

CURRICULUM VITAE - Attività scientifica e didattica del Dott. Alberto MODELLI, professore associato di Chimica Fisica (CHIM/02), afferente al Dipartimento di Chimica "G.Ciamician" (BO) e al Centro Interdipartimentale di Ricerca in Scienze Ambientali (RA) dell'Università di Bologna.

Lo scrivente, nato il 18 giugno 1950, ha conseguito la laurea in Chimica presso la Facoltà di Scienze MM.FF.NN. dell'Università di Bologna nel luglio 1974 con il punteggio di 110 e lode, discutendo una tesi dal titolo "Spettroscopia di elettroni di molecole eccitate da fotoni u.v. in fase gassosa".

- Ha conseguito un assegno di studio ministeriale da fruire presso la Cattedra di Chimica Fisica Inorganica del Dipartimento di Chimica G.Ciamician a partire dal 1 novembre 1974. L'attività scientifica di assegnista, interrotta dal 2 maggio 1975 al 1 luglio 1976 per adempimento agli obblighi di leva, è documentata dalle relazioni annuali presentate al Preside di Facoltà. Nel periodo marzo-settembre 1980 ha svolto la sua attività di assegnista in congedo presso il Laboratorio di *Electron Transmission Spectroscopy* del Prof. P.D. Burrow, nel Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università del Nebraska, Lincoln-NE (U.S.A.)

- E' stato inquadrato nel ruolo di Ricercatore Confermato, presso il Dipartimento G.Ciamician, nel gruppo di discipline chimico-fisiche dal 22 ottobre 1981, con decorrenza giuridica dall' 1 agosto 1980.

- E' stato inquadrato nel ruolo di Professore Associato in chimica fisica (CHIM/02) in data 1 novembre 1998, con titolarità dell'insegnamento di *Chimica Fisica* per il Corso di Laurea di Scienze Ambientali dell'Università di Bologna.

- Nel gennaio 2014 ha conseguito l'abilitazione scientifica nazionale ai sensi dell'art. 16 della legge N. 240 del dicembre 2010, e successive modificazioni, per l'accesso al ruolo di professore di prima fascia per il Settore Concorsuale 03/A2 – Modelli e Metodologie per le Scienze Chimiche, nel Settore Scientifico Disciplinare CHIM/02 – Chimica fisica.

- Dal 1981 fino al 2008 è stato incaricato di ricerca presso l'Istituto dei Composti del Carbonio contenenti Eteroatomi, attualmente ISOF (Istituto per la Sintesi e Fotoreattività) del C.N.R. di Bologna, quale esperto di Spettroscopia a Trasmissione di Elettroni.

ATTIVITÀ DIDATTICA

Ha svolto attività didattica, certificata e giudicata positivamente dalla Facoltà di Scienze M.F.N., a partire dall'A.A. 1977/78 con il conferimento della supplenza all'incarico di insegnamento di *Spettrochimica*, Corso di Laurea in Chimica. In qualità di ricercatore, ha svolto esercitazioni di laboratorio e numeriche in appoggio ai seguenti insegnamenti :

- *Chimica generale ed inorganica con elementi di organica* (Corso di Laurea in Geologia), A.A. 1978/79 e 1979/80.
- *Chimica generale ed inorganica* (Corso di Laurea in Scienze Biologiche), A.A. 1980/81;
- *Esercitazioni di Chimica Fisica* (Corso di Laurea in Chimica), dall'A.A. 1981/82 al 1994/95.
- *Laboratorio di Chimica Fisica I e Laboratorio di Chimica Fisica Ambientale* (Corso di Laurea in Chimica), dall' A.A. 1995/96 al 1997/98.

Ha tenuto in supplenza gli insegnamenti di :

- *Spettrochimica* (Corso di Laurea in Chimica), A.A. 1977/78.
- *Protezione dell'Ambiente Marino* (Corso di Laurea in Scienze Ambientali), A.A. 1992/93;
- *Chimica Fisica* (Corso di Laurea in Scienze Ambientali), dall' A.A. 1993/94 al 1997/98.

Dal 1° nov. 1998, in qualità di professore associato, è stato titolare dell'insegnamento di *Chimica Fisica* (8 CFU) per il Corso di Laurea a ciclo unico in Scienze Ambientali (Università di Bologna, Sede di Ravenna) e, con il riordino dei Corsi di Laurea, ha svolto gli insegnamenti di:

- *Chimica Fisica* (Laurea Triennale in Scienze Ambientali), A.A. 2002/03–2009/10.
- *Chimica Fisica Ambientale* (Laurea Triennale in Scienze Ambientali), A.A. 2002/03–2008/09.
- *Complementi di Chimica Fisica* (Laurea Specialistica in Scienze per l'Ambiente e il Territorio), A.A. 2002/03–2007/08.
- *Chimica Fisica Ambientale* (Corso di Laurea in Chimica), A.A. 2003/04.

- Modulo di 3 CFU nel C.I. di *Chimica Fisica*) Corso di Laurea Specialistica in Metodologie Chimiche Avanzate), A.A. 2007/08.
- *Modulo di 3 CFU di CHIM/02 nel C.I. Fondamenti di chimica* (Corso di Laurea Triennale in Tecnologie per la Conservazione e il Restauro, Facoltà di Scienze M.F.N.), A.A. 2008/09-2012/13.
- *Trasformazione e dinamica degli inquinanti* (opzionale per la Laurea Magistrale in Scienze per l'Ambiente), A.A. 2008/09.

ATTUALMENTE HA TITOLARITÀ PER I SEGUENTI INSEGNAMENTI/MODULI:

- *C.I. Termodinamica Geochimica* (modulo di CHIM/02, 6 CFU, Laurea Triennale in Scienze Ambientali), dall'A.A. 2010/11.
- *Inquinamento Ambientale e Tecnologie di Depurazione* (C.I. opzionale, Laurea Triennale in Scienze Ambientali), dall'A.A. 2010/11.
- *Processi di Trasporto e Dispersione di Inquinanti in Atmosfera* (opzionale, Laurea Magistrale in Analisi e Gestione dell'Ambiente), dall'A.A. 2010/11.
- *Laboratorio Interdisciplinare* (modulo da 2 CFU, Laurea Magistrale in Analisi e Gestione dell'Ambiente), dall'A.A. 2005/06.
- *Environmental Physical Chemistry* (modulo da 2 CFU, Laurea Magistrale Erasmus Mundus in Chemistry Innovation and Regulation), dall'A.A. 2013/14.
- Modulo di laboratorio per l'insegnamento di *Chimica generale ed inorganica* (1 CFU) del CdL a ciclo unico in Conservazione e Restauro dei Beni Culturali, dall'A.A. 2013/14.

Media annuale di ore di insegnamento: 148 ore negli ultimi 5 anni, 155 ore negli ultimi 3 anni.

Commissioni di esame: è membro delle commissioni di tutti gli insegnamenti attuali, elencati sopra.

Ha inoltre fatto parte delle commissioni per gli insegnamenti di *Chimica Generale ed Inorganica* del Corso di Laurea in Chimica (A.A. 1978/79 e 1979/80), *Chimica Generale ed Inorganica* del Corso di Laurea in Scienze Biologiche (A.A. 1980/81), *Spettrometria di*

Massa del Corso di Laurea in Chimica (dall' A.A. 1978/79 al 1986/87), *Esercitazioni di Chimica Fisica* del Corso di Laurea in Chimica (dall'A.A. 1983/84), *Protezione dell'Ambiente Marino* del Corso di Laurea in Scienze Ambientali (dall'A.A. 1993/94), *Chimica Fisica Ambientale e Laboratorio di Chimica Fisica Ambientale* del Corso di Laurea in Chimica (dall'A.A. 1995/96), *Chimica Fisica e Laboratorio di Chimica Fisica* del Corso di Laurea in Chimica (dall'A.A. 1997/98) e *Chimica Fisica Ambientale* del Corso di Laurea in Chimica (A.A. 2003/04), *C.I. di Chimica Fisica* del Corso di Laurea Specialistica in Metodologie Chimiche Avanzate (A.A. 2007/08).

Commissioni di Laurea: membro delle commissioni per la prova finale delle Lauree Triennale e Magistrale in Scienze Ambientali negli anni 2007 e, senza interruzioni, dal 2011 al 2017.

Tesi di laurea e di dottorato di ricerca.

Dalla nomina a professore associato è stato relatore di numerose (11 negli ultimi 5 anni) tesi di Laurea Triennale e Magistrale in Scienze Ambientali, vertenti sulla entità e cinetica di degradazione aeroba di materiali nel suolo o sull'inquinamento atmosferico (e modellizzazione della dispersione), anche in relazione al rischio prodotto su beni culturali (ad esempio, libri custoditi nella storica Biblioteca Classense di Ravenna).

Attualmente è tutor di una tesi di dottorato di Ricerca in Chimica, XXXI ciclo, presso il dipartimento "G. Ciamician" dell'Università di Bologna. Il progetto riguarda lo studio dei meccanismi di degradazione della cellulosa, con particolare riferimento a beni culturali cartacei, indagando sulla riduzione del grado di polimerizzazione con l'invecchiamento, anche in relazione alle diverse composizioni chimiche della carta, mediante viscosimetria e varie tecniche spettroscopiche (infrarosso, assorbimento atomico, fluorescenza a raggi X).

ESPERIENZE DI COORDINAMENTO DI GRUPPI DI RICERCA E PROGETTI
SCIENTIFICI, PARTECIPAZIONE AD ORGANI DI GOVERNO E/O VALUTAZIONE.

- Responsabile di unità operativa locale per progetti PRIN (finanziati) 2007 e 2009; titolo del progetto svolto dall'unità locale: *Strutture elettroniche e formazione di anioni temporanei in fase gassosa*.
- Incaricato di ricerca presso CNR (Bologna) dal 1981 al 2008.
- Responsabile del Laboratorio di Spettroscopie di Elettroni presso il Dipartimento di afferenza.
- Membro del Collegio dei Docenti del Dottorato in Scienze Ambientali, Tutela e Gestione delle Risorse Naturali dal 2006 al 2015 (cessazione del Dottorato in Scienze Ambientali).
- Membro interno della Commissione Giudicatrice per il conseguimento del titolo di Dottore di Ricerca del Dottorato in Scienze Ambientali citato sopra (Università di Bologna, XIX ciclo, maggio 2007).
- Membro della Commissione per valutazione comparativa ad un posto di ricercatore universitario, presso la facoltà di scienze MFN dell'Università di Catania (febbraio 2008).
- Membro della Commissione Giudicatrice per il conseguimento del titolo di Dottore di Ricerca in Scienze Ambientali (Università degli Studi di Urbino, XX e XXI ciclo, marzo 2009).
- Membro della Commissione Giudicatrice per il conseguimento del titolo di Dottore di Ricerca in Scienze Ambientali (Università degli Studi di Urbino, XXVIII ciclo, dicembre 2015).
- Membro della Commissione Giudicatrice per il conseguimento del titolo di Dottore di Ricerca in Scienza della Complessità (Università degli Studi di Urbino, XXVII e XXVIII ciclo, febbraio 2016).
- Dal 2012, delegato del Corso di Laurea in Scienze Ambientali per l'orientamento di studenti liceali e la promozione del Corso di Laurea. Questa attività (attestata dalla dichiarazione dell'attuale coordinatore allegata in calce) prevede:

- 6 presentazioni annuali del CdL alle scuole superiori di Ravenna e provincia, nel periodo novembre-dicembre;
- presenza alle giornate dell'orientamento organizzate dall'Alma Mater (Alma Orienta);
- ricevimento di studenti interessati a visitare la sede didattica del CdL in Scienze Ambientali e gli annessi laboratori di ricerca;
- coordinamento di varie attività promozionali in collaborazione con l'URP di Ravenna.

- Nel 2015 (18 settembre e 22 ottobre), 2016 (5 settembre e 12 ottobre) e 2017 (6 settembre e 12 ottobre 2017) ha organizzato test di ingresso TOLC-I (tre turni per data) a Ravenna per la Scuola di Scienze.

ATTIVITÀ DI RICERCA

Nel 1979 ha conseguito una borsa di studio C.N.R. per l'estero, non accettata perchè incompatibile con la posizione di assegnista. Nel periodo marzo-settembre 1980 ha svolto la sua attività di assegnista in congedo presso il Laboratorio di *Electron Transmission Spectroscopy* del Prof. P.D. Burrow, nel Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università del Nebraska, Lincoln-NE (U.S.A.), nell'ambito di un progetto di ricerca supportato dalla N.A.T.O. La permanenza presso l'Università americana, proseguita anche in successivi intervalli, ha consentito di acquisire le competenze necessarie per costruire in Italia le strumentazioni (non disponibili in commercio) per *Electron Transmission Spectroscopy* (ETS), una tecnica di scattering elettrone-molecola che consente la determinazione delle varie AE negative di sistemi molecolari in fase gassosa, e *Dissociative Electron Attachment Spectroscopy* (DEAS), per studiare i canali di decadimento dissociativo degli anioni temporanei osservati in ETS.

La strumentazione ETS/DEAS realizzata presso il Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" dell'Università di Bologna è una delle pochissime esistenti nel mondo ed unica in Italia.



E' stato incaricato di ricerca presso l' Istituto dei Composti del Carbonio contenenti Eteroatomi (attualmente ISOF) del C.N.R. (Area della Ricerca, BO), dall'anno 1981 fino al 2008, quale esperto di spettroscopia a trasmissione di elettroni.

L'attività di ricerca è stata svolta anche in collaborazione con colleghi di Università straniere, oltre a P.D. Burrow citato sopra, quali K.D. Jordan (Università di Pittsburg, USA), H.D. Martin (Università di Dusseldorf), M. Tronc (Università Pierre et Marie Curie, Parigi), A.P. Hitchcock (Università McMaster, Hamilton, Canada), J. Tamariz (Università di Città del Messico), L. Szepes e L. Nyulaszi (Università di Budapest), J.P. Schermann (Università di Parigi 13, Villetaneuse), J. Nixon (University of Sussex, Brighton), N.L. Asfandiarov e S.A. Pshenichnyuk (Accademia delle Scienze, Ufa, Russia).

- Dal 1974 in poi ha presentato comunicazioni scientifiche in occasione di vari convegni nazionali ed internazionali.
- Ha tenuto una lezione sulla applicazione di semplici metodi di calcolo ai dati di energie di ionizzazione (EI) ottenuti mediante spettroscopia di fotoelettroni in occasione della prima Scuola Nazionale di Spettroscopia di Fotoelettroni, svoltasi a Castalgandolfo nel giugno 1981.
- Ha fatto parte del Comitato Organizzatore del primo Convegno Europeo di Spettroscopia di Fotoelettroni, tenuto a Rimini nel giugno 1983.
- Per invito di Università straniere, ha tenuto seminari sulla teoria, strumentazione e risultati relativi alla Spettroscopia a Trasmissione di Elettroni a Budapest (set. 1981, set. 2001), Parigi (nov. 1988), Dusseldorf (ott. 1988 e mar. 1992), Going, Austria, mar. 2001.
- Ha trascorso il periodo 15 giugno-15 luglio 1993 presso il Laboratorio di Chimica Fisica dell'Università *Pierre et Marie Curie* (Parigi VI) in qualità di professore a contratto, tenendo seminari sulla attività di ricerca in campo ETS.
- E' stato invitato a tenere una plenary lecture al primo Simposio su "Low energy electron-molecule interactions" (Going, Austria, mar. 2001) organizzato dalle Università di Innsbruck e Berlino in occasione del 60° compleanno del Prof. A. Stamatovic che, con il Prof. G.J. Schulz, sviluppò e mise a punto il monocromatore trocoidale di elettroni all'Università di Yale.

L'attività di ricerca ha portato alla **pubblicazione di oltre 160 articoli** su riviste internazionali con referees.

I richiami bibliografici del CV si riferiscono all'allegato elenco di tutte le pubblicazioni.

LINEE PRINCIPALI DI RICERCA

L'attività di ricerca è stata prevalentemente rivolta alla determinazione di strutture elettroniche mediante varie spettroscopie di elettroni. La spettroscopia di fotoelettroni (PES) eccitati da raggi x (XPS) e da radiazioni ultraviolette (UPS) fornisce le energie degli stati cationici associati rispettivamente a ionizzazione dagli orbitali interni pseudo atomici e dagli orbitali molecolari di valenza, sfruttando la relazione di Einstein:

$h\nu = EI + KE$. La misurazione dell'energia cinetica (KE) di un elettrone espulso da un sistema molecolare su cui incide una radiazione monocromatica ($h\nu$) consente di ottenere i valori delle varie EI.

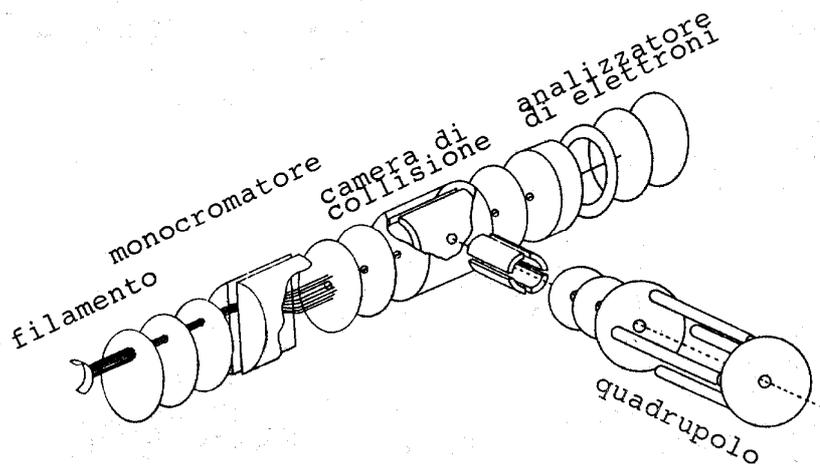
Le EI dagli orbitali interni di un atomo forniscono informazioni sull'intorno chimico di tale atomo nel sistema molecolare di cui fa parte. La tecnica XPS, inoltre, permette l'osservazione dell'interessante fenomeno di *shake-up*, cioè la eccitazione di un elettrone di valenza simultanea alla ionizzazione da un orbitale interno pseudo atomico. La probabilità di tali processi è correlata all'energia ed alla natura degli orbitali di frontiera.

Nell'ambito della validità del teorema di Koopmans, le EI sono eguali (col segno cambiato) a quelle dei corrispondenti orbitali molecolari dello stato neutro. Anche se in una migliore approssimazione occorre tenere conto dei processi di rilassamento conseguenti la ionizzazione, la tecnica UPS permette lo studio delle perturbazioni energetiche apportate agli orbitali pieni di valenza mediante meccanismi di interazione coniugativa, iperconiugativa, attraverso lo spazio, a trasferimento di carica, ecc...

Una visione completa della struttura elettronica, tuttavia, implica anche la conoscenza dei livelli energetici associati agli orbitali normalmente non occupati, ugualmente importanti da un punto di vista sia teorico che di reattività chimica. Una tecnica spettroscopica in grado di fornire le varie affinità elettroniche (AE) di un sistema molecolare in fase gassosa, correlate alle energie degli orbitali vuoti, è stata messa a punto dal fisico G.J. Schulz, all'Università di Yale nel 1972. Questa tecnica, strettamente complementare alla spettroscopia di fotoelettroni, è nota con il nome di *Electron Transmission Spectroscopy* (ETS). Essa sfrutta le nette variazioni nella sezione d'urto totale di *scattering* elettrone-molecola prodotte da

processi di risonanza, cioè di cattura temporanea di un elettrone di opportuna energia e momento angolare in un orbitale vuoto.

La strumentazione ETS da noi realizzata presso il Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" dell'Università di Bologna è una delle pochissime esistenti nel mondo ed unica in Italia.



Un fascio di elettroni emesso da un filamento viene tenuto allineato da un campo magnetico e selezionato in energia (circa 40 meV con una corrente di 5×10^{-9} A) da un monocromatore trocoidale. Nella camera di collisione che segue, gli elettroni deviati in seguito ad interazione con il gas perdono energia assiale (anche nell'eventualità di un processo elastico) ed un elettrodo ritardante non consente la loro trasmissione al collettore. Le diminuzioni di corrente trasmessa, coincidenti con risonanze, vengono registrate in funzione dell'energia del fascio elettronico incidente. In realtà, al fine di dare risalto ai processi risonanti rispetto allo *scattering* potenziale, che varia lentamente con l'energia, si ottiene strumentalmente la derivata prima del segnale, rispetto all'energia incidente, facendo uso di un amplificatore sincrono di tipo lock-in. Le energie (*vertical attachment energy*, VAE) alle quali si osserva formazione di stati anionici temporanei sono il negativo delle AE. La maggiore limitazione della tecnica consiste nel non potere determinare l'energia di formazione di stati anionici stabili, cioè valori positivi di AE.

L'accoppiamento di un filtro di massa alla strumentazione ETS offre interessanti possibilità di sviluppo nello studio di stati anionici. Gli anioni temporanei, formati per cattura di

un elettrone in un orbitale vuoto, possono infatti seguire un canale di decadimento dissociativo e generare un frammento neutro ed uno negativo, in competizione cinetica con la semplice remissione dell'elettrone aggiunto. Il frammento negativo, al contrario dell'anione temporaneo iniziale, possiede un tempo di vita sufficientemente lungo da essere rilevabile mediante spettrometria di massa. Lo studio di questo processo è importante sia per la reattività dei radicali prodotti sia per le informazioni che può fornire circa la velocità di trasferimenti elettronici intramolecolari. Al fine di identificare processi di risonanza dissociativa e di misurare l'abbondanza di frammenti anionici, in funzione dell'energia del fascio elettronico incidente, abbiamo costruito un secondo strumento ETS accoppiato ad un analizzatore di massa a quadrupolo (come mostrato in figura). Tale tecnica è identificata dalla sigla DEAS (*Dissociative Electron Attachment Spectroscopy*). Siamo inoltre in grado di misurare con maggiore sensibilità e riproducibilità la corrente anionica totale alle pareti della camera di collisione.

Un diverso indirizzo di ricerca ha riguardato lo studio cinetico della reattività e del comportamento catalitico di complessi di coordinazione. In particolare, l'indagine è stata rivolta ai meccanismi di aggancio di tali complessi a supporti polimerici ed al confronto tra la loro reattività in fase omogenea ed eterogenea. I catalizzatori ancorati a resine polimeriche consentono, infatti, di superare alcuni limiti, rispetto a quelli in soluzione, quali la saturazione ad alte concentrazioni e le difficoltà di recupero. Inoltre, effetti sterici ed elettronici del supporto possono aumentare la specificità e l'attività della specie catalitica. Le misure cinetiche hanno fornito indicazioni sull'effetto delle dimensioni del substrato, del grado di reticolazione del supporto polimerico e del solvente sulla velocità di idrogenazione di alcheni. E' stata inoltre messa in evidenza l'influenza della procedura di sintesi e delle modalità di aggancio del complesso sulla attività catalitica.

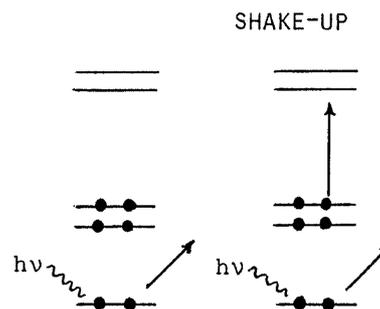
Un più recente indirizzo di ricerca, nell'ambito del lavoro di tesi per studenti del C.d.L. in Scienze Ambientali, è rivolto alla cinetica di decomposizione di materiali polimerici e liquidi ionici nel suolo, catalizzata dagli enzimi prodotti dai microorganismi presenti nel terreno, in assenza di inoculi e in condizioni aerobe.

Le seguenti sezioni A e B riportano una descrizione più dettagliata delle tematiche sviluppate e del lavoro di ricerca svolto

- **Sezione A :** STUDIO DI STRUTTURE ELETTRONICHE
 MEDIANTE SPETTROSCOPIE DI ELETTRONI

**A 1 - Determinazione di energie di ionizzazione da orbitali interni pseudo-atomici
 e studio di processi di *shake-up* mediante XPS**

Il processo fisico primario osservato con questa tecnica è la espulsione di un elettrone da un orbitale interno in seguito ad interazione con radiazioni ad alta energia (raggi x). Il rilassamento elettronico e la redistribuzione di carica conseguenti a tale espulsione possono procedere attraverso un meccanismo di simultanea promozione di un elettrone di valenza in un orbitale vuoto (vedi schema), ovvero un processo di *shake-up*. La



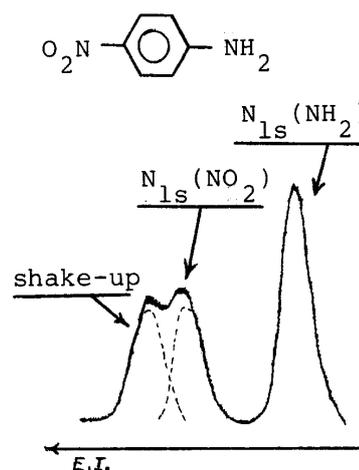
probabilità del processo è proporzionale alla variazione delle proprietà di localizzazione degli orbitali dello stato finale cationico rispetto a quelle dello stato iniziale neutro. Nell'ambito di validità della "sudden approximation", e nel caso di ionizzazione da un orbitale $1s$, l'integrale di momento di dipolo

$$\int \Psi_{\text{fin}} \mu \Psi_{\text{in}} d\tau \quad (\text{con } \Psi_{\text{in}} = \Phi_{\text{in}(n-1)} \cdot \Phi_{1s}, \text{ e } \Psi_{\text{fin}} = \Phi_{\text{fin}(n-1)} \cdot \mathbf{k})$$

può essere fattorizzato in $\int \Phi_{1s} \mu \mathbf{k} d\tau \cdot \int \Phi_{\text{fin}(n-1)} \Phi_{\text{in}(n-1)} d\tau$,

dove \mathbf{k} rappresenta la funzione d'onda associata all'elettrone fotoemesso. Il secondo integrale, da cui dipende la intensità della transizione (di monopolio) di *shake-up*, mostra che le eccitazioni elettroniche devono coinvolgere orbitali di partenza e di arrivo di eguale simmetria, e che l'intensità del processo è nulla nel caso in cui la funzione d'onda associata allo stato cationico fondamentale sia identica a quella dello stato neutro iniziale, a meno dell'elettrone $1s$ ionizzato. Tale fenomeni generano in uno spettro XPS picchi "satelliti" ad energia più alta rispetto al picco principale; la differenza in energia è correlabile a quella della corrispondente transizione elettronica nella molecola neutra, osservabile nel campo uv/visibile.

