formare legami idrogeno intermolecolari e si isola quindi una seconda tipologia di cluster di formula generale: $\{[\text{NH}_2\text{R}_2][\text{Cr}_x\text{F}_{x+1}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{2x-2}(\text{RCOCHCOR}')_2]\}$. Gli horseshoe possono anche essere usati come leganti polidentati per coordinare altri centri metallici attraverso i fluoruri terminali portando alla formazione di nuovi cluster eteronucleari.

I composti riportati rappresentano uno dei pochi esempi presenti in letteratura di complessi polinucleari a catena.

I cluster isolati presentano sempre accoppiamento antiferromagnetico tra i vari centri metallici. Il valore dello stato fondamentale di spin dipende dalla nuclearità del sistema: per catene con un numero pari di atomi di Cr (III) si avrà un singoletto, mentre, per catene con nuclearità dispari si avrà un quadrupletto ($S = 0$ per $n_{\text{Cr}} = 2k$, $S = 3/2$ per $n_{\text{Cr}} = 2k + 1$, k è un intero positivo).

Lo sviluppo di questi sistemi è motivato dalla necessità di capire la natura fisica dello stato fondamentale di spin e delle eccitazioni di spin derivanti dall'interazione di Heisenberg. In genere, in questi cluster, l'accoppiamento isotropo è il termine dominante. I cluster a ruota sono diventati dei sistemi prototipo in tal senso. In questo contesto, lo studio delle proprietà magnetiche di complessi a catena è molto importante poichè permette di valutare gli effetti legati al passaggio dalla struttura ciclica e quindi periodica alla struttura aperta delle catene (condizione non periodica).

Le misure di suscettività magnetica e INS evidenziano la necessità di utilizzare due diverse costanti di accoppiamento (J_A e J_B) nell'Hamiltoniano di spin delle catene sintetizzate. Una per descrivere l'accoppiamento dei centri terminali ed una per descrivere l'accoppiamento dei centri interni alla catena. La prima costante assume sempre valori inferiori rispetto alla seconda, che è invece in perfetto accordo con le costanti calcolate per i cluster a ruota.

Simulazioni QMC del tetramero $\{\text{Cr}_6\}_4$ suggeriscono che in questo caso sia necessaria una terza costante di scambio per descrivere un'accoppiamento tra le quattro catene $\{\text{Cr}_6\}$. Questa costante è un ordine di grandezza inferiore rispetto a J_A e J_B ed è ferromagnetica.

Le misure INS forniscono anche i valori di anisotropia dei dimeri $\{\text{Cr}_6\}_2$ e $\{\text{Cr}_7\}_2$, confermando che, anche in questi casi, come già evidenziato per le ruote,

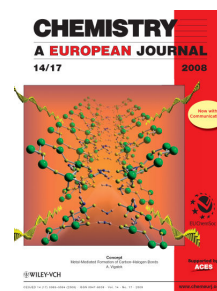
l'interazione isotropa è quella dominante. Inoltre, misure INS in presenza di campi magnetici di intensità variabile consentono di osservare lo splitting per effetto Zeeman e lo *spin crossing* dei primi due stati di spin eccitati del dimero $\{\text{Cr}_6\}_2$.

Gli spettri INS corrispondono a transizioni ben descritte dal modello delle bande *L* ed *E*. In particolare, $\{\text{Cr}_6\}_2$ e $\{\text{Cr}_7\}_2$ rappresentano uno dei pochi esempi noti di cluster in cui è possibile verificare sperimentalmente transizioni correlate ad eccitazioni ad onda di spin. Il confronto di $\{\text{Cr}_6\}_2$ con un anello a sei centri con spin $s_i = 3/2$ ha inoltre evidenziato come il passaggio dalla struttura ciclica alla struttura a catena aperta implichi la parziale rimozione di degenerazione delle eccitazioni ad onda di spin. Ciò è una diretta conseguenza della riduzione di simmetria.

I cluster sintetizzati forniscono spettri EPR fortemente dipendenti dalla temperatura. Gli spettri a 5 K sono stati simulati, nell'ambito del modello SEL. Tutti gli spettri sperimentali sono stati ben riprodotti come somma delle simulazioni dei primi due stati di spin diversi da zero, fornendo i parametri di ZFS degli stati simulati. Il modello SEL è risultato poco attendibile solo per il cluster $\{\text{Cr}_6\}\text{SH}$, probabilmente a causa di un maggior contributo anisotropo come suggerito da dati INS preliminari.

Pubblicazioni basate su questo lavoro

- M. Rancan, G. N. Newton, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, G. A. Timco, L. Cronin and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* 2008,1560.
- S. T. Ochsenein, F. Tuna, M. Rancan, R. S. G. Davies, C. A. Muryn, O. Waldmann, R. Bircher, A. Sieber, G. Carver, H. Mutka, F. Fernandez-Alonso, A. Podlesnyak, L. P. Engelhardt, G. A. Timco, H. U. Gudel and R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 5144.



Appendice A

Sintesi

I reagenti utilizzati sono stati forniti dalla Aldrich ed utilizzati senza ulteriori purificazioni. La sintesi di $\{\text{Ln}(\text{hfac})_3 \cdot \text{diglyme}\}$ (Ln = La, Ce, Pr) è stata effettuata seguendo la preparazione riportata in letteratura (G. Malandrino, I. L. Fragala', *Coord. Chem. Rev.*, 2006, 250, 1605.).

A.1 $\{[\text{}^n\text{Pr}_2\text{NH}_2]_3[\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_{10}]\}_2$ (1)

In una beuta in Teflon[®] FEP, sono stati mescolati 16.0 g (157 mmol) di acido pivalico, 2.25 g (22 mmol) di di-*n*-propilammina e 5.0 g (28 mmol) di $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Il tutto è stato posto sotto agitazione a 140°C e dopo 15 ore il sistema è stato riportato a temperatura ambiente. Al solido ottenuto sono stati aggiunti 50 ml di acetone ed è stato agitato per 5 ore. La sospensione formatasi è stata quindi filtrata in vuoto e il solido isolato è stato lavato con acetone ed essiccato all'aria. Al prodotto ottenuto sono stati aggiunti 75 ml di etere etilico e alla soluzione ottenuta sono stati aggiunti 30 ml di acetonitrile. Ciò ha portato alla formazione di un precipitato verde che è stato isolato mediante filtrazione in vuoto, lavato con tre porzioni da 25 ml di acetonitrile e successivamente con 15 ml di acetone. Dopo essiccamento all'aria sono stati recuperati 6.4 g (resa: 78.40 %) di polvere color verde chiaro. 1.0 g di polvere sono stati sciolti in THF a cui è stato aggiunto CH_3CN fino ad ottenere una miscela

THF/CH₃CN (1:1 v/v). Dopo due giorni a temperatura ambiente si sono ottenuti 0.90 g di cristalli aghiformi di color verde smeraldo (resa di cristallizzazione 90.00 %). Analisi elementari % teorica per C₁₃₆H₂₈₀Cr₁₂F₂₂N₆O₄₂ : Cr 17.60, C 42.01, H 7.28, N 2.37; % sperimentale: Cr 17.32, C 42.27, H 7.52, N 2.42.

A.2 {[Et₂NH₂]₃[Cr₆F₁₁(O₂CCMe₃)₁₀]}₂ (2)

In una beuta in Teflon[®] FEP, sono stati mescolati 16.0 g (157 mmol) di acido pivalico, 1.64 g (22 mmol) di dietilammina e 5.0 g (28 mmol) di CrF₃·4H₂O. Il tutto è stato posto sotto agitazione a 140°C e dopo 15 ore il sistema è stato riportato a temperatura ambiente. Al solido ottenuto sono stati aggiunti 50 ml di acetone ed è stato agitato per 5 ore. La sospensione formatasi è stata quindi filtrata in vuoto e il solido isolato è stato lavato con acetone ed essiccato all'aria. Al prodotto ottenuto sono stati aggiunti 75 ml di etere etilico e alla soluzione ottenuta sono stati aggiunti 30 ml di acetonitrile. Ciò ha portato alla formazione di un precipitato verde che è stato isolato mediante filtrazione in vuoto, lavato con tre porzioni da 25 ml di acetonitrile e successivamente con 15 ml di acetone. Dopo essiccamento all'aria, sono stati recuperati 6.1 g (71.4 %) di polvere color verde chiaro. Analisi elementare % teorica per C₁₂₄H₂₅₆Cr₁₂F₂₂N₆O₄₂: Cr 16.80, C 43.99, H 7.60, N 2.26; % sperimentale: Cr 16.87, C 43.92, H 7.39, N 2.25. Da una soluzione pentano/acetone (2:1 v/v), dopo 3 giorni a temperatura ambiente, si sono ottenuti cristalli aghiformi di color verde smeraldo (resa di cristallizzazione 86.30 %).

A.3 {[ⁿBu₂NH₂]₃[Cr₆F₁₁(O₂CCMe₃)₁₀]}₂ (3)

In una beuta in Teflon[®] FEP, sono stati mescolati 16.0 g (157 mmol) di acido pivalico, 2.55 g (22 mmol) di di-*n*-butilammina e 5.0 g (28 mmol) di CrF₃·4H₂O. Il tutto è stato posto sotto agitazione a 140°C e dopo 15 ore il sistema è stato riportato a temperatura ambiente. Al solido ottenuto sono stati aggiunti 50 ml di acetone ed è stato agitato per 5 ore. La sospensione formatasi è stata quindi filtrata in vuoto e il solido isolato è stato lavato con acetone ed essiccato all'aria. Il prodotto è stato estratto con due porzioni da 75 ml di etere etilico, il solvente è stato quindi rimosso ed il solido ottenuto è stato lavato con tre porzioni da 25 ml di acetonitrile e

successivamente con 15 ml di acetone. Dopo essiccamento all'aria, sono stati recuperati 5.7 g (63.60 %) di polvere color verde chiaro. Analisi elementare % teorica per $C_{148}H_{300}Cr_{12}F_{22}N_6O_{40}$: Cr 16.22, C 46.22, H 7.86, N 2.19; sperimentale: Cr 16.04, C 45.88, H 8.10, N 2.07. Da una soluzione esano/toluene (1:1 v/v), per lenta evaporazione del solvente (una settimana) a temperatura ambiente, si sono ottenuti cristalli aghiformi di color verde smeraldo.

A.4 $\{[Me_2NH_2]_3[Cr_6F_{11}(O_2CCMe_3)_{10}] \cdot 2.5 H_2O\}_4$ (4)

In una beuta in Teflon[®] FEP, sono stati mescolati 16.0 g (157 mmol) di acido pivalico, 1.34 g (11 mmol) di dimetilammonio dicarbammato e 5.0 g (28 mmol) di $CrF_3 \cdot 4H_2O$. Il tutto è stato posto sotto agitazione a 140°C e dopo 30 ore il sistema è stato riportato a temperatura ambiente e sono stati aggiunti 50 ml di acetone e 20 ml di etere etilico. La soluzione è stata agitata per 5 ore, e dopo filtrazione in vuoto si sono aggiunti 70 ml di acetonitrile ed il tutto è stato agitato per 3 giorni. Mediante filtrazione in vuoto è stato isolato un solido di color verde che è stato lavato con acetonitrile (50 ml) e, una volta essiccato, è stato estratto con 20 ml di etere etilico. La soluzione ottenuta è stata diluita con 30 ml di acetonitrile, agitata per 30 minuti e filtrata in vuoto. Il solido verde ottenuto è stato recuperato mediante filtrazione in vuoto, lavato con 10 ml di acetonitrile e 5 ml di acetone ed essiccato all'aria. Resa 0.32 g (2.10%). Analisi elementari % teorica per $C_{224}H_{476}Cr_{24}F_{44}N_{12}O_{90}$: Cr 18.19, C 39.21, H 6.99, N 2.45; sperimentale: Cr 17.71, C 38.73, H 7.12, N 2.27. Da una soluzione di etilacetato/acetonitrile (1:1 v/v), dopo un giorno a temperatura ambiente, si sono ottenuti cristalli aghiformi di color verde smeraldo.

A.5 $\{[(C_8H_{15})_2NH_2]_3Cr_3F_8(O_2CCMe_3)_4(Me_3CCO_2H)_2\}_\infty$ (5)

In una beuta in Teflon[®] FEP, sono stati mescolati 16.0 g (157 mmol) di acido pivalico, 5.3 g (22 mmol) di di-*n*-ottilammina e 5.0 g (28 mmol) di $CrF_3 \cdot 4H_2O$. Il tutto è stato posto sotto agitazione a 140°C per 15 ore ottenendo una massa viscosa di color verde scuro. Riportato il sistema a temperatura ambiente, sono stati aggiunti 70 ml di acetone ed è stato agitato per 5 ore. La sospensione formatasi è stata quindi filtrata in vuoto e il solido isolato è stato lavato con acetone (30 ml) ed essiccato

all'aria. Il prodotto è stato estratto con 100 ml di etere etilico (non tutto il solido viene estratto dall'etere*), e una volta filtrata, alla soluzione si sono aggiunti 30 ml di etere etilico. Il volume della soluzione è stato dimezzato all'evaporatore rotante e dopo una settimana si è ottenuto un precipitato microcristallino (3.5 g, resa 33.80 %). Il prodotto è stato identificato via analisi elementari come il composto **5a**. Analisi elementari % teorica per $C_{196}H_{372}Cr_{12}F_{22}N_6O_{40}$: Cr 13.88, C 52.37, H 8.34, N 1.87; sperimentale: Cr 12.89, C 52.56, H 9.75, N 1.67.

*La parte insolubile in etere etilico è stata estratta con 60 ml di diclorometano e filtrata in vuoto e diluita con acetone fino ad ottenere una soluzione torbida. Dopo due settimane, a temperatura ambiente, si sono ottenuti cristalli aghiformi di color verde smeraldo. I cristalli sono stati recuperati per filtrazione, lavati con acetone (10 ml), successivamente, con pentano (20 ml) ed asciugati all'aria. Resa 1.1 g (7.20 %). Il prodotto è stato identificato come il composto **5** mediante raggi X su cristallo singolo ed analisi elementari: % teorica per $C_{80}H_{152}Cr_3F_8N_3O_{12}$: Cr 9.42, C 58.02, H 9.25, N 2.54; % sperimentale: Cr 9.88, C 57.00, H 9.73, N 2.64. **x.5**

A.6 $\{[Pr_2NH_2]_3[Cr_7F_{12}(O_2CCMe_3)_{12}]\}_2$ (**6**)

In una beuta in Teflon[®] FEP, sono stati mescolati 16.0 g (157 mmol) di acido pivalico, 2.0 g (22 mmol) di diisopropilammina e 5.0 g (28 mmol) di $CrF_3 \cdot 4H_2O$. Il tutto è stato posto sotto agitazione a 140°C per 18 ore ottenendo una massa viscosa di color verde scuro. Il sistema è stato quindi portato a 100°C e per 5 ore è stato lasciato sotto un flusso continuo di azoto per rimuovere l'acido pivalico residuo fino ad ottenere un solido di color verde scuro. Il sistema è stato quindi riportato a temperatura ambiente, sono stati aggiunti 50 ml di acetone e il tutto è stato agitato per 5 ore. La sospensione formatasi è stata quindi filtrata in vuoto e il solido isolato è stato lavato con acetone ed essiccato all'aria. Al solido sono stati aggiunti 75 ml di etere etilico, la soluzione ottenuta è stata filtrata in vuoto, il solvente evaporato e il solido ottenuto è stato lavato con acetone (3 porzioni da 25 ml) ed essiccato all'aria ottenendo una polvere di color verde chiaro; resa 1.7 g (20.20 %). Analisi elementari % teorica per $C_{156}H_{316}Cr_{14}F_{24}N_6O_{50}$: Cr 17.09, C 43.98, H 7.48, N 1.97; % sperimentale: Cr 16.83, C 44.31, H 7.71, N 2.13. Da una soluzione pentano/acetone

(1:1 v/v), dopo 2 giorni a temperatura ambiente, si sono ottenuti cristalli aghiformi di color verde smeraldo (resa di cristallizzazione 72.70 %).

A.7 [(*ciclo*-Es)₂NH₂]₂[Cr₆F₁₀(O₂C^tBu)₁₀] (7)

In una beuta in Teflon[®] FEP, sono stati mescolati 16.0 g (157 mmol) di acido pivalico, 4.0 g (22 mmol) di di-*ciclo*-esilammina e 5.0 g (28 mmol) di CrF₃·4H₂O. Il tutto è stato posto sotto agitazione a 140°C per 15 ore ottenendo una massa viscosa di color verde scuro. Riportato il sistema a temperatura ambiente, sono stati aggiunti 70 ml di acetone ed è stato agitato per 5 ore. La sospensione formatasi è stata quindi filtrata in vuoto e il solido isolato è stato lavato con acetone (30 ml) ed essiccato all'aria. A questo solido sono stati aggiunti 100 ml di toluene, la soluzione ottenuta è stata filtrata. Dopo due settimane di lenta evaporazione del solvente a temperatura ambiente, 1.45 g (resa 33.55 %) di cristalli color verde smeraldo sono stati recuperati per filtrazione. Analisi elementari % teorica per C₇₄H₁₃₈Cr₆F₁₀N₂O₂₀: Cr 16.61, C 47.33, H 7.41, N 1.49; % sperimentale: Cr 16.54, C 47.51, H 7.61, N 1.52.