Picchi satellite di intensità simile a quella del picco principale sono stati trovati⁽¹³⁾ in sistemi molecolari formati da un gruppo donatore (D) ed uno accettore (A) uniti da un sistema π (ad esempio: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_4-\text{NO}_2$), come mostrato in figura. Calcoli CNDO/S-CI hanno riprodotto le energie e le intensità osservate sperimentalmente ed hanno messo in evidenza il forte trasferimento di carica $\text{D} \rightarrow \text{A}^+$ negli stati cationici formati per ionizzazione da un orbitale interno di un atomo del gruppo accettore A. Lo stesso modello teorico ha spiegato le minori intensità dei picchi di *shake-up* osservate negli spettri di benzonitrili sostituiti⁽¹⁵⁾, a causa della maggiore separazione in energia tra gli orbitali pieni e vuoti nello stato cationico ed al loro maggiore mescolamento nello stato neutro.



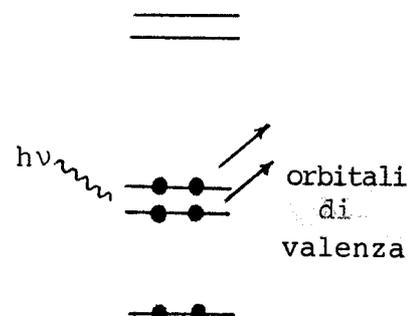
Sono stati messi in luce anche meccanismi di *shake-up* che procedono attraverso retrodonazione $\text{D}^+ \leftarrow \text{A}$, in seguito a ionizzazione al gruppo donatore in molecole già polarizzate nello stato fondamentale, come ad esempio in $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{HC}=\text{O}$ ⁽²⁴⁾, e meccanismi di rilassamento attraverso lo spazio in composti aromatici *orto*-sostituiti⁽⁵⁾. In sistemi in cui la coniugazione tra i vari orbitali di gruppo è ridotta per motivi geometrici, il rilassamento nello stato cationico è parzialmente impedito con conseguente assenza di intensi picchi di *shake-up*, come osservato nello spettro di 1-cicloesen-2-one⁽²⁴⁾. In questi casi, quindi, la tecnica XPS, oltre che sulla distribuzione di carica, può anche fornire informazioni di tipo conformazionale.

Il lavoro svolto in questo campo ha stimolato l'interesse di diversi gruppi di ricerca, la cui produzione ha confermato la validità del modello interpretativo da noi proposto, ad esempio:

W. Domke, L.S. Cederbaum *et al.*, Chem Phys., 39 (1979) 149; M.S. Banna *et al.*, Chem. Phys., 45 (1980) 383; R. Nakagaki *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 27 (1982) 69; A. Katrib and N.R. El-Rayyes, Chem. Phys., 59 (1981) 443; R.W. Bigelow *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 28 (1982) 149; J. Sharma Chem. Phys., 84 (1984) 203; K. Siegbahn *et al.*, J. Chem. Phys., 77 (1982) 3893; P.A. Malmquist *et al.*, Chem. Phys., 76 (1983) 429; J.A. Gardella jr. *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 34 (1984) 97).

A 2 - Studio di strutture elettroniche di valenza mediante UPS

La tecnica UPS permette di determinare le varie EI dagli orbitali più esterni di un campione in fase gassosa, facendolo interagire con radiazioni ultraviolette ed utilizzando un analizzatore elettrostatico per misurare l'energia cinetica degli elettroni fotoemessi. Le EI, in serie di molecole analoghe, riflettono quelle dei corrispondenti livelli energetici nello stato neutro.



Questa tecnica è stata utilizzata per studiare i vari tipi di interazione orbitalica e la natura del legame chimico in composti prevalentemente organometallici.

Sono state osservate forti perturbazioni energetiche prodotte da interazioni tra orbitali π adiacenti e da interazioni tra un doppietto elettronico ed un sistema π ^(1,2,14,20). La riduzione di tali interazioni per motivi conformazionali ha permesso di studiare problemi di carattere strutturale ed effetti di ingombro sterico. Ad esempio, gli spettri di $C_6H_5-S-As(CH_3)_2$ ⁽²¹⁾ e $C_6H_5-S-B(n-prop)_2$ ⁽⁴⁾ sono stati interpretati in termini di non coplanarità tra gli assi del doppietto dello zolfo e del sistema benzenico, ed indicazioni conformazionali sono state ottenute dagli spettri di 1,3-ditioilani⁽³⁾ e di composti carbonilici^(61,73). Gli spettri UPS di α -fenil tioacetoni $p-C_6H_4-SCH_2C(O)CH_3$ e degli analoghi α -fenil acetonitrili⁽⁶¹⁾ mostrano la presenza di due conformeri che differiscono per l'entità di interazione tra il doppietto dello zolfo e l'anello benzenico. Le proprietà elettrone-accettrici o donatrici del sostituente X modificano l'abbondanza relativa dei due conformeri, ma in direzione opposta nelle due serie di sistemi molecolari. Si è cercato di spiegare i risultati con il supporto di calcoli. Le strutture osservate negli spettri di fotoelettroni e in trasmissione di elettroni nei composti $X-C(O)-Y$ ⁽⁷³⁾ (con X = Me, NEt₂, OEt, SEt e Y=Me, CH₂SEt) sono stati interpretati, con il supporto di calcoli ab initio, in base alle interazioni elettroniche tra il gruppo C=O ed i gruppi X e Y e alle diverse conformazioni adottate.

Sono state riscontrate interazioni attraverso lo spazio tra orbitali di gruppi non direttamente legati, come ad esempio in naftaleni orto-disostituiti⁽⁵⁾ e β -carbonil solfoni⁽⁷⁴⁾; non è

invece stata trovata evidenza di interazione attraverso lo spazio tra gli anelli aromatici di fenil-piridil-ciclopropani⁽⁷⁾, al contrario di quanto osservato in soluzione.

E' stato studiato l'effetto destabilizzante prodotto su orbitali π pieni da interazioni iperconiugative con orbitali σ di gruppi sostituenti^(30,41,55,61). In derivati di furano e tiofene contenenti gruppi $-X(CH_3)_3$ e $-CH_2 X(CH_3)_3$, con $X = Si$ e Sn , la minore perturbazione apportata dal sostituente $-Si(CH_3)_3$, rispetto all'analogo del carbonio e a $-CH_2Si(CH_3)_3$, è stata attribuita alla minore localizzazione all'atomo di silicio degli orbitali $\sigma(Si-C)$, piuttosto che alla possibile interazione con orbitali vuoti $\sigma^*(Si-C)$ a bassa energia⁽³⁰⁾.

Gli spettri UPS dei composti $(CH_3)_3M-M(CH_3)_3$, con $M = C, Si, Ge$ e Sn , e $(CH_3)_3 M-M'(CH_3)_3$, con $M = Sn$ e $M' = Si$ e Ge , sono stati assegnati con l'ausilio di calcoli CNDO/2⁽¹⁷⁾. L'EI dall'orbitale occupato più esterno ($4a_{1g}$) diminuisce molto passando dal derivato con $M = C$ ai derivati degli elementi più pesanti del gruppo 14. Per questi ultimi, le distribuzioni di carica calcolate hanno mostrato che l'orbitale $4a_{1g}$ è prevalentemente localizzato al legame metallo-metallo. In accordo, è stata trovata una correlazione lineare tra le EI e le energie di dissociazione del legame M-M negli ioni molecolari.

Gli spettri UPS di derivati benzenici del boro⁽⁴⁾ sono risultati consistenti con l'interazione a trasferimento di carica da orbitali π pieni (di opportuna simmetria) all'orbitale p vuoto del boro. Analogamente, gli spettri di bis-2-furil e bis-2-tienil mercurio⁽⁸⁾ hanno indicato la partecipazione al legame degli orbitali vuoti $6p$ del mercurio. L'effetto stabilizzante sulla combinazione in fase degli orbitali π (a_2) degli anelli (che per simmetria può interagire con l'orbitale $6p_{\pi}$ del metallo) supera infatti l'effetto (opposto) prodotto dagli orbitali pieni $5d$ sulla combinazione fuori fase.

Strutture elettroniche di frontiera di polimeri semiconduttori. Le proprietà di conduttività elettrica presentate da polimeri organici ossidati o ridotti (drogati) e la conseguente importanza dal punto di vista applicativo (dispositivi elettronici) hanno stimolato la proliferazione di sintesi di polimeri e di tentativi di interpretazione di tali proprietà, che sembrano correlate alle energie dell'HOMO e del LUMO, alla larghezza delle bande di conduzione e al loro *gap* energetico. Abbiamo utilizzato un approccio multidisciplinare (che prevede l'utilizzo delle spettroscopie di elettroni UPS ed ETS, della voltammetria ciclica e di calcoli ab initio e semiempirici) per caratterizzare la struttura elettronica di

monomeri ed oligomeri organici (precursori di polimeri conduttori), estrapolando i risultati al polimero (ideale) in fase gassosa.

Abbiamo analizzato oligomeri del tiofene⁽⁶²⁾ (e di suoi derivati^(71,78)) e del furano⁽⁶⁷⁾, fino al quinto membro. I dati UPS (assieme a quelli ETS, a misure dei potenziali elettrochimici di riduzione e a calcoli semiempirici) hanno consentito di valutare importanti proprietà dei polimeri, quali EI, AE, larghezza della banda di valenza e gap energetico HOMO-LUMO. Le piccole variazioni di queste grandezze, passando da politiofene a polifurano, non giustificano la forte diminuzione di conducibilità del polifurano drogato. La causa, quindi, è probabilmente da ricercare in diverse caratteristiche dello stato solido.

Abbiamo inoltre analizzato catene in cui si alternano anelli tiofenici e gruppi carbonilici⁽⁸⁷⁾, prevedendo un aumento di AE (rispetto agli oligotiofeni) dovuto ai gruppi C=O, con possibili effetti sulle proprietà conduttrici. L'energia dell'HOMO è risultata circa costante all'aumentare della lunghezza della catena. Invece, la alta AE del polimero (2.7 eV, contro 1.1 eV nel politiofene) ed il grande numero di livelli elettronici vuoti a bassa energia hanno indicato che il polimero *n-doped* dovrebbe presentare una conduttività elettrica sensibilmente più alta rispetto al politiofene.

Nello stesso ambito, abbiamo caratterizzato la struttura elettronica di metossi- e metiltio-derivati del benzene⁽⁹²⁾. I risultati sono consistenti con migliori proprietà conduttrici del poly(*p*-fenilene solfuro) rispetto al poly(*p*-fenilene ossido). Le migliori proprietà conduttrici sono state previste^(95,98) per il poli(zolfo nitrato), (SN)_x, dove l'EI e l'AE, rispettivamente, sono state valutate più bassa e sensibilmente più alta rispetto a *trans* poliacetilene e a politiofene.

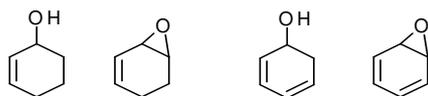
Un lavoro pluriennale⁽²⁰⁾ di misure di EI in sistemi benzenici sostituiti ha permesso di ricavare una serie di integrali di risonanza e Coulombiani da utilizzare nel contesto del calcolo LCBO, un metodo di tipo Hückel ma limitato ai soli orbitali pieni. Sono stati evidenziati i vantaggi di questo semplice metodo di calcolo, quali la accuratezza nel predire valori di EI e la estrema semplicità di esecuzione.

La tecnica UPS è infine stata abbinata a quella XPS nello studio di processi di *shake-up*^(5,15,36) ed a quella ETS per una descrizione completa dei livelli di frontiera, cercando di

correlare la struttura elettronica ad altre proprietà spettroscopiche ed alla reattività^(30,41,51,55,57,61,72-76, 80,86,90,93,99,102,105)

Sono stati analizzati derivati del ciclobutene^(51,57) reattivi al doppio legame e immine⁽⁷²⁾, in relazione alla loro diversa stabilità. La struttura elettronica di spirochetoni⁽¹⁰²⁾ (polichetoni costituiti da due sistemi π perpendicolari tra di loro) determinata mediante UPS ed ETS è stata riprodotta da calcoli DFT/B3LYP e HF/OVGF. In particolare, si è trovato un forte mescolamento tra i frammenti π^* benzenico e carbonilico, da cui deriva la stabilità dello stato anionico fondamentale (AE positiva). La presenza di notevole interazione attraverso lo spazio tra gli stati anionici con prevalente carattere carbonilico indica la possibilità di trasferimento di carica tra sistemi π giacenti su piani perpendicolari.

L'analisi delle strutture elettroniche dei derivati epossidico ed idrossilico del benzene e di molecole correlate⁽⁷⁶⁾ non ha confermato l'ipotesi di omoaromaticità nell'eossi-derivato,

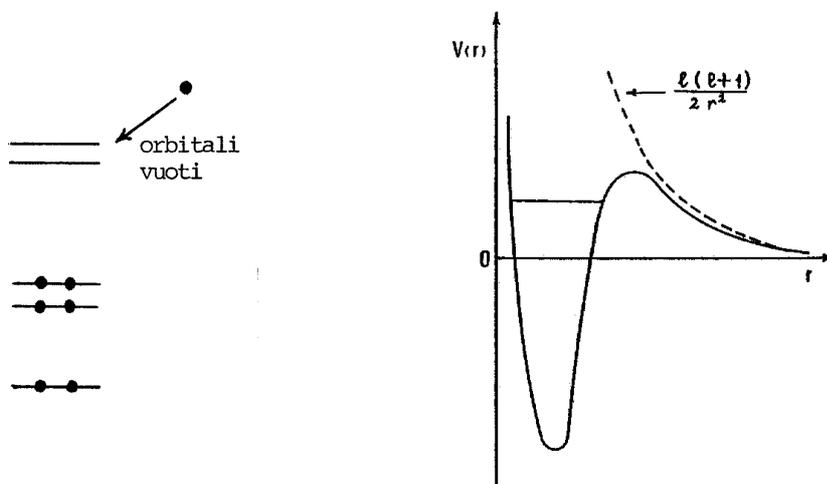


avanzata in letteratura per spiegare la anomala lentezza nella scissione del legame C-O in ambiente acido. Le perturbazioni apportate dai due sostituenti agli orbitali π pieni del sistema esaciclico sono molto simili; al contrario, gli spettri ETS indicano un notevole aumento di AE nei derivati epossidici, a causa della presenza di orbitali vuoti σ^* a bassa energia nel ciclo a tre centri.

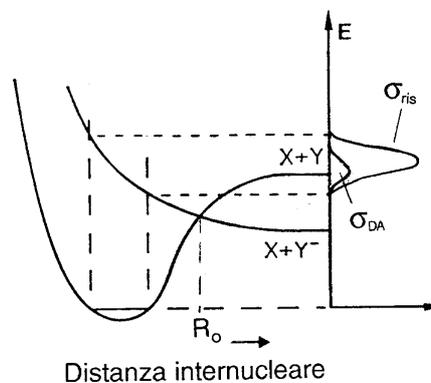
La base di Tröger (2,8-dimetil-6H,12H-5,11-metanodibenzo[*b,f*][1,5]diazocina) e composti correlati sono molecole chirali e concave dotate di una struttura rigida utilizzabile per l'assemblaggio di sistemi molecolari chelanti e biomimetici, in alcuni casi in grado di funzionare come convertitori di frequenza allo stato solido. A causa dell'interesse che rivestono in campo biomedico e tecnologico, mediante UPS, ETS, NMR e calcoli teorici, abbiamo determinato⁽¹⁰⁵⁾ la struttura elettronica e geometrica di alcuni di questi sistemi dove il ponte chinale 1,5-diazocina blocca due anelli fenilici su piani circa perpendicolari.

Le energie e proprietà di localizzazione degli OM di frontiera di olefine "captodative" come 1-acetilvinil-*p*-nitrobenzoato^(80,99) sono state trovate consistenti con la reattività e regioselettività di questi sistemi in reazioni di Diels-Alder con dieni asimmetrici.

A 3 - Affinità elettroniche mediante ETS e cattura elettronica dissociativa mediante DEAS



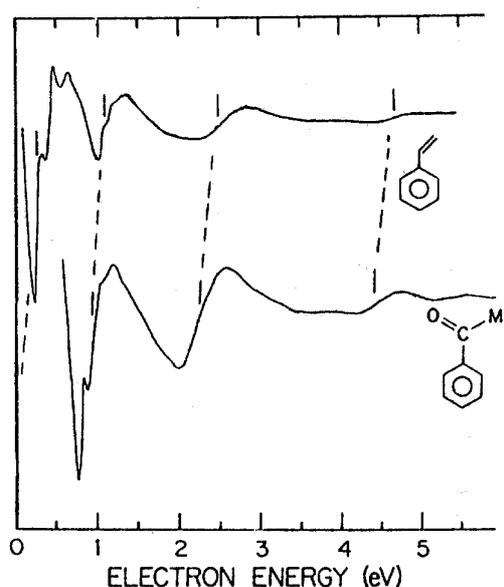
La ricerca svolta in campo XPS ed UPS ha avuto come sviluppo naturale la realizzazione di una strumentazione ETS. Questa tecnica, infatti, è strettamente complementare alle precedenti essendo in grado di misurare le varie affinità elettroniche (AE) di un sistema molecolare in fase gassosa, correlabili alle energie degli orbitali normalmente non occupati. Il processo fisico sfruttato è la cattura temporanea di un elettrone (di opportuni momento angolare ed energia) in un orbitale vuoto, per formare un anione instabile. Nonostante il breve tempo di vita (dell'ordine di 10^{-10} - 10^{-15} s), la formazione di tali anioni produce nette variazioni nella sezione d'urto totale di *scattering* elettrone-molecola. Sia il processo fisico che le strutture osservate nella sezione d'urto prendono il nome di "risonanze di forma". E' infatti la forma del potenziale (in funzione della distanza elettrone-molecola), dovuta alla combinazione di un termine attrattivo di polarizzazione ed uno repulsivo centrifugo, a determinare una barriera responsabile dell'intrappolamento temporaneo dell'elettrone (come schematizzato sopra). Nel caso in cui il limite di dissociazione dell'anione si trovi al di sotto dell'energia della risonanza (come in figura),



oltre al normale decadimento (espulsione dell'elettrone aggiunto), l'anione può seguire un canale dissociativo, con produzione di un frammento neutro e di uno negativo a lungo tempo di vita (**dissociative electron attachment**, DEA). Il requisito energetico, tuttavia, non è sufficiente; occorre anche che il tempo di vita dell'anione sia abbastanza lungo da consentire il raggiungimento della distanza internucleare (R_0) corrispondente all'intersezione delle curve potenziali. Essendo il tempo di vita dell'anione inversamente proporzionale alla sua energia di formazione, generalmente il canale dissociativo non è accessibile agli anioni che si formano nella porzione dell'involuppo di Franck-Condon ad energia più alta. Quindi, spesso la sezione d'urto dissociativa (σ_{DA}) è sensibilmente più bassa di quella risonante (σ_{ris}) ed il suo massimo cade ad energia minore; approssimativamente, si ha: $\sigma_{DA} = \sigma_{ris} \cdot \exp(-\tau_0/\tau_{ris})$, dove τ_0 è il tempo richiesto per raggiungere R_0 e τ_{ris} è il tempo di vita della risonanza.

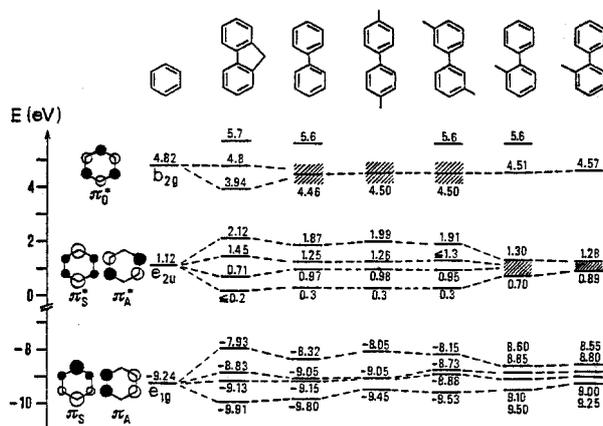
Lo spettro ETS del benzene, come aspettato, presenta due risonanze a bassa energia (1.12 e 4.82 eV)⁽²³⁾ associate a cattura elettronica nei due orbitali π^* vuoti e_{2u} e b_{2g} , rispettivamente. Lo spettro dello stirene⁽³⁵⁾ (in figura) mostra l'effetto della coniugazione tra l'orbitale π^* vuoto del sostituente etilenico e quelli del benzene. In particolare, la degenerazione del LUMO benzenico e_{2u} viene rimossa. La componente con un nodo sull'atomo di carbonio sostituito (di simmetria a_2 nella notazione del gruppo puntuale

C_{2v}) non viene perturbata per simmetria, mentre l'energia della risonanza associata alla componente b_1 scende a 0.26 eV. Nell'acetofenone^(35,38), la situazione è analoga. Tuttavia, a causa sia dell'effetto induttivo elettrone-attrattore del gruppo carbonilico (che stabilizza anche l'orbitale a_2 , indipendentemente dalla simmetria) che della maggiore perturbazione coniugativa del $\pi^*(C=O)$ rispetto al $\pi^*(C=C)$ (a causa del suo maggiore coefficiente di



funzione d'onda all'atomo di carbonio), lo stato anionico fondamentale dell'acetofenone è stabile e non può essere osservato. Questa impossibilità di misurare AE positive costituisce la maggiore limitazione della tecnica ETS.

L'effetto della coniugazione tra orbitali vuoti π^* è mostrato anche dagli spettri ETS del bifenile e suoi derivati alchilici⁽³⁴⁾, che si prestano ad alcune considerazioni di carattere generale. Le combinazioni in fase e fuori fase delle componenti simmetriche dell'orbitale benzenico e_{2u} hanno



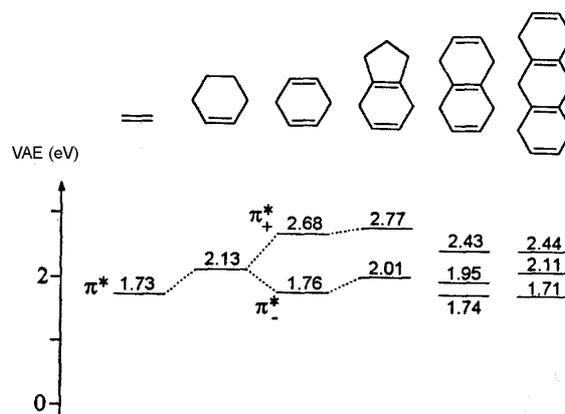
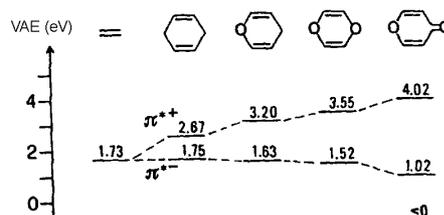
una separazione in energia (circa uguale a quella osservata mediante spettroscopia di fotoelettroni nei corrispondenti orbitali pieni) dipendente dall'angolo diedro tra i due anelli benzenici. Gli spettri ETS possono quindi fornire informazioni di carattere conformazionale, ed indicano che negli *orto*-metil derivati, a causa di ingombro sterico, l'angolo diedro si approssima a 90 gradi.

La perturbazione iperconiugativa apportata agli orbitali π^* vuoti dal sostituito metilico è trascurabile, indicando un bilancio tra gli effetti opposti prodotti dalle interazioni con gli orbitali σ pieni e con gli orbitali σ^* vuoti del gruppo metilico.

Viceversa, sugli orbitali π pieni prevale l'effetto destabilizzante dell'iperconiugazione con gli orbitali σ pieni. Una terza osservazione interessante fornita dagli spettri ETS dei bifenili consiste nella maggiore separazione in energia, rispetto a quella osservata nei corrispondenti orbitali pieni, tra le combinazioni in fase e fuori fase delle componenti antisimmetriche dell'orbitale benzenico e_{2u} , che possiedono un nodo sugli atomi di carbonio che uniscono i due anelli. Questo indica che le interazioni a lunga distanza sono più grandi per gli orbitali vuoti che per i pieni. Ciò è probabilmente dovuto alla maggiore diffusione nello spazio delle funzioni d'onda associate ad orbitali vuoti.

La valutazione delle interazioni attraverso lo spazio (TS) e attraverso i legami (TB) dei due orbitali vuoti π^* etenici in 1,4-cicloesadiene si è rivelata piuttosto complessa. La se-

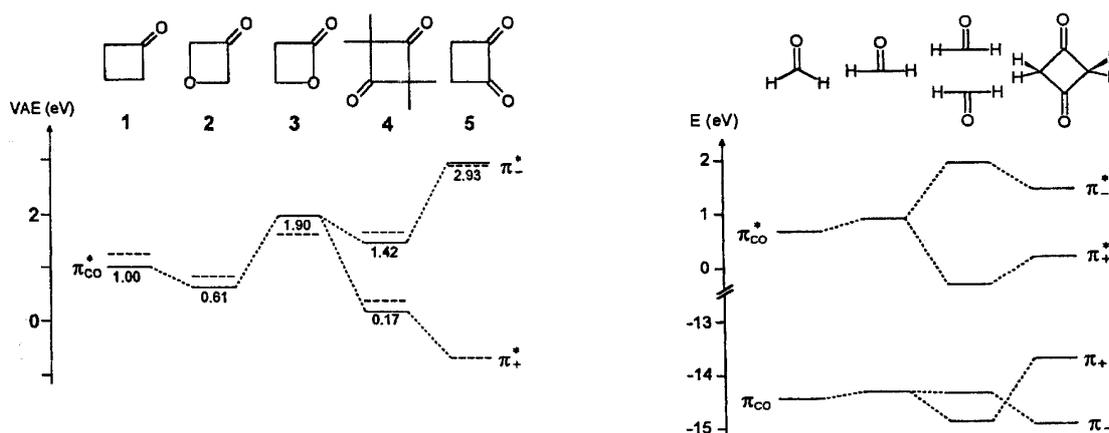
quenza dettata da interazione TS prevede la combinazione in fase (π^*_{+} , di simmetria b_{3g} nel gruppo puntuale D_{2h}) a energia minore della combinazione fuori fase (π^*_{-} , di simmetria a_u). Lo spettro ETS mostra due risonanze, a 1.76 eV (molto vicina in energia alla risonanza π^* in etene) e a 2.68 eV. Ragionevolmente, in letteratura la prima era stata associata a cattura nel π^*_{+} (stabilizzato per TS e desatubilizzato per TB dai gruppi alchilici) e la seconda a π^*_{-} (destabilizzato per TS e non interagente per simmetria con i gruppi alchilici). Abbiamo invece dimostrato⁽⁴⁷⁾ sperimentalmente, attraverso gli spettri ETS di derivati del cicloesadiene dove uno o



entrambi i gruppi CH_2 sono sostituiti da un atomo di ossigeno o da un gruppo $\text{C}=\text{O}$, che la assegnazione è quella contraria, sfruttando le diverse proprietà di simmetria dei due orbitali vuoti. La seconda risonanza, che viene destabilizzata per mescolamento con il lone pair dell'ossigeno e con il $\pi^*_{\text{C}=\text{O}}$ deve possedere simmetria b_{3g} , mentre la prima che risente solo di effetti induttivi stabilizzanti, deve possedere simmetria a_u . Questa assegnazione è stata in seguito confermata in letteratura da calcoli HF, a livello KT, utilizzando procedure di stabilizzazione (sia con il metodo della sfera di stabilizzazione che con quello della variazione dell'esponente di appropriate funzioni diffuse). Noi abbiamo applicato un simile metodo di calcolo alla serie: etene, 1,4-cicloesadiene, isotetralina (due anelli fusi) e 1,4,5,8,9,10-esaidroantracene (tre anelli fusi), confrontandoli con gli spettri ETS⁽⁹¹⁾. La separazione in energia π^*_{+}/π^*_{-} dovuta a TS nel cicloesadiene è risultata di 1.3 eV, mentre il primo viene poi destabilizzato di 1.7 eV per interazione TB con i gruppi CH_2 . I calcoli hanno riprodotto bene le separazioni in energia nelle singole molecole, ma non esattamente gli andamenti lungo la serie (poco meglio di un semplice calcolo senza procedura di stabilizzazione), probabilmente a causa di una consistente variazione degli effetti (rilassamento) di stato

finale lungo la serie, non tenuti in conto dal calcolo. Abbiamo anche messo in evidenza limiti del metodo di calcolo nella interpretazione dei grafici di stabilizzazione.

Derivati del ciclobutano sono tra i sistemi molecolari più adatti per evidenziare interazioni TS, per la distanza relativamente piccola tra i sostituenti in posizione 1 e 3. Abbiamo quindi analizzando mediante ETS e calcoli teorici ciclobutani sostituiti nelle posizioni 1,2 e 1,3 da atomi di ossigeno e gruppi carbonilici⁽¹⁰¹⁾. La stessa relazione lineare (riportata in



letteratura) che correla le energie degli orbitali virtuali calcolate per la molecola neutra e le corrispondenti VAE π_{CC}^* misurate in alcheni e composti benzenoidi prevede (linee tratteggiate) con accuratezza anche le VAE π_{CO}^* di questi composti carbonilici (linee continue). I due stati anionici π^* di 1,3-ciclobutandione, separati in energia di 1,25 eV, sono assegnati alle combinazioni in fase e fuori fase dei due OM π^* carbonilici, in ordine di energia crescente, ovvero, la sequenza determinata da interazione TS. I calcoli sul sistema modello costituito da due molecole distorte di formaldeide (con gli atomi di carbonio dei gruppi C=O distanti come nel ciclo) indicano una separazione TS di oltre 2 eV per gli orbitali vuoti π_{CO}^* (circa quattro volte maggiore di quella tra i corrispondenti orbitali occupati), diminuita da destabilizzazione TB della combinazione in fase nel ciclobutandione.

Difficoltà nell'approccio teorico per descrivere stati anionici temporanei. In generale, un approccio teorico adeguato alla trattazione dell'energetica degli stati anionici osservati in ETS (termodinamicamente instabili) presenta difficoltà che non si incontrano per gli stati cationici o nelle molecole neutre. L'approccio più corretto è il calcolo della sezione d'urto di *scattering*, ma la descrizione dell'interazione elettrone-molecola risulta difficile.

Nell'approssimazione del teorema di Koopmans, dove le energie degli orbitali occupati e di quelli vuoti corrispondono, rispettivamente, alle EI cambiate di segno e alle VAE, rispettivamente, vengono trascurati gli effetti di correlazione e di rilassamento elettronico. Mentre nel calcolo delle EI questi due effetti tendono a cancellarsi, ciò non accade per le VAE. Infatti, le energie calcolate per gli OM virtuali della molecola neutra spesso sovrastimano le VAE misurate in ETS di alcuni eV. Si è comunque verificato^(101,103,110,111) che le VAE π^* sono riprodotte con accuratezza scalando le corrispondenti energie orbitaliche (virtual orbital energy, VOE) HF/6-31G* (o, comunque con set di base che non contengano funzioni diffuse) con equazioni lineari empiricamente calibrate con un notevole numero di VAE π^* misurate in idrocarburi insaturi e benzenoidi. Abbiamo dimostrato che analoghe correlazioni lineari VAE/VOE si ottengono anche utilizzando calcoli *density functional theory* (DFT) B3LYP⁽¹⁰⁶⁾ e anche per VAE associate ad OM σ^* ⁽¹⁰⁴⁾, almeno all'interno di classi di composti analoghi.

Per descrivere meglio gli orbitali del continuo è necessario includere nella base numerose funzioni diffuse, ma in questo caso non risulta più possibile correlare direttamente gli autovalori calcolati con le VAE, poichè gli orbitali vuoti tendono ad approssimare orbitali del continuo non associati a formazione di stati anionici^(91,106,111). Si devono quindi utilizzare procedure di stabilizzazione per distinguere le soluzioni associate al processo di cattura elettronica da quelle del continuo discretizzato⁽⁹¹⁾, prive di rilevanza fisica rispetto alla formazione di stati anionici. La procedura di stabilizzazione è del tutto generale e può essere applicata a diversi tipi di calcoli, non solo all'approssimazione KT per i calcoli Hartree-Fock, ma anche ai metodi DFT o al multiple scattering (MS) $X\alpha$. L'unico approccio che nel passato si è dimostrato valido per riprodurre le varie VAE sperimentali in molecole complesse è stato il metodo MS- $X\alpha$ (unitamente a metodi di stabilizzazione), nonostante l'impiego di un'approssimazione piuttosto grossolana (quella del *muffin tin*) per il potenziale molecolare. Il successo del metodo è forse da attribuire all'uso di soluzioni numeriche

(senza uno sviluppo in base) che non comporta le limitazioni dei metodi ab initio convenzionali, le cui basi di funzioni gaussiane sono inadeguate per descrivere gli orbitali del continuo. Una soluzione al problema di riprodurre le energie di risonanza può essere ricercata nella estensione del metodo del multiple scattering anche a potenziali generali e non solo a quelli di tipo *muffin-tin*, aprendo la strada ad una trattazione senza nessuna approssimazione drastica sul potenziale.

L'energia di formazione dello stato anionico fondamentale può essere ottenuta come differenza tra l'energia totale dell'anione e della molecola neutra, o entrambi con la geometria ottimizzata per lo stato neutro (AE verticale) o ciascuno con la propria geometria ottimizzata (AE adiabatica). La descrizione corretta delle distribuzioni elettroniche dell'anione richiede un set di base con funzioni diffuse. L'energia calcolata dello stato anionico diminuisce con le dimensioni del set di base, cosicché la scelta del set di base giusto risulta critica e non scontata a priori⁽¹¹¹⁾. Occorre poi controllare che la funzione che descrive le proprietà di localizzazione dell'elettrone aggiunto corrisponda ad un OM di valenza e non si tratti di una funzione diffusa senza significato fisico rispetto alla formazione di stati anionici.

Nella caratterizzazione di stati anionici abbiamo seguito, tra gli altri, i principali indirizzi di ricerca:

A 3.1 - Indagine sistematica ETS sulle proprietà elettron-accettrici di idrocarburi sostituiti da eteroatomi appartenenti alle diverse righe dei Gruppi 14-17 della tavola periodica.

A 3.2 - Misura della sezione d'urto DEAS per valutare l'efficienza di processi di trasferimento di carica intramolecolare.

A 3.3 - Anioni molecolari a lungo tempo di vita.

A 3.4 - Caratterizzazione degli stati anionici e studio delle interazioni metallo-leganti e della distribuzione di carica in complessi di metalli transizionali.

A 3.5 – Stati anionici e cattura elettronica dissociativa in composti di interesse ambientale, applicativo o con attività biologica.

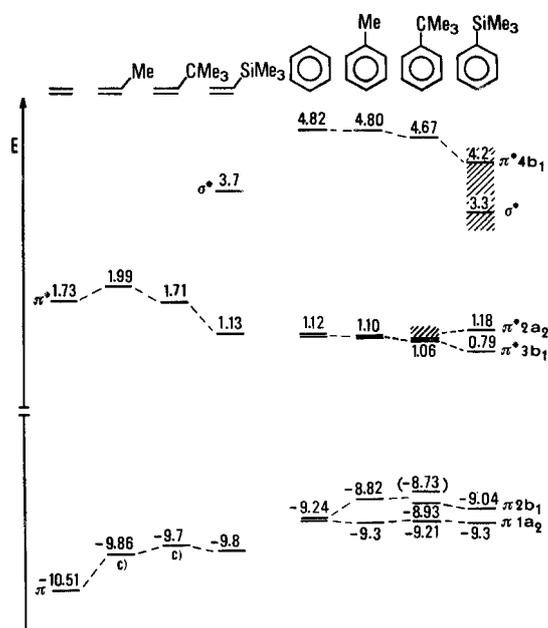
Il lavoro svolto fino al 1997 mediante ETS e DEAS su queste tematiche, dal nostro e da altri gruppi di ricerca, è stato raccolto in una rassegna⁽⁸¹⁾. Successive review^(151,156,162) sono

state particolarmente incentrate sulle connessioni tra frammenti radicalici e negativi generati da DEA in fase gas e meccanismi di attività biologica (tossica o benefica) in vivo.

A 3.1 - Indagine sistematica ETS sulle proprietà elettron-accettrici di idrocarburi sostituiti da eteroatomi appartenenti alle diverse righe dei Gruppi 14-17 della tavola periodica.

Paragonando le perturbazioni energetiche apportate a risonanze π^* da sostituenti contenenti elementi della seconda riga e di quelle successive di uno stesso gruppo periodico, si è constatato che gli elementi della terza riga (o più pesanti) producono una stabilizzazione degli stati anionici π^* adiacenti e di opportuna simmetria. Inoltre, comportano la presenza di risonanze σ^* a bassa energia, assenti sia nei composti non sostituiti che nei derivati degli elementi della seconda riga.

Gruppo 14 - La perturbazione energetica apportata dal gruppo terbutilico agli orbitali π^* vuoti dell'etilene e del benzene è stabilizzante ma molto piccola. Quando l'atomo centrale di carbonio viene sostituito da un atomo di silicio⁽²³⁾, l'orbitale etilenico viene invece stabilizzato di circa 0.6 eV, e la componente b_1 (nella notazione C_{2v}) dell'orbitale benzenico e_{2u} viene stabilizzata di 0.4 eV rispetto alla componente di simmetria a_2 , che possiede un nodo all'atomo di carbonio legato al silicio. In entrambi i derivati del silicio, inoltre, è presente una risonanza a circa 3.5 eV, che può essere attribuita a cattura elettronica in orbitali

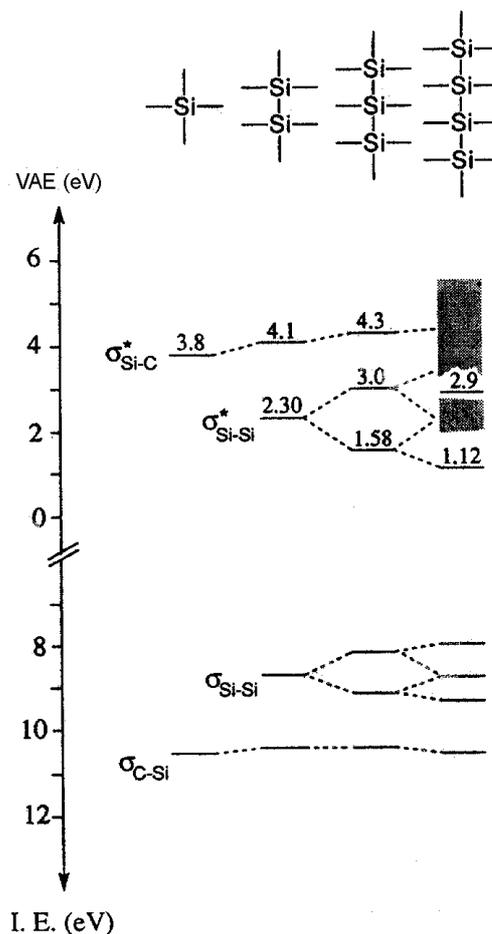


presente una risonanza a circa 3.5 eV, che può essere attribuita a cattura elettronica in orbitali $\sigma^*(Si-C)$. Questi dati non consentono di separare i ruoli giocati dal mescolamento σ^*/π^* e $Si3d/\pi^*$ nello stabilizzare gli orbitali π^* . La notevole stabilizzazione dello stato anionico benzenico b_{2g} da parte del gruppo $-SiMe_3$, tuttavia, implica interazione con orbitali ad energia più alta. Il solo mescolamento con la risonanza σ^* a 3.3 eV, infatti, produrrebbe l'effetto opposto. L'entità dell'effetto stabilizzante causato dal gruppo $-Sn(CH_3)_3$ su orbitali vuoti π^* adiacenti è simile a quello prodotto dal gruppo $-Si(CH_3)_3$ ⁽³⁰⁾.

Il considerevole aumento di AE causato da gruppi $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ è stato osservato⁽⁸⁵⁾ anche nelle diimmine $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$, con $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ e $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Abbiamo dimostrato che la notevole riduzione della separazione in energia HOMO-LUMO nei silil derivati non è dovuta solo alla destabilizzazione dell'HOMO, ma anche alla forte stabilizzazione del LUMO $\pi^*_{\text{N}=\text{N}}$.

Le interessanti proprietà dei polisilani, sia dal punto di vista spettroscopico che applicativo, hanno stimolato molti studi sulla loro struttura elettronica. Ad esempio, l'assorbimento ultravioletto avviene ad energia molto minore rispetto ai corrispondenti idrocarburi saturi ed il ridotto *gap* energetico tra le bande conferisce proprietà di conduzione ai polimeri drogati. Mentre la natura e l'energia degli orbitali pieni negli oligosilani $\text{R}(\text{SiR}_2)_n\text{R}$, con $\text{R}=\text{H}$ o CH_3 , sono da tempo state descritte mediante spettroscopia di fotoelettroni e calcoli, le previsioni teoriche sugli orbitali vuoti non avevano ancora avuto alcun riscontro sperimentale. In particolare, il LUMO in oligosilani lineari e ciclici era stato descritto in letteratura come un orbitale somigliante ad un π , legante tra gli atomi di silicio, sulla base di risultati *ab initio*.

Questi risultati⁽⁷⁵⁾ ETS costituiscono i primi dati sperimentali sulle energie degli orbitali virtuali e sulla loro evoluzione all'aumentare del numero degli atomi di silicio in oligosilani lineari e ramificati. L'analisi è stata estesa anche ai dimeri di germanio e stagno. La presenza di un legame eteroatomo-eteroatomo nei dimeri causa un notevole aumento di AE. Gli orbitali σ^* (C-eteroatomo) si trovano ad energia sensibilmente più alta rispetto al LUMO. La struttura degli orbitali vuoti riflette specularmente quella dei pieni anche negli oligomeri, dove il LUMO si stabilizza gradualmente e la separazione in energia tra i vari $\sigma^*_{\text{Si-Si}}$ è ancor maggiore della corrispondente separazione negli orbitali σ pieni. Questi risultati hanno



indicato una forte delocalizzazione dell'elettrone aggiunto lungo la catena di atomi di silicio negli stati anionici ad energia più bassa. La descrizione del LUMO come orbitale $\sigma^*_{\text{Si-Si}}$ antilegante fornita da calcoli semiempirici è più consistente con i dati sperimentali rispetto a quella, citata sopra, fornita da calcoli *ab initio*.

Abbiamo anche analizzato⁽¹⁰⁴⁾ i dimeri misti $(\text{CH}_3)_3\text{M-M}'(\text{CH}_3)_3$, con M e M' = Si, Ge, Sn. I derivati dello stagno mostrano le migliori proprietà elettrone-accettrici. Abbiamo utilizzato le VAE misurate in queste molecole e in una serie di molecole correlate per dimostrare che anche le VAE σ^* sono linearmente correlate alle energie orbitaliche corrispondenti fornite da calcoli sia HF che B3LYP, con set di bse che non contengono funzioni diffuse.

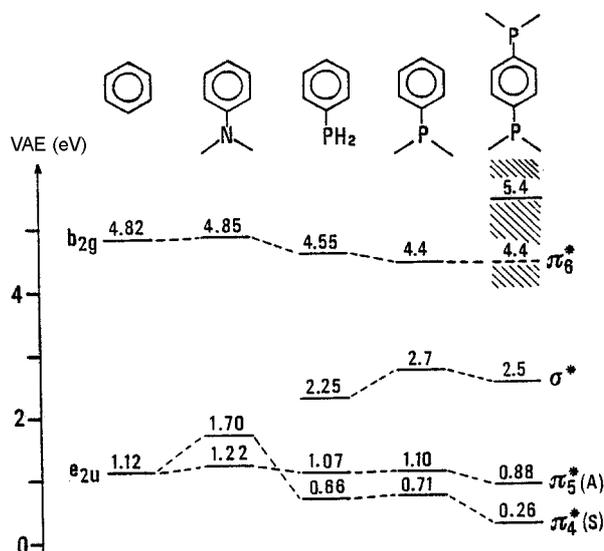
Abbiamo studiato⁽⁷⁹⁾, mediante ETS e calcoli, i trimetil silani $(\text{CH}_3)_3\text{Si-X}$, con X= I, Br, Cl, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, SCH_3 , OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ e CH_3 . Le proprietà elettrone-accettrici di queste molecole aumentano quando il sostituito X contiene un elemento della terza riga periodica (o più pesante).

Gli spettri ETS e DEAS di GeH_4 , GeCl_4 e $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ sono stati confrontati⁽⁷⁷⁾ con gli spettri di assorbimento di raggi X (XAS), in collaborazione con l'università di Parigi. Le transizioni elettroniche osservate in XAS, ad energia prossima alla soglia di ionizzazione da orbitali interni pseudo atomici, possono infatti essere viste come processi di cattura (in un'orbitale vuoto) dell'elettrone fotoemesso. In questo caso, il processo di risonanza coinvolge un orbitale vuoto non della molecola neutra (come in ETS), ma dello ione. La carica positiva stabilizza tutte le risonanze, ma in modo diverso a seconda della localizzazione dei corrispondenti orbitali vuoti all'atomo ionizzato. Il confronto tra gli spettri ottenuti con le due tecniche può quindi essere sfruttato per valutare sperimentalmente le proprietà di localizzazione degli orbitali vuoti. I risultati hanno indicato che l'anione fondamentale in GeCl_4 è stabile (AE positiva). In accordo, lo spettro DEAS rivela produzione di frammenti negativi GeCl_3^- ad energia elettronica incidente uguale a zero. Da questo valore di energia di comparsa (A) del frammento anionico e dall'energia di dissociazione (D) del legame Ge-Cl nella molecola neutra, la relazione $A = D - AE + E^*$ fornisce il valore di 3.0 eV come limite inferiore per l'AE del radicale neutro GeCl_3 .

Il cubano (C_8H_8), oltre a peculiari proprietà geometriche e di legame, possiede anche una AE particolarmente alta⁽¹⁰⁷⁾, considerando che non contiene elementi della terza riga.

La prima risonanza (VAE=2.9 eV) dello spettro ETS è stata assegnata ai contributi non risolti di OM σ^*_{C-H} di simmetria a_{1g} e σ^*_{C-C} triplamente degenere, calcolati ad energia molto vicina.

Gruppo 15 - Gli spettri ETS di derivati benzenici di elementi del gruppo 15⁽⁵⁶⁾ mostrano che, rispetto agli analoghi del gruppo 14, una significativa interazione addizionale deve essere tenuta in conto, cioè l'interazione a trasferimento di carica tra il doppietto dell'azoto e gli orbitali vuoti π^* . Questa interazione rimuove la degenerazione dell'orbitale benzenico $e_{2u}(\pi^*)$, destabilizzando la componente di



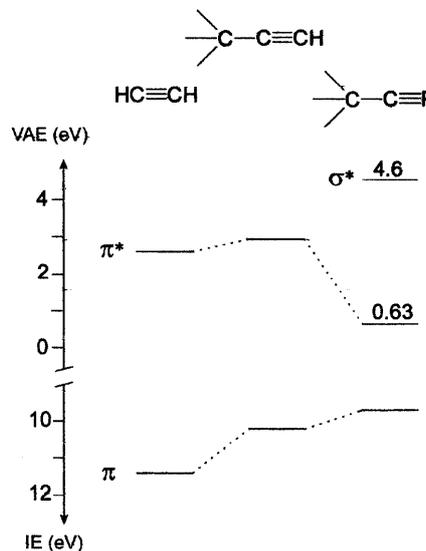
opportuna simmetria di circa 0.6 eV. Nei derivati del fosforo, al contrario, questo orbitale è stabilizzato di 0.4 eV, mentre nel derivato *para*-disostituito l'effetto è ancora maggiore. Questa stabilizzazione, ovviamente, non può essere spiegata solo da una diminuzione della interazione lone pair/ π^* , ma implica mescolamento con orbitali vuoti, verosimilmente $3d$ o σ^* . Come osservato nei derivati del silicio, anche in quelli del fosforo è presente una risonanza a bassa energia attribuibile ad orbitali σ^* . Calcoli MS-X α riproducono molto bene le AE sperimentali dei derivati benzenici di azoto e fosforo. Incidentalmente, questo tipo di calcolo approssimato ma non-empirico (inoltre, non di tipo LCAO, e quindi non legato alle limitazioni del set di base) si è mostrato uno dei più affidabili, se non l'unico, nel riprodurre i valori sperimentali di AE negative. Le ragioni vanno ricercate nella flessibilità radiale delle sue funzioni d'onda (necessaria per descrivere adeguatamente stati anionici molto diffusi nello spazio), e nella relativa facilità di usare un metodo di stabilizzazione per convertire stati instabili in stati legati (ciò consente una descrizione appropriata dei processi di risonanza). L'analisi delle onde parziali ha confermato l'importanza dell'interazione lone pair/ π^* nei derivati dell'azoto, mentre nei derivati del fosforo il contributo degli orbitali $3d$

agli orbitali π^* stabilizzati è notevole. Gli orbitali σ^* a bassa energia sono caratterizzati da un mescolamento ancora maggiore con gli orbitali $3d$ del fosforo.