A.8 {[Et₂NH]₂}{[Et₂NH]₃[Cr₇F₁₂(O₂CCMe₃)₁₂]·[HO₂CCMe₃]₂}]₂ (8)

In una beuta in Teflon[®] FEP, sono stati mescolati 16.0 g (157 mmol) di acido pivalico, 0.82 g (22 mmol) di dietilammina e 5.0 g (28 mmol) di CrF₃·4H₂O. Il tutto è stato posto sotto agitazione a 140°C e dopo 15 ore il sistema è stato riportato a temperatura ambiente. Al solido ottenuto sono stati aggiunti 50 ml di acetone ed è stato agitato per 5 ore. La sospensione formatasi è stata quindi filtrata in vuoto e il solido isolato è stato lavato con acetone ed essiccato all'aria. Al prodotto ottenuto sono stati aggiunti 75 ml di etere etilico e alla soluzione ottenuta (non tutto il solido è stato estratto dall'etere etilico, circa 100 mg sono risultati insolubili*) sono stati aggiunti 30 ml di acetonitrile. Ciò ha portato alla formazione di un precipitato verde che è stato isolato mediante filtrazione in vuoto, lavato con tre porzioni da 25 ml di acetonitrile e successivamente con 15 ml di acetone. Dopo essiccamento all'aria, sono stati recuperati 3.2 g (36.57 %) di polvere color verde chiaro. Il solido è stato identificato come composto **2** tramite confronto della cella elementare da raggi X su cristallo singolo e analisi elementare (% teorica per C₁₂₄H₂₅₆Cr₁₂F₂₂N₆O₄₂: Cr

16.80, C 43.99, H 7.60, N 2.26; % sperimentale: Cr 16.91, C 43.50, H 7.40, N 2.28). Inoltre la soluzione estratta contiene tracce della ruota monometallica $[\text{CrF}(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_2]_8$ identificata mediante TLC ed analisi ES-MS: campione disciolto in THF/MeOH, eluente MeOH, m/z : + 2209 $[\text{M} + (\text{Na}^+)]$.

*La parte insolubile in etere etilico è stata estratta in THF e filtrata in vuoto. Il solvente è stato rimosso e il solido ottenuto (80 mg) è stato ricristallizzato da una soluzione pentano/acetone (1:1 v/v). Dopo 3 giorni a temperatura ambiente, si sono ottenuti cristalli aghiformi che hanno portato alla identificazione del composto **8** mediante raggi X su cristallo singolo.

A.9 $[(\text{Et}_2\text{NH}_2)\{\text{Cr}_6\text{F}_7(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{10}(\text{RCOCHCOR}')_2\}]$ (**9a** - **9f**)

9a) $\text{R} = \text{R}' = \text{CF}_3$; 0.5 g (0.14 mmol) di **2** e 0.25 g (0.28 mmol) di $\{\text{La}(\text{hfac})_3 \cdot \text{diglyme}\}$ sono stati sciolti in 20 ml di toluene e posti a riflusso per 5 ore. Il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante e il composto ottenuto è stato purificato mediante colonna cromatografica su gel di silice usando come eluente una miscela etilacetato/esano (1:1 v/v). Il composto **9a** viene eluato per primo; il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante ottenendo 0.34 g (resa: 61.99 %) di composto. Il composto è stato cristallizzato da una soluzione toluene/acetonitrile (1:1 v/v) lasciando la soluzione a riposo per una settimana a temperatura ambiente. Analisi elementari % teorica per $\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{Cr}_6\text{F}_{19}\text{N}_1\text{O}_{24}$: Cr 16.04, C 39.53, H 5.39, N 0.72; % sperimentale: Cr 16.51, C 39.76, H 6.03, N 0.81. ES-MS (campione disciolto in THF/MeOH, eluente MeOH) m/z : - 1870 $[\text{M} - (\text{Et}_2\text{NH}_2)]^-$, + 2017 $[\text{M} + (\text{Et}_2\text{NH}_2)]^+$; + 1961 $[\text{M} + (\text{H}_3\text{O})]^+$.

9b) $\text{R} = \text{R}' = \text{CF}_3$; 0.5 g (0.14 mmol) di **2** e 0.25 g (0.28 mmol) di $\{\text{Ce}(\text{hfac})_3 \cdot \text{diglyme}\}$ sono stati sciolti in 20 ml di toluene e posti a riflusso per 5 ore. Il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante e il composto ottenuto è stato purificato mediante colonna cromatografica su gel di silice usando come eluente una miscela etilacetato/esano (1:1 v/v). Il composto **9b** viene eluato per primo; il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante ottenendo 0.30 g (resa: 54.70 %) di composto. Analisi elementari % teorica per $\text{C}_{64}\text{H}_{104}\text{Cr}_6\text{F}_{19}\text{N}_1\text{O}_{24}$: Cr 16.04, C 39.53, H 5.39, N 0.72; % sperimentale: Cr 16.32, C 39.12, H 5.51, N

0.69. ES-MS (campione disciolto in THF/MeOH, eluente MeOH) m/z : - 1870 [M - (Et₂NH₂)]⁻, + 2017 [M + (Et₂NH₂)]⁺; + 1961 [M + (H₃O)]⁺.

9c) R = R' = CF₃; 0.5 g (0.14 mmol) di **2** e 0.25 g (0.28 mmol) di {Pr(hfac)₃·diglyme} sono stati sciolti in 20 ml di toluene e posti a riflusso per 5 ore. Il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante e il composto ottenuto è stato purificato mediante colonna cromatografica su gel di silice usando come eluente una miscela etilacetato/esano (1:1 v/v). Il composto **9c** viene eluato per primo; il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante ottenendo 0.36 g (resa: 65.64 %) di composto. Analisi elementari % teorica per C₆₄H₁₀₄Cr₆F₁₉N₁O₂₄ : Cr 16.04, C 39.53, H 5.39, N 0.72; % sperimentale: Cr 16.43, C 39.23, H 5.22, N

0.79. ES-MS (campione disciolto in THF/MeOH, eluente MeOH) m/z : - 1870 [M - (Et₂NH₂)]⁻, + 2017 [M + (Et₂NH₂)]⁺; + 1961 [M + (H₃O)]⁺.

9d) R = R' = CF₃; 0.5 g (0.14 mmol) di **2** e 0.24 g (1.15 mmol) di 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandione (Hhfa) sono stati sciolti in 20 ml di toluene e posti a riflusso per 5 ore. Il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante e il composto ottenuto è stato purificato mediante colonna cromatografica su gel di silice usando come eluente una miscela etilacetato/esano (1:1 v/v). Il composto **9d** viene eluato per primo; il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante ottenendo 0.50 g (resa: 91.16 %) di composto. Il composto è stato cristallizzato da una soluzione toluene/acetonitrile (1:1 v/v) lasciando la soluzione a riposo per tre giorni a temperatura ambiente. Analisi elementari % teorica per C₆₄H₁₀₄Cr₆F₁₉N₁O₂₄ : Cr 16.04, C 39.53, H 5.39, N 0.72; % sperimentale: Cr 16.24, C 39.66, H 5.42, N

0.65. ES-MS (campione disciolto in THF/MeOH, eluente MeOH) m/z : - 1870 [M - (Et₂NH₂)]⁻, + 2017 [M + (Et₂NH₂)]⁺; + 1961 [M + (H₃O)]⁺.

9e) R = R' = CH₃; 0.75 g (0.21 mmol) di **2** e 0.17 g (1.71 mmol) di 2,4-pentandione (Hacac) sono stati sciolti in 50 ml di toluene e posti a riflusso per 24 ore. Il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante e il composto ottenuto è stato purificato mediante colonna cromatografica su gel di silice usando come eluente una miscela THF/esano (1:2 v/v). Il composto **9e** viene eluato come secondo prodotto; il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante ottenendo 0.43 g (resa: 48.80 %) di composto. Analisi elementari % teorica per C₆₄H₁₁₆Cr₆F₇N₁O₂₄ : Cr

18.05, C 44.47, H 6.76, N 0.81; % sperimentale: Cr 17.91, C 44.62, H 6.93, N 0.85. ES-MS (campione disciolto in THF/MeOH, eluente MeOH) m/z : - 1654 [M - (Et₂NH₂)]⁻, + 1802 [M + (NH₂Et₂)]⁺; + 1751 [M + Na]⁺; + 1694 [M - (Et₂NH₂) + K + H]⁺; + 1678 [M - (Et₂NH₂) + Na + H]⁺.

9f) R = C₆H₅, R' = CF₃; 0.5 g (0.14 mmol) di **2** e 0.25 g (1.15 mmol) di 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butandione (Hbtfa) sono stati sciolti in 20 ml di toluene e posti a riflusso per 20 ore. Il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante e il composto ottenuto è stato purificato mediante colonna cromatografica su gel di silice usando come eluente una miscela miscela etilacetato/esano (1:10 v/v). Il composto **9f** viene eluato come secondo prodotto; il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante ottenendo 0.22 g (resa: 42.10 %) di composto. Analisi elementari % teorica per C₇₄H₁₁₄Cr₆F₁₃N₁O₂₄ : Cr 15.91, C 45.33, H 5.86, N 0.71; % sperimentale: Cr 15.55, C 44.01, H 5.33, N 0.64. ES-MS (campione disciolto in THF/MeOH, eluente MeOH) m/z : - 1886 [M - (Et₂NH₂)]⁻, + 2033 [M + (NH₂Et₂)]⁺; + 1979 [M + (H₃O)]⁺.

A.10 [(ⁱPr₂NH₂){Cr₇F₈(O₂C^tBu)₁₂(hfta)₂}] (10)

0.90 g (0.21 mmol) di **6** e 0.44 g (2.10 mmol) di 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandione (Hhfa) sono stati sciolti in 30 ml di diclorometano e posti a riflusso per 4 ore. Il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante e il composto ottenuto è stato purificato mediante colonna cromatografica su gel di silice usando come eluente una miscela miscela etilacetato/esano (1:10 v/v). Il composto **10** viene eluato come primo prodotto; il solvente è stato quindi eliminato tramite evaporatore rotante ottenendo 0.26 g (resa: 27.17 %) di composto. Il composto è stato cristallizzato da una soluzione etilacetato/acetonitrile (1:1 v/v) lasciando la soluzione a riposo per poche ore a temperatura ambiente. Analisi elementari % teorica per C₇₆H₁₂₆Cr₇F₂₀NO₂₈ : Cr 16.21, C 40.65, H 5.66, N 0.62; % sperimentale: Cr 16.47, C 41.02, H 5.98, N 0.67. ES-MS (campione disciolto in THF/MeOH, eluente MeOH) m/z : - 2143 [M - (ⁱPr₂NH₂)]⁻, + 2347 [M + (ⁱPr₂NH₂)]⁺; + 2268 [M + Na]⁺.

A.11 (NH₂Et₂)[{Cr₆F₁₁(O₂C^tBu)₁₀}₄Na₁₄CrF₆]•6H₂O•6MeCN (11 – 11a)

11) A 1.0 g (0.18 mmol) di **1**, sciolto in 100 ml di una miscela THF/EtOH (1:1), sono stati aggiunti 0.66 g (10.15 mmol) di NaN₃. La sospensione ottenuta è stata agitata per un 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente è stato quindi rimosso tramite evaporatore rotante e il solido ottenuto è stato disciolto in 100 ml di esano, agitato per 30 minuti e l'eccesso di sodio azide è stato eliminato tramite filtrazione in vuoto. **11** è stato purificato tramite colonna cromatografica su gel di silice usando come eluente THF con il 5 % di etilacetato. Dopo evaporazione del solvente sono stati isolati 0.75 g (resa: 80.25 %). Il composto è stato cristallizzato da una soluzione etere etilico/acetonitrile (1:1 v/v) lasciando la soluzione a riposo due giorni a 5°C. Analisi elementari % teorica per C₂₁₆H₄₀₂Cr₂₅F₅₀N₇Na₁₄O₈₆: Cr 18.45, C 36.82, H 5.75, N 1.39, Na 4.57; % sperimentale: Cr 17.98, C 37.31, H 6.07, N 1.52.

11a) A 1.0 g (0.18 mmol) di **1**, sciolto in 100 ml di una miscela THF/EtOH (1:1), sono stati aggiunti controlla moli 0.66 g (10.15 mmol) di NaOCN. La sospensione ottenuta è stata agitata per un 24 ore a temperatura ambiente. Il solvente è stato quindi rimosso tramite evaporatore rotante e il solido ottenuto è stato disciolto in 100 ml di esano, agitato per 30 minuti e l'eccesso di sodio azide è stato eliminato tramite filtrazione in vuoto. **11a** è stato purificato tramite colonna cromatografica su gel di silice usando come eluente THF con il 5 % di etilacetato. Dopo evaporazione del solvente sono stati isolati 0.72 g (resa: 77.04 %). Il composto è stato cristallizzato da una soluzione etere etilico/acetonitrile (1:1 v/v) lasciando la soluzione a riposo per 24 ore a 5°C. L'identità del composto **11a** è stata confermata dal confronto della cella elementare con quella di **11** e dalle analisi elementari: % teorica per C₂₁₆H₄₀₂Cr₂₅F₅₀N₇Na₁₄O₈₆: Cr 18.45, C 36.82, H 5.75, N 1.39, Na 4.57; % sperimentale: Cr 18.09, C 37.51, H 6.11, N 1.41.

Appendice B

Data una mole di un composto, immerso in un campo magnetico B , il campione acquisisce una magnetizzazione correlata al campo magnetico da:

$$\chi_M = \frac{\partial M}{\partial B} \quad \text{B. 1}$$

dove χ è la suscettività magnetica molare. Per campi abbastanza piccoli è possibile scrivere:

$$\chi_M = \frac{M}{B} \quad \text{B. 2}$$

Il paramagnetismo è dipendente dalla temperatura, ma è indipendente dal campo magnetico. La suscettività magnetica molare è inversamente proporzionale alla temperatura, come descritto dalla legge di Curie. La costante di Curie, per sistemi magneticamente diluiti è:

$$C = \chi_M T = \frac{N\beta^2}{3k_B} g^2 [S(S+1)] \approx \frac{g^2}{8} S(S+1) \quad \text{B.3}$$

dove S è lo spin dello stato fondamentale.

Per n centri metallici non interagenti, l'equazione B.3 diventa:

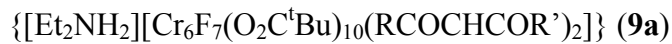
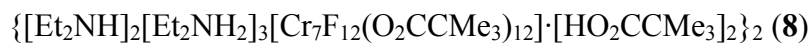
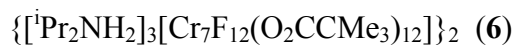
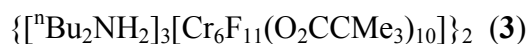
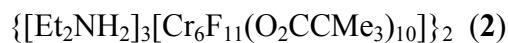
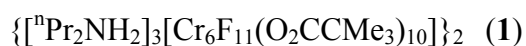
$$\chi_M T \approx \frac{g^2}{8} \cdot n \cdot s_i(s_i + 1) \quad \text{B.4}$$

dove s_i è lo spin dei singoli ioni.

Appendice C

Studi cristallografici

Vengono qui riportati i dati cristallografici dei composti:



Composto	1	2	3
Formula	$C_{136}H_{284}Cr_{12}F_{22}N_6O_{44}$	$C_{124}H_{264}Cr_{12}F_{22}N_6O_{46}$	$C_{160}H_{320}Cr_{12}F_{22}N_6O_{42}$
MM	3749.70	3617.42	4042.22
Sistema cristallino	Monoclino	Monoclino	Monoclino
Gruppo spaziale	$P2_1/n$	$P2_1/a$	$P2_1/c$
a/Å	19.7047(11)	20.179(3)	13.5117(5)
b/Å	25.7316(13)	19.7482(11)	19.9890(5)
c/Å	21.9000(11)	26.749(3)	42.9987(10)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	111.545(5)	110.523(13)	93.429(3)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
U/Å ³	10328.2(9)	9983(2)	11592.5(6)
T /K	100(2)	100(2)	100(2)
Z	2	2	2
μ/mm^{-1}	0.685	0.707	0.614
Riflessi	10776	15931	12142
Riflessi con $F_o > 4\sigma(F_o)$	7245	7280	10670
R1	0.0957	0.0692	0.1717

Tab. C.1: Dati sperimentali degli studi di diffrazione dei raggi X per i **1, 2, 3**.