Abbiamo ottenuto i primi dati sperimentali in fase gas sulle proprietà elettron-accettrici di un fosfa-alchino, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{P}^{(103)}$. Lo spettro ETS ha mostrato che la cattura elettronica nel LUMO π^* avviene a 0.63 eV, ovvero, l'AE verticale aumenta di 2.3 eV rispetto al corrispondente alchino, mentre l'EI diminuisce lievemente. L'anione molecolare è osservato anche nello spettro DEAS, con un tempo di vita valutato dell'ordine di 10^{-7} s.

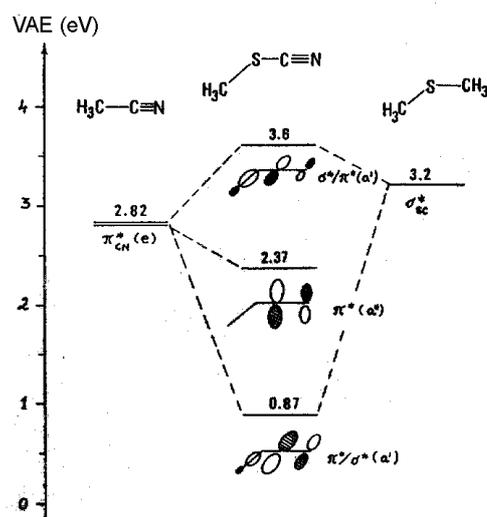
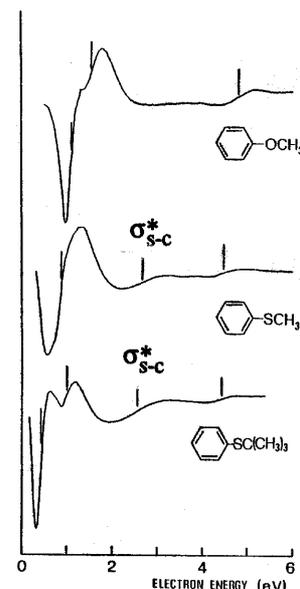
Lo studio è stato esteso a fosfa e trifosfa derivati del benzene⁽¹¹¹⁾. L'approccio di calcolo a livello KT, scalando le energie orbitaliche con equazioni lineari calibrate empiricamente, riproduce molto bene le risonanze osservate negli spettri ETS e prevede un'AE vicina a 0 per il fosfabenzene (la sostituzione $\text{P} \leftarrow \text{CH}$ aumenterebbe quindi l'AE dell'anello benzenico di circa 1 eV), mentre per 1,3,5-trifosfabenzene è prevista un'AE positiva (stato anionico più stabile del neutro) di circa 1 eV.

Per questi fosfabenzeni e altre molecole correlate (benzene, piridina, arsabenzene) abbiamo calcolato⁽¹¹¹⁾ la prima VAE come differenza in energia tra lo stato anionico fondamentale e quello neutro, entrambi con la geometria della molecola neutra, per analizzare la dipendenza della VAE calcolata dal set di base utilizzato (6-31G*, 6-31+G*, 6-311+G* e aug-cc-pVZT). Il set di base senza funzioni diffuse descrive in modo corretto la natura (simmetria e proprietà di localizzazione) del LUMO (specie neutra) e SOMO (singly occupied MO dell'anione), ma la VAE calcolata è sensibilmente troppo alta. Più aumentano le funzioni diffuse nel set di base più si abbassa la VAE calcolata. Il SOMO è però spesso associato ad una funzione d'onda diffusa nello spazio, senza rilevanza fisica ai fini della formazione di stati anionici (nel benzene ciò si verifica anche solo con la base 6-31+G*). Infatti, le funzioni di base diffuse tendono a descrivere l'anione (instabile rispetto alla mole-



cola neutra) come una specie neutra più un elettrone nel continuo, che naturalmente non descrive il processo di risonanza. Solo per gli stati anionici poco instabili (<0.2 eV, fosfa- e arsabenzene) si è trovato che un aumento di funzioni diffuse non causa ulteriore diminuzione della VAE e il SOMO viene descritto correttamente.

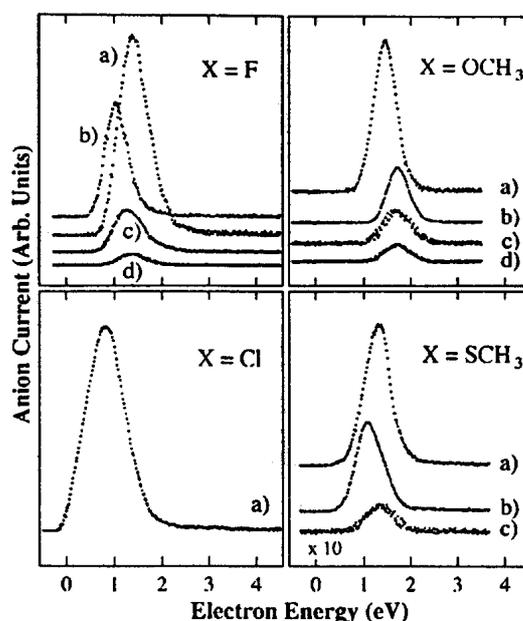
Gruppo 16 - Nei derivati del gruppo 16, gli effetti prodotti dall'elemento della seconda riga e dall'elemento della terza riga sono analoghi a quelli precedentemente descritti. Mentre un atomo di ossigeno destabilizza sensibilmente l'orbitale π^* vuoto di un gruppo carbonilico⁽²⁶⁾ o benzenico^(31,43) adiacente, nei tioderivati l'effetto della interazione lone pair/ π^* è controbilanciato e superato dalla interazione S_{3d}/π^* . In questo caso, l'effetto stabilizzante è presente anche in composti in cui non è consentito per simmetria il mescolamento σ/π , e vi sono quindi evidenze anche sperimentali di meccanismi di stabilizzazione che non coinvolgono orbitali σ^* . Lo spettro ETS di *tert*-butiltiobenzene⁽³¹⁾ mostrato in figura insieme a quelli di anisolo e tioanisolo) e di *o,o'*-dime-tiobenzene⁽⁴³⁾, dove a causa di ingombro sterico il legame S-C giace fuori dal piano dell'anello, mostra comunque che l'interazione σ^*/π^* , unitamente alla riduzione dell'interazione lone pair/ π^* che opera nello stesso senso, produce una ulteriore stabilizzazione dello stato anionico fondamentale. Calcoli MS-X α riproducono molto bene gli andamenti di AE osservati sperimentalmente e confermano l'importanza della partecipazione degli orbitali 3d dello zolfo nella stabilizzazione degli orbitali π^* e σ^* ⁽⁴³⁾.



L'effetto (iperconiugativo) del mescolamento σ^*_{S-C}/π^* è notevole in $\text{CH}_3\text{SCN}^{(58)}$, dove la componente π^* (a') del gruppo $\text{C}\equiv\text{N}$ viene stabilizzata di 1.5 eV rispetto a quella di simmetria a'' , non interagente.

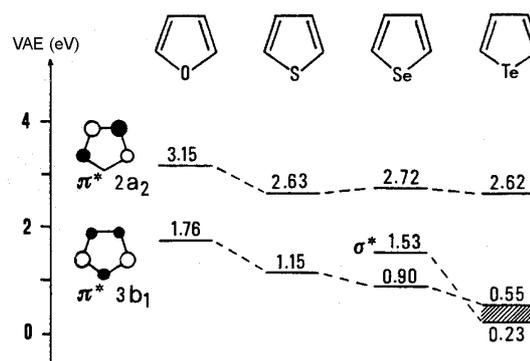
Negli isomeri CH_3SCN e $\text{CH}_3\text{SNC}^{(58)}$, nei composti $\text{R-S-R}^{(66)}$ (con R e R' = gruppo alchilico o arilico), nei polisolfuri $(\text{CH}_3)_2\text{S}_x^{(83)}$ ($x = 1,2,3$) e nei cicli saturi $(\text{CH}_2)_n\text{S}^{(96)}$ ($n = 2-5$) gli spettri ETS sono stati paragonati a quelli XAS (assorbimento di raggi x), in collaborazione con l'Università di Parigi. La eccitazione di un elettrone interno ad un orbitale virtuale può essere vista come un processo di cattura elettronica nello ione (anzichè nella molecola neutra). Gli spettri XAS mostrano infatti transizioni dall'orbitale pseudo-atomico S 1s corrispondenti alle risonanze osservate in ETS.

L'interazione a trasferimento di carica *lone pair*/ π^* determina una notevole destabilizzazione del LUMO $\pi^*_{\text{C=N}}$ nelle ossime $\text{XCH}_2(\text{CH}_3)\text{C=NOH}^{(84)}$, con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CH}_3\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{S}, (\text{CH}_3)_2\text{N}$. I risultati DEAS in questa serie sono mostrati in figura. I frammenti negativi osservati vengono generati in seguito a cattura nel LUMO π^* . L'abbondanza relativa del frammento X^- (picco a) in Figura) aumenta col numero atomico dell'eteroatomo. Nel cloro derivato, l'unico anione osservato è Cl^- , mentre nell'analogo del fluoro si osserva una varietà di frammenti. La formazione di X^- risulta dal trasferimento intramolecolare al sostituito dell'elettrone catturato nel gruppo C=N . La sua abbondanza, che aumenta di un ordine di grandezza sia dal F al Cl derivato che dall'O allo S derivato, riflette l'entità del mescolamento $\pi^*_{\text{C=N}}/\sigma^*_{\text{C-X}}$ previsto dai calcoli.



Gli spettri ETS dei calcofeni⁽³⁹⁾ mostrano che entrambi gli orbitali π^* ($3b_1$ e $2a_2$) sono sensibilmente stabilizzati andando da furano a tiofene. La graduale ulteriore stabilizzazione dello stato anionico fondamentale (b_1) osservata da tiofene a tellurofene è probabilmente

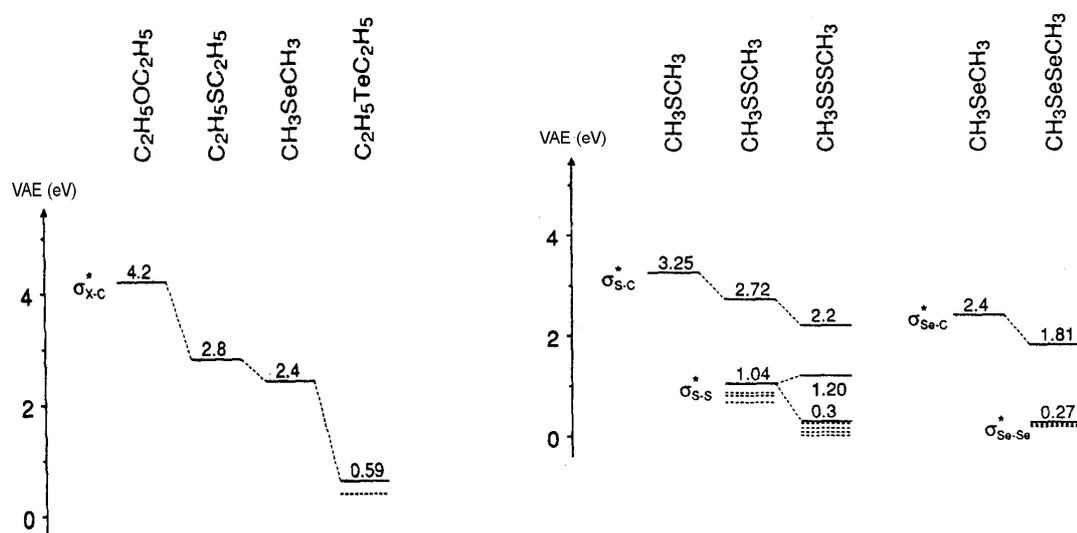
dovuta all'aumento della distanza di legame eteroatomo-carbonio. Secondo i calcoli MS-X α , infatti, la partecipazione degli orbitali d dell'eteroatomo non varia molto andando da tiofene a tellurofene. È interessante notare come l'energia dell'orbitale σ^* diminuisca lungo la serie, fino a



diventare il LUMO nel tellurofene. Nel tiofene la risonanza σ^*_{S-C} è sovrapposta al più intenso segnale π^* , che la nasconde. E' però distintamente visibile nei suoi 2-aza e 3-aza derivati⁽¹¹⁰⁾, dove la sostituzione $N \leftarrow CH$ stabilizza gli stati anionici π^* . La aza sostituzione determina un'analogo aumento delle proprietà elettrone-accettrici anche in furano e pirrolo⁽¹¹⁰⁾; questo dato è di interesse anche applicativo, poiché i pentacicloeteroaromatici sono coinvolti in una varietà di reazioni (normalmente di tipo Diels-Alder) importanti, tra gli altri, in campo ambientale, biologico e della chimica supramolecolare.

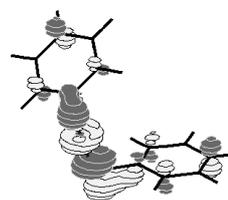
Le proprietà elettrone-accettrici di derivati dello zolfo, rispetto ai corrispondenti derivati dell'ossigeno, sono confermate anche dagli spettri ETS di $(t-Bu)_2C=X$ ⁽⁴²⁾, con $X = O, NH$ e S . Il derivato dello zolfo, il cui stato anionico fondamentale (associato a cattura nell'orbitale $\pi^*_{(C=S)}$) è stabile, è il migliore elettrone-accettore. Contemporaneamente, come mostrano i dati di EI, è anche il miglior elettrone-donatore.

Gli spettri ETS dei composti saturi dialchilici R_2X ⁽⁶⁵⁾, con $X = O, S, Se$ e Te , mostrano



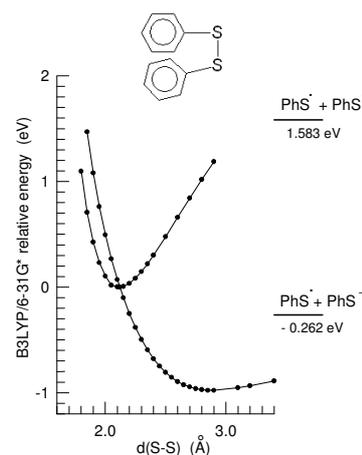
come l'energia del LUMO $\sigma^*_{(X-C)}$ diminuisca con l'aumentare delle dimensioni dell'eteroatomo X. E' da notare che l'energia degli orbitali σ pieni, invece, aumenta nella stessa direzione, cosicchè i derivati dell'elemento più pesante sono allo stesso tempo migliori elettrondonatori ed elettroneaccettori. Derivati contenenti i legami S-S o Se-Se presentano risonanze addizionali a minore energia, associate ad orbitali σ^* con prevalente carattere di eteroatomo. Negli spettri DEA di questi composti abbiamo osservato abbondante produzione di vari frammenti negativi (rappresentati dalle linee tratteggiate nelle figure) in corrispondenza delle risonanze di energia inferiore ad 1 eV.

I legami S-S sono coinvolti nella stabilità conformazionale e attività di proteine; molti meccanismi biochimici vengono innescati dalla riduzione di questi legami. Abbiamo preso come modello il difenildisolfuro¹¹⁷ per caratterizzare gli stati anionici più bassi ed i loro canali di decadimento



Rappresentazione del SOMO del difenildisolfuro

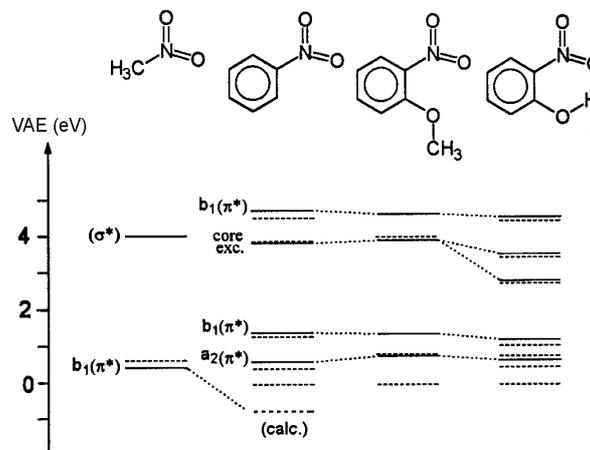
dissociativi. Le energie degli orbitali virtuali (VOE) della molecola neutra ottenute con calcoli MP2/6-31G* e B3LYP/6-31G*, opportunamente scalate con equazioni lineari empiriche, riproducono bene le VAE misurate nello spettro ETS e prevedono che il primo stato anionico (con forte carattere di σ^*_{S-S}) sia leggermente stabile (quindi non osservabile in ETS). In accordo, l'AE verticale ottenuta come differenza di energia totale neutro/anione con calcoli B3LYP/6-31+G* risulta 0.37 eV. La stabilità del primo stato anionico è confermata dallo spettro DEAS che mostra una corrente intensa di frammenti negativi $C_6H_5S^-$ a energia zero, generati dalla dissociazione dello stato anionico fondamentale eccitato vibrazionalmente.



Gli spettri ETS e DEAS della benzaldeide e dei 2- e 3-idrossi derivati⁽⁸⁹⁾ hanno messo in evidenza interessanti effetti prodotti dalla formazione di legame a idrogeno intramolecolare nella 2-idrossibenzaldeide. Il legame a idrogeno (che modifica sensibilmente la geometria allungando, in particolare, il legame C=O) causa la stabilizzazione degli stati anionici con carattere carbonilico e determina un notevole aumento del tempo di vita ($>10^{-6}$ s) dello

anione molecolare che si forma per cattura di elettroni a energia zero (ovvero, lo stato anionico fondamentale eccitato vibrazionale).

La prima risonanza nello spettro ETS del nitrobenzene⁽⁹⁴⁾ è associata a cattura elettronica nell'orbitale benzenico π^* (a_2), che non interagisce per simmetria con l'orbitale π^* (b_1) del nitro gruppo. Il forte effetto induttivo del sostituente, tuttavia, stabilizza questa risonanza di 0.6 eV



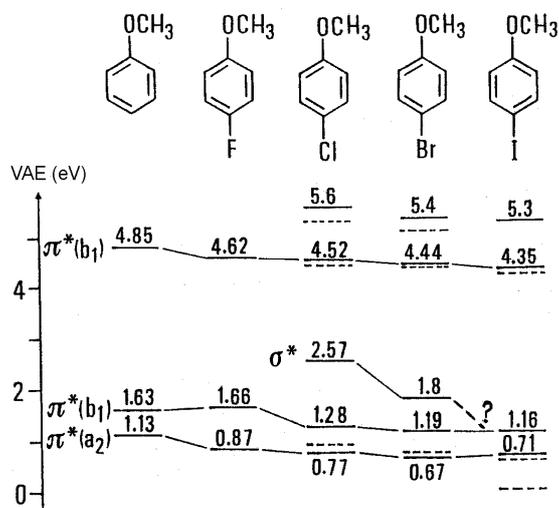
rispetto al benzene. Il LUMO, il $\pi^*(NO_2)$ fortemente mescolato con la componente di simmetria b_1 del π^* e_{2u} benzenico, genera uno stato anionico stabile (quindi, non osservato in ETS). La prima AE verticale è stata valutata +0.35 eV, mediante calcoli post HF con espansioni coupled-cluster. La affidabilità del calcolo è supportata dall'accordo tra il valore (-0.52 eV) calcolato per CH_3NO_2 e quello sperimentale (-0.45 eV). La AE adiabatica del nitrobenzene (ovvero, la differenza tra lo stato anionico fondamentale e quello neutro, ciascuno nella propria geometria di equilibrio) è invece circa 1.0 eV. Lo spettro del nitrobenzene mostra una *core-excited resonance* (cattura elettronica nel LUMO accompagnata da eccitazione HOMO-LUMO) ad energia molto bassa (3.8 eV), più bassa dell'energia della risonanza associata al π^* più esterno. Come nell'analogo della benzaldeide, anche nel 2-idrossinitrobenzene ha luogo formazione di legame a idrogeno, che aumenta il tempo di vita dell'anione molecolare osservato a energia zero; diversamente dalla serie carbonilica, però, in questo caso l'anione molecolare vive abbastanza a lungo da essere visto attraverso il filtro di massa anche nel nitrobenzene non sostituito e nel metossi derivato (dove non si forma il legame a idrogeno). La figura mostra le energie delle risonanze osservate negli spettri ETS e (linee tratteggiate) dei picchi mostrati dagli spettri DEAS. Tutte le risonanze seguono un canale di decadimento dissociativo. Il frammento più abbondante è NO_2^- . In entrambe le serie (benzaldehydi e nitrobenzeni) abbiamo verificato che le energie degli orbitali vuoti π^* calcolate al semplice livello HF con la base 6-31G* o D95V* (cioè, senza inclusione di

funzioni diffuse) sono (come aspettato) molto alte in valore assoluto, ma riproducono bene i trend sperimentali.

Gli stati anionici in fase gas dei sistemi π cumulati fenil e benzil isocianato⁽¹¹⁴⁾ ($C_6H_5N=C=O$ e $C_6H_5CH_2N=C=O$) e degli analoghi isotiocianati⁽¹¹⁸⁾ ($C_6H_5CH_2N=C=S$ e $C_6H_5N=C=S$) sono stati caratterizzati per la prima volta in energia e proprietà di localizzazione mediante ETS e calcoli MP2 e density functional theory (DFT) B3LYP con la base 6-31G*. Le energie calcolate per gli OM vuoti delle molecole neutre, scalate con equazioni lineari calibrate empiricamente, riproducono bene le VAE misurate. Le proprietà accentriche degli isotiocianati sono risultate sensibilmente maggiori di quelle dei corrispondenti isocianati. Nei primi, inoltre, gli spettri DEA hanno messo in evidenza la presenza di canali di decadimento dissociativo degli stati anionici a energia più bassa, con formazione del frammento negativo NCS^- a energia 0 e 0.6 eV.

Gruppo 17 - Sono infine stati analizzati derivati di elementi del gruppo 17. Gli spettri ETS di cloro- e cloro-fluoro etileni⁽¹⁸⁾ ha mostrato che l'orbitale vuoto π^* etilenico viene lievemente destabilizzato da un adiacente atomo di fluoro, mentre un atomo di cloro produce un notevole effetto nella direzione opposta. La destabilizzazione prodotta dal fluoro è stata razionalizzata in termini di una interazione lone pair/ π^* in grado di bilanciare e superare l'effetto stabilizzante induttivo. La stabilizzazione prodotta dal cloro, invece, indica che in questo caso prevale il meccanismo induttivo. Tuttavia, l'eventuale mescolamento degli orbitali Cl 3d agirebbe nella stessa direzione.

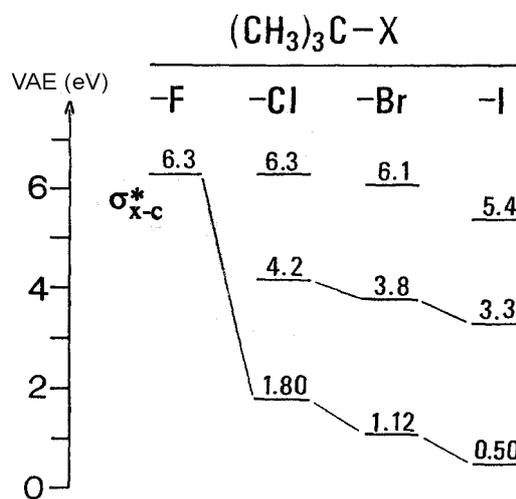
Il notevole effetto induttivo del cloro viene evidenziato anche dagli spettri ETS del clorobenzene e dei policlorobenzene⁽⁵²⁾, dove, a differenza che nei derivati dei gruppi 14, 15 e 16, anche la componente antisimmetrica dell'orbitale $e_{2u}(\pi^*)$ viene stabilizzata.



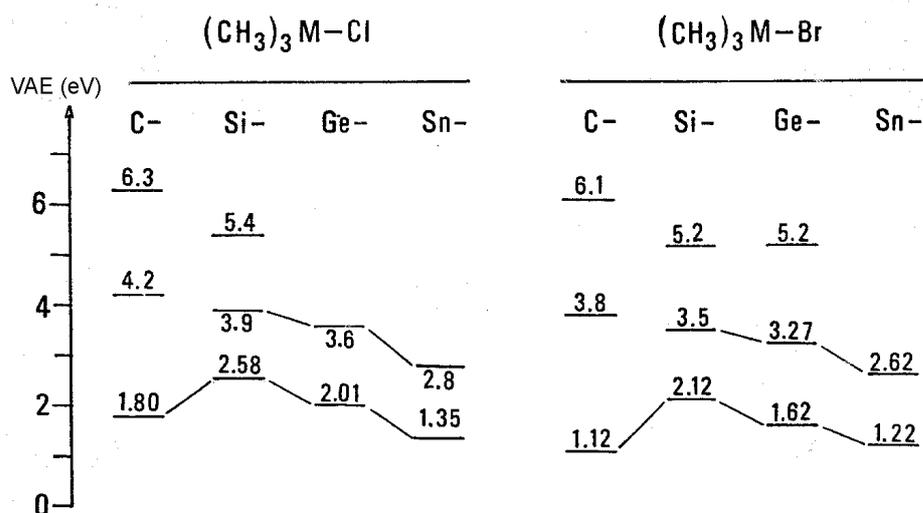
Gli spettri ETS dei *para*-aloderivati di anisolo e piridina⁽⁶⁰⁾, dove le due componenti (a_2 e b_1) dell'orbitale benzenico $e_{2u}(\pi^*)$ sono separate in energia di circa 0.5 eV, consentono di valutare esattamente l'effetto dell'alogeno su ciascuna di esse separatamente. La stabilizzazione della componente a_2 (non interagente per simmetria) conferma l'effetto induttivo elettrone-attrattore di tutti quattro gli alogeni. In accordo con le indicazioni fornite dagli spettri ETS di fluoro e cloroetilene, la componente b_1 risulta leggermente destabilizzata in fluoroanisolo e stabilizzata in cloroanisolo; gli effetti osservati nei derivati di Br e I sono analoghi a quelli prodotti dal Cl. Come osservato nei gruppi precedenti, i derivati dell'elemento della terza riga (Cl) e degli elementi più pesanti mostrano una risonanza σ^* a bassa energia.

Gli spettri DEA di questi composti presentano un picco nella produzione di anioni alogeno (ad eccezione del fluoro derivato) ad energia (rappresentata dalle linee tratteggiate in figura) molto prossima a quella della prima risonanza π^* . Dovendo, a questa energia, entrambi i frammenti (benzenico neutro ed alogeno negativo) essere necessariamente prodotti nel loro stato fondamentale, la produzione di anioni alogeno implica una distorsione dell'anione temporaneo formato per risonanza tale da consentire mescolamento σ^*/π^* .

A causa della energia generalmente alta e della barriera potenziale generalmente bassa (che determinano un tempo di vita breve), gli stati anionici associati ad orbitali σ^* risultano di solito poco visibili negli spettri ETS. La osservazione di risonanze σ^* nette negli spettri dei cloroetilene⁽¹⁸⁾, tuttavia, ha indotto ad analizzare serie di composti saturi, come le serie degli alometani^(25,64,69) e degli alogenuri di terbutile⁽⁶³⁾. La caratterizzazione in natura ed energia degli orbitali vuoti in questa classe di composti riveste un interesse anche pratico, per la dipendenza di proprietà chimiche e biochimiche dalle AE e dalla capacità di produrre anioni alogeno in seguito a cattura di elettroni lenti.

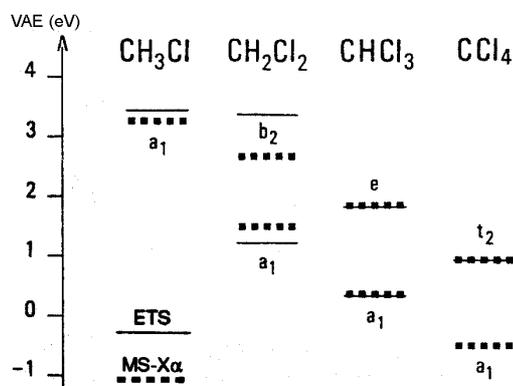


I composti Me_3CX , con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I , mostrano una risonanza associata al LUMO $\sigma^*_{(\text{Alogeno-C})}$, la cui energia, rispettivamente 6.3, 1.80, 1.11 e 0.51 eV, diminuisce all'aumentare delle dimensioni dell'eteroatomo, nonostante la decrescente elettronegatività. Questo risultato, analogo a quello osservato nei derivati degli elementi del gruppo 16, potrebbe essere spiegato da una diminuzione dell'overlap tra gli orbitali atomici del carbonio e quelli dell'eteroatomo scendendo lungo il gruppo, con una conseguente destabilizzazione degli orbitali occupati e stabilizzazione di quelli vuoti. Le proprietà di localizzazione previste dai calcoli MS-X α indicano che solo per il fluoruro di terbutile il LUMO è principalmente localizzato al gruppo alchilico, mentre nei derivati degli alogeni più pesanti il maggiore contributo proviene dall'alogeno. Secondo i calcoli, inoltre, il contributo degli orbitali d vuoti di Cl, Br e I è molto grande (circa il 50%). Gli spettri DEA di questi composti (tranne che per il fluoro derivato) mostrano produzione di anioni alogeno in corrispondenza della



prima risonanza. Andando dallo iodo al cloro derivato (quindi all'aumentare dell'energia della risonanza ed al diminuire del tempo di vita) l'intensità del picco diminuisce progressivamente, e solo la porzione a energia più bassa dell'involuppo di Franck-Condon diviene accessibile al canale di decadimento dissociativo.

La sostituzione dell'atomo di carbonio

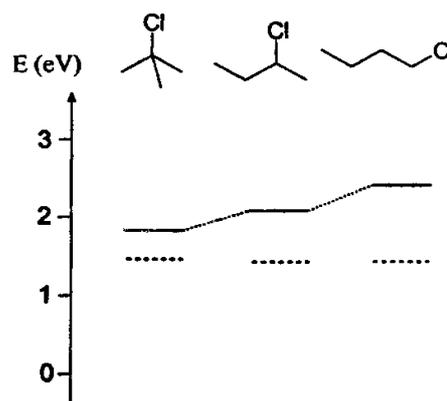


centrale con un elemento più pesante del gruppo 14⁽⁶³⁾ causa l'andamento in AE mostrato in figura. La minore AE nei derivati del silicio è consistente con la maggiore forza del legame Si-alogeno, e quindi con la più forte interazione tra gli orbitali atomici del silicio e dell'alogeno.

Nella serie dei clorometani, considerando le degenerazioni in energia dovute alle varie simmetrie molecolari, ci si aspetta un solo orbitale $\sigma^*(\text{Cl-C})$ vuoto (di simmetria a_1) in CH_3Cl e due in CH_2Cl_2 , CHCl_3 e CCl_4 (di simmetria a_1 e b_2 , a_1 ed e , a_1 e t_2 , rispettivamente). Gli spettri ETS⁽²⁵⁾ presentano le risonanze aspettate e mostrano che le AE aumentano con il numero di atomi di Cl. Calcoli MS-X α ⁽⁶⁴⁾ riproducono bene i dati sperimentali e confermano che in CCl_4 lo stato anionico fondamentale è stabile. In accordo con il trend osservato negli alogenuri di terbutile⁽⁶³⁾, gli spettri ETS ed i calcoli MS-X α nelle serie dei fluoro-, bromo- e iodometani⁽⁶⁹⁾ mostrano che le AE aumentano all'aumentare delle dimensioni dell'alogeno. Mentre nei fluorometani vi sono deboli risonanze ad alta energia, lo stato anionico fondamentale è stabile in CHBr_3 , CBr_4 ed in tutti gli iodometani, ad eccezione di CH_3I . In Cl_4 , anche il secondo stato anionico (t_2) è stabile.

Le proprietà elettron-accettrici e la produzione di frammenti negativi in seguito a cattura di elettroni a bassa energia (0-6 eV) nelle serie $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{MCl}_n$ (M= C,Si,Ge,Sn) sono state studiate mediante ETS, DEAS e calcoli *bound-state* e *continuum* MS-X α ⁽⁸²⁾. Questi ultimi hanno anche riprodotto le sezioni d'urto di scattering osservate sperimentalmente. In tutti i composti, il LUMO possiede simmetria a_1 . I derivati di Si e Sn possiedono, rispettivamente, le più basse e le più alte AE (positive in tutti i tetracloro derivati, tranne che per SiCl_4). I frammenti anionici generati da canali dissociativi dei processi di cattura elettronica, osservati negli spettri DEAS, hanno rivelato comportamenti molto diversi nei vari composti, sia per l'abbondanza che per la natura degli anioni.

Gli spettri ETS di monocloroalcani R-Cl⁽⁶⁴⁾ hanno messo in evidenza l'effetto della lunghezza e della ramificazione della catena alchilica R sull'energia dello stato anionico



fondamentale. Si è trovato un sensibile aumento di AE all'aumentare della ramificazione (VAE = -3.45, -2.35, -1.99 e -1.80 eV per R = CH₃, CH₃CH₂, (CH₃)₂CH e (CH₃)₃C, rispettivamente), mentre l'allungamento della catena da R = etile a R = *n*-butile non comporta effetti significativi. E' interessante notare che anche se la VAE diminuisce sensibilmente con la ramificazione (2.39 eV in 1-clorobutano, 2.05 eV in 2-clorobutano e 1.80 eV in *tert*-butilcloruro), la corrente di Cl⁻ osservata negli spettri DEA mostra un picco ad energia circa costante (1.4 eV, linee tratteggiate nella figura). Questo si spiega per la dipendenza inversa del tempo di vita dell'anione molecolare rispetto all'energia. In queste molecole, gli anioni σ^* formati ad energia > 1.4 eV decadono principalmente riemettendo l'elettrone aggiunto, poiché la dissociazione richiede un tempo maggiore. Infatti, mentre l'energia rimane costante, l'intensità della corrente di Cl⁻ diminuisce rapidamente⁽⁹⁷⁾ da *tert*-butilcloruro a 2-clorobutano (55%) a 1-cloro-butano (<6%).

Serie di alonitrobenzeni fluoro e cloro sostituiti sono state analizzate⁽¹²⁰⁾ mediante ETS e DEAS. Le VOE delle molecole neutre, scalate con correlazioni lineari empiriche, riproducono le VAE misurate e consentono di valutare le AE verticali positive di questi sistemi con pronunciate proprietà elettrone-accettrici. Gli spettri DEA mostrano picchi a energia zero dovuti all'anione molecolare e ai frammenti negativi NO₂⁻ e Cl⁻ corrispondenti a risonanze osservate negli spettri ETS. La presenza di picchi metastabili consente di valutare il tempo di vita (dell'ordine dei microsecondi) dell'anione molecolare.

Le tecniche ETS e DEAS sono state utilizzate⁽¹²⁷⁾ per misurare, rispettivamente, le energie di cattura elettronica (associata ad occupazione temporanea di orbitali virtuali σ^*_{C-Br} o σ^*_{C-Cl}) e le sezioni d'urto assolute delle correnti anioniche totali in di dicloro-, bromocloro- e dibromo-alcani. Le VAE misurate in ETS in questi aloidrocarburi saturi sono riprodotte dalle energie orbitaliche corrispondenti ottenute da calcoli HF/6-31G(d)//MP2/6-31G(d) e scalate con un'equazione lineare empirica calibrata con le VAE di monocloroalcani. Il maggiore splitting in energia tra i primi due stati anionici si osserva nei derivati del metano, dove i due alogeni sono in posizione geminale.

Gli spettri DEA mostrano che gli anioni temporanei osservati in ETS decadono con dissociazione. Sono state valutate le sezioni d'urto assolute della corrente anionica totale, dovuta essenzialmente alle specie Br⁻ e/o Cl⁻, che variano di diversi ordini di grandezza dai

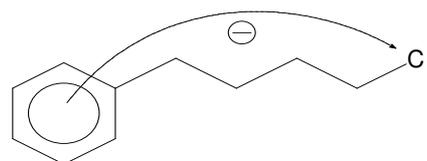
dicloro ai dibromo derivati, oltre a dipendere dalle posizioni relative dei due alogeni. Nei composti misti è stato valutato anche il rapporto tra le correnti di Br^- e Cl^- , misurate attraverso un filtro di massa. I risultati sono riportati in Tabella.

	ETS	DEAS (total anion current)		mass filter
	VAE (eV)	peak (eV)	en. cross sec. / 10^{-18} cm^2	Br^-/Cl^- ratio
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	2.4	1.4	≤ 0.18	
CH_2Cl_2	1.01	0.44	5.85	
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	2.2	0.36	11.3	
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	2.1	1.3	2.16	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1.3	0.65	4.06	
BrCH_2Cl	0.47	≤ 0.1	586	30.0
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1.1	≤ 0.1	271	1.3
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1.2	0.3	37.0	9.0
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	1.2	0.3	22.3	7.5
CH_2Br_2	0.2	0.02	3660	
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1.2	0.04	2930	
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1.1	0.4	135	
$\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1.1	0.4	108	

A 3.2 - Efficienza di processi di trasferimento di carica intramolecolare valutati dalla misura della sezione d'urto DEAS.

Un aspetto molto interessante della tecnica DEAS consiste nel suo utilizzo, unitamente a quella ETS, per indagare sulla efficienza di processi di trasferimento elettronico intramolecolare, processo importante in natura (fotochimica, biochimica), ma anche nella nanotecnologia (fili molecolari). In questo caso, l'aspetto quantitativo della misura è di assoluta importanza. Abbiamo messo a punto un sistema di misurazione della corrente anionica totale alle pareti della camera di collisione che consente di rilevare correnti fino a 10^{-13} A con buona riproducibilità.

Mentre in cloridrocarburi saturi la produzione del frammento negativo Cl^- è dovuta alla dissociazione della risonanza σ^* (principalmente localizzata al cloro), in cloridrocarburi insaturi la massima produzione di Cl^- si osserva ad energia vicina a quella



della risonanza π^* ad energia più bassa, dimostrando che il meccanismo di dissociazione prevede un primo stadio dove l'elettrone è catturato in un OM vuoto principalmente localizzato al sistema π ^(97,100,106,108).

Abbiamo analizzato^(97,100) la serie $C_6H_5(CH_2)_nCl$, con $n = 0-4$, e derivati dove un atomo di carbonio della catena alchilica è sostituito con uno di Si o S. Nello spettro DEAS di $C_6H_5CH_2Cl$ (benzil cloruro), dove il legame C-Cl è perpendicolare al piano dell'anello determinando un forte mescolamento σ^*/π^* , la corrente di Cl^- è quasi 20 volte più intensa che in clorobenzene (dove il mescolamento è dovuto ad accoppiamento vibronico, essendo nullo nella conformazione planare rigida di equilibrio) o $C_6H_5CH_2CH_2Cl$, dove il mescolamento σ^*/π^* è consentito per simmetria, ma, essendo l'OM σ^*_{Cl-C} essenzialmente localizzato al lontano atomo di cloro, l'overlap è basso. La corrente di Cl^- scende poi esponenzialmente con la lunghezza della catena alchilica interposta tra cloro ed anello: in $C_6H_5(CH_2)_4Cl$ ⁽¹⁰⁰⁾ è 270 volte inferiore che in $C_6H_5CH_2Cl$, ma ancora un ordine di grandezza superiore rispetto alla debole corrente misurata in 1-clorobutano (dove ovviamente Cl^- viene dalla dissociazione della risonanza σ^*).

	ETS		DEAS (Total Anion Current)		
	VAE	(fwhm)	Peak Energy	Int. Rel. to C_6H_5-Cl	Int. %
C_6H_5-Cl	0.75	(0.59)	0.75	1	5.7
$C_6H_5-CH_2Cl$	0.65	(0.65)	0.52	17.68	100
$C_6H_5-(CH_2)_2Cl$	0.87	(0.63)	0.76	0.94	5.3
$C_6H_5-SiMe_2CH_2Cl$	0.55	(0.35)	0.44	2.06	11.7
$C_6H_5-SCH_2Cl$	0.36	(0.18)	0.2	4.35	24.6
$C_6H_5-(CH_2)_3Cl$	0.95	(0.60)	0.9	0.084	0.48
$C_6H_5-CH_2SiMe_2CH_2Cl$	0.91	(0.6)	0.82	0.62	3.5
$C_6H_5-(CH_2)_4Cl$	1.00	(0.60)	1.0	0.065	0.37
$CH_3(CH_2)_3Cl$	2.39	(1.8)	1.4	≤ 0.006	≤ 0.03
$(CH_3)_3CCl$	1.80	(1.2)	1.54	0.093	0.52

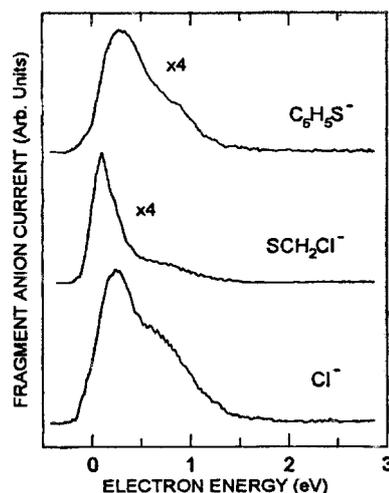
Le intensità relative, riferite al clorobenzene, sono riportate in Tabella. L'intensità della corrente di Cl^- riflette la velocità con cui l'elettrone catturato nel LUMO π^* benzenico si

trasferisce fino all'estremità opposta della molecola (atomo di cloro), in competizione con il decadimento dell'anione temporaneo molecolare per semplice riemissione dell'elettrone aggiunto; a sua volta, la velocità dipende dall'entità del mescolamento σ^*/π^* .

L'attenuazione della corrente con la lunghezza della catena intermedia si riduce in modo significativo quando un atomo di carbonio viene sostituito con uno di silicio o di zolfo. La corrente aumenta di 2 volte da $C_6H_5-(CH_2)_2Cl$ a $C_6H_5-SiMe_2CH_2Cl$ e di 7 volte da $C_6H_5-(CH_2)_3Cl$ a $C_6H_5-CH_2SiMe_2CH_2Cl$. Ciò è attribuito alla maggiore capacità degli OM vuoti σ^*_{Si-C} di promuovere mescolamento *through-bond*, a causa della loro energia sensibilmente più bassa rispetto agli OM σ^*_{C-C} .

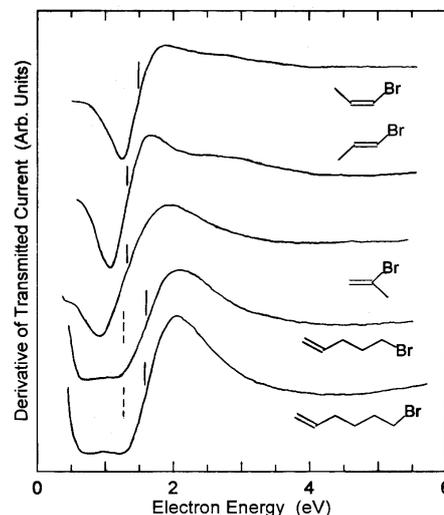
In accordo con la minore energia degli OM σ^*_{S-C} rispetto agli OM σ^*_{Si-C} , la sostituzione $CH_2 \leftarrow S$ determina un aumento di corrente Cl^- ancora maggiore. Tuttavia, l'analisi di massa dei frammenti negativi ha mostrato che nei tioderivati Cl^- non è l'unica specie negativa generata (al contrario che per i derivati del silicio); in $C_6H_5-SCH_2Cl$, circa il 30% della corrente è dovuta a SCH_2Cl^- e $C_6H_5S^-$, che derivano dalla dissociazione dei legami S-C. Questo è un effetto non desiderato, perchè indica che un materiale con catene tioalchiliche potrebbe danneggiarsi quando sottoposto ad eccesso di carica negativa.

L'effetto della lunghezza della catena alchilica intermedia tra il sistema π e l'atomo di cloro è stato verificato⁽¹⁰⁶⁾ anche negli analoghi derivati di etene ed etino, così come l'effetto della sostituzione di un atomo di C con uno di Si. Il paragone con i corrispondenti derivati benzenici mostra che la corrente di Cl^- è influenzata anche dal sistema- π ; a parità di catena cloroalchilica, le intensità relative per i derivati di benzene (VAE=1.12 eV), etene (VAE=1.73 eV) ed etino (VAE=2.6 eV) sono circa 5:2:1. Questo risultato è consistente con la dipendenza inversa del tempo di vita dell'anione molecolare dall'energia; la dissociazione richiede il tempo necessario per raggiungere una distanza internucleare C-Cl di non-



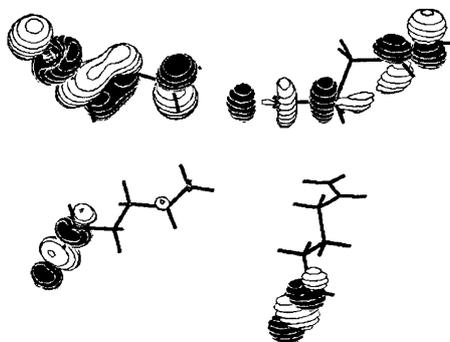
ritorno; il maggiore tempo di vita degli stati anionici π^* benzenici favorisce quindi la dissociazione.

La serie di bromoeteni $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{Br}^{(108)}$, con $n = 0-4$, e di molecole correlate ha mostrato importanti differenze rispetto agli analoghi cloruri. Innanzi tutto, la risonanza $\sigma^*_{\text{Br-C}}$ nei composti saturi ha ad energia molto più bassa rispetto ai cloroalcani. La VAE $\sigma^*_{\text{Br-C}}$ è circa 1.2 eV e cambia poco con la ramificazione. La corrente di frammenti negativi osservata negli spettri DEA è dovuta essenzialmente solo a Br^- e l'intensità è circa 30 volte maggiore di quella di Cl^- nei corrispondenti normal cloruri (circa 20 volte nei secondari e terziari). Il massimo della corrente di Br^- è a 0.5-0.6 eV: le cause dello shift in energia rispetto al centro della risonanza osservata in ETS sono state citate sopra.



Come aspettato, nei composti insaturi la massima corrente di Br^- (doppia rispetto a Cl^- in allilcloruro) si osserva nei 3-Br-1-eni (allil bromuro e derivati) dove l'interazione σ^*/π^* è massima. In 4-Br-1-butene, dove il doppio legame e l'atomo di bromo sono separati da due gruppi CH_2 , la corrente Br^- è circa il 5% rispetto al bromuro di allile. In entrambi i casi, l'energia del picco è di poco inferiore a quella della corrispondente risonanza π^* osservata negli spettri ETS. In 5-Br-1-pentene e 6-Br-1-esene la corrente di Br^- si riduce a circa il 2%, ovvero, solo il doppio rispetto agli 1-bromoalcani saturi. Inoltre, a differenza che per i composti a catena più corta ($n = 0-2$) e gli analoghi cloruri, l'energia del picco è la stessa trovata nei bromuri saturi (0.5 eV) e molto più bassa rispetto alla VAE π^* (1.6 eV) misurata in ETS. La spiegazione viene dagli spettri ETS ed è supportata da calcoli B3LYP/6-31G* sulle molecole neutre. Solo

Rappresentazione del LUMO fornita per la serie $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$, con $n = 2 - 4$.

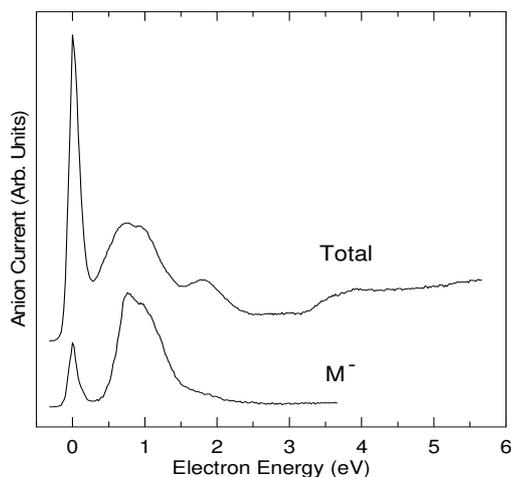
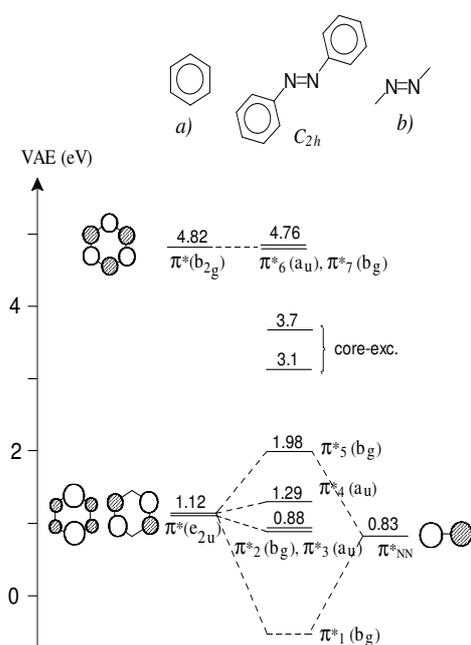


in bromopentene ed -esene la intensa risonanza π^* mostra una struttura non risolta ad energia più bassa, assegnabile alla (meno intensa) risonanza $\sigma^*_{\text{Br-C}}$, centrata (come nei bromuri saturi) a circa 1.2 eV. In accordo, i calcoli sulle molecole neutre prevedono che il LUMO sia π^*_{CC} in vinil bromuro, allil bromuro e 4-Br-1-butene (anche se con notevole carattere σ^*_{BrC} negli ultimi due), mentre in 5-Br-1-pentene e 6-Br-1-esene il LUMO è $\sigma^*_{\text{Br-C}}$, al contrario che negli analoghi cloruri dove l'OM $\sigma^*_{\text{Cl-C}}$ è sempre a energia più alta del π^* . Pertanto, mentre nei cloroalcheni il meccanismo di produzione di Cl^- procede attraverso cattura nell'OM π^* seguita da trasferimento elettronico intramolecolare al legame C-Cl, nei bromo derivati $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ con $n > 2$ il ruolo principale è giocato dalla dissociazione diretta della risonanza $\sigma^*_{\text{Br-C}}$, a causa della sua bassa energia.