Composto	4	5	6
Formula	$C_{224}H_{484}Cr_{24}F_{44}N_{12}O_{94}$	$C_{78}H_{162}Cr_3F_8N_3O_{12}$	$C_{157}H_{315}Cr_{14}F_{24}N_6O_{49}$
MM	6934.24	1642.10	4255.15
Sistema cristallino	Triclino	Triclino	Monoclino
Gruppo spaziale	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	16.9344(19)	16.835(5)	27.106(2)
<i>b</i> /Å	23.910(3)	17.057(5)	32.551(3)
<i>c</i> /Å	25.631(3)	18.219(5)	27.3129(19)
α /°	76.986(12)	71.765(5)	90
β /°	78.374(10)	85.874(5)	93.509(6)
γ /°	69.423(11)	72.304(5)	90
<i>U</i> /Å ³	9381.0(18)	4732(2)	24054(3)
T /K	100(2)	100 (2)	100(2)
Z	1	2	4
μ /mm ⁻¹	0.750	0.674	0.683
Riflessi	11250	10342	19021
Riflessi con $F_o > 4\sigma(F_o)$	7363	6440	10288
R1	0.1134	0.0892	0.0986

Tab. C.2: Dati sperimentali degli studi di diffrazione dei raggi X per i **4**, **5**, **6**.

Composto	7	8	9a
Formula	$C_{74}H_{138}Cr_6F_{10}N_2O_{20}$	$C_{174}H_{348}Cr_{14}F_{24}N_6O_{56}$	$C_{64}H_{106}Cr_6F_{19}NO_{24}$
MM	1877.85	4604.58	1946.50
Sistema cristallino	<i>P</i> -1	Triclino	Monoclino
Gruppo spaziale	Triclino	<i>P</i> -1	<i>P</i> ₂ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	13.5776(4)	16.5837(9)	28.7650(5)
<i>b</i> /Å	14.2949(6)	19.5298(11)	15.4800(3)
<i>c</i> /Å	16.0756(9)	21.0610(9)	22.2360(8)
α /°	86.165(7)	84.139(4)	90
β /°	66.497(8)	81.387(4)	91.7810(8)
γ /°	70.294(3)	81.203(4)	90
<i>U</i> /Å ³	2683.5(6)	6643.0(6)	9896.5(4)
T /K	100(2)	100(2)	100(2)
<i>Z</i>	2	1	4
μ /mm ⁻¹	0.652	0.625	0.749
Riflessi	12870	16130	7863
Riflessi con $F_o > 4\sigma(F_o)$	10981	8747	4795
R1	0.0762	0.0829	0.0818

Tab. C.3: Dati sperimentali degli studi di diffrazione dei raggi X per i 7, 8, 9a.

Composto	10	11
Formula	$C_{76}H_{126}Cr_7F_{20}NO_{28}$	$C_{215}H_{402.5}Cr_{25}F_{50}N_{6.5}Na_{14}O_{87}$
MM	2245.75	7042.8
Sistema cristallino	Ortorombico	Monoclino
Gruppo spaziale	$C2/c$	$P2_1/n$
a/Å	25.0467(2)	23.4569(11)
b/Å	20.5334(7)	20.8495(10)
c/Å	24.2186(4)	41.501(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	101.90(1)	104.1300(10)
$\gamma/^\circ$	90	90
U/Å ³	12184.8(6)	19682.6(17)
T /K	100(2)	100(2)
Z	1	2
μ/mm^{-1}	0.723	0.714
Riflessi	11568	16780
Riflessi con $F_o > 4\sigma(F_o)$	8759	11616
R1	0.0867	0.1022

Tab. C.4: Dati sperimentali degli studi di diffrazione dei raggi X per i **10**, **11**.

Distanze di legame Cr-F e Cr-O in **1**

Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)	Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)
Cr1	F1	1.950(7)	Cr4	F3	1.920(6)
Cr1	F6	1.865(8)	Cr4	F4	1.914(5)
Cr1	F7	1.860(8)	Cr4	O10	1.951(8)
Cr1	F8	1.862(9)	Cr4	O12	1.969(9)
Cr1	O1	1.999(9)	Cr4	O13	1.960(8)
Cr1	O3	1.996(8)	Cr4	O15	1.948(8)
Cr2	F1	1.905(5)	Cr5	F4	1.930(7)
Cr2	F2	1.918(7)	Cr5	F5	1.899(6)
Cr2	O2	1.955(9)	Cr5	O14	1.970(7)
Cr2	O4	1.960(8)	Cr5	O16	1.964(8)
Cr2	O5	1.965(8)	Cr5	O17	1.960(1)
Cr2	O7	1.958(8)	Cr5	O19	1.956(7)
Cr3	F2	1.908(6)	Cr6	F5	1.956(5)
Cr3	F3	1.922(6)	Cr6	F9	1.870(1)
Cr3	O6	1.975(6)	Cr6	F10	1.853(7)
Cr3	O8	1.962(7)	Cr6	F11	1.857(8)
Cr3	O9	1.952(8)	Cr6	O18	2.000(1)
Cr3	O11	1.970(5)	Cr6	O20	1.992(8)

Angoli di legame F-Cr-F, F-Cr-O, O-Cr-O, Cr-F-Cr in **1**

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi
F1	Cr1	F6	89.2(3)	F3	Cr4	O13	88.0(3)
F1	Cr1	F7	89.1(3)	F3	Cr4	O15	178.0(3)
F1	Cr1	F8	178.9(3)	F4	Cr4	O10	178.0(3)
F1	Cr1	O1	90.0(3)	F4	Cr4	O12	89.7(3)
F1	Cr1	O3	91.6(3)	F4	Cr4	O13	91.2(3)
F6	Cr1	F7	90.9(3)	F4	Cr4	O15	90.4(3)
F6	Cr1	F8	91.5(3)	O10	Cr4	O12	90.4(3)
F6	Cr1	O1	178.6(4)	O10	Cr4	O13	88.7(3)
F6	Cr1	O3	91.7(3)	O10	Cr4	O15	87.6(3)
F7	Cr1	F8	90.0(4)	O12	Cr4	O13	178.3(3)
F7	Cr1	O1	88.0(4)	O12	Cr4	O15	87.5(3)
F7	Cr1	O3	177.3(4)	O13	Cr4	O15	94.0(3)
F8	Cr1	O1	89.3(4)	F4	Cr5	F5	88.1(3)

F8	Cr1	O3	89.3(4)	F4	Cr5	O14	89.7(3)
O1	Cr1	O3	89.4(4)	F4	Cr5	O16	91.2(3)
F1	Cr2	F2	89.4(2)	F4	Cr5	O17	179.2(3)
F1	Cr2	O2	92.9(3)	F4	Cr5	O19	88.7(3)
F1	Cr2	O4	91.2(3)	F5	Cr5	O14	88.3(3)
F1	Cr2	O5	89.1(3)	F5	Cr5	O16	178.4(3)
F1	Cr2	O7	178.9(3)	F5	Cr5	O17	92.7(3)
F2	Cr2	O2	176.8(3)	F5	Cr5	O19	91.9(3)
F2	Cr2	O4	89.9(3)	O14	Cr5	O16	93.1(3)
F2	Cr2	O5	90.5(3)	O14	Cr5	O17	90.6(4)
F2	Cr2	O7	90.0(3)	O14	Cr5	O19	178.4(4)
O2	Cr2	O4	92.3(3)	O16	Cr5	O17	88.0(4)
O2	Cr2	O5	87.3(3)	O16	Cr5	O19	86.7(3)
O2	Cr2	O7	87.8(3)	O17	Cr5	O19	91.0(4)
O4	Cr2	O5	179.5(3)	F5	Cr6	F9	88.1(3)
O4	Cr2	O7	87.9(3)	F5	Cr6	F10	89.8(3)
O5	Cr2	O7	91.8(3)	F5	Cr6	F11	179.6(3)
F2	Cr3	F3	88.3(2)	F5	Cr6	O18	91.7(3)
F2	Cr3	O6	90.9(3)	F5	Cr6	O20	89.6(3)
F2	Cr3	O8	93.5(3)	F9	Cr6	F10	91.1(4)
F2	Cr3	O9	178.1(3)	F9	Cr6	F11	91.6(4)
F2	Cr3	O11	87.9(3)	F9	Cr6	O18	178.2(4)
F3	Cr3	O6	88.5(3)	F9	Cr6	O20	90.2(4)
F3	Cr3	O8	177.9(3)	F10	Cr6	F11	89.8(4)
F3	Cr3	O9	90.3(3)	F10	Cr6	O18	90.6(4)
F3	Cr3	O11	92.4(3)	F10	Cr6	O20	178.5(4)
O6	Cr3	O8	92.7(3)	F11	Cr6	O18	88.7(4)
O6	Cr3	O9	90.3(3)	F11	Cr6	O20	90.7(4)
O6	Cr3	O11	178.4(3)	O18	Cr6	O20	88.0(4)
O8	Cr3	O9	87.9(3)	Cr1	F1	Cr2	123.6(3)
O8	Cr3	O11	86.4(3)	Cr2	F2	Cr3	124.0(3)
O9	Cr3	O11	91.0(3)	Cr3	F3	Cr4	122.6(3)
F3	Cr4	F4	89.2(2)	Cr4	F4	Cr5	123.8(3)
F3	Cr4	O10	92.8(3)	Cr5	F5	Cr6	124.9(3)
F3	Cr4	O12	90.6(3)				

Distanze di legame Cr-F e Cr-O in **2**

Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)	Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)
Cr1	F1	1.940(3)	Cr4	F3	1.910(3)
Cr1	F6	1.865(4)	Cr4	F4	1.906(3)
Cr1	F7	1.879(4)	Cr4	O10	1.950(4)
Cr1	F8	1.865(3)	Cr4	O12	1.944(3)
Cr1	O1	1.991(5)	Cr4	O13	1.937(4)
Cr1	O3	2.006(4)	Cr4	O15	1.942(4)
Cr2	F1	1.891(3)	Cr5	F4	1.916(3)
Cr2	F2	1.924(4)	Cr5	F5	1.896(4)
Cr2	O2	1.930(4)	Cr5	O14	1.954(5)
Cr2	O4	1.952(5)	Cr5	O16	1.951(6)
Cr2	O5	1.958(4)	Cr5	O17	1.950(4)
Cr2	O7	1.970(4)	Cr5	O19	1.939(4)
Cr3	F2	1.909(3)	Cr6	F5	1.943(3)
Cr3	F3	1.918(3)	Cr6	F9	1.852(3)
Cr3	O6	1.948(4)	Cr6	F10	1.871(5)
Cr3	O8	1.965(4)	Cr6	F11	1.854(3)
Cr3	O9	1.953(4)	Cr6	O18	1.981(5)
Cr3	O11	1.954(4)	Cr6	O20	1.990(4)

Angoli di legame F-Cr-F, F-Cr-O, O-Cr-O, Cr-F-Cr in **2**

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi
F1	Cr1	F6	88.7(2)	F3	Cr4	O13	178.5(2)
F1	Cr1	F7	90.3(2)	F3	Cr4	O15	89.8(2)
F1	Cr1	F8	179.0(2)	F4	Cr4	O10	88.6(2)
F1	Cr1	O1	89.3(2)	F4	Cr4	O12	179.2(2)
F1	Cr1	O3	91.5(2)	F4	Cr4	O13	92.1(2)
F6	Cr1	F7	92.0(2)	F4	Cr4	O15	91.4(2)
F6	Cr1	F8	92.2(2)	O10	Cr4	O12	91.2(2)
F6	Cr1	O1	89.0(2)	O10	Cr4	O13	88.1(2)
F6	Cr1	O3	178.0(2)	O10	Cr4	O15	179.1(2)
F7	Cr1	F8	89.2(2)	O12	Cr4	O13	87.0(2)
F7	Cr1	O1	179.0(2)	O12	Cr4	O15	88.8(2)
F7	Cr1	O3	90.0(2)	O13	Cr4	O15	91.0(2)
F8	Cr1	O1	91.2(2)	F4	Cr5	F5	88.7(1)

F8	Cr1	O3	87.7(2)	F4	Cr5	O14	90.9(2)
O1	Cr1	O3	89.0(2)	F4	Cr5	O16	90.5(2)
F1	Cr2	F2	87.9(1)	F4	Cr5	O17	89.9(2)
F1	Cr2	O2	91.1(2)	F4	Cr5	O19	177.9(2)
F1	Cr2	O4	92.6(2)	F5	Cr5	O14	179.5(2)
F1	Cr2	O5	179.5(2)	F5	Cr5	O16	90.0(2)
F1	Cr2	O7	89.5(2)	F5	Cr5	O17	92.3(2)
F2	Cr2	O2	88.4(2)	F5	Cr5	O19	92.5(2)
F2	Cr2	O4	179.4(2)	O14	Cr5	O16	90.2(2)
F2	Cr2	O5	92.1(2)	O14	Cr5	O17	87.5(2)
F2	Cr2	O7	90.2(2)	O14	Cr5	O19	87.9(2)
O2	Cr2	O4	91.1(2)	O16	Cr5	O17	177.7(2)
O2	Cr2	O5	88.4(2)	O16	Cr5	O19	87.8(2)
O2	Cr2	O7	178.5(2)	O17	Cr5	O19	91.8(2)
O4	Cr2	O5	87.4(2)	F5	Cr6	F9	89.0(2)
O4	Cr2	O7	90.2(2)	F5	Cr6	F10	90.5(2)
O5	Cr2	O7	91.0(2)	F5	Cr6	F11	178.8(2)
F2	Cr3	F3	88.9(1)	F5	Cr6	O18	90.8(2)
F2	Cr3	O6	90.3(2)	F5	Cr6	O20	90.3(2)
F2	Cr3	O8	91.5(2)	F9	Cr6	F10	92.2(2)
F2	Cr3	O9	89.8(2)	F9	Cr6	F11	89.9(2)
F2	Cr3	O11	177.4(2)	F9	Cr6	O18	88.8(2)
F3	Cr3	O6	178.7(2)	F9	Cr6	O20	178.7(2)
F3	Cr3	O8	88.5(2)	F10	Cr6	F11	89.9(2)
F3	Cr3	O9	90.2(2)	F10	Cr6	O18	178.4(2)
F3	Cr3	O11	93.3(2)	F10	Cr6	O20	89.0(2)
O6	Cr3	O8	90.6(2)	F11	Cr6	O18	88.8(2)
O6	Cr3	O9	90.7(2)	F11	Cr6	O20	90.8(2)
O6	Cr3	O11	87.6(2)	O18	Cr6	O20	90.0(2)
O8	Cr3	O9	178.2(2)	Cr1	F1	Cr2	124.9(2)
O8	Cr3	O11	87.1(2)	Cr2	F2	Cr3	123.9(2)
O9	Cr3	O11	91.6(2)	Cr3	F3	Cr4	123.2(2)
F3	Cr4	F4	89.1(1)	Cr4	F4	Cr5	124.8(2)
F3	Cr4	O10	91.1(2)	Cr5	F5	Cr6	124.4(2)
F3	Cr4	O12	91.7(1)				

Distanze di legame Cr-F e Cr-O in **3**

Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)	Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)
Cr1	F1	1.938(8)	Cr4	F3	1.921(9)
Cr1	F6	1.863(9)	Cr4	F4	1.907(8)
Cr1	F7	1.86(1)	Cr4	O10	1.94(1)
Cr1	F8	1.859(9)	Cr4	O12	1.93(1)
Cr1	O1	2.02(1)	Cr4	O13	1.94(1)
Cr1	O3	2.02(1)	Cr4	O15	1.96(1)
Cr2	F1	1.897(8)	Cr5	F4	1.919(8)
Cr2	F2	1.929(8)	Cr5	F5	1.900(9)
Cr2	O2	1.94(1)	Cr5	O14	1.98(1)
Cr2	O4	1.96(1)	Cr5	O16	1.95(1)
Cr2	O5	1.953(9)	Cr5	O17	1.94(1)
Cr2	O7	1.97(1)	Cr5	O19	1.96(1)
Cr3	F2	1.898(8)	Cr6	F5	1.960(8)
Cr3	F3	1.918(9)	Cr6	F9	1.870(8)
Cr3	O6	1.95(1)	Cr6	F10	1.87(1)
Cr3	O8	1.95(1)	Cr6	F11	1.870(8)
Cr3	O9	1.96(1)	Cr6	O18	2.02(1)
Cr3	O11	1.96(1)	Cr6	O20	2.01(1)