Nella serie dei bromoalchil benzeni¹¹³, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ($n=0-3$), l'atomo di Br è direttamente legato all'anello benzenico o separato da un numero crescente di gruppi CH_2 . Il calcolo della prima AE come differenza in energia tra stato neutro e anionico usando la base 6-31+G* (che include funzioni diffuse) fornisce valori vicini a quelli sperimentali, ma non riproduce l'esatto andamento. Inoltre, il SOMO dell'anione in qualche caso non è descritto come un orbitale π^* di valenza, ma come un orbitale diffuso (non associato a formazione di stato anionico). Invece le energie degli OM virtuali π^* delle molecole neutre, ottenute con un set di base senza diffuse e scalate con equazioni empiriche, riproducono le VAE sperimentali. Le sezioni d'urto DEA, dovute essenzialmente al frammento negativo Br^- , sono state valutate in assoluto. Secondo i calcoli, il LUMO di $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{Br}$ è localizzato sia sull'anello benzenico che sul legame C-Br, anche dove il mescolamento σ^*/π^* è molto basso, al contrario che negli analoghi cloruri dove il LUMO ha sempre carattere π^* . Questo implica che nei bromo derivati il trasferimento elettronico intramolecolare gioca un ruolo meno importante nel processo di cattura elettronica dissociativa per produrre il frammento alogeno negativo.

A 3.3 - Anioni molecolari a lungo tempo di vita.

Alcuni sistemi molecolari organici (quali azobenzene, 9,10-antrachinone, *p*-benzoquinone, anidride piromellitica e acido clorodifluoro acetico) presentano la peculiare caratteristica di formare anioni molecolari a lungo tempo di vita ($> 1 \mu\text{s}$) per cattura di elettroni con energia > 0 . Il normale tempo di re-emissione dell'elettrone aggiunto per tali anioni molecolari π^* è infatti inferiore di diversi ordini di grandezza.



Azobenzene: corrente anionica totale e dell'anione molecolare selezionata da un filtro di massa.

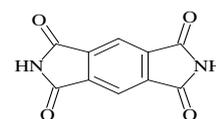
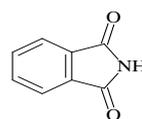
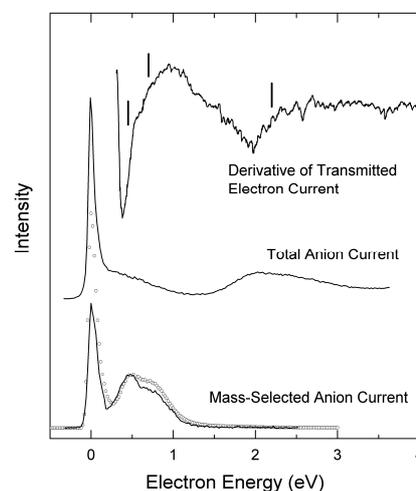
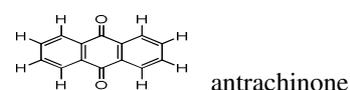
Per la proprietà di isomerizzazione *trans/cis* reversibile in seguito ad assorbimento di luce, che lo rendono un componente chiave per nano-congegni adatti per svariate applicazioni, l'azobenzene è oggetto di studio da decenni. Tuttavia, mancava informazione sulla struttura dei livelli elettronici normalmente non occupati, tranne che per la formazione di anioni molecolari a lungo tempo di vita ad energia elettronica incidente di circa 1 eV. Abbiamo caratterizzato⁽¹²⁸⁾ gli stati anionici temporanei del *trans*-azobenzene mediante ETS e DEAS, nell'intervallo di energia 0-6 eV. Le VAE π^* misurate in ETS sono assegnate ai corrispondenti OM mediante calcoli HF/D95V//MP2/6-31G(d) e B3LYP/6-31G(d). Le AE verticali e adiabatiche sono valutate, rispettivamente, 0.83 eV e 1.05 eV. Gli anioni molecolari a lungo tempo di vita che si formano per cattura di elettroni con energia di circa 1 eV sono associati ad OM π^* con carattere essenzialmente di anello benzenico. La stretta coin-

cidenza in energia tra le risonanze (osservate nello spettro ETS) ed i massimi nella produzione di anioni molecolari a lungo tempo di vita (osservati nello spettro DEA) indica che lo stadio iniziale per la loro formazione è la semplice cattura in uno di questi orbitali (*shape resonance*), non (come suggerito in letteratura) la formazione di stati anionici eccitati (*core-excited resonance*). La *shape resonance* iniziale (il tempo di vita medio rispetto alla re-emissione dell'elettrone aggiunto è dell'ordine di 10^{-10} - 10^{-13} secondi) potrebbe poi convertirsi velocemente nell'anione fondamentale vibrazionalmente eccitato, ovvero, nella specie a lungo tempo di vita.

Nell'ambito di una lunga collaborazione con colleghi russi dell'Accademia delle Scienze di Ufa (Russia), abbiamo osservato analoga formazione di anioni molecolari a lungo tempo di vita anche nei seguenti composti.

Lo spettro ETS di 9,10-antrachinone⁽¹³³⁾ mostra tre risonanze a 0.45, 0.7 e 2.2 eV, associate a cattura elettronica in OM vuoti π^* , ben riprodotte dai calcoli, mentre i primi due stati anionici sono calcolati essere stabili. Gli spettri DEA, oltre che a energia zero, mostrano massimi nella corrente di anione molecolare a 0.6 e 1.8 eV, ovvero, alle energie delle risonanze osservate in ETS. I tempi di vita, misurati sperimentalmente in funzione di energia elettronica incidente e temperatura, sono riprodotti in modo soddisfacente da un semplice modello multi esponenziale che descrive il distacco elettronico dall'anione molecolare fondamentale, dove l'eccesso di energia è ridistribuito nei livelli vibrazionali.

Le tecniche ETS e DEAS sono state impiegate⁽¹³⁸⁾ per osservare la formazione risonante di stati anionici in fase gas a bassa energia (0-15 eV) in derivati immidici come ftalimide (**PTI**) e diimide piromellitica (**PMDI**). Tra una varietà di frammenti negativi con bassa intensità generati da cattura elettronica dissociativa, in entrambi i com-

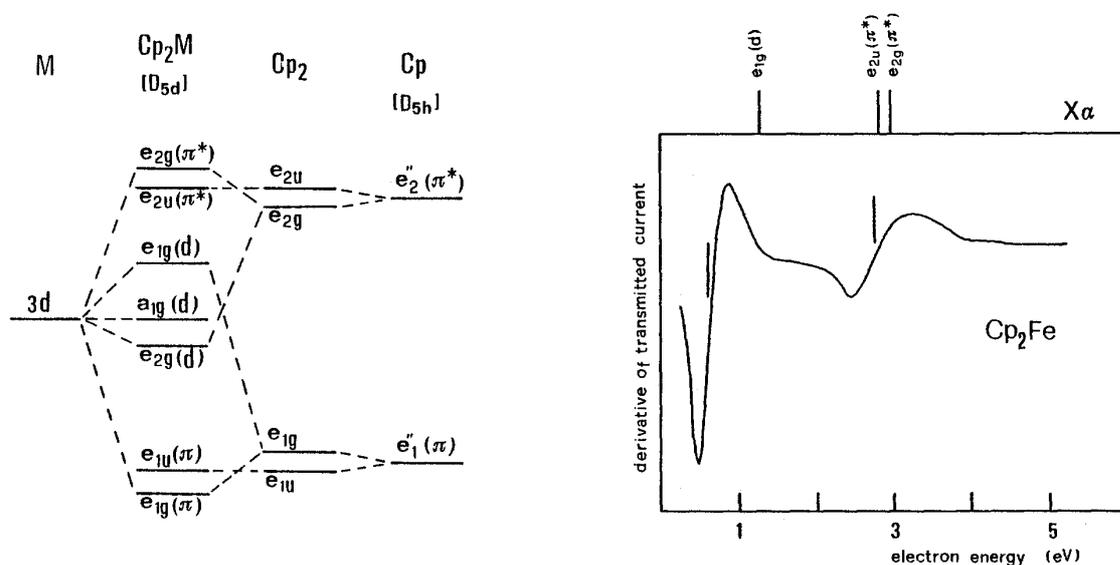


posti la corrente anionica più intensa è dovuta all'anione molecolare indissociato ($m/e = 147$ e 216, rispettivamente) osservato a energia zero. In **PMDI** la corrente di anioni molecolari a lungo tempo di vita ($> 40 \mu s$) presenta inusualmente massimi anche ad energie più alte (0.85 eV e 2.0 eV). Il tempo di vita dell'anione parente è stato valutato sperimentalmente, in funzione dell'energia incidente, ed è stato riprodotto in modo soddisfacente da un semplice modello di calcolo che assume una rapida conversione degli stati anionici eccitati nello stato anionico fondamentale (eccitato vibrazionalmente), seguita da redistribuzione interna dell'energia vibrazionale. Come per i casi precedenti, questo è un meccanismo plausibile per spiegare il tempo di vita eccezionalmente lungo degli anioni molecolari formati a energia sopra lo zero.

È stato proposto recentemente un originale metodo per la valutazione di AE, nell'ambito della una semplice approssimazione di Arrhenius, da dati sperimentali di tempo di vita misurati con la strumentazione DEA. I tempi di vita misurati per gli anioni molecolari di naftochinoni⁽¹⁴⁸⁾, nitrobenzeni⁽¹⁵²⁾ e ftalide⁽¹⁵³⁾ hanno fornito valori di AE (positiva) in buon accordo con quelli ottenuti da calcoli density functional theory.

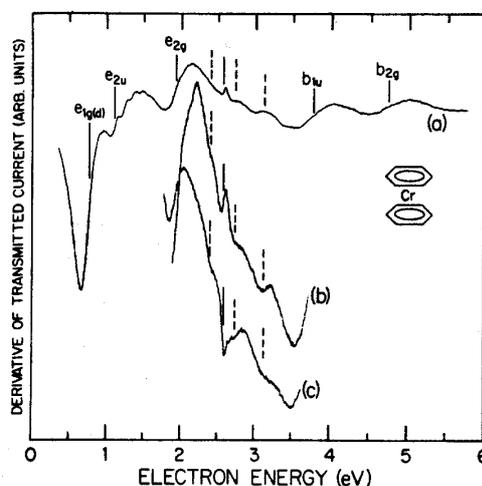
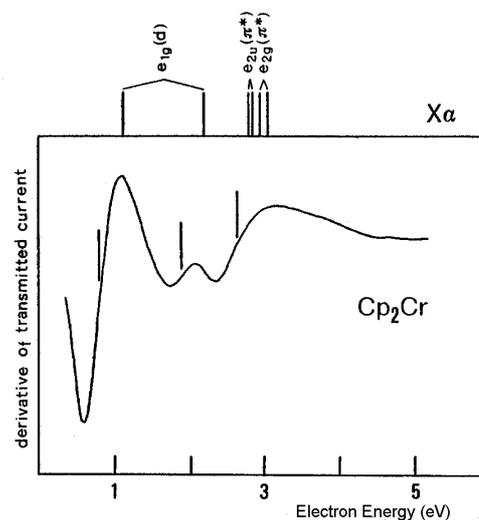
A 3.4 - Caratterizzazione degli stati anionici e studio delle interazioni metallo-leganti in complessi di metalli transizionali.

Sono stati analizzati⁽³³⁾ mediante ETS ferrocene (a guscio chiuso) e cromocene e vanadocene (a guscio aperto). Lo schema mostra qualitativamente la struttura elettronica dei



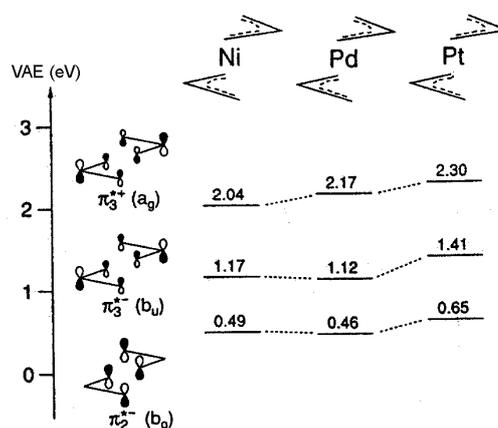
metalloeni. Nel ferrocene, l'orbitale occupato più esterno è il d di simmetria a_{1g} , cosicché sono aspettati tre stati anionici a bassa energia: quello fondamentale con prevalente carattere d del ferro, gli altri due prevalentemente localizzati agli anelli ciclopentadienilici. Lo spettro ETS mostra due sole risonanze, lasciando in dubbio se lo stato anionico fondamentale sia stabile o se corrisponda alla prima risonanza osservata nello spettro. Il calcolo MS-X α riproduce lo spettro (le linee nella parte superiore della figura rappresentano le AE) ed indica la seconda ipotesi, prevedendo che i due stati anionici π siano molto vicini in energia e contribuiscano entrambi alla seconda risonanza osservata.

Gli spettri dei complessi *open-shell* cromoce-
ne e vanadocene sono complicati da interazioni
spin-spin. La cattura di un elettrone in un orbitale
vuoto del cromocene (che è in uno stato di tripletto
nella molecola neutra) dà luogo a stati anionici di
quadrupletto e doppietto, la cui separazione in
energia dipende dall'entità dell'accoppiamento di
spin, cioè dalla localizzazione al centro metallico
(dove sono essenzialmente localizzati gli elettroni
spaiati) dell'elettrone aggiunto. Infatti, come
previsto anche dai calcoli MSX α , lo spettro ETS
del cromocene mostra che la cattura elettronica
nell'orbitale vuoto e_{1g} (d) produce due risonanze
notevolmente separate in energia, mentre gli stati
associati a cattura negli orbitali π^* sono molto
vicini in energia e danno luogo ad una
unica risonanza non risolta. Il calcolo prevede
anche la formazione di due stati anionici stabili
associati a cattura negli orbitali d semipieni.
Nel vanadocene, questi ultimi stati sono previsti
essere invece debolmente instabili, e danno luogo
alla prima risonanza nello spettro ETS.

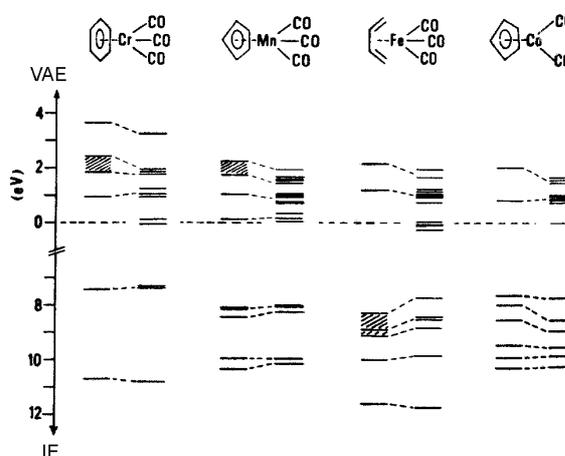


Nel bisbenzenecromo sono aspettati cinque orbitali vuoti, di simmetria e_{1g} (con principale carattere di Cr $3d$), e_{2g} ed e_{2u} (le combinazioni in fase e fuori fase del del LUMO benzenico $e_{2u} \pi^*$), b_{1u} e b_{2g} (le combinazioni in fase e fuori fase dell'orbitale benzenico $b_{2g} \pi^*$), in ordine di energia crescente. In accordo, lo spettro ETS⁽⁴⁴⁾ mostra cinque risonanze. Il calcolo MS-X α riproduce accuratamente le AE sperimentali e prevede che l'ordine in energia e_{2u} sopra e_{2g} , dovuto ad interazione attraverso lo spazio, venga invertito a causa di notevole mescolamento del secondo con l'orbitale $3d$ pieno di uguale simmetria. E' interessante notare che gli stati anionici b_{1u} e b_{2g} hanno un'energia media sensibilmente minore dello stato b_{2g} del benzene, pur non avendo simmetria opportuna per essere stabilizzati da orbitali vuoti del cromo.

Gli spettri ETS dei complessi bis(η^3 -allile) di Ni, Pd e Pt⁽⁷⁰⁾ mostrano ciascuno tre risonanze ad energia inferiore a 3 eV, associate ai tre orbitali π^* vuoti dei leganti allilici. Le energie delle risonanze osservate, ben riprodotte da calcoli MS-X α , non sono molto influenzate dal metallo centrale, così come anche le EI dagli orbitali con prevalente carattere di legante.



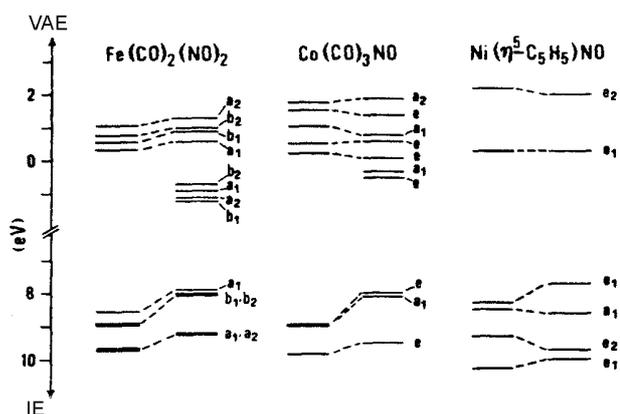
Sono stati analizzati⁽⁵³⁾ anche complessi contenenti leganti sia π che carbonilici, quali $(C_6H_6)Cr(CO)_3$, $(C_5H_5)Mn(CO)_3$, $(C_4H_6)Fe(CO)_3$ e $(C_5H_5)Co(CO)_3$. Secondo il calcolo MS-X α (i livelli energetici calcolati sono quelli a destra in figura), i loro stati anionici sono generalmente caratterizzati da una forte delocalizzazione



su tutta la molecola, rendendo difficile una loro descrizione qualitativa. Alcuni stati, però, non mescolati per simmetria con il metallo, sono essenzialmente localizzati ai leganti. Analogamente a quanto osservato in bisbenzenecromo, questi stati sono notevolmente più stabili rispetto ai corrispondenti nei leganti liberi. E' il caso, ad esempio, dello stato π ad energia più alta in benzenecromotricarbonile, la cui energia è inferiore di 1.2 eV a quella del corrispondente orbitale b_{2g} benzenico.

Nei complessi carbonilici $\text{Cr}(\text{CO})_6$ e $\text{Fe}(\text{CO})_5$, l'alta simmetria facilita l'interpretazione degli spettri ETS. Lo spettro di $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ⁽⁵⁴⁾ mostra cinque risonanze ad energia minore di 3 eV. I calcoli MS-X α riproducono accuratamente i valori sperimentali di AE ed EI, e prevedono la sequenza in energia t_{1u} , t_{2u} , t_{2g} , e_g e t_{1g} per i cinque stati anionici. Lo stato di simmetria e_g ha prevalentemente carattere di Cr $3d$, mentre i quattro stati di simmetria t hanno essenzialmente carattere carbonilico. La sequenza in energia degli stati t prevista in assenza del metallo centrale (t_{2g} , t_{1u} , t_{2u} , t_{1g} , in ordine di energia crescente) viene modificata dalla forte destabilizzazione dell'orbitale vuoto t_{2g} in seguito a mescolamento con l'orbitale d pieno, che possiede la stessa simmetria. Ancora una volta, sia in cromo esacarbonile che in ferro pentacarbonile gli stati anionici essenzialmente localizzati ai leganti sono sensibilmente più stabili dello stato anionico π^* nel CO libero.

Le risonanze osservate negli spettri ETS dei complessi nitrosilici $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ e $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{NO}$ ⁽⁵⁹⁾ sono state assegnate ai corrispondenti stati anionici con il supporto di calcoli MS-X α (i livelli energetici calcolati sono a destra nella figura). Il calcolo prevede quattro stati anionici stabili nel



complesso del ferro e due stati anionici stabili in quello del cobalto. Anche in questi complessi, gli stati anionici con prevalente carattere di legante hanno energia sensibilmente più bassa dei corrispondenti stati anionici nei leganti liberi.

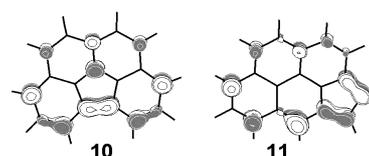
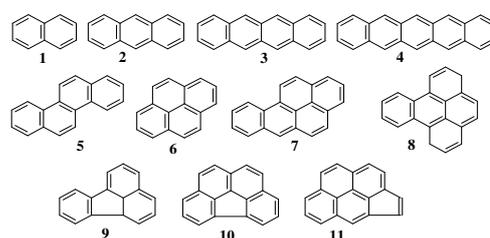
La sistematica indicazione, fornita dagli spettri ETS, della stabilizzazione degli stati anionici dei leganti in seguito a complessazione è consistente con una densità di carica positiva ai leganti complessati. Tale ipotesi è confermata dalle distribuzioni di carica calcolate negli stati neutri fondamentali al livello MS- $X\alpha$, che prevedono una forte carica negativa (dell'ordine di 1 eV) al metallo centrale. Questo risultato è opposto a quelli teorici esistenti in letteratura, ma è supportato da dati di reattività e dati NMR. In particolare, l'analisi delle onde parziali individuali prevede un trasferimento di carica negativa dagli orbitali $3d$ del metallo ai leganti, ma uno molto maggiore dai leganti agli orbitali $4s$ e $4p$ del metallo. Questi dati mettono in evidenza l'importanza degli orbitali vuoti del metallo nella formazione del legame nei complessi dei metalli transizionali.

A 3.5 – Stati anionici e cattura elettronica dissociativa in composti di interesse ambientale, applicativo o con attività biologica.

Da alcuni anni, la ricerca è stata rivolta in particolare a sistemi molecolari di interesse biochimico/biomedico o coinvolti in problematiche di inquinamento ambientale, con lo scopo di correlare le proprietà elettroniche con la reattività, in particolare quando il primo stadio del processo è riduttivo.

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), principalmente costituiti da anelli benzenici fusi, sono una classe di inquinanti (di origine principalmente antropogenica) diffusi in tutto l'ambiente. Molti IPA sono ritenuti carcinogeni e/o causa di tossicità acuta (di solito valutata sugli organismi acquatici *Daphnia magna* o *Vibrio fischeri*). La tossicità è strettamente legata alla struttura elettronica di frontiera, in particolare alla capacità di subire eccitazione per assorbimento di luce visibile-ultravioletta, e quindi alla differenza tra EI e AE (le grandezze fisiche associate, rispettivamente, alle energie di HOMO e LUMO).

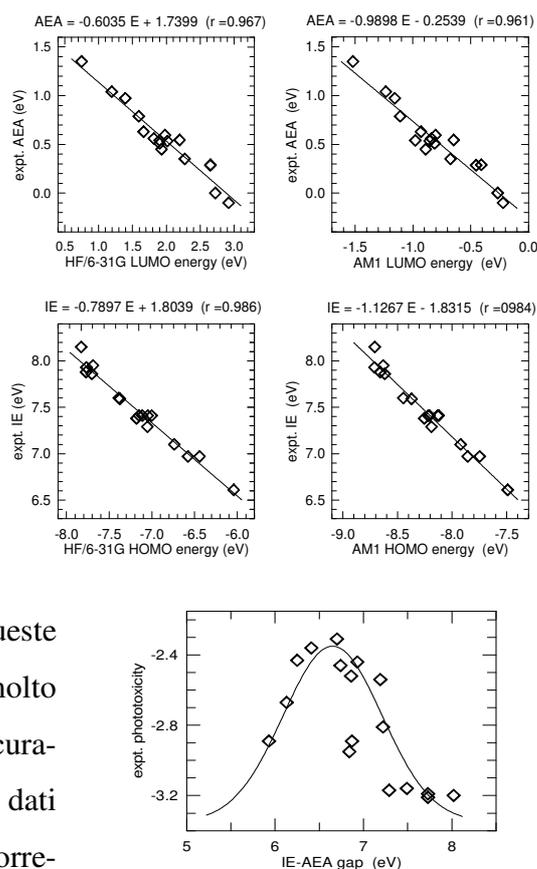
Abbiamo dimostrato⁽¹¹⁶⁾ che le AE adiabatiche di antracene, tetracene, pentacene, crisene, pirene, benzo[*a*]pirene, benzo[*e*]pirene and fluorantene sono riprodotte accuratamente come ΔE neutro/anione da calcoli DFT con la base 6-31+G*, mentre basi più estese comportano calcoli più onerosi senza migliorare il risultato. Le AE, non disponibili sperimentalmente, degli isomeri benzo[ghi]fluoranthene (**10**) and cyclopenta[cd]pyrene (**11**) risultano essere 0.817 e 1.08 eV, rispettivamente, confermando le maggiori proprietà elettronaccettrici conferite da un pentaciclo periferico. Inoltre, le proprietà di localizzazione calcolate per il SOMO spiegano la grande reattività alo doppio legame etenico del cyclopenta[cd]pyrene (**11**).



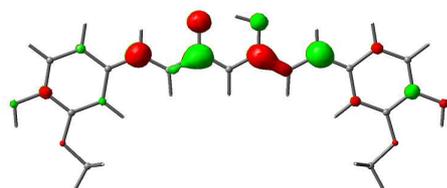
Rappresentazione del LUMO degli IPA **10** e **11**

Anche con la base 6-31+G*, il tempo per calcolare l'AE di un IPA a 5 anelli è di circa 1 giorno. È un tempo comunque troppo lungo per analisi QSAR che necessitano di

un grande numero di dati per stabilire una correlazione tra una o più proprietà molecolari (descrittori) ed una certa attività come, ad esempio, la tossicità. Abbiamo trovato⁽¹¹⁹⁾, abbastanza sorprendentemente, buone correlazioni lineari (coef. correl. = 0.98) tra le energie di HOMO e LUMO di IPA fornite da rapidi (circa 10 secondi per un IPA con cinque anelli) calcoli semiempirici AM1 e tutti i dati (circa 30) disponibili in letteratura di EI e AE, rispettivamente. Queste correlazioni lineari consentono di ottenere molto velocemente valori di EI e AE di IPA con accuratezza poco inferiore all'errore sperimentale. I dati di foto-tossicità reperibili in letteratura sono correlati (con andamento a massimo) alla differenza (EI-AE) fornita dai calcoli semiempirici, tranne due eccezioni. Dopo questo confronto tra valori sperimentali e calcolati, le eccezioni non sono imputabili ad eventuale inadeguatezza del semplice metodo di calcolo, ma suggeriscono la presenza di un diverso e particolare meccanismo.