Angoli di legame F-Cr-F, F-Cr-O, O-Cr-O, Cr-F-Cr in **3**

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi
F1	Cr1	F6	89.3(4)	F3	Cr4	O13	177.6(5)
F1	Cr1	F7	91.4(4)	F3	Cr4	O15	89.8(4)
F1	Cr1	F8	179.0(4)	F4	Cr4	O10	90.1(5)
F1	Cr1	O1	90.1(4)	F4	Cr4	O12	178.5(5)
F1	Cr1	O3	91.0(4)	F4	Cr4	O13	92.4(5)
F6	Cr1	F7	92.7(4)	F4	Cr4	O15	89.9(4)
F6	Cr1	F8	91.7(4)	O10	Cr4	O12	91.2(5)
F6	Cr1	O1	88.9(4)	O10	Cr4	O13	87.0(5)
F6	Cr1	O3	177.1(5)	O10	Cr4	O15	178.8(5)
F7	Cr1	F8	88.8(4)	O12	Cr4	O13	86.8(6)
F7	Cr1	O1	177.8(4)	O12	Cr4	O15	88.8(5)
F7	Cr1	O3	90.2(5)	O13	Cr4	O15	91.8(5)
F8	Cr1	O1	89.7(4)	F4	Cr5	F5	89.8(4)

F8	Cr1	O3	88.0(4)	F4	Cr5	O14	90.2(5)
O1	Cr1	O3	88.2(5)	F4	Cr5	O16	91.7(5)
F1	Cr2	F2	89.3(4)	F4	Cr5	O17	88.7(5)
F1	Cr2	O2	92.1(4)	F4	Cr5	O19	177.5(5)
F1	Cr2	O4	93.1(4)	F5	Cr5	O14	178.0(5)
F1	Cr2	O5	179.5(4)	F5	Cr5	O16	90.7(5)
F1	Cr2	O7	89.2(4)	F5	Cr5	O17	91.1(5)
F2	Cr2	O2	88.9(4)	F5	Cr5	O19	92.4(5)
F2	Cr2	O4	177.6(5)	O14	Cr5	O16	91.3(5)
F2	Cr2	O5	91.1(4)	O14	Cr5	O17	86.9(5)
F2	Cr2	O7	90.9(4)	O14	Cr5	O19	87.6(6)
O2	Cr2	O4	90.7(5)	O16	Cr5	O17	178.1(5)
O2	Cr2	O5	88.2(5)	O16	Cr5	O19	89.5(5)
O2	Cr2	O7	178.7(5)	O17	Cr5	O19	90.0(5)
O4	Cr2	O5	86.5(5)	F5	Cr6	F9	88.4(4)
O4	Cr2	O7	89.5(5)	F5	Cr6	F10	89.1(4)
O5	Cr2	O7	90.5(5)	F5	Cr6	F11	177.1(4)
F2	Cr3	F3	87.8(4)	F5	Cr6	O18	92.3(4)
F2	Cr3	O6	90.6(4)	F5	Cr6	O20	90.7(4)
F2	Cr3	O8	91.6(4)	F9	Cr6	F10	93.3(4)
F2	Cr3	O9	91.1(4)	F9	Cr6	F11	93.2(4)
F2	Cr3	O11	178.6(5)	F9	Cr6	O18	90.5(4)
F3	Cr3	O6	178.0(4)	F9	Cr6	O20	176.7(4)
F3	Cr3	O8	87.4(4)	F10	Cr6	F11	88.4(4)
F3	Cr3	O9	91.5(5)	F10	Cr6	O18	176.0(5)
F3	Cr3	O11	93.5(5)	F10	Cr6	O20	89.8(5)
O6	Cr3	O8	91.4(5)	F11	Cr6	O18	90.1(4)
O6	Cr3	O9	89.8(5)	F11	Cr6	O20	87.8(4)
O6	Cr3	O11	88.1(5)	O18	Cr6	O20	86.4(5)
O8	Cr3	O9	177.1(5)	Cr1	F1	Cr2	125.8(4)
O8	Cr3	O11	87.8(5)	Cr2	F2	Cr3	123.9(4)
O9	Cr3	O11	89.6(5)	Cr3	F3	Cr4	122.8(4)
F3	Cr4	F4	89.4(4)	Cr4	F4	Cr5	124.2(4)
F3	Cr4	O10	91.4(5)	Cr5	F5	Cr6	124.1(4)
F3	Cr4	O12	91.4(5)				

Distanze di legame Cr-F e Cr-O in **4**

Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)	Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)
Cr1	F9	1.945(5)	Cr4	F11	1.893(6)
Cr1	F14	1.863(5)	Cr4	F12	1.896(4)
Cr1	F15	1.882(7)	Cr4	O10	1.957(8)
Cr1	F16	1.882(6)	Cr4	O12	1.966(6)
Cr1	O1	1.997(6)	Cr4	O13	1.95(1)
Cr1	O3	2.000(8)	Cr4	O15	1.964(7)
Cr2	F9	1.879(4)	Cr5	F12	1.923(5)
Cr2	F10	1.916(7)	Cr5	F13	1.906(6)
Cr2	O2	1.956(7)	Cr5	O14	1.959(9)
Cr2	O4	1.920(9)	Cr5	O16	1.942(8)
Cr2	O5	1.966(6)	Cr5	O17	1.947(9)
Cr2	O7	1.971(7)	Cr5	O19	1.947(8)
Cr3	F10	1.906(5)	Cr6	F13	1.954(5)
Cr3	F11	1.938(5)	Cr6	F17	1.875(5)
Cr3	O6	1.955(8)	Cr6	F18	1.875(8)
Cr3	O8	1.96(1)	Cr6	F19	1.889(6)
Cr3	O9	1.960(8)	Cr6	O18	1.986(8)
Cr3	O11	1.944(8)	Cr6	O20	1.981(8)

Angoli di legame F-Cr-F, F-Cr-O, O-Cr-O, Cr-F-Cr in **4**

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi
F9	Cr1	F14	178.1(2)	F11	Cr4	O13	177.4(3)
F9	Cr1	F15	88.4(2)	F11	Cr4	O15	89.5(3)
F9	Cr1	F16	87.0(2)	F12	Cr4	O10	88.5(3)
F9	Cr1	O1	90.2(3)	F12	Cr4	O12	178.9(3)
F9	Cr1	O3	89.5(2)	F12	Cr4	O13	91.2(3)
F14	Cr1	F15	91.2(3)	F12	Cr4	O15	92.5(3)
F14	Cr1	F16	91.1(3)	O10	Cr4	O12	90.8(3)
F14	Cr1	O1	91.7(3)	O10	Cr4	O13	88.2(4)
F14	Cr1	O3	91.0(3)	O10	Cr4	O15	178.6(3)
F15	Cr1	F16	87.3(3)	O12	Cr4	O13	87.9(3)
F15	Cr1	O1	89.8(3)	O12	Cr4	O15	88.2(3)
F15	Cr1	O3	177.6(3)	O13	Cr4	O15	92.8(3)
F16	Cr1	O1	176.0(3)	F12	Cr5	F13	89.7(2)

F16	Cr1	O3	93.7(3)	F12	Cr5	O14	91.3(3)
O1	Cr1	O3	89.1(3)	F12	Cr5	O16	90.8(3)
F9	Cr2	F10	86.9(2)	F12	Cr5	O17	88.3(3)
F9	Cr2	O2	90.5(3)	F12	Cr5	O19	177.4(3)
F9	Cr2	O4	93.9(3)	F13	Cr5	O14	178.8(3)
F9	Cr2	O5	178.6(3)	F13	Cr5	O16	90.4(3)
F9	Cr2	O7	88.1(3)	F13	Cr5	O17	91.7(3)
F10	Cr2	O2	91.7(3)	F13	Cr5	O19	92.1(3)
F10	Cr2	O4	178.3(3)	O14	Cr5	O16	90.3(3)
F10	Cr2	O5	91.9(3)	O14	Cr5	O17	87.6(4)
F10	Cr2	O7	90.4(3)	O14	Cr5	O19	87.0(4)
O2	Cr2	O4	89.8(3)	O16	Cr5	O17	177.7(4)
O2	Cr2	O5	90.3(3)	O16	Cr5	O19	87.2(3)
O2	Cr2	O7	177.4(3)	O17	Cr5	O19	93.7(4)
O4	Cr2	O5	87.2(3)	F13	Cr6	F17	179.1(2)
O4	Cr2	O7	88.2(3)	F13	Cr6	F18	90.3(3)
O5	Cr2	O7	91.2(3)	F13	Cr6	F19	88.8(3)
F10	Cr3	F11	89.9(2)	F13	Cr6	O18	89.4(3)
F10	Cr3	O6	92.4(3)	F13	Cr6	O20	91.8(3)
F10	Cr3	O8	91.9(3)	F17	Cr6	F18	89.7(3)
F10	Cr3	O9	88.4(3)	F17	Cr6	F19	90.3(2)
F10	Cr3	O11	178.8(3)	F17	Cr6	O18	90.7(3)
F11	Cr3	O6	177.5(3)	F17	Cr6	O20	89.1(3)
F11	Cr3	O8	87.7(3)	F18	Cr6	F19	89.3(3)
F11	Cr3	O9	92.1(3)	F18	Cr6	O18	179.2(3)
F11	Cr3	O11	90.6(3)	F18	Cr6	O20	88.8(3)
O6	Cr3	O8	91.0(4)	F19	Cr6	O18	89.9(3)
O6	Cr3	O9	89.2(3)	F19	Cr6	O20	178.0(3)
O6	Cr3	O11	87.2(4)	O18	Cr6	O20	92.0(3)
O8	Cr3	O9	179.7(4)	Cr1	F9	Cr2	125.2(3)
O8	Cr3	O11	89.2(4)	Cr2	F10	Cr3	124.7(3)
O9	Cr3	O11	90.5(3)	Cr3	F11	Cr4	123.2(3)
F11	Cr4	F12	87.6(2)	Cr4	F12	Cr5	124.3(3)
F11	Cr4	O10	89.5(3)	Cr5	F13	Cr6	124.1(3)
F11	Cr4	O12	93.3(3)				

Distanze di legame Cr-F e Cr-O in **5**

Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)	Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)
Cr1	F1	1.926(3)	Cr2	O4	1.941(6)
Cr1	F3	1.862(4)	Cr2	O5	1.970(5)
Cr1	F9	1.898(5)	Cr2	O7	1.914(5)
Cr1	F10	1.878(5)	Cr3	F2	1.930(3)
Cr1	O1	2.010(5)	Cr3	F6	1.849(5)
Cr1	O3	1.999(6)	Cr3	F7	1.909(5)
Cr2	F1	1.896(3)	Cr3	F8	1.867(3)
Cr2	F2	1.904(4)	Cr3	O6	1.997(6)
Cr2	O2	1.941(5)	Cr3	O8	1.982(6)

Angoli di legame F-Cr-F, F-Cr-O, O-Cr-O, Cr-F-Cr in **5**

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi
F1	Cr1	F3	176.4(2)	O2	Cr2	O4	89.9(2)
F1	Cr1	F9	87.6(2)	O2	Cr2	O5	87.1(2)
F1	Cr1	F10	86.7(2)	O2	Cr2	O7	177.0(2)
F1	Cr1	O1	93.2(2)	O4	Cr2	O5	92.3(2)
F1	Cr1	O3	88.4(2)	O4	Cr2	O7	87.9(2)
F3	Cr1	F9	88.8(2)	O5	Cr2	O7	91.0(2)
F3	Cr1	F10	94.0(2)	F2	Cr3	F6	87.3(2)
F3	Cr1	O1	90.3(2)	F2	Cr3	F7	87.3(2)
F3	Cr1	O3	91.0(2)	F2	Cr3	F8	175.9(2)
F9	Cr1	F10	92.3(2)	F2	Cr3	O6	88.1(2)
F9	Cr1	O1	178.0(2)	F2	Cr3	O8	93.4(2)
F9	Cr1	O3	89.9(2)	F6	Cr3	F7	91.1(2)
F10	Cr1	O1	89.6(2)	F6	Cr3	F8	94.4(2)
F10	Cr1	O3	174.5(2)	F6	Cr3	O6	175.3(2)
O1	Cr1	O3	88.3(2)	F6	Cr3	O8	90.5(2)
F1	Cr2	F2	83.9(2)	F7	Cr3	F8	89.0(2)
F1	Cr2	O2	92.2(2)	F7	Cr3	O6	89.3(2)
F1	Cr2	O4	92.1(2)	F7	Cr3	O8	178.3(2)
F1	Cr2	O5	175.5(2)	F8	Cr3	O6	90.2(2)
F1	Cr2	O7	89.9(2)	F8	Cr3	O8	90.3(2)
F2	Cr2	O2	89.4(2)	O6	Cr3	O8	89.1(2)
F2	Cr2	O4	175.8(2)	Cr1	F1	Cr2	126.5(2)
F2	Cr2	O5	91.7(2)	Cr2	F2	Cr3	125.5(2)

F2	Cr2	O7	93.0(2)
----	-----	----	---------

Distanze di legame Cr-F e Cr-O in **6**

Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)	Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)
Cr1	F1	1.841(9)	Cr4	O12	1.94(1)
Cr1	F2	1.851(9)	Cr4	O13	1.957(9)
Cr1	F3	1.86(1)	Cr4	O15	1.95(1)
Cr1	F4	1.941(8)	Cr5	F7	1.923(9)
Cr1	O2	2.03(1)	Cr5	F8	1.900(9)
Cr1	O3	2.01(1)	Cr5	O14	1.96(1)
Cr2	F4	1.903(8)	Cr5	O16	1.93(2)
Cr2	F5	1.908(9)	Cr5	O17	1.96(1)
Cr2	O1	1.94(1)	Cr5	O19	1.95(1)
Cr2	O4	1.93(1)	Cr6	F8	1.95(1)
Cr2	O6	1.95(1)	Cr6	F9	1.900(9)
Cr2	O8	1.97(1)	Cr6	O18	1.97(1)
Cr3	F5	1.905(8)	Cr6	O20	1.97(1)
Cr3	F6	1.939(9)	Cr6	O21	1.91(1)
Cr3	O5	1.92(1)	Cr6	O24	1.93(2)
Cr3	O7	1.95(1)	Cr7	F9	1.958(9)
Cr3	O9	1.944(9)	Cr7	F10	1.862(9)
Cr3	O11	1.95(1)	Cr7	F11	1.88(1)
Cr4	F6	1.926(9)	Cr7	F12	1.868(9)
Cr4	F7	1.920(9)	Cr7	O22	2.03(1)
Cr4	O10	1.95(1)	Cr7	O23	2.00(1)

Angoli di legame F-Cr-F, F-Cr-O, O-Cr-O, Cr-F-Cr in **6**

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi
F1	Cr1	F2	89.3(4)	O10	Cr4	O15	178.8(5)
F1	Cr1	F3	92.6(4)	O12	Cr4	O13	84.5(4)
F1	Cr1	F4	177.5(4)	O12	Cr4	O15	86.6(5)
F1	Cr1	O2	91.6(4)	O13	Cr4	O15	91.2(5)
F1	Cr1	O3	86.2(4)	F7	Cr5	F8	91.6(4)
F2	Cr1	F3	94.5(4)	F7	Cr5	O14	93.7(4)
F2	Cr1	F4	89.9(4)	F7	Cr5	O16	89.4(5)

F2	Cr1	O2	177.6(4)	F7	Cr5	O17	90.2(4)
F2	Cr1	O3	90.2(4)	F7	Cr5	O19	177.5(5)
F3	Cr1	F4	89.8(4)	F8	Cr5	O14	174.1(5)
F3	Cr1	O2	87.7(4)	F8	Cr5	O16	90.8(5)
F3	Cr1	O3	175.2(4)	F8	Cr5	O17	90.4(4)
F4	Cr1	O2	89.1(4)	F8	Cr5	O19	90.2(5)
F4	Cr1	O3	91.5(4)	O14	Cr5	O16	91.8(5)
O2	Cr1	O3	87.6(4)	O14	Cr5	O17	87.1(5)
F4	Cr2	F5	90.5(3)	O14	Cr5	O19	84.5(6)
F4	Cr2	O1	90.2(4)	O16	Cr5	O17	178.7(5)
F4	Cr2	O4	95.9(4)	O16	Cr5	O19	88.9(6)
F4	Cr2	O6	178.5(4)	O17	Cr5	O19	91.5(5)
F4	Cr2	O8	85.8(4)	F8	Cr6	F9	89.3(4)
F5	Cr2	O1	91.6(4)	F8	Cr6	O18	89.9(4)
F5	Cr2	O4	173.3(4)	F8	Cr6	O20	94.8(5)
F5	Cr2	O6	88.1(4)	F8	Cr6	O21	88.3(5)
F5	Cr2	O8	90.3(4)	F8	Cr6	O24	179.7(5)
O1	Cr2	O4	90.0(5)	F9	Cr6	O18	91.0(4)
O1	Cr2	O6	90.6(5)	F9	Cr6	O20	175.9(5)
O1	Cr2	O8	175.6(5)	F9	Cr6	O21	93.1(5)
O4	Cr2	O6	85.4(5)	F9	Cr6	O24	90.6(5)
O4	Cr2	O8	88.6(4)	O18	Cr6	O20	89.5(5)
O6	Cr2	O8	93.4(4)	O18	Cr6	O21	175.4(5)
F5	Cr3	F6	87.5(4)	O18	Cr6	O24	89.8(5)
F5	Cr3	O5	93.6(4)	O20	Cr6	O21	86.5(6)
F5	Cr3	O7	88.9(4)	O20	Cr6	O24	85.4(6)
F5	Cr3	O9	88.8(4)	O21	Cr6	O24	92.0(6)
F5	Cr3	O11	177.5(4)	F9	Cr7	F10	89.0(4)
F6	Cr3	O5	176.4(4)	F9	Cr7	F11	90.7(4)
F6	Cr3	O7	90.6(4)	F9	Cr7	F12	178.7(4)
F6	Cr3	O9	90.1(4)	F9	Cr7	O22	90.0(4)
F6	Cr3	O11	90.9(4)	F9	Cr7	O23	90.5(4)
O5	Cr3	O7	92.8(5)	F10	Cr7	F11	92.0(4)
O5	Cr3	O9	86.4(4)	F10	Cr7	F12	92.1(4)
O5	Cr3	O11	88.1(5)	F10	Cr7	O22	88.2(4)
O7	Cr3	O9	177.6(5)	F10	Cr7	O23	177.8(5)
O7	Cr3	O11	89.1(5)	F11	Cr7	F12	89.8(4)
O9	Cr3	O11	93.1(5)	F11	Cr7	O22	179.4(5)
F6	Cr4	F7	91.5(4)	F11	Cr7	O23	90.2(4)
F6	Cr4	O10	90.9(4)	F12	Cr7	O22	89.6(4)
F6	Cr4	O12	92.9(4)	F12	Cr7	O23	88.3(4)
F6	Cr4	O13	177.3(4)	O22	Cr7	O23	89.6(5)

F6	Cr4	O15	88.6(4)	Cr1	F4	Cr2	123.3(4)
F7	Cr4	O10	90.2(4)	Cr2	F5	Cr3	123.1(4)
F7	Cr4	O12	174.9(4)	Cr3	F6	Cr4	122.1(5)
F7	Cr4	O13	91.2(4)	Cr4	F7	Cr5	122.3(5)
F7	Cr4	O15	90.9(4)	Cr5	F8	Cr6	122.8(5)
O10	Cr4	O12	92.4(4)	Cr6	F9	Cr7	123.7(5)
O10	Cr4	O13	89.3(4)				

Distanze di legame Cr-F e Cr-O in 7

Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)	Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)
CR3	O10	1.9545(1)	CR2	F2	1.8696(1)
CR3	O8	1.9536(1)	CR2	F1	1.9333(1)
CR3	O7	1.9522(1)	CR1	O11	1.9724(1)
CR3	O5	1.9607(1)	CR1	O9	1.9445(1)
CR3	F5	1.9127(1)	CR1	O3	1.9518(1)
CR3	F3	1.9204(1)	CR1	F4	1.8748(1)
CR2	O6	1.9611(1)	CR1	F3	1.9388(1)
CR2	O4	1.9736(1)	CR1	F1	1.9348(1)
CR2	O2	1.9574(1)	CR2	F5	1.9342(1)

Angoli di legame F-Cr-F, F-Cr-O, O-Cr-O, Cr-F-Cr in 7

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi
F1	CR1	F3	91.45	O6	CR2	F5	92.21
F1	CR1	F4	90.49	F3	CR3	F5	93.17
F1	CR1	O3	91.72	F3	CR3	O5	90.57
F1	CR1	O9	175.87	F3	CR3	O7	175.10
F1	CR1	O11	88.00	F3	CR3	O8	92.82
F3	CR1	F4	178.03	F3	CR3	O10	89.67
F3	CR1	O3	88.52	F5	CR3	O5	90.43
F3	CR1	O9	92.30	F5	CR3	O7	91.33
F3	CR1	O11	90.28	F5	CR3	O8	173.58
F4	CR1	O3	91.80	F5	CR3	O10	89.32
F4	CR1	O9	85.77	O5	CR3	O7	91.33
F4	CR1	O11	89.41	O5	CR3	O8	87.22
O3	CR1	O9	86.66	O5	CR3	O10	179.66

O3	CR1	O11	178.76	O7	CR3	O8	82.77
O9	CR1	O11	93.70	O7	CR3	O10	88.45
F1	CR2	F2	91.22	O8	CR3	O10	93.01
F1	CR2	O2	91.55	CR1	F1	CR2	135.63
F1	CR2	O4	90.31	CR1	F3	CR3	123.77
F1	CR2	O6	177.89	CR3	F5	CR2	124.19
F1	CR2	F5	88.25	C1	O2	CR2	136.84
F2	CR2	O2	92.06	C1	O3	CR1	137.25
F2	CR2	O4	87.98	CR2	O4	C6	135.14
F2	CR2	O6	88.33	C6	O5	CR3	131.01
F2	CR2	F5	179.35	CR2	O6	C11	130.54
O2	CR2	O4	178.14	C11	O7	CR3	136.24
O2	CR2	O6	86.41	C16	O8	CR3	135.24
O2	CR2	F5	88.33	C16	O9	CR1	132.42
O4	CR2	O6	91.73	C21	O10	CR3	131.85
O4	CR2	F5	91.64	C21	O11	CR1	133.57

Distanze di legame Cr-F e Cr-O in **8**

Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)	Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)
Cr1	F1	1.937(4)	Cr4	O12	1.965(6)
Cr1	F7	1.892(5)	Cr4	O13	1.950(7)
Cr1	F8	1.876(6)	Cr4	O15	1.971(6)
Cr1	F9	1.880(6)	Cr5	F4	1.929(5)
Cr1	O1	1.988(6)	Cr5	F5	1.924(5)
Cr1	O3	2.005(7)	Cr5	O14	1.962(7)
Cr2	F1	1.916(4)	Cr5	O16	1.961(7)
Cr2	F2	1.925(5)	Cr5	O17	1.971(7)
Cr2	O2	1.950(6)	Cr5	O19	1.968(6)
Cr2	O4	1.968(7)	Cr6	F5	1.936(5)
Cr2	O5	1.963(6)	Cr6	F6	1.924(5)
Cr2	O7	1.989(6)	Cr6	O18	1.987(6)
Cr3	F2	1.933(4)	Cr6	O20	1.974(6)
Cr3	F3	1.923(5)	Cr6	O21	1.943(6)
Cr3	O6	1.958(5)	Cr6	O23	1.938(6)
Cr3	O8	1.952(7)	Cr7	F6	1.963(6)
Cr3	O9	1.964(7)	Cr7	F10	1.871(7)
Cr3	O11	1.957(6)	Cr7	F11	1.849(7)
Cr4	F3	1.920(5)	Cr7	F12	1.870(7)

Cr4	F4	1.929(4)	Cr7	O22	2.005(7)
Cr4	O10	1.966(6)	Cr7	O24	1.992(7)

Angoli di legame F-Cr-F, F-Cr-O, O-Cr-O, Cr-F-Cr in **8**

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi
F1	Cr1	F7	87.6(2)	O10	Cr4	O15	177.8(3)
F1	Cr1	F8	88.9(2)	O12	Cr4	O13	87.0(3)
F1	Cr1	F9	177.8(2)	O12	Cr4	O15	87.3(3)
F1	Cr1	O1	91.3(2)	O13	Cr4	O15	91.1(3)
F1	Cr1	O3	91.3(2)	F4	Cr5	F5	88.4(2)
F7	Cr1	F8	90.8(2)	F4	Cr5	O14	93.0(2)
F7	Cr1	F9	90.3(3)	F4	Cr5	O16	89.9(2)
F7	Cr1	O1	89.0(2)	F4	Cr5	O17	88.7(2)
F7	Cr1	O3	177.0(3)	F4	Cr5	O19	179.4(2)
F8	Cr1	F9	90.3(3)	F5	Cr5	O14	178.5(2)
F8	Cr1	O1	179.8(3)	F5	Cr5	O16	89.2(2)
F8	Cr1	O3	91.9(3)	F5	Cr5	O17	92.2(2)
F9	Cr1	O1	89.6(3)	F5	Cr5	O19	91.0(2)
F9	Cr1	O3	90.7(3)	O14	Cr5	O16	91.0(3)
O1	Cr1	O3	88.2(3)	O14	Cr5	O17	87.6(3)
F1	Cr2	F2	87.5(2)	O14	Cr5	O19	87.5(3)
F1	Cr2	O2	91.2(2)	O16	Cr5	O17	177.9(3)
F1	Cr2	O4	93.6(2)	O16	Cr5	O19	89.8(3)
F1	Cr2	O5	177.9(2)	O17	Cr5	O19	91.6(3)
F1	Cr2	O7	88.6(2)	F5	Cr6	F6	87.8(2)
F2	Cr2	O2	90.0(2)	F5	Cr6	O18	89.4(2)
F2	Cr2	O4	178.6(2)	F5	Cr6	O20	94.1(2)
F2	Cr2	O5	90.5(2)	F5	Cr6	O21	177.6(2)
F2	Cr2	O7	91.1(2)	F5	Cr6	O23	88.7(2)
O2	Cr2	O4	90.7(3)	F6	Cr6	O18	90.3(2)
O2	Cr2	O5	89.5(3)	F6	Cr6	O20	178.0(2)
O2	Cr2	O7	178.9(3)	F6	Cr6	O21	91.7(2)
O4	Cr2	O5	88.3(3)	F6	Cr6	O23	92.0(2)
O4	Cr2	O7	88.2(3)	O18	Cr6	O20	90.2(3)
O5	Cr2	O7	90.6(3)	O18	Cr6	O21	88.3(3)
F2	Cr3	F3	87.7(2)	O18	Cr6	O23	177.0(3)
F2	Cr3	O6	94.2(2)	O20	Cr6	O21	86.4(3)
F2	Cr3	O8	91.3(2)	O20	Cr6	O23	87.6(3)

F2	Cr3	O9	87.0(2)	O21	Cr6	O23	93.7(3)
F2	Cr3	O11	178.1(2)	F6	Cr7	F10	86.7(3)
F3	Cr3	O6	177.8(2)	F6	Cr7	F11	89.9(3)
F3	Cr3	O8	90.3(2)	F6	Cr7	F12	177.9(3)
F3	Cr3	O9	91.4(2)	F6	Cr7	O22	91.2(3)
F3	Cr3	O11	91.1(2)	F6	Cr7	O24	89.5(3)
O6	Cr3	O8	90.8(3)	F10	Cr7	F11	88.4(3)
O6	Cr3	O9	87.5(3)	F10	Cr7	F12	93.2(3)
O6	Cr3	O11	87.0(3)	F10	Cr7	O22	177.9(3)
O8	Cr3	O9	177.5(3)	F10	Cr7	O24	89.2(3)
O8	Cr3	O11	90.2(3)	F11	Cr7	F12	92.2(3)
O9	Cr3	O11	91.5(3)	F11	Cr7	O22	91.4(3)
F3	Cr4	F4	89.1(2)	F11	Cr7	O24	177.5(3)
F3	Cr4	O10	90.1(2)	F12	Cr7	O22	88.9(3)
F3	Cr4	O12	93.2(2)	F12	Cr7	O24	88.4(3)
F3	Cr4	O13	178.8(2)	O22	Cr7	O24	91.0(3)
F3	Cr4	O15	87.7(2)	Cr1	F1	Cr2	122.7(2)
F4	Cr4	O10	89.0(2)	Cr2	F2	Cr3	122.2(2)
F4	Cr4	O12	177.3(2)	Cr3	F3	Cr4	122.8(2)
F4	Cr4	O13	90.7(2)	Cr4	F4	Cr5	122.6(2)
F4	Cr4	O15	91.3(2)	Cr5	F5	Cr6	121.9(2)
O10	Cr4	O12	92.5(3)	Cr6	F6	Cr7	123.7(3)
O10	Cr4	O13	91.0(3)				

Distanze di legame Cr-F e Cr-O in **9a**

Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)	Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)
Cr1	F1	1.9025	Cr3	O6	1.9505
F1	Cr2	1.9222	Cr3	O8	1.9256
F2	Cr2	1.9252	Cr3	O9	1.9554
F2	Cr3	1.9062	Cr4	O10	1.9525
F3	Cr3	1.9187	Cr3	O11	1.9497
Cr4	F3	1.9120	Cr4	O12	1.9402
F4	Cr4	1.9221	Cr4	O13	1.9383
F4	Cr5	1.9171	Cr5	O14	1.9344
Cr5	F5	1.9345	Cr4	O15	1.9474
F5	Cr6	1.9079	Cr5	O16	1.9440
Cr1	F6	1.8423	Cr5	O17	1.9486
Cr6	F7	1.8427	Cr6	O18	1.9420

Cr1	O1	1.9533	Cr5	O19	1.9668
Cr2	O2	1.9484	O20	Cr6	1.9684
Cr1	O3	1.9463	O22	Cr1	1.9593
O4	Cr2	1.9598	Cr6	O23	1.9795
Cr2	O5	1.9544	Cr6	O24	1.9787

Angoli di legame F-Cr-F, F-Cr-O, O-Cr-O, Cr-F-Cr in **10**

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi
F1	Cr1	F6	90.33	F3	Cr4	O13	179.34
F1	Cr1	O1	91.55	F3	Cr4	O15	88.50
F1	Cr1	O3	92.53	F4	Cr4	O10	89.45
F1	Cr1	O22	88.29	F4	Cr4	O12	177.75
F1	Cr1	O21	174.25	F4	Cr4	O13	91.65
F6	Cr1	O1	90.74	F4	Cr4	O15	90.06
F6	Cr1	O3	175.93	O10	Cr4	O12	92.60
F6	Cr1	O22	89.63	O10	Cr4	O13	88.39
F6	Cr1	O21	88.00	O10	Cr4	O15	179.50
O1	Cr1	O3	92.08	O12	Cr4	O13	87.47
O1	Cr1	O22	179.60	O12	Cr4	O15	87.89
O1	Cr1	O21	82.97	O13	Cr4	O15	91.72
O3	Cr1	O22	87.56	F4	Cr5	F5	88.33
O3	Cr1	O21	89.43	F4	Cr5	O14	90.67
O22	Cr1	O21	97.19	F4	Cr5	O16	92.02
F1	Cr2	F2	87.58	F4	Cr5	O17	90.46
F1	Cr2	O2	90.21	F4	Cr5	O19	177.62
F1	Cr2	O4	90.99	F5	Cr5	O14	178.47
F1	Cr2	O5	179.47	F5	Cr5	O16	89.26
F1	Cr2	O7	89.82	F5	Cr5	O17	89.97
F2	Cr2	O2	87.77	F5	Cr5	O19	93.90
F2	Cr2	O4	178.14	O14	Cr5	O16	91.93
F2	Cr2	O5	92.54	O14	Cr5	O17	88.88
F2	Cr2	O7	91.26	O14	Cr5	O19	87.12
O2	Cr2	O4	93.42	O16	Cr5	O17	177.38
O2	Cr2	O5	89.28	O16	Cr5	O19	87.17
O2	Cr2	O7	179.02	O17	Cr5	O19	90.39
O4	Cr2	O5	88.90	F5	Cr6	F7	90.61
O4	Cr2	O7	87.56	F5	Cr6	O18	93.05
O5	Cr2	O7	90.69	F5	Cr6	O20	91.40

F2	Cr3	F3	88.69	F5	Cr6	O23	176.89
F2	Cr3	O6	91.42	F5	Cr6	O24	88.74
F2	Cr3	O8	92.32	F7	Cr6	O18	92.57
F2	Cr3	O9	88.86	F7	Cr6	O20	175.98
F2	Cr3	O11	178.17	F7	Cr6	O23	92.09
F3	Cr3	O6	179.83	F7	Cr6	O24	90.70
F3	Cr3	O8	89.02	O18	Cr6	O20	90.80
F3	Cr3	O9	90.78	O18	Cr6	O23	88.36
F3	Cr3	O11	92.94	O18	Cr6	O24	176.26
O6	Cr3	O8	91.11	O20	Cr6	O23	85.81
O6	Cr3	O9	89.09	O20	Cr6	O24	85.87
O6	Cr3	O11	86.95	O23	Cr6	O24	89.70
O8	Cr3	O9	178.80	Cr1	F1	Cr2	124.56
O8	Cr3	O11	86.87	Cr2	F2	Cr3	123.65
O9	Cr3	O11	91.96	Cr3	F3	Cr4	123.81
F3	Cr4	F4	88.98	Cr4	F4	Cr5	123.89
F3	Cr4	O10	91.39	Cr5	F5	Cr6	122.69
F3	Cr4	O12	91.91				