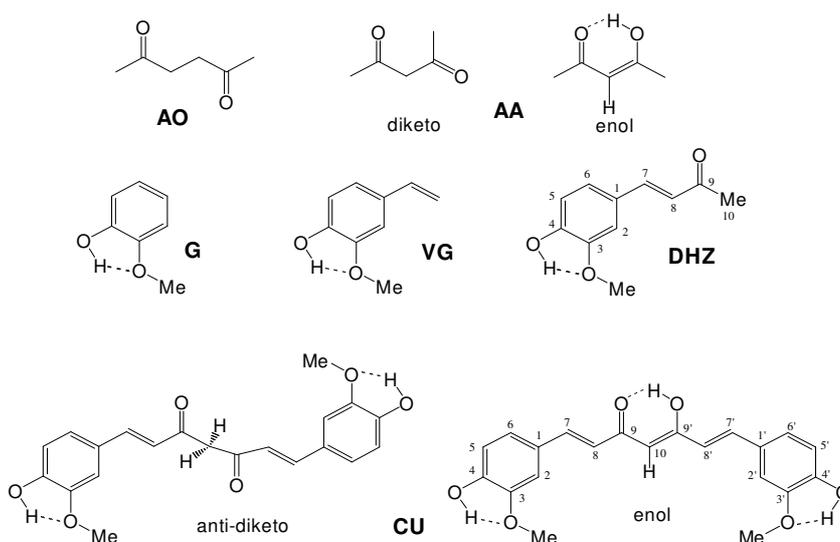
La curcumina (**CU**), il pigmento giallo-arancio della spezia *curry*, possiede proprietà antiossidanti e antiinfiammatorie. Si ritiene inoltre che svolga un'attività preventiva contro il cancro ed il morbo di Alzheimer. Abbiamo utilizzato⁽¹²³⁾ calcoli (ab initio OVGf e



Rappresentazione del LUMO di CU

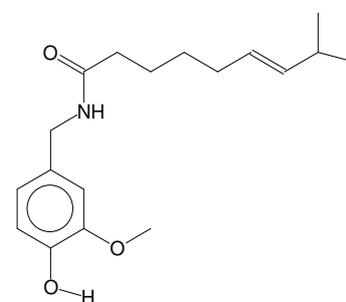
DFT) e misure di EI e VAE per studiare la struttura geometrica ed elettronica di frontiera di **CU** e molecole più piccole di riferimento, quali acetilacetone (**AA**), acetilacetone (**AO**), guaiacolo (**G**), vinilguaiacolo (**VG**) e deidrozingerone (**DHZ**).

I calcoli indicano che la forma enolica di **CU** è lievemente più stabile di quella dichetonica. A causa della forte coniugazione del sistema π , la cattura elettronica nel LUMO genera uno stato anionico molto stabile (AE verticale > 0.5 eV), principalmente localizzato



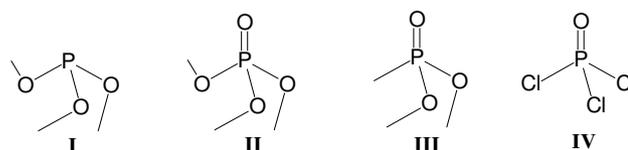
all'anello cheto-enolico centrale. I calcoli riproducono bene le eccitazioni elettroniche ed attribuiscono la nota variazione di colore verso il rosso in soluzione alcalina all'anione sigma che si forma per deprotonazione di un OH fenolico.

Anche la capsaicina⁽¹²⁵⁾ possiede proprietà biochimiche (è antiossidante, antidepressiva, scavenging radicalico, forse antitumorale). La sua struttura è composta da un anello aromatico idrofilico, una amide dipolare e una lunga (ottenil) catena lipofila. Contiene gli stessi gruppi funzionali π di **DHZ**, ma in questo caso non sono coniugati. Mentre il primo stato anionico di **DHZ** è leggermente stabile, quello della capsaicina è sensibilmente più instabile (circa 1.2 eV) della molecola neutra ed il primo stato eccitato ($\pi \rightarrow \pi^*$) ha energia vicina a quella della corrispondente transizione nel fenolo.



Capsaicina

La formazione di stati anionici nel DNA induce la rottura di legami. Lo studio di questi processi in sistemi modello è utile per la comprensione

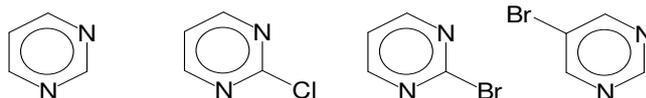


del meccanismo. Mentre gli spettri ETS di basi del DNA mostrano risonanze nette associate a cattura elettronica in OM vuoti π^* , la caratterizzazione della natura degli orbitali vuoti del

gruppo fosfato è più problematica, così come il loro ruolo nella scissione di legami. Abbiamo analizzato⁽¹²⁴⁾ mediante ETS e calcoli quantomeccanici il trimetilfosfato (**II**) e altre molecole che possiedono il gruppo formalmente rappresentato come doppio legame P=O. L'esame delle intensità delle strutture spettrali, delle proprietà di localizzazione degli OM vuoti, la loro scomposizione in armoniche sferiche e dipendenza radiale indicano che, ad eccezione di Cl₃P=O, non vi è nessuna evidenza di presenza di un OM vuoto con simmetria locale π^* sul gruppo PO. Al contrario, le risonanze sono caratterizzate da breve tempo di vita e associate a combinazioni delocalizzate di orbitali σ^* .

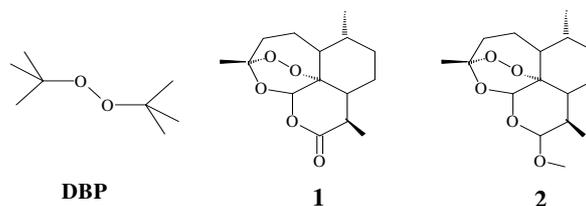
Le pirimidine sono un'importante classe di molecole principalmente perchè citosina, timina e uracile, i blocchi costituenti delle basi del DNA e RNA, sono derivati della pirimidina. Le pirimidine alogenate hanno impiego in applicazioni biomediche in quanto sensibilizzano la cella alle radiazioni ionizzanti nella radioterapia dei tumori, probabilmente in seguito a cattura di elettroni lenti

generati da processi Auger. Abbiamo utilizzato⁽¹³⁷⁾ ETS e DEAS per descri-



vere gli stati anionici di pirimidina e dei 2-cloro, 2-bromo and 5-bromo derivati. Le strutture spettrali sono state assegnate con il supporto di calcoli quantomeccanici a livello ab initio e density functional theory. Negli alo-derivati lo stato anionico fondamentale ha energia vicina a zero, mentre un'intensa corrente di anioni alogenuro presenta un massimo a circa 0.5 eV. La sezione d'urto nei bromo derivati è circa sei volte maggiore che nei cloro derivati.

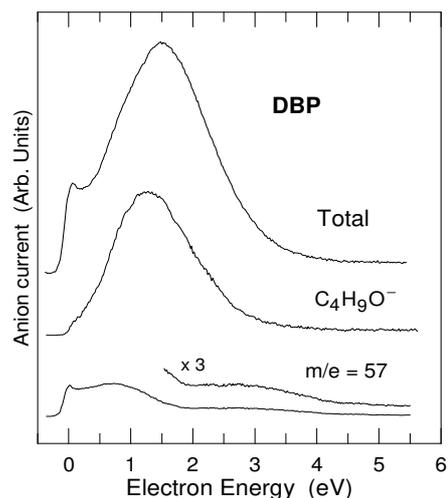
L'artemisinin (**1**) e suoi derivati, sesquiterpeni policiclici contenenti un legame endoperossidico O–O, sono anti-malarici efficaci contro parassiti, quali il



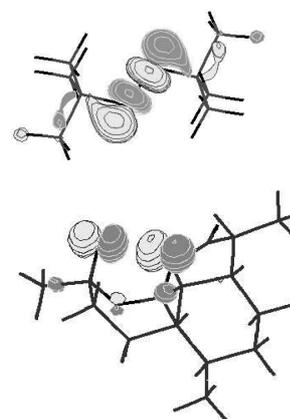
Plasmodium falciparum, resistenti contro i farmaci più tradizionali. Sembra inoltre che questi composti presentino attività antitumorale. Nel mezzo biologico, il primo stadio del meccanismo antimalarico è ritenuto un processo riduttivo che scinde il legame O–O. Abbiamo quindi caratterizzato^(121,122) la struttura elettronica di questi composti in fase gas, con particolare riferimento alla formazione e decadimento di stati anionici localizzati

al legame O–O. La tecnica ETS, applicata per la prima volta a composti contenenti un legame perossidico, con il supporto di adeguati metodi di calcolo ha mostrato che in artemisinin (**1**) e derivati come β -artemeter (**2**) l'energia del primo stato anionico, principalmente localizzato al ponte O-O, è 1.7 eV. Stati anionici σ^* in idrocarburi che non contengono eteroatomi della terza riga periodica (o più pesanti) non erano mai stati osservati in precedenza. Le spiccate proprietà elettronaccettrici, insieme con il carattere fortemente antilegante del SOMO tra i due atomi di ossigeno sono in accordo con l'ipotesi che il meccanismo per l'attività antimalarica parta dalla riduzione dissociativa del legame perossidico, con conseguente formazione di radicali reattivi e letali per il parassita.

Una ulteriore e più diretta conferma è venuta dagli spettri DEA di artemisinin, β -artemeter e diterbutilperossido (**DBP**)⁽¹²²⁾. Quest'ultima molecola di riferimento è risultata particolarmente adatta a fornire informazioni perché, diversamente che nei composti policiclici, la cattura elettronica dissociativa comporta la formazione di frammenti molecolari negativi con tempo di vita abbastanza lungo da poter essere osservati attraverso un filtro di massa. Gli spettri DEA di $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ mostrano un'intensa corrente negativa con massimo a 1.3 eV e $m/e = 73$, corrispondente al frammento $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^-$, in accordo con il carattere antilegante del LUMO ($\sigma^*_{\text{O-O}}$). Si osserva anche un massimo (5 volte meno intenso) con $m/e = 57$. I calcoli escludono che questo segnale possa essere associato alla formazione del frammento C_4H_9^- , per il quale la soglia energetica termodinamica è prevista essere molto maggiore. Il requisito termodinamico è invece soddisfatto



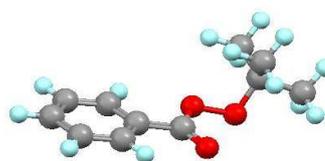
Spettri DEA di diterbutilperossido



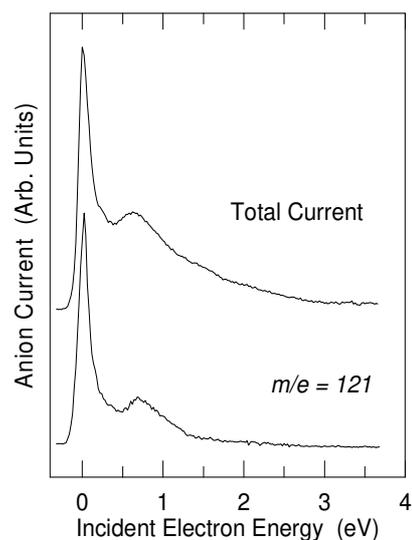
Rappresentazione del LUMO di diterbutilperossido (sopra) e del SOMO dell'anione adiabatico di artemisinin.

per un canale di decadimento più complesso che prevede la formazione di un radicale $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}^\bullet$, una molecola neutra CH_4 e un frammento negativo $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$, da simultanea dissociazione del legame O–O e perdita di una molecola di metano dall'anione molecolare parente. Il tempo di vita dell'anione molecolare è troppo breve per la sua osservazione attraverso il filtro di massa (sia in diterbutilperossido che artemisinin e β -artemeter), ma probabilmente contribuisce al picco a energia zero osservato nella corrente anionica totale misurata alle pareti della camera di collisione, ovvero molto vicino (0.8 cm) al punto in cui gli anioni vengono formati.

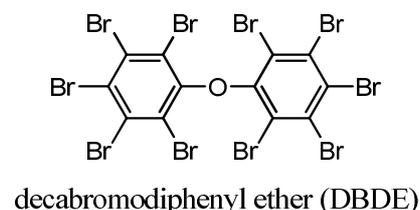
Per la facilità di decomposizione termica o fotoindotta, i perossidi organici rappresentano una forte sorgente di radicali liberi, utilizzati per svariate applicazioni (polimerizzazione, industria petrolifera, cosmesi, farmaceutica). Anche se in qualche caso (artemisinin) il loro effetto è benefico, la formazione di tali radicali nel mitocondrio può purtroppo portare ad attività carcinogena. In condizioni riduttive, i perossidi producono radicali neutri e frammenti anionici attraverso il meccanismo di trasferimento elettronico dissociativo (promosso dal citocromo *c*), ovvero, il processo analogo a quello DEA in fase gas. Abbiamo caratterizzato⁽¹⁴⁰⁾ per la prima volta l'energia e la natura degli stati anionici temporanei di *ter*-butilperossibenzoato a bassa energia (0-6 eV) mediante ETS e calcoli. Il primo stato anionico, associato a cattura elettronica nel LUMO π^* , localizzato ai gruppi benzenico e carbonilico, ha energia circa zero. È quindi circa 2 eV più stabile dello stato anionico fondamentale (σ^*) dei perossidi saturi, oltre ad avere una diversa natura. Gli spettri DEA hanno mostrato diversi canali di decadimento dissociativo a bassa energia, anche se la sezione d'urto nettamente più grande si ha per rottura del legame O–O con formazione del frammento negativo PhCOO^- ($m/e = 121$) e radicale neutro $t\text{-BuO}^\bullet$, con massimi a 0.7 e 1.3 eV.



t-butilperossibenzoato: geometria ottimizzata con B3LYP/6-31+G(d)



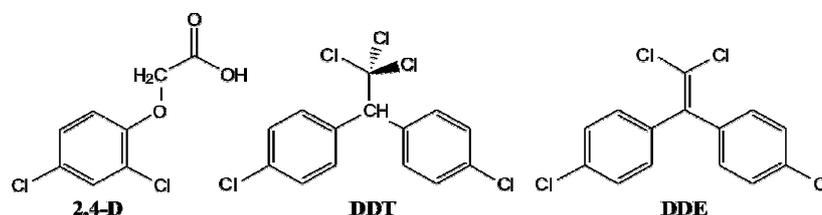
Il decabromodifenil etero (**DBDE**), e in generale la famiglia dei difenil eteri polibromurati, è tra i più diffusi contaminanti ambientali. Poco si conosce sui meccanismi di debromurazione nell'ambiente, che possono essere innescati da assorbimento di luce o da processi riduttivi. Que-



ste reazioni portano però a prodotti più leggeri che spesso sono più tossici dei precursori. Abbiamo utilizzato⁽¹³⁶⁾ le tecniche ETS e DEAS per caratterizzare gli anioni temporanei in fase gas di **DBDE**, 4-bromodifenil etero e 4,4'-dibromodifenil etero e i loro canali di decadimento dissociativo, con il supporto di opportuni metodi di calcolo. **DBDE** possiede un'affinità elettronica positiva, cattura efficacemente elettroni termici per dare anioni molecolari che seguono vari canali di decadimento dissociativo. Il frammento negativo più abbondante in **DBDE** è $[C_6Br_4O]^-$, mentre nei mono- e dibromo derivati è Br^- .

Occorre ricordare che spesso le specie tossiche sono i radicali neutri, che causerebbero il danno biologico estraendo un atomo di idrogeno dal materiale cellulare. La maggior parte dei frammenti neutri generati nella dissociazione dell'anione molecolare $[DBDE]^-$ ha una affinità protonica calcolata > 5 eV. Si prevede pertanto che la loro formazione all'interno dei tessuti organici possa rimuovere atomi di idrogeno da lipidi e proteine, con i danni associati. Due canali dissociativi in **DBDE** producono le specie neutre octabromodibenzofurano e esabromobenzene, anche se la loro formazione comporta complessi riarrangiamenti. Sfortunatamente, anche se non radicali che queste specie sono comunque tossiche.

Le tecniche complementari ETS e DEAS sono state impiegate^(144,156) nello studio degli stati anionici formati per cattura elettro-

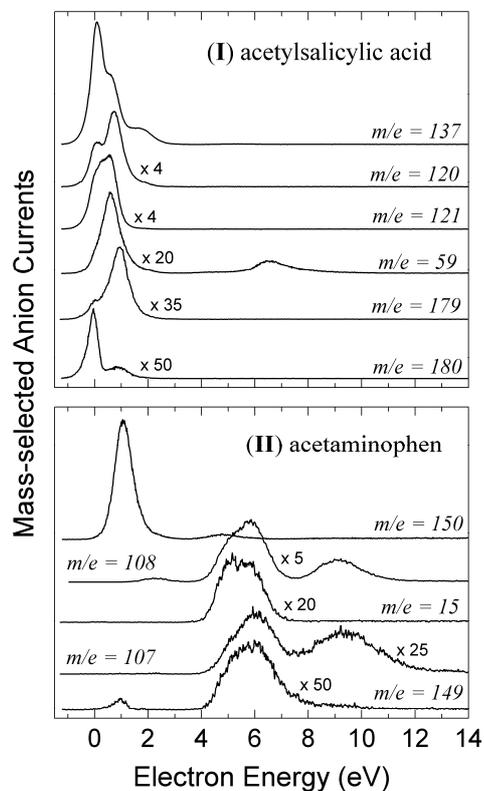
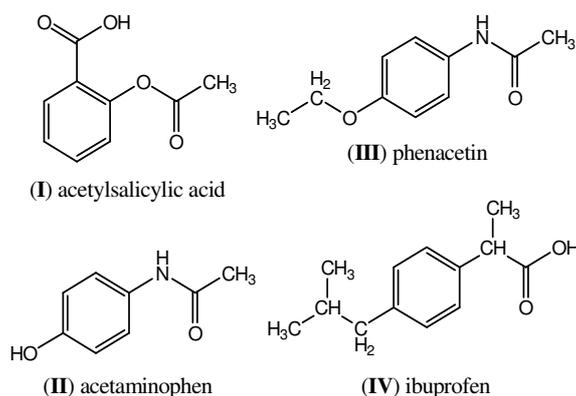


nica risonante in fase gas in molecole xenobiotiche quali acido 2,4-diclorofenossiacetico (**2,4-D**), diclorodifeniltricloroetano (**DDT**) e diclorodifenildicloroetene (**DDE**), con l'intento di modellare il comportamento di questi pesticidi in condizioni riduttive *in vivo*.

La formazione di anioni molecolari a lungo tempo di vita e frammenti negativi è stata osservata ad energie molto vicine a zero, in accordo con i risultati di calcoli DFT. Il processo DEA, analogo al trasferimento elettronico dissociativo in soluzione, è stato preso a modello del primo stadio che ha luogo nello spazio intermembrana del mitocondrio quando una specie xenobiotica cattura un elettrone proveniente dalla catena respiratoria. Si considera un possibile coinvolgimento dei frammenti prodotti da DEA a questi pesticidi nei processi cellulari. I radicali generati, potenziali addotti del DNA, sono probabilmente dannosi per le funzionalità mitocondriali, mentre alcuni frammenti osservati potrebbero interferire con le normali vie cellulari di segnalazione.

Studi analoghi mediante ETS, DEAS e calcoli sono stati condotti su varie famiglie di molecole, con proprietà biochimiche salutari o dannose^(141,142,144,146,147,151,154). La conoscenza dei numerosi metaboliti prodotti dai processi cellulari e presenti nei biofluidi è essenziale in campo tossicologico, della genomica funzionale e, in generale, per lo studio delle interazioni organismi-ambiente.

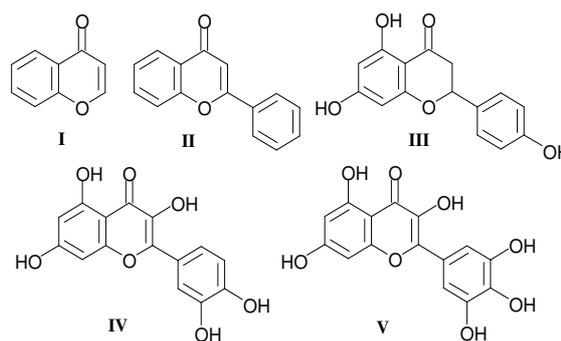
Abbiamo caratterizzato⁽¹⁴¹⁾ i livelli elettronici virtuali e le reazioni dissociative indotte da formazione di stati anionici in comuni farmaci antipiretici e anti-infiammatori, come aspirina (acido acetil salicilico, **I**), paracetamolo (acetaminofene, **II**), fenacetina (**III**) e ibuprofene (**IV**). La connessione con la attività di queste molecole consiste nel fatto che sia gli effetti benefici che quelli collaterali dannosi sono spesso dovuti ad interazione con radicali reattivi e in grado di



Spettri DEA

estrarre atomi di idrogeno. Se pure in fase gas, gli spettri DEA possono fornire una prima indicazione per prevedere (ed evitare) dannosi effetti collaterali. Infatti, i risultati DEA mostrano che i frammenti negativi e radicalici neutri che si formano in fase gas hanno strette similarità con i principali metaboliti generati *in vivo* dall'azione del citocromo P450 e con diversi (conosciuti) agenti attivi.

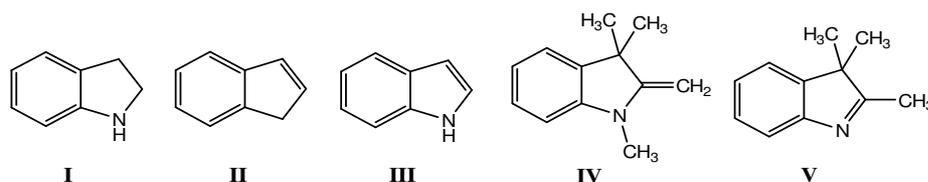
La struttura dei livelli virtuali e la formazione di stati anionici in fase gas per cattura di elettroni a bassa energia da parte dei flavonoidi naringenina (**III**), quercetina (**IV**) e miricetina (**V**), oltre alle molecole di riferimento più piccole cromone (**I**) e flavone (**II**), sono state determinate⁽¹⁴²⁾



sperimentalmente per la prima volta. La tecnica DEAS ha mostrato i frammenti negativi generati da canali di decadimento dissociativo degli anioni molecolari dei composti **I-V** selezionati con un filtro di massa in funzione dell'energia elettronica incidente nel range 0-14 eV. A causa della insufficiente volatilità di queste molecole, gli spettri ETS sono stati ottenuti solo per le molecole di riferimento **I** e **II**. I risultati sperimentali sono stati interpretati con il supporto di calcoli DFT con il funzionale B3LYP. Le AE verticali e adiabatiche sono state ottenute al livello B3LYP/6-31+G(d) come differenza di energia totale tra neutro e anione. Lo stesso metodo di calcolo è stato usato per determinare la conformazione più stabile delle molecole neutre, le energie di dissociazione dei legami O-H e le soglie termodinamiche di energia per la produzione dei frammenti negativi osservati negli spettri DEA. Viene discusso il possibile ruolo giocato dalla perdita di una molecola H₂ dall'anione molecolare *in vivo* nella catena respiratoria mitocondriale.

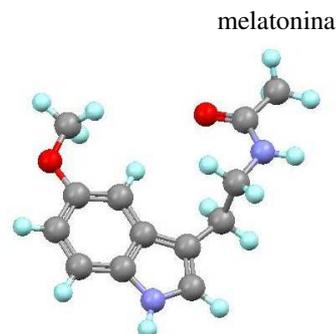
Un analogo meccanismo è stato ipotizzato⁽¹⁵⁴⁾ per stilbeni polifenolici naturali con proprietà antiossidanti, quali resveratrolo e piceatannolo.

La formazione di stati anionici per cattura risonante di elettroni (0-6 eV) in indolina (**I**), indene (**II**), indolo (**III**), 2-metilen-1,3,3-trimetilindoline (**IV**) and 2,3,3-trimetil-indolenina (**V**) è stata studiata⁽¹⁴⁶⁾ mediante ETS. L'energetica degli stati anionici è stata riprodotta da

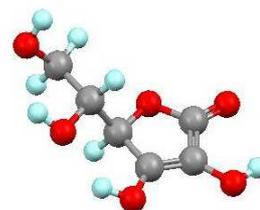


calcoli DFT e Hartree-Fock, usando equazioni lineari calibrate empiricamente per scalare le energie degli OM corrispondenti. La tecnica DEAS ha mostrato i frammenti negativi generati da decadimento dissociativo degli anioni molecolari temporanei. Le soglie termodinamiche di energia per produrre i frammenti osservati sono state valutate con calcoli B3LYP/6-31+G(d) come differenza di energia totale anione/neutro. La perdita di un atomo di idrogeno dall'anione molecolare ($[M-H]^-$) origina la corrente anionica più intensa nei composti **I-IV**. Questi dati sono in accordo con un meccanismo delle reazioni biochimiche *in vivo* in cui lo step iniziale consiste nell'estrazione di un radicale idrogeno dal legame N-H della parte indolica presente in diverse molecole con attività biologica. Anche in acido salicilico e i suoi derivati 3-idrossi- e 4-idrossi- acido benzoico il più intenso segnale DEA è associato alla formazione del frammento $[M-H]^-$, ovvero, l'anione molecolare deidrogenato che si forma a energie elettroniche incidenti $< 1\text{eV}^{(147)}$.