Angoli di legame F-Cr-F, F-Cr-O, O-Cr-O, Cr-F-Cr in **10**

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi
F1	Cr1	F2	89.3(4)	O10	Cr4	O15	178.8(5)
F1	Cr1	F3	92.6(4)	O12	Cr4	O13	84.5(4)
F1	Cr1	F4	177.5(4)	O12	Cr4	O15	86.6(5)
F1	Cr1	O2	91.6(4)	O13	Cr4	O15	91.2(5)
F1	Cr1	O3	86.2(4)	F7	Cr5	F8	91.6(4)
F2	Cr1	F3	94.5(4)	F7	Cr5	O14	93.7(4)
F2	Cr1	F4	89.9(4)	F7	Cr5	O16	89.4(5)
F2	Cr1	O2	177.6(4)	F7	Cr5	O17	90.2(4)
F2	Cr1	O3	90.2(4)	F7	Cr5	O19	177.5(5)
F3	Cr1	F4	89.8(4)	F8	Cr5	O14	174.1(5)
F3	Cr1	O2	87.7(4)	F8	Cr5	O16	90.8(5)
F3	Cr1	O3	175.2(4)	F8	Cr5	O17	90.4(4)
F4	Cr1	O2	89.1(4)	F8	Cr5	O19	90.2(5)
F4	Cr1	O3	91.5(4)	O14	Cr5	O16	91.8(5)
O2	Cr1	O3	87.6(4)	O14	Cr5	O17	87.1(5)
F4	Cr2	F5	90.5(3)	O14	Cr5	O19	84.5(6)
F4	Cr2	O1	90.2(4)	O16	Cr5	O17	178.7(5)

F4	Cr2	O4	95.9(4)	O16	Cr5	O19	88.9(6)
F4	Cr2	O6	178.5(4)	O17	Cr5	O19	91.5(5)
F4	Cr2	O8	85.8(4)	F8	Cr6	F9	89.3(4)
F5	Cr2	O1	91.6(4)	F8	Cr6	O18	89.9(4)
F5	Cr2	O4	173.3(4)	F8	Cr6	O20	94.8(5)
F5	Cr2	O6	88.1(4)	F8	Cr6	O21	88.3(5)
F5	Cr2	O8	90.3(4)	F8	Cr6	O24	179.7(5)
O1	Cr2	O4	90.0(5)	F9	Cr6	O18	91.0(4)
O1	Cr2	O6	90.6(5)	F9	Cr6	O20	175.9(5)
O1	Cr2	O8	175.6(5)	F9	Cr6	O21	93.1(5)
O4	Cr2	O6	85.4(5)	F9	Cr6	O24	90.6(5)
O4	Cr2	O8	88.6(4)	O18	Cr6	O20	89.5(5)
O6	Cr2	O8	93.4(4)	O18	Cr6	O21	175.4(5)
F5	Cr3	F6	87.5(4)	O18	Cr6	O24	89.8(5)
F5	Cr3	O5	93.6(4)	O20	Cr6	O21	86.5(6)
F5	Cr3	O7	88.9(4)	O20	Cr6	O24	85.4(6)
F5	Cr3	O9	88.8(4)	O21	Cr6	O24	92.0(6)
F5	Cr3	O11	177.5(4)	F9	Cr7	F10	89.0(4)
F6	Cr3	O5	176.4(4)	F9	Cr7	F11	90.7(4)
F6	Cr3	O7	90.6(4)	F9	Cr7	F12	178.7(4)
F6	Cr3	O9	90.1(4)	F9	Cr7	O22	90.0(4)
F6	Cr3	O11	90.9(4)	F9	Cr7	O23	90.5(4)
O5	Cr3	O7	92.8(5)	F10	Cr7	F11	92.0(4)
O5	Cr3	O9	86.4(4)	F10	Cr7	F12	92.1(4)
O5	Cr3	O11	88.1(5)	F10	Cr7	O22	88.2(4)
O7	Cr3	O9	177.6(5)	F10	Cr7	O23	177.8(5)
O7	Cr3	O11	89.1(5)	F11	Cr7	F12	89.8(4)
O9	Cr3	O11	93.1(5)	F11	Cr7	O22	179.4(5)
F6	Cr4	F7	91.5(4)	F11	Cr7	O23	90.2(4)
F6	Cr4	O10	90.9(4)	F12	Cr7	O22	89.6(4)
F6	Cr4	O12	92.9(4)	F12	Cr7	O23	88.3(4)
F6	Cr4	O13	177.3(4)	O22	Cr7	O23	89.6(5)
F6	Cr4	O15	88.6(4)	Cr1	F4	Cr2	123.3(4)
F7	Cr4	O10	90.2(4)	Cr2	F5	Cr3	123.1(4)
F7	Cr4	O12	174.9(4)	Cr3	F6	Cr4	122.1(5)
F7	Cr4	O13	91.2(4)	Cr4	F7	Cr5	122.3(5)
F7	Cr4	O15	90.9(4)	Cr5	F8	Cr6	122.8(5)
O10	Cr4	O12	92.4(4)	Cr6	F9	Cr7	123.7(5)
O10	Cr4	O13	89.3(4)				

Distanze di legame Cr-F, Cr-O, Na-F, Na-O in **11**

Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)	Atomo1	Atomo2	Distanza (Å)
C5A	O5B	1.27(1)	O21B	Na2	2.96(2)
Cr4	O5B	1.955(7)	F1C	Na1	2.401(7)
Cr3	O6A	1.919(6)	F1B	Na1	2.281(5)
Cr3	O6A	1.919(6)	F1C	Na1	2.401(7)
Cr4	O7A	1.968(5)	F5B	Na1	2.353(5)
Cr4	O7A	1.968(5)	F5C	Na1	2.297(5)
Cr4	O6B	1.974(6)	F5B	Na1	2.353(5)
Cr5	O7B	1.936(5)	F91	Na1	2.367(6)
Cr5	O7B	1.936(5)	F93	Na1	2.556(6)
Cr4	O8A	1.946(6)	F5C	Na1	2.297(5)
Cr4	O8A	1.946(6)	F1B	Na1	2.281(5)
Cr5	O8B	1.964(7)	Cr13	F93	1.903(4)
Cr5	O8B	1.964(7)	Na1	F93	2.556(6)
Cr5	O9A	1.935(6)	Na5	F93	2.331(6)
Cr5	O9A	1.935(6)	Cr13	F93	1.903(4)
Cr6	O9B	1.964(6)	Na5	F92	2.755(6)
Cr6	O9B	1.964(6)	Na4	F92	2.259(6)
Cr3	O5A	1.947(8)	Cr13	F92	1.890(4)
Cr3	O4B	1.927(7)	Cr13	F92	1.890(4)
Cr2	O4A	1.955(7)	Na2	F91	2.615(6)
Cr3	O3B	1.931(7)	Na3	F91	2.379(6)
Cr2	O3A	1.961(7)	Cr13	F91	1.901(5)
Cr2	O2B	1.947(7)	Na4	F91	2.684(6)
Na3	O25	2.87(4)	Na1	F91	2.367(6)
Na3	O25	2.87(4)	Cr13	F91	1.901(5)
Na1	O24	2.67(4)	Cr10	F9	1.917(5)
Na2	O21B	2.96(2)	Cr9	F9	1.921(4)
Cr12	O20B	1.961(7)	Cr9	F9	1.921(4)
Cr11	O20A	1.933(7)	Cr10	F9	1.917(5)
Cr2	O1B	1.929(6)	Cr8	F8	1.921(5)
Cr1	O1A	1.930(7)	Cr8	F8	1.921(5)
Cr12	O19B	1.960(8)	Cr9	F8	1.924(4)
Cr11	O19A	1.960(8)	Cr9	F8	1.924(4)
Cr5	O10A	1.929(7)	Na7	F7D	2.52(1)
O21B	Na7B	2.00(2)	Cr7	F7D	1.872(5)
O21A	Na7B	2.80(2)	Cr7	F7D	1.872(5)
F11C	Na7B	2.45(1)	Na7	F7C	2.277(8)
O21C	Na7B	2.23(4)	Cr7	F7C	1.868(6)

F11C	Na7B	2.45(1)	Cr7	F7C	1.868(6)
O21B	Na7B	2.00(2)	Na5	F7C	2.304(7)
F5D	Na7B	2.51(1)	Na5	F7B	2.319(6)
O21A	Na7B	2.80(2)	Cr7	F7B	1.896(4)
O21C	Na7B	2.23(4)	Cr7	F7B	1.896(4)
F1D	Na7	2.224(8)	Cr8	F7	1.905(5)
O22	Na7	2.16(2)	Cr7	F7	1.948(4)
F1D	Na7	2.224(8)	Cr7	F7	1.948(4)
O22	Na7	2.16(2)	Cr8	F7	1.905(5)
F7D	Na7	2.52(1)	Na7B	F5D	2.51(1)
F7C	Na7	2.277(8)	Cr6	F5D	1.880(5)
O21A	Na7	2.50(2)	Cr6	F5D	1.880(5)
O21A	Na7	2.50(2)	Na6	F5D	2.410(5)
F93	Na6	2.331(6)	Cr6	F5C	1.879(4)
F93	Na6	2.331(6)	Na6	F5C	2.267(6)
F11B	Na6	2.363(7)	Cr6	F5C	1.879(4)
F11C	Na6	2.273(7)	Cr6	F5B	1.883(4)
F5C	Na6	2.267(6)	Cr6	F5B	1.883(4)
F11B	Na6	2.363(7)	Cr6	F5	1.928(5)
F5D	Na6	2.410(5)	Cr6	F5	1.928(5)
N23	Na6	2.56(1)	Cr5	F5	1.893(5)
N23	Na6	2.56(1)	Cr5	F5	1.893(5)
F11C	Na6	2.273(7)	Cr5	F4	1.905(5)
F93	Na5	2.331(6)	Cr4	F4	1.894(5)
F1D	Na5	2.459(7)	Cr5	F4	1.905(5)
F7C	Na5	2.304(7)	Cr4	F4	1.894(5)
F1D	Na5	2.459(7)	Cr4	F3	1.911(4)
F7B	Na5	2.319(6)	Cr3	F3	1.889(5)
F1B	Na5	2.246(7)	Cr4	F3	1.911(4)
F92	Na5	2.755(6)	Cr3	F3	1.889(5)
F1B	Na5	2.246(7)	Cr3	F2	1.907(5)
F92	Na4	2.259(6)	Cr2	F2	1.909(4)
F11D	Na4	2.229(7)	Cr3	F2	1.907(5)
F91	Na4	2.684(6)	Cr2	F2	1.909(4)
F1C	Na4	2.233(7)	Cr1	F1D	1.886(6)
F11D	Na4	2.229(7)	Cr1	F1D	1.886(6)
F1C	Na4	2.233(7)	Cr1	F1C	1.894(5)
F11B	Na4	2.330(5)	Cr1	F1C	1.894(5)
F1D	Na4	2.384(5)	Cr1	F1B	1.904(5)
F11B	Na4	2.330(5)	Cr1	F1B	1.904(5)
F1D	Na4	2.384(5)	Cr12	F11D	1.873(5)
O23	Na3	2.331(8)	Cr12	F11D	1.873(5)

N23	Na3	2.91(1)	Cr12	F11C	1.877(6)
F7B	Na3	2.173(6)	Cr12	F11C	1.877(6)
F11B	Na3	2.191(6)	Cr12	F11B	1.898(4)
F91	Na3	2.379(6)	Cr12	F11B	1.898(4)
F7B	Na3	2.173(6)	Cr11	F11	1.903(5)
N23	Na3	2.91(1)	Cr12	F11	1.941(4)
F11B	Na3	2.191(6)	Cr12	F11	1.941(4)
O23	Na3	2.331(8)	Cr11	F11	1.903(5)
F5B	Na2	2.234(6)	Cr10	F10	1.915(4)
F5D	Na2	2.346(5)	Cr11	F10	1.920(4)
F7B	Na2	2.354(5)	Cr11	F10	1.920(4)
F7D	Na2	2.224(7)	Cr10	F10	1.915(4)
F92	Na2	2.250(6)	Cr1	F1	1.914(5)
F5D	Na2	2.346(5)	Cr1	F1	1.914(5)
F7B	Na2	2.354(5)	Cr2	F1	1.899(5)
F7D	Na2	2.224(7)	Cr2	F1	1.899(5)
F5B	Na2	2.234(6)	F92	Na2	2.250(6)
F91	Na2	2.615(6)			

Angoli di legame F-Cr-F, F-Cr-O, O-Cr-O, Cr-F-Cr, F-Na-F, F-Na-O, O-Na-O, Na-F-Na in **11**

Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi	Atomo1	Atomo2	Atomo3	Gradi
F1	Cr1	F1B	91.5(2)	F1	Cr1	F1B	91.5(2)
F1	Cr1	F1C	88.4(2)	F1	Cr1	F1C	88.4(2)
F1	Cr1	F1D	177.8(2)	F1	Cr1	F1D	177.8(2)
F1	Cr1	O1A	89.2(2)	F1	Cr1	O1A	89.2(2)
F1	Cr1	O2A	93.6(2)	F1	Cr1	O2A	93.6(2)
F1B	Cr1	F1C	85.2(2)	F1B	Cr1	F1C	85.2(2)
F1B	Cr1	F1D	89.0(2)	F1B	Cr1	F1D	89.0(2)
F1B	Cr1	O1A	179.1(3)	F1B	Cr1	O1A	179.1(3)
F1B	Cr1	O2A	88.6(2)	F1B	Cr1	O2A	88.6(2)
F1C	Cr1	F1D	89.5(2)	F1C	Cr1	F1D	89.5(2)
F1C	Cr1	O1A	95.5(3)	F1C	Cr1	O1A	95.5(3)
F1C	Cr1	O2A	173.5(2)	F1C	Cr1	O2A	173.5(2)
F1D	Cr1	O1A	90.3(3)	F1D	Cr1	O1A	90.3(3)
F1D	Cr1	O2A	88.6(2)	F1D	Cr1	O2A	88.6(2)
O1A	Cr1	O2A	90.8(3)	O1A	Cr1	O2A	90.8(3)

F1	Cr2	F2	87.1(2)	F1	Cr2	F2	87.1(2)
F1	Cr2	O1B	93.0(2)	F1	Cr2	O1B	93.0(2)
F1	Cr2	O2B	90.0(2)	F1	Cr2	O2B	90.0(2)
F1	Cr2	O3A	90.8(2)	F1	Cr2	O3A	90.8(2)
F1	Cr2	O4A	177.7(2)	F1	Cr2	O4A	177.7(2)
F2	Cr2	O1B	178.8(3)	F2	Cr2	O1B	178.8(3)
F2	Cr2	O2B	89.3(2)	F2	Cr2	O2B	89.3(2)
F2	Cr2	O3A	91.7(2)	F2	Cr2	O3A	91.7(2)
F2	Cr2	O4A	90.8(2)	F2	Cr2	O4A	90.8(2)
O1B	Cr2	O2B	91.9(3)	O1B	Cr2	O2B	91.9(3)
O1B	Cr2	O3A	87.1(3)	O1B	Cr2	O3A	87.1(3)
O1B	Cr2	O4A	89.1(3)	O1B	Cr2	O4A	89.1(3)
O2B	Cr2	O3A	178.8(3)	O2B	Cr2	O3A	178.8(3)
O2B	Cr2	O4A	89.0(3)	O2B	Cr2	O4A	89.0(3)
O3A	Cr2	O4A	90.2(3)	O3A	Cr2	O4A	90.2(3)
F2	Cr3	F3	87.8(2)	F2	Cr3	F3	87.8(2)
F2	Cr3	O3B	93.6(3)	F2	Cr3	O3B	93.6(3)
F2	Cr3	O4B	92.0(2)	F2	Cr3	O4B	92.0(2)
F2	Cr3	O5A	177.4(3)	F2	Cr3	O5A	177.4(3)
F2	Cr3	O6A	86.9(3)	F2	Cr3	O6A	86.9(3)
F3	Cr3	O3B	90.1(3)	F3	Cr3	O3B	90.1(3)
F3	Cr3	O4B	179.8(3)	F3	Cr3	O4B	179.8(3)
F3	Cr3	O5A	92.1(2)	F3	Cr3	O5A	92.1(2)
F3	Cr3	O6A	93.1(3)	F3	Cr3	O6A	93.1(3)
O3B	Cr3	O4B	90.1(3)	O3B	Cr3	O4B	90.1(3)
O3B	Cr3	O5A	89.0(3)	O3B	Cr3	O5A	89.0(3)
O3B	Cr3	O6A	176.8(3)	O3B	Cr3	O6A	176.8(3)
O4B	Cr3	O5A	88.1(3)	O4B	Cr3	O5A	88.1(3)
O4B	Cr3	O6A	86.7(3)	O4B	Cr3	O6A	86.7(3)
O5A	Cr3	O6A	90.4(3)	O5A	Cr3	O6A	90.4(3)
F3	Cr4	F4	86.5(2)	F3	Cr4	F4	86.5(2)
F3	Cr4	O5B	91.7(2)	F3	Cr4	O5B	91.7(2)
F3	Cr4	O6B	92.5(2)	F3	Cr4	O6B	92.5(2)
F3	Cr4	O7A	89.0(2)	F3	Cr4	O7A	89.0(2)
F3	Cr4	O8A	175.8(3)	F3	Cr4	O8A	175.8(3)
F4	Cr4	O5B	177.2(2)	F4	Cr4	O5B	177.2(2)
F4	Cr4	O6B	87.2(2)	F4	Cr4	O6B	87.2(2)
F4	Cr4	O7A	93.3(2)	F4	Cr4	O7A	93.3(2)
F4	Cr4	O8A	90.3(2)	F4	Cr4	O8A	90.3(2)
O5B	Cr4	O6B	90.7(3)	O5B	Cr4	O6B	90.7(3)
O5B	Cr4	O7A	88.8(3)	O5B	Cr4	O7A	88.8(3)
O5B	Cr4	O8A	91.7(3)	O5B	Cr4	O8A	91.7(3)

O6B	Cr4	O7A	178.4(3)	O6B	Cr4	O7A	178.4(3)
O6B	Cr4	O8A	90.1(3)	O6B	Cr4	O8A	90.1(3)
O7A	Cr4	O8A	88.4(3)	O7A	Cr4	O8A	88.4(3)
F4	Cr5	F5	86.5(2)	F4	Cr5	F5	86.5(2)
F4	Cr5	O7B	92.3(2)	F4	Cr5	O7B	92.3(2)
F4	Cr5	O8B	90.7(2)	F4	Cr5	O8B	90.7(2)
F4	Cr5	O9A	179.2(3)	F4	Cr5	O9A	179.2(3)
F4	Cr5	O10A	88.0(2)	F4	Cr5	O10A	88.0(2)
F5	Cr5	O7B	90.2(2)	F5	Cr5	O7B	90.2(2)
F5	Cr5	O8B	177.2(2)	F5	Cr5	O8B	177.2(2)
F5	Cr5	O9A	93.3(2)	F5	Cr5	O9A	93.3(2)
F5	Cr5	O10A	91.4(2)	F5	Cr5	O10A	91.4(2)
O7B	Cr5	O8B	90.0(3)	O7B	Cr5	O8B	90.0(3)
O7B	Cr5	O9A	88.5(3)	O7B	Cr5	O9A	88.5(3)
O7B	Cr5	O10A	178.3(3)	O7B	Cr5	O10A	178.3(3)
O8B	Cr5	O9A	89.5(3)	O8B	Cr5	O9A	89.5(3)
O8B	Cr5	O10A	88.4(3)	O8B	Cr5	O10A	88.4(3)
O9A	Cr5	O10A	91.2(3)	O9A	Cr5	O10A	91.2(3)
F5	Cr6	F5B	88.8(2)	F5	Cr6	F5B	88.8(2)
F5	Cr6	F5C	91.7(2)	F5	Cr6	F5C	91.7(2)
F5	Cr6	F5D	176.5(2)	F5	Cr6	F5D	176.5(2)
F5	Cr6	O9B	90.5(2)	F5	Cr6	O9B	90.5(2)
F5	Cr6	O10B	92.7(2)	F5	Cr6	O10B	92.7(2)
F5B	Cr6	F5C	87.7(2)	F5B	Cr6	F5C	87.7(2)
F5B	Cr6	F5D	87.6(2)	F5B	Cr6	F5D	87.6(2)
F5B	Cr6	O9B	94.5(2)	F5B	Cr6	O9B	94.5(2)
F5B	Cr6	O10B	176.6(2)	F5B	Cr6	O10B	176.6(2)
F5C	Cr6	F5D	88.5(2)	F5C	Cr6	F5D	88.5(2)
F5C	Cr6	O9B	176.9(2)	F5C	Cr6	O9B	176.9(2)
F5C	Cr6	O10B	89.2(2)	F5C	Cr6	O10B	89.2(2)
F5D	Cr6	O9B	89.4(2)	F5D	Cr6	O9B	89.4(2)
F5D	Cr6	O10B	90.8(2)	F5D	Cr6	O10B	90.8(2)
O9B	Cr6	O10B	88.5(3)	O9B	Cr6	O10B	88.5(3)
F7	Cr7	F7B	91.2(2)	F7	Cr7	F7B	91.2(2)
F7	Cr7	F7C	91.8(2)	F7	Cr7	F7C	91.8(2)
F7	Cr7	F7D	179.3(2)	F7	Cr7	F7D	179.3(2)
F7	Cr7	O11A	90.7(2)	F7	Cr7	O11A	90.7(2)
F7	Cr7	O12A	91.9(3)	F7	Cr7	O12A	91.9(3)
F7B	Cr7	F7C	88.4(2)	F7B	Cr7	F7C	88.4(2)
F7B	Cr7	F7D	88.2(2)	F7B	Cr7	F7D	88.2(2)
F7B	Cr7	O11A	87.7(2)	F7B	Cr7	O11A	87.7(2)
F7B	Cr7	O12A	176.7(3)	F7B	Cr7	O12A	176.7(3)

F7C	Cr7	F7D	88.5(2)	F7C	Cr7	F7D	88.5(2)
F7C	Cr7	O11A	175.3(2)	F7C	Cr7	O11A	175.3(2)
F7C	Cr7	O12A	90.4(3)	F7C	Cr7	O12A	90.4(3)
F7D	Cr7	O11A	88.9(2)	F7D	Cr7	O11A	88.9(2)
F7D	Cr7	O12A	88.8(3)	F7D	Cr7	O12A	88.8(3)
O11A	Cr7	O12A	93.4(3)	O11A	Cr7	O12A	93.4(3)
F7	Cr8	F8	88.5(2)	F7	Cr8	F8	88.5(2)
F7	Cr8	O11B	90.8(2)	F7	Cr8	O11B	90.8(2)
F7	Cr8	O12B	93.4(3)	F7	Cr8	O12B	93.4(3)
F7	Cr8	O13A	178.3(3)	F7	Cr8	O13A	178.3(3)
F7	Cr8	O14A	90.1(2)	F7	Cr8	O14A	90.1(2)
F8	Cr8	O11B	88.0(2)	F8	Cr8	O11B	88.0(2)
F8	Cr8	O12B	178.1(3)	F8	Cr8	O12B	178.1(3)
F8	Cr8	O13A	91.5(2)	F8	Cr8	O13A	91.5(2)
F8	Cr8	O14A	92.0(2)	F8	Cr8	O14A	92.0(2)
O11B	Cr8	O12B	92.1(3)	O11B	Cr8	O12B	92.1(3)
O11B	Cr8	O13A	87.5(3)	O11B	Cr8	O13A	87.5(3)
O11B	Cr8	O14A	179.1(3)	O11B	Cr8	O14A	179.1(3)
O12B	Cr8	O13A	86.6(3)	O12B	Cr8	O13A	86.6(3)
O12B	Cr8	O14A	87.9(3)	O12B	Cr8	O14A	87.9(3)
O13A	Cr8	O14A	91.6(3)	O13A	Cr8	O14A	91.6(3)
F8	Cr9	F9	87.4(2)	F8	Cr9	F9	87.4(2)
F8	Cr9	O13B	93.8(3)	F8	Cr9	O13B	93.8(3)
F8	Cr9	O14B	90.0(2)	F8	Cr9	O14B	90.0(2)
F8	Cr9	O15A	90.0(2)	F8	Cr9	O15A	90.0(2)
F8	Cr9	O16A	177.2(3)	F8	Cr9	O16A	177.2(3)
F9	Cr9	O13B	178.4(3)	F9	Cr9	O13B	178.4(3)
F9	Cr9	O14B	90.3(2)	F9	Cr9	O14B	90.3(2)
F9	Cr9	O15A	92.7(2)	F9	Cr9	O15A	92.7(2)
F9	Cr9	O16A	91.2(2)	F9	Cr9	O16A	91.2(2)
O13B	Cr9	O14B	90.7(3)	O13B	Cr9	O14B	90.7(3)
O13B	Cr9	O15A	86.3(3)	O13B	Cr9	O15A	86.3(3)
O13B	Cr9	O16A	87.5(3)	O13B	Cr9	O16A	87.5(3)
O14B	Cr9	O15A	177.0(3)	O14B	Cr9	O15A	177.0(3)
O14B	Cr9	O16A	87.6(3)	O14B	Cr9	O16A	87.6(3)
O15A	Cr9	O16A	92.5(3)	O15A	Cr9	O16A	92.5(3)
F9	Cr10	F10	87.2(2)	F9	Cr10	F10	87.2(2)
F9	Cr10	O15B	93.4(2)	F9	Cr10	O15B	93.4(2)
F9	Cr10	O16B	90.4(2)	F9	Cr10	O16B	90.4(2)
F9	Cr10	O17A	178.4(3)	F9	Cr10	O17A	178.4(3)
F9	Cr10	O18A	88.9(2)	F9	Cr10	O18A	88.9(2)
F10	Cr10	O15B	89.8(2)	F10	Cr10	O15B	89.8(2)

F10	Cr10	O16B	177.3(3)	F10	Cr10	O16B	177.3(3)
F10	Cr10	O17A	94.3(2)	F10	Cr10	O17A	94.3(2)
F10	Cr10	O18A	90.9(2)	F10	Cr10	O18A	90.9(2)
O15B	Cr10	O16B	91.5(3)	O15B	Cr10	O16B	91.5(3)
O15B	Cr10	O17A	86.1(3)	O15B	Cr10	O17A	86.1(3)
O15B	Cr10	O18A	177.6(3)	O15B	Cr10	O18A	177.6(3)
O16B	Cr10	O17A	88.1(3)	O16B	Cr10	O17A	88.1(3)
O16B	Cr10	O18A	87.9(3)	O16B	Cr10	O18A	87.9(3)
O17A	Cr10	O18A	91.5(3)	O17A	Cr10	O18A	91.5(3)
F10	Cr11	F11	89.0(2)	F10	Cr11	F11	89.0(2)
F10	Cr11	O17B	89.6(3)	F10	Cr11	O17B	89.6(3)
F10	Cr11	O18B	90.8(3)	F10	Cr11	O18B	90.8(3)
F10	Cr11	O19A	88.5(3)	F10	Cr11	O19A	88.5(3)
F10	Cr11	O20A	177.4(3)	F10	Cr11	O20A	177.4(3)
F11	Cr11	O17B	176.6(3)	F11	Cr11	O17B	176.6(3)
F11	Cr11	O18B	90.3(3)	F11	Cr11	O18B	90.3(3)
F11	Cr11	O19A	91.4(3)	F11	Cr11	O19A	91.4(3)
F11	Cr11	O20A	92.7(3)	F11	Cr11	O20A	92.7(3)
O17B	Cr11	O18B	92.7(4)	O17B	Cr11	O18B	92.7(4)
O17B	Cr11	O19A	85.6(4)	O17B	Cr11	O19A	85.6(4)
O17B	Cr11	O20A	88.8(4)	O17B	Cr11	O20A	88.8(4)
O18B	Cr11	O19A	178.2(3)	O18B	Cr11	O19A	178.2(3)
O18B	Cr11	O20A	87.2(4)	O18B	Cr11	O20A	87.2(4)
O19A	Cr11	O20A	93.4(4)	O19A	Cr11	O20A	93.4(4)
F11	Cr12	F11B	91.4(2)	F11	Cr12	F11B	91.4(2)
F11	Cr12	F11C	90.7(2)	F11	Cr12	F11C	90.7(2)
F11	Cr12	F11D	178.1(2)	F11	Cr12	F11D	178.1(2)
F11	Cr12	O19B	90.0(3)	F11	Cr12	O19B	90.0(3)
F11	Cr12	O20B	93.2(3)	F11	Cr12	O20B	93.2(3)
F11B	Cr12	F11C	88.6(2)	F11B	Cr12	F11C	88.6(2)
F11B	Cr12	F11D	87.0(2)	F11B	Cr12	F11D	87.0(2)
F11B	Cr12	O19B	89.3(3)	F11B	Cr12	O19B	89.3(3)
F11B	Cr12	O20B	175.3(3)	F11B	Cr12	O20B	175.3(3)
F11C	Cr12	F11D	90.4(3)	F11C	Cr12	F11D	90.4(3)
F11C	Cr12	O19B	177.8(3)	F11C	Cr12	O19B	177.8(3)
F11C	Cr12	O20B	90.6(3)	F11C	Cr12	O20B	90.6(3)
F11D	Cr12	O19B	88.8(3)	F11D	Cr12	O19B	88.8(3)
F11D	Cr12	O20B	88.4(3)	F11D	Cr12	O20B	88.4(3)
O19B	Cr12	O20B	91.4(3)	O19B	Cr12	O20B	91.4(3)
F91	Cr13	F92	89.8(2)	Cr1	F1	Cr2	124.5(2)
F91	Cr13	F93	89.4(2)	Cr1	F1B	Na1	106.0(2)
F91	Cr13	F91	180.0(2)	Cr1	F1B	Na5	104.2(2)

F91	Cr13	F92	90.2(2)	Na1	F1B	Na5	99.1(2)
F91	Cr13	F93	90.6(2)	Cr1	F1C	Na1	101.8(2)
F92	Cr13	F93	88.8(2)	Cr1	F1C	Na4	102.3(3)
F92	Cr13	F91	90.2(2)	Na1	F1C	Na4	98.4(2)
F92	Cr13	F92	180.0(2)	Cr1	F1D	Na4	97.3(2)
F92	Cr13	F93	91.2(2)	Cr1	F1D	Na5	97.2(2)
F93	Cr13	F91	90.6(2)	Cr1	F1D	Na7	128.7(3)
F93	Cr13	F92	91.2(2)	Na4	F1D	Na5	97.9(2)
F93	Cr13	F93	180.0(2)	Na4	F1D	Na7	130.9(3)
F91	Cr13	F92	89.8(2)	Na5	F1D	Na7	92.9(3)
F91	Cr13	F93	89.4(2)	Cr2	F2	Cr3	124.4(2)
F92	Cr13	F93	88.8(2)	Cr3	F3	Cr4	124.4(2)
Cr1	F1	Cr2	124.5(2)	Cr4	F4	Cr5	125.0(2)
Cr1	F1B	Na1	106.0(2)	Cr5	F5	Cr6	124.8(2)
Cr1	F1B	Na5	104.2(2)	Cr6	F5B	Na1	100.9(2)
Na1	F1B	Na5	99.1(2)	Cr6	F5B	Na2	103.0(2)
Cr1	F1C	Na1	101.8(2)	Na1	F5B	Na2	97.2(2)
Cr1	F1C	Na4	102.3(3)	Na6	F5C	Cr6	102.9(2)
Na1	F1C	Na4	98.4(2)	Na6	F5C	Na1	100.6(2)
Cr1	F1D	Na4	97.3(2)	Cr6	F5C	Na1	103.1(2)
Cr1	F1D	Na5	97.2(2)	Na6	F5D	Na7B	99.8(3)
Cr1	F1D	Na7	128.7(3)	Na6	F5D	Cr6	97.8(2)
Na4	F1D	Na5	97.9(2)	Na6	F5D	Na2	107.0(2)
Na4	F1D	Na7	130.9(3)	Na7B	F5D	Cr6	117.3(3)
Na5	F1D	Na7	92.9(3)	Na7B	F5D	Na2	130.9(3)
Cr2	F2	Cr3	124.4(2)	Cr6	F5D	Na2	99.0(2)
Cr3	F3	Cr4	124.4(2)	Cr7	F7	Cr8	123.2(2)
Cr4	F4	Cr5	125.0(2)	Na5	F7B	Cr7	99.4(2)
Cr5	F5	Cr6	124.8(2)	Na5	F7B	Na2	99.1(2)
Cr6	F5B	Na1	100.9(2)	Na5	F7B	Na3	100.4(2)
Cr6	F5B	Na2	103.0(2)	Cr7	F7B	Na2	93.9(2)
Na1	F5B	Na2	97.2(2)	Cr7	F7B	Na3	151.2(3)
Cr6	F5C	Na1	103.1(2)	Na2	F7B	Na3	103.4(2)
Cr6	F5C	Na6	102.9(2)	Na5	F7C	Na7	95.8(3)
Na1	F5C	Na6	100.6(2)	Na5	F7C	Cr7	100.8(3)
Cr6	F5D	Na2	99.0(2)	Na7	F7C	Cr7	103.7(3)
Cr6	F5D	Na6	97.8(2)	Na7	F7D	Cr7	95.2(3)
Cr6	F5D	Na7B	117.3(3)	Na7	F7D	Na2	131.9(3)
Na2	F5D	Na6	107.0(2)	Cr7	F7D	Na2	98.9(3)
Na2	F5D	Na7B	130.9(3)	Cr8	F8	Cr9	123.1(2)
Na6	F5D	Na7B	99.8(3)	Cr9	F9	Cr10	123.8(2)
Cr7	F7	Cr8	123.2(2)	Cr10	F10	Cr11	123.2(2)