Sono stati studiati¹⁶⁰ mediante DEAS e calcoli DFT i cammini di frammentazione degli stati anionici della melatonina e del bio-precursore triptofano, anch'essi composti indolici. Gli unici frammenti ionici osservati a energia del fascio elettronico incidente inferiore a 2 eV derivano o da eliminazione di un radicale idrogeno (energeticamente favorita dal gruppo NH dell'anello pirrolico) o metilico CH_3^\bullet . Frammenti negativi associati ad apertura dell'anello non sono stati osservati in tutto l'intervallo di energia 0-14 eV. I calcoli prevedono una affinità elettronica adiabatica negativa sia per melatonina che triptofano, in accordo con l'assenza di segnali spettrali associati con l'anione molecolare. I risultati indicano che nella melatonina il meccanismo DEA è probabilmente attivo in diverse forme di vita vegetali ed animali, dove sono reperibili elettroni a bassa energia, con produzione di idrogeno spesso associata ad attività di scavenging di radicali.

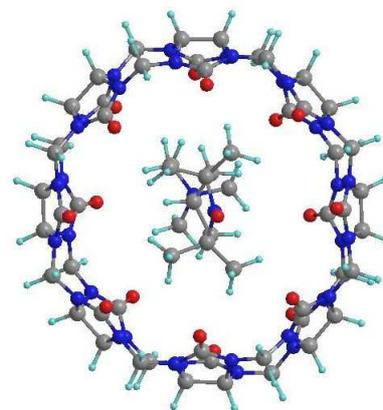


Gli stati anionici dell'acido ascorbico sono stati caratterizzati mediante le tecniche ETS e DEAS⁽¹⁵⁵⁾ in fase gas. Gli spettri sono stati interpretati mediante calcoli DFT e discussi in relazione ai processi di trasferimento elettronico dissociativo aspettati *in vivo*. La formazione dei due metaboliti più importanti nelle celle viventi, ovvero, gli anioni dell'acido monodeidro- ($[M-H]^-$) e deidroascorbico ($[M-H_2]^-$), può essere stimolata da trasferimento elettronico all'acido ascorbico in condizioni riduttive. Il primo risulta la specie negativa più abbondante in fase gas, seguita dal frammento ($[M-OH]^-$) ottenuto per dissociazione di un gruppo OH dall'anione molecolare. L'attività pro-ossidante e anti-ossidante viene attribuita al bilancio nella produzione di queste tre specie. Inoltre, canali dissociativi addizionali associati ad attività biochimica potrebbero essere accessibili attraverso stati elettronici eccitati da radiazione u.v., non presenti in mancanza di luce.



acido ascorbico

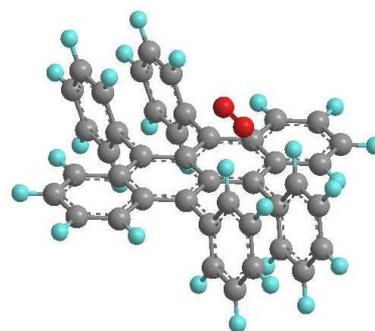
I sistemi molecolari cucurbiturili, a forma di grande anello che può includere una molecola "ospite", sono recentemente oggetto di molti studi per la loro applicabilità come trasportatori di reattivi specifici, farmaci e agenti antibatterici, o come interruttori azionati da luce, sensori, o altri tipi di *deviceces* molecolari. Il comportamento di complessazione supramolecolare di cucurbiturili con nitrossidi paramagnetici usati come sonde è stato studiato⁽¹³⁰⁾ mediante NMR ed EPR in soluzione, diffrazione a raggi X allo stato solido, e calcoli B3LYP/6-31G(d) per determinare la geometria in fase gas. Il cucurbit[7]uril (CB7) and cucurbit[8]uril (CB8) formano entrambi un complesso 1:1 con 4-(N,N,N-trimetilammonio)-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-N-ossi bromuro (CAT1). Le geometrie calcolate di CB7 e CB8 e dei corrispondenti complessi, mettono in evidenza le deformazioni geometriche causate dal radicale ospitato nella cavità. Nel caso di CB8 in soluzione, gli spettri EPR, oltre ad indicare la formazione di complesso, a concentrazioni relativamente alte mostrano un segnale addizionale attribuito a formazione di aggregati di tre unità supramolecolari.



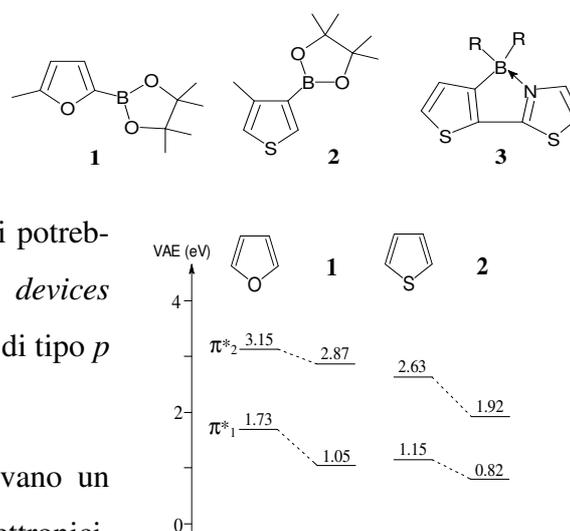
Una serie di studi sono stati rivolti a sistemi impiegati con successo in pannelli fotovoltaici per la conversione di energia solare in energia elettrica. La fotoconduttività di rubrene allo stato cristallino indotta dalla presenza di ossigeno molecolare è stata studiata⁽¹²⁹⁾ mediante spettroscopia EPR e misure di fotoconduttività. I dati EPR mostrano che quando il rubrene viene irradiato in presenza di ossigeno la foto-eccitazione del rubrene genera coppie ioniche formate dal catione [rubrene]⁺, che funge da charge carrier, e dall'anione superossido [O₂]⁻. Il processo è reversibile, anche se si è osservata una parziale decomposizione. In generale, la comprensione dell'effetto del dopaggio con ossigeno in composti organici potrebbe aprire il cammino verso la produzione di *devices* elettronici specifici, in analogia con il dopaggio di tipo *p* del silicio.

Grandi sistemi molecolari π coniugati trovano un impiego crescente in una varietà di congegni elettronici, in particolare per dye-sensitized solar cells (DSSC). La modificazione di questi sistemi mediante sostituenti ed eteroatomi può consentire di raggiungere requisiti specifici. Ad esempio, l'orbitale vuoto p_{π} di boril sostituenti aumenta l'AE del sistema π , un po' come il *p*-doping del silicio cristallino nella micro elettronica classica. Abbiamo misurato mediante ETS le energie di formazione degli stati anionici (π^*) verticali dell'acido 5-metil-2-furanboronico (**1**) e 4-metil-3-tiofene-boronico (**2**) pinacol estere⁽¹³⁴⁾, paragonandole a quelle dei corrispondenti stati anionici degli eteroaromatici non sostituiti furano e tiofene. La boril sostituzione causa un notevole aumento di affinità elettronica. I risultati sono stati interpretati con il supporto di calcoli DFT, che hanno anche fornito le geometrie e le stabilità relative di *cis* (**3**) e *trans* tienil tiazoli.

La conversione di energia solare in energia elettrica sembra una delle soluzioni più promettenti per la sostituzione dei combustibili fossili. Anche se semiconduttori inorganici,



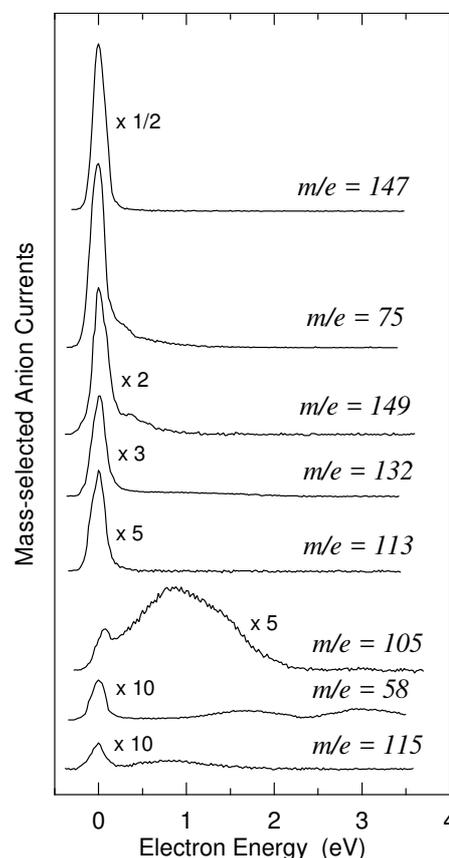
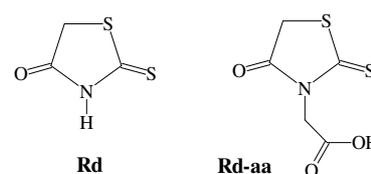
Complesso rubrene-O₂



specialmente il silicio in varie forme, offrono le migliori prestazioni nella conversione fotovoltaica, alternative valide in termini di economicità e semplicità dei trattamenti si possono ricercare in materiali organici. Una conveniente tipologia di materiale organico consiste in un grande sistema π coniugato, costituito da una parte donatrice (tipicamente trifenil ammina) legata attraverso un ponte etenico o butadienico ad un sistema accettore, a sua volta ancorato ad ossido di titanio. Per quanto riguarda il materiale organico, i due requisiti principali sono la efficienza di conversione e la stabilità a lungo termine. La tecnica DEAS potrebbe costituire un valido test preliminare per mettere in evidenza un'eventuale tendenza alla dissociazione in condizioni di eccesso di carica negativa, indicando così una probabile mancanza del requisito di stabilità.

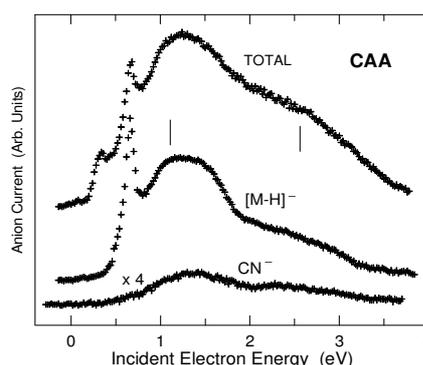
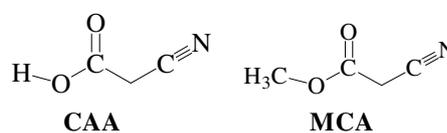
In questo contesto, sono stati riportati recentemente incoraggianti risultati (efficienza di conversione circa 8%) usando come sistema accettore l'acido acetico derivato della rodanina (**Rd-aa**). Abbiamo misurato⁽¹³¹⁾ mediante ETS le energie di

formazione degli stati anionici verticali π^* e σ^* di rodanina e **Rd-aa**. I dati sperimentali sono ben riprodotti da calcoli B3LYP, che prevedono anche la tendenza termodinamica alla dissociazione del legame H_2C-S dell'anello nell'anione molecolare. Gli spettri DEA, infatti, mostrano la produzione di varie intense correnti di frammenti negativi nel range 0-4 eV di energia elettronica incidente. Mentre per l'anione molecolare di **Rd** si osservano due soli canali dissociativi (perdita di un atomo H o di una molecola di chetene $H_2C=C=O$), in **Rd-aa** si osservano questi due e una varietà di altri canali dissociativi, specialmente per cattura di elettroni termici (energia prossima a zero). Questi risultati, quindi, pongono seri dubbi sulla stabilità di materiale organico contenente rodanine-3-acido acetico in condizioni di eccesso di carica negativa.

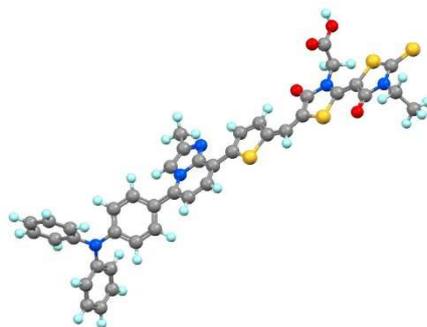
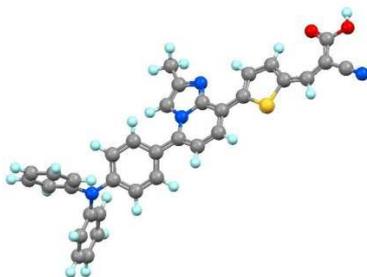
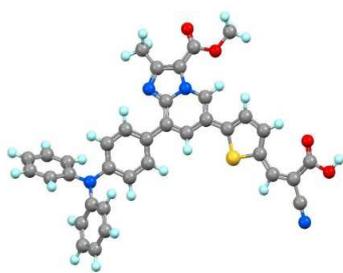


I frammenti anionici osservati spesso implicano la rottura multipla di legami e il verificarsi di complessi riarrangiamenti. Per una migliore comprensione di questi meccanismi abbiamo intrapreso uno studio più approfondito⁽¹³²⁾ utilizzando una strumentazione con minore risoluzione, ma maggiore sensibilità, dotata anche di filtro di massa magnetico e possibilità di osservare ioni metastabili.

Nel medesimo contesto, abbiamo applicato le stesse tecniche spettroscopiche e computazionali all'acido ciano acetico (**CAA**) ed al suo derivato metilcianoacetato (**MCA**)⁽¹³⁵⁾. Il primo è stato usato al posto di **Rd-aa** (sempre legato a trifenilammina con un ponte etenico) in celle solari, con risultati leggermente migliori dal punto di vista dell'efficienza. Gli spettri DEA mostrano che in entrambi i composti la cattura elettronica genera solo due frammenti negativi, uno è CN^- e l'altro è dovuto a perdita di un atomo H ($[\text{M-H}]^-$). In **CAA** è stato molto interessante osservare una struttura molto stretta e netta a 0.68 eV nella corrente ($[\text{M-H}]^-$, assegnata ad una risonanza di Feshbach vibrazionale, proveniente da accoppiamento tra uno stato anionico *dipole bound* e uno stato anionico temporaneo σ^*). Poiché nella lacca organica gli atomi di idrogeno del gruppo CH_2 (sostituito da un doppio legame etenico) non sono presenti ed il gruppo carbossile è ancorato a TiO_2 , i dati DEA indicano che l'accettore acido cianoacetico ha una tendenza molto limitata alla dissociazione, anche in condizioni di eccesso di carica negativa, lasciando prevedere che possa essere conseguito il requisito di lunga durata del materiale.



Abbiamo recentemente valutato¹⁶¹ l'efficienza di conversione di luce solare da parte di tre sistemi π di tipo push-pull, con trifenilammina come gruppo donatore (D) e rodanina come accettore (A). Calcoli DFT sono stati usati per ottimizzare le geometrie (riportate in Figura) e prevedere la capacità di assorbire luce visibile e di trasferire carica da D ad A negli stati eccitati (requisiti necessari al funzionamento), analizzando le proprietà di localizzazione degli orbitali molecolari pieni e vuoti coinvolti nelle transizioni elettroniche.



Sezione B

B.1 - Studio cinetico di reattività in composti di coordinazione.

Sono stati preparati catalizzatori di idrogenazione ancorati su resine polistireniche che ne consentono il recupero. La dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione del substrato, dalla quantità di catalizzatore, dalla natura del solvente e dal grado di reticolazione della resina è stata studiata misurando il consumo di idrogeno alla pressione di 1 atmosfera. La catalisi eterogenea è risultata sensibilmente meno veloce di quella omogenea, ma i catalizzatori supportati hanno mostrato maggiore selettività nei confronti di ingombro sterico al legame insaturo rispetto ai loro analoghi in fase omogenea. Il catalizzatore di Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ è stato ancorato a copolimeri benzene-divinilbenzene con diversi gradi di reticolazione (1%, 2% e 4%)⁽¹⁰⁾. Le misure cinetiche hanno mostrato che la velocità di idrogenazione di doppi legami aumenta linearmente con la quantità di catalizzatore.

All'aumentare della concentrazione del substrato olefinico si raggiunge invece una velocità limite, dovuta a saturazione dei centri catalitici. È stata trovata, come per la fase omogenea, una correlazione lineare tra il reciproco della velocità di idrogenazione ed il reciproco della concentrazione del substrato, in accordo con un'equazione cinetica della forma: $v = k [\text{olefina}] / (A + B [\text{olefina}])$. La velocità di idrogenazione in benzene dell'1-esene è risultata doppia di quella del cicloesene, mentre in fase omogenea il rapporto è solo 1,4. La maggiore selettività del catalizzatore supportato, tuttavia, può essere notevolmente aumentata utilizzando solventi diversi. In etanolo, ad esempio, il rapporto tra le velocità di idrogenazione di 1-esene e cicloesene sale a 6. Ciò è dovuto al minore rigonfiamento della resina polimerica, ed alla conseguente riduzione di accessibilità ai siti attivi dei doppi legami con maggiore ingombro sterico.

Sono state eseguite idrogenazioni di monoalcheni anche utilizzando palladio acetato ancorato a polistiril biperidina⁽³⁷⁾. Il comportamento cinetico e l'attività catalitica sono risultati indipendenti dallo stato di ossidazione (0 o II) del metallo, dedotto da analisi XPS. Anche questo catalizzatore ha mostrato selettività nei confronti dell'ingombro sterico al

doppio legame, essendo le velocità di idrogenazione di 1-esene ed 1-ottene sensibilmente maggiori di quelle di cicloesene e cicloottene. La conversione di doppi legami terminali a doppi legami interni (al contrario che in fase omogenea) durante l'idrogenazione è risultata trascurabile. La riduzione chimica comporta invece drastiche modificazioni nel catalizzatore che, dopo trattamento con LiAlH_4 , induce una veloce isomerizzazione. Diagrammando la velocità di idrogenazione contro la concentrazione di substrato (utilizzando catalizzatore non ridotto chimicamente) si ottiene una regressione lineare con intercetta (fino al raggiungimento di una velocità limite ad alte concentrazioni). Ciò ha suggerito di ipotizzare due meccanismi paralleli di reazione. Quello che dà luogo al termine di ordine 0 (rispetto alla concentrazione del substrato) può essere dovuto a veloce interazione del centro catalitico con l'olefina, mentre quello che giustifica il termine di ordine 1 prevede che il palladio interagisca prima con H_2 .

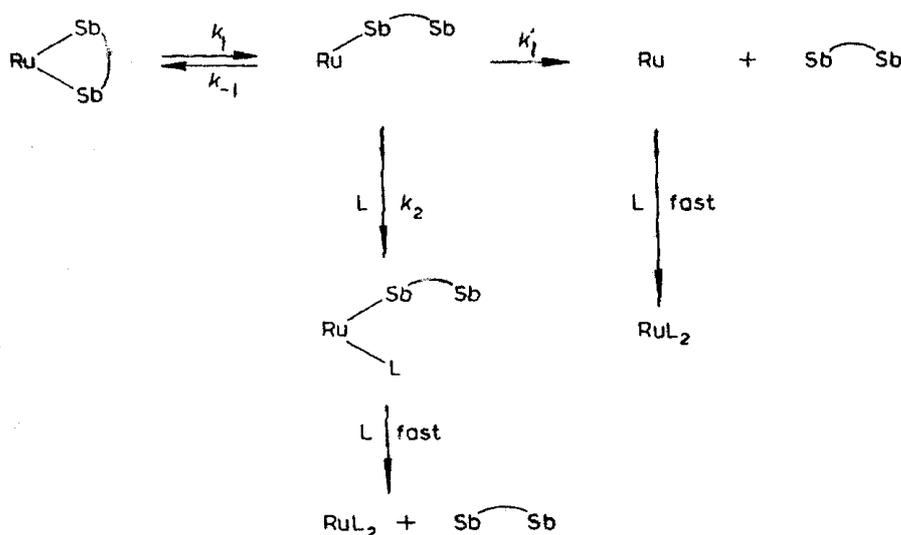
La preparazione di supporti polimerici a diverso contenuto di gruppi funzionali $-\text{PPh}_2$ e l'ancoraggio di $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ o $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ a tali supporti, variando il rapporto tra centri metallici e siti d'ancoraggio, ha mostrato⁽⁴⁶⁾ che l'attività catalitica è fortemente dipendente dalla procedura di sintesi. In particolare, la presenza di gruppi $-\text{PPh}_2$ liberi nel supporto ed il triancoraggio (cioè, lo scambio di tutti i leganti fosfinici con gruppi funzionali del supporto) diminuiscono drasticamente la velocità di reazione.

Per approfondire le conoscenze dei meccanismi e delle modalità di aggancio al supporto polimerico, sono state seguite, mediante u.v., reazioni tra complessi modello, tipo $\text{RuCl}_3\text{NOL}_2$, e leganti ancorati a resina o, viceversa, tra complessi ancorati e leganti in soluzione.

La reazione tra $\text{RuCl}_3\text{NO}(\text{SbPh}_3)_2$ e leganti fosfinici supportati a resina⁽¹¹⁾ è risultata molto più lenta che in fase omogenea. Inoltre, a differenza che in fase omogenea, si è osservato un effetto ritardante del legante uscente SbPh_3 . Ciò implica che l'ancoraggio al polimero dei leganti entranti PPh_3 comporta un rallentamento drastico nella loro reazione con l'intermedio monodissociato $\text{RuCl}_3\text{NOSbPh}_3$. La dipendenza (inversa) della velocità di reazione dalla concentrazione di SbPh_3 in soluzione ha consentito di sfruttare l'equazione cinetica integrata per valutare il numero di leganti SbPh_3 scambiati dal complesso con

leganti fosfinici nel processo di aggancio al polimero. I dati cinetici hanno mostrato che il complesso è quasi totalmente biagganciato.

Anche la reazione tra $\text{RuCl}_3\text{NO}(\text{SbPh}_3)_2$ ancorato a resina stibinata e leganti PPh_3 in soluzione ha fornito evidenti indicazioni per la chelazione del complesso ancorato⁽¹⁹⁾. La costante cinetica osservata è risultata della forma $k_{\text{OSS}} = A + B[\text{PPh}_3]$, dove il termine di primo ordine (rispetto a PPh_3) indica il contributo di un meccanismo diverso da quello proposto per la fase omogenea. Si è inoltre notato che l'effetto del legante uscente SbPh_3 in soluzione è uguale a quello del legante entrante, cioè $k_{\text{OSS}} = A + B([\text{PPh}_3] + [\text{SbPh}_3])$. Inoltre, per la reazione tra il complesso chelato $\text{RuCl}_3\text{NO}[\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{CH}_2)_3\text{SbPh}_2]$ si è trovata una k_{OSS} della stessa forma (anche se i valori delle costanti A e B sono risultati sensibilmente inferiori). I dati cinetici sono consistenti con il seguente schema di reazione:

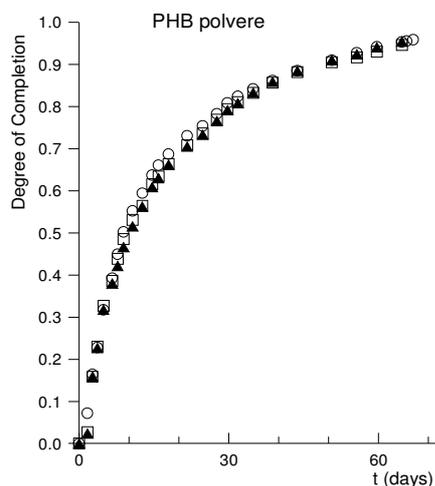


La maggiore velocità di reazione del complesso ancorato a polimero rispetto a quello chelato in fase omogenea è stata spiegata in termini di effetto sterico, e quindi di geometria distorta del complesso ancorato. Per verificare questa ipotesi abbiamo ripetuto le misure utilizzando un complesso ancorato ad un supporto polimerico con contenuto sensibilmente inferiore di gruppi stibinici. Entrambe le costanti A e B citate sopra sono risultate più alte di un fattore 3. Ciò supporta ulteriormente il meccanismo proposto, poichè i valori di A e B risultano uguali a $k_1/k_{-1} \cdot k_1'$ e $k_1/k_{-1} \cdot k_2$, rispettivamente, e le costanti cinetiche k_1' e k_2 non dovrebbero essere influenzate dai diversi supporti polimerici.

B.2 - Cinetiche di degradazione di materiali polimerici nel suolo.

Più recentemente, in relazione a lavori di tesi di laurea in Scienze Ambientali, abbiamo applicato⁽⁸⁸⁾ il metodo standard ASTM D 5988-96 per determinare il grado e la velocità di biodegradazione di materiale plastico nel suolo (per azione dei microrganismi presenti, senza inoculi e in condizioni