Cr7	F7B	Na2	93.9(2)	Cr11	F11	Cr12	122.2(2)
Cr7	F7B	Na3	151.2(3)	Cr12	F11B	Na3	150.6(3)
Cr7	F7B	Na5	99.4(2)	Cr12	F11B	Na4	96.7(2)
Na2	F7B	Na3	103.4(2)	Cr12	F11B	Na6	99.1(2)
Na2	F7B	Na5	99.1(2)	Na3	F11B	Na4	102.4(2)
Na3	F7B	Na5	100.4(2)	Na3	F11B	Na6	97.2(2)
Cr7	F7C	Na5	100.8(3)	Na4	F11B	Na6	105.0(2)
Cr7	F7C	Na7	103.7(3)	Cr12	F11C	Na6	103.0(3)
Na5	F7C	Na7	95.8(3)	Cr12	F11C	Na7B	110.2(3)
Cr7	F7D	Na2	98.9(3)	Na6	F11C	Na7B	105.4(3)
Cr7	F7D	Na7	95.2(3)	Cr12	F11D	Na4	101.0(3)
Na2	F7D	Na7	131.9(3)	Cr13	F91	Na1	105.9(2)
Cr8	F8	Cr9	123.1(2)	Cr13	F91	Na2	94.8(2)
Cr9	F9	Cr10	123.8(2)	Cr13	F91	Na3	112.2(2)
Cr10	F10	Cr11	123.2(2)	Cr13	F91	Na4	94.7(2)
Cr11	F11	Cr12	122.2(2)	Na1	F91	Na2	87.2(2)
Cr12	F11B	Na3	150.6(3)	Na1	F91	Na3	141.9(2)
Cr12	F11B	Na4	96.7(2)	Na1	F91	Na4	87.8(2)
Cr12	F11B	Na6	99.1(2)	Na2	F91	Na3	90.6(2)
Na3	F11B	Na4	102.4(2)	Na2	F91	Na4	170.1(2)
Na3	F11B	Na6	97.2(2)	Na3	F91	Na4	88.1(2)
Na4	F11B	Na6	105.0(2)	Cr13	F92	Na4	110.5(2)
Cr12	F11C	Na6	103.0(3)	Cr13	F92	Na5	96.7(2)
Cr12	F11C	Na7B	110.2(3)	Cr13	F92	Na2	108.2(2)
Na6	F11C	Na7B	105.4(3)	Na4	F92	Na5	93.0(2)
Cr12	F11D	Na4	101.0(3)	Na4	F92	Na2	140.6(3)
Cr13	F91	Na1	105.9(2)	Na5	F92	Na2	90.0(2)
Cr13	F91	Na2	94.8(2)	Cr13	F93	Na1	99.0(2)
Cr13	F91	Na3	112.2(2)	Cr13	F93	Na5	112.0(2)
Cr13	F91	Na4	94.7(2)	Cr13	F93	Na6	121.8(2)
Na1	F91	Na2	87.2(2)	Na1	F93	Na5	89.5(2)
Na1	F91	Na3	141.9(2)	Na1	F93	Na6	91.7(2)
Na1	F91	Na4	87.8(2)	Na5	F93	Na6	125.2(2)
Na2	F91	Na3	90.6(2)	Na7	O21A	Na7B	138.1(7)
Na2	F91	Na4	170.1(2)	Na2	O21B	Na7B	124.6(9)
Na3	F91	Na4	88.1(2)	F91	Na1	F93	65.7(2)
Cr13	F92	Na2	108.2(2)	F91	Na1	F1B	120.5(2)
Cr13	F92	Na4	110.5(2)	F91	Na1	F1C	83.0(2)
Cr13	F92	Na5	96.7(2)	F91	Na1	F5B	83.7(2)
Na2	F92	Na4	140.6(3)	F91	Na1	F5C	123.4(2)
Na2	F92	Na5	90.0(2)	F91	Na1	O24	139.8(7)
Na4	F92	Na5	93.0(2)	F93	Na1	F1B	80.2(2)

Cr13	F93	Na6	121.8(2)	F93	Na1	F1C	112.5(2)
Cr13	F93	Na1	99.0(2)	F93	Na1	F5B	110.6(2)
Cr13	F93	Na5	112.0(2)	F93	Na1	F5C	79.4(2)
Na6	F93	Na1	91.7(2)	F93	Na1	O24	154.3(7)
Na6	F93	Na5	125.2(2)	F1B	Na1	F1C	66.5(2)
Na1	F93	Na5	89.5(2)	F1B	Na1	F5B	155.6(2)
Na7	O21A	Na7B	138.1(7)	F1B	Na1	F5C	93.6(2)
Na7B	O21B	Na2	124.6(9)	F1B	Na1	O24	84.8(7)
F1B	Na1	F1C	66.5(2)	F1C	Na1	F5B	124.0(2)
F1B	Na1	F5B	155.6(2)	F1C	Na1	F5C	153.3(2)
F1B	Na1	F5C	93.6(2)	F1C	Na1	O24	79.7(7)
F1B	Na1	O24	84.8(7)	F5B	Na1	F5C	68.2(2)
F1B	Na1	F91	120.5(2)	F5B	Na1	O24	76.7(7)
F1B	Na1	F93	80.2(2)	F5C	Na1	O24	80.9(7)
F1C	Na1	F5B	124.0(2)	F91	Na2	O21B	138.4(4)
F1C	Na1	F5C	153.3(2)	F91	Na2	F5B	80.6(2)
F1C	Na1	O24	79.7(7)	F91	Na2	F5D	114.2(2)
F1C	Na1	F91	83.0(2)	F91	Na2	F7B	76.4(2)
F1C	Na1	F93	112.5(2)	F91	Na2	F7D	143.4(2)
F5B	Na1	F5C	68.2(2)	F91	Na2	F92	66.5(2)
F5B	Na1	O24	76.7(7)	O21B	Na2	F5B	112.3(4)
F5B	Na1	F91	83.7(2)	O21B	Na2	F5D	46.5(4)
F5B	Na1	F93	110.6(2)	O21B	Na2	F7B	116.6(4)
F5C	Na1	O24	80.9(7)	O21B	Na2	F7D	54.1(4)
F5C	Na1	F91	123.4(2)	O21B	Na2	F92	74.4(4)
F5C	Na1	F93	79.4(2)	F5B	Na2	F5D	69.3(2)
O24	Na1	F91	139.8(7)	F5B	Na2	F7B	127.1(2)
O24	Na1	F93	154.3(7)	F5B	Na2	F7D	131.6(3)
F91	Na1	F93	65.7(2)	F5B	Na2	F92	124.6(2)
F5B	Na2	F5D	69.3(2)	F5D	Na2	F7B	162.9(2)
F5B	Na2	F7B	127.1(2)	F5D	Na2	F7D	96.0(2)
F5B	Na2	F7D	131.6(3)	F5D	Na2	F92	84.7(2)
F5B	Na2	F92	124.6(2)	F7B	Na2	F7D	69.8(2)
F5B	Na2	F91	80.6(2)	F7B	Na2	F92	87.9(2)
F5B	Na2	O21B	112.3(4)	F7D	Na2	F92	98.0(2)
F5D	Na2	F7B	162.9(2)	F91	Na3	N23	124.7(3)
F5D	Na2	F7D	96.0(2)	F91	Na3	F7B	85.0(2)
F5D	Na2	F92	84.7(2)	F91	Na3	F11B	87.3(2)
F5D	Na2	F91	114.2(2)	F91	Na3	O23	155.0(3)
F5D	Na2	O21B	46.5(4)	F91	Na3	O25	70.5(7)
F7B	Na2	F7D	69.8(2)	N23	Na3	F7B	89.1(3)
F7B	Na2	F92	87.9(2)	N23	Na3	F11B	78.2(3)

F7B	Na2	F91	76.4(2)	N23	Na3	O23	80.1(3)
F7B	Na2	O21B	116.6(4)	N23	Na3	O25	158.5(8)
F7D	Na2	F92	98.0(2)	F7B	Na3	F11B	157.8(3)
F7D	Na2	F91	143.4(2)	F7B	Na3	O23	99.6(3)
F7D	Na2	O21B	54.1(4)	F7B	Na3	O25	108.6(8)
F92	Na2	F91	66.5(2)	F11B	Na3	O23	96.1(3)
F92	Na2	O21B	74.4(4)	F11B	Na3	O25	88.3(8)
F91	Na2	O21B	138.4(4)	O23	Na3	O25	84.8(8)
N23	Na3	F7B	89.1(3)	F91	Na4	F92	64.9(2)
N23	Na3	F11B	78.2(3)	F91	Na4	F1C	79.4(2)
N23	Na3	O23	80.1(3)	F91	Na4	F1D	116.5(2)
N23	Na3	O25	158.5(8)	F91	Na4	F11B	77.7(2)
N23	Na3	F91	124.7(3)	F91	Na4	F11D	145.5(2)
F7B	Na3	F11B	157.8(3)	F92	Na4	F1C	118.7(2)
F7B	Na3	O23	99.6(3)	F92	Na4	F1D	82.9(2)
F7B	Na3	O25	108.6(8)	F92	Na4	F11B	93.1(2)
F7B	Na3	F91	85.0(2)	F92	Na4	F11D	106.0(2)
F11B	Na3	O23	96.1(3)	F1C	Na4	F1D	70.3(2)
F11B	Na3	O25	88.3(8)	F1C	Na4	F11B	126.9(2)
F11B	Na3	F91	87.3(2)	F1C	Na4	F11D	129.1(3)
O23	Na3	O25	84.8(8)	F1D	Na4	F11B	161.0(2)
O23	Na3	F91	155.0(3)	F1D	Na4	F11D	93.8(2)
O25	Na3	F91	70.5(7)	F11B	Na4	F11D	69.4(2)
F1C	Na4	F1D	70.3(2)	F7B	Na5	F7C	69.2(2)
F1C	Na4	F11B	126.9(2)	F7B	Na5	F92	77.5(2)
F1C	Na4	F11D	129.1(3)	F7B	Na5	F93	88.1(2)
F1C	Na4	F91	79.4(2)	F7B	Na5	F1B	169.1(3)
F1C	Na4	F92	118.7(2)	F7B	Na5	F1D	122.3(2)
F1D	Na4	F11B	161.0(2)	F7C	Na5	F92	114.8(2)
F1D	Na4	F11D	93.8(2)	F7C	Na5	F93	156.8(3)
F1D	Na4	F91	116.5(2)	F7C	Na5	F1B	115.6(2)
F1D	Na4	F92	82.9(2)	F7C	Na5	F1D	80.9(2)
F11B	Na4	F11D	69.4(2)	F92	Na5	F93	62.2(2)
F11B	Na4	F91	77.7(2)	F92	Na5	F1B	107.6(2)
F11B	Na4	F92	93.1(2)	F92	Na5	F1D	72.1(2)
F11D	Na4	F91	145.5(2)	F93	Na5	F1B	86.0(2)
F11D	Na4	F92	106.0(2)	F93	Na5	F1D	117.0(2)
F91	Na4	F92	64.9(2)	F1B	Na5	F1D	68.6(2)
F1B	Na5	F1D	68.6(2)	F5C	Na6	F5D	68.2(2)
F1B	Na5	F7B	169.1(3)	F5C	Na6	N23	93.7(3)
F1B	Na5	F7C	115.6(2)	F5C	Na6	F11B	171.9(2)
F1B	Na5	F92	107.6(2)	F5C	Na6	F11C	118.9(2)

F1B	Na5	F93	86.0(2)	F5C	Na6	F93	85.0(2)
F1D	Na5	F7B	122.3(2)	F5D	Na6	N23	161.2(3)
F1D	Na5	F7C	80.9(2)	F5D	Na6	F11B	115.5(2)
F1D	Na5	F92	72.1(2)	F5D	Na6	F11C	79.8(2)
F1D	Na5	F93	117.0(2)	F5D	Na6	F93	106.1(2)
F7B	Na5	F7C	69.2(2)	N23	Na6	F11B	83.1(3)
F7B	Na5	F92	77.5(2)	N23	Na6	F11C	106.3(3)
F7B	Na5	F93	88.1(2)	N23	Na6	F93	75.9(3)
F7C	Na5	F92	114.8(2)	F11B	Na6	F11C	69.3(2)
F7C	Na5	F93	156.8(3)	F11B	Na6	F93	87.0(2)
F92	Na5	F93	62.2(2)	F11C	Na6	F93	155.4(3)
N23	Na6	F11B	83.1(3)	F7C	Na7	F7D	65.7(3)
N23	Na6	F11C	106.3(3)	F7C	Na7	F1D	86.8(3)
N23	Na6	F93	75.9(3)	F7C	Na7	O21A	145.0(5)
N23	Na6	F5C	93.7(3)	F7C	Na7	O22	129.4(6)
N23	Na6	F5D	161.2(3)	F7D	Na7	F1D	97.1(3)
F11B	Na6	F11C	69.3(2)	F7D	Na7	O21A	79.9(4)
F11B	Na6	F93	87.0(2)	F7D	Na7	O22	131.7(6)
F11B	Na6	F5C	171.9(2)	F1D	Na7	O21A	91.1(5)
F11B	Na6	F5D	115.5(2)	F1D	Na7	O22	126.0(6)
F11C	Na6	F93	155.4(3)	O21A	Na7	O22	78.7(6)
F11C	Na6	F5C	118.9(2)	F5D	Na7B	F11C	74.7(3)
F11C	Na6	F5D	79.8(2)	F5D	Na7B	O21A	97.4(4)
F93	Na6	F5C	85.0(2)	F5D	Na7B	O21B	56.3(6)
F93	Na6	F5D	106.1(2)	F5D	Na7B	O21C	144(1)
F5C	Na6	F5D	68.2(2)	F11C	Na7B	O21A	114.6(5)
F1D	Na7	O21A	91.1(5)	F11C	Na7B	O21B	99.9(7)
F1D	Na7	O22	126.0(6)	F11C	Na7B	O21C	125(1)
F1D	Na7	F7C	86.8(3)	O21A	Na7B	O21B	41.2(7)
F1D	Na7	F7D	97.1(3)	O21A	Na7B	O21C	100(1)
O21A	Na7	O22	78.7(6)	O21B	Na7B	O21C	133(1)
O21A	Na7	F7C	145.0(5)	F11C	Na7B	F5D	74.7(3)
O21A	Na7	F7D	79.9(4)	O21A	Na7B	O21B	41.2(7)
O22	Na7	F7C	129.4(6)	O21A	Na7B	O21C	100(1)
O22	Na7	F7D	131.7(6)	O21A	Na7B	F5D	97.4(4)
F7C	Na7	F7D	65.7(3)	O21B	Na7B	O21C	133(1)
F11C	Na7B	O21A	114.6(5)	O21B	Na7B	F5D	56.3(6)
F11C	Na7B	O21B	99.9(7)	O21C	Na7B	F5D	144(1)
F11C	Na7B	O21C	125(1)				

Ringraziamenti

Il primo pensiero va ai miei genitori. I vostri sacrifici, ma soprattutto le vostre gioie sono state indispensabili in tutti questi anni. Grazie per aver incoraggiato, e so che continuerete a farlo, i miei sogni e le mie speranze. Grazie per tutti quei momenti e quelle cose che non trovano posto in poche righe. Non posso poi dimenticare la zia preferita, Daniela, e tutti gli altri parenti...Grazie.

Ringrazio il professor Eugenio Tondello per l'entusiasmo con cui ha seguito il mio lavoro, per i consigli e le critiche mai scontate e per le coinvolgenti divagazioni che accompagnano ogni colloquio. Un ringraziamento speciale va al professor Maurizio Casarin, Direttore della Scuola di Dottorato, alla dottoressa Silvia Gross e a tutto il gruppo.

Voglio inoltre ricordare tutte le persone che hanno collaborato a questa tesi con i loro consigli e con il loro lavoro. Ringrazio soprattutto il professor R. E. P. Winpenny, il dottor G. Timco, la dottoressa F. Tuna e tutto il gruppo di magnetismo molecolare dell'Università di Manchester per lo splendido anno trascorso in quella piovosa città. Grazie a tutti gli amici e a tutti i colleghi incontrati in questi anni.

L'ultimo pensiero è per Silvia. Grazie per essermi sempre accanto, per la tua pazienza e per il tuo amore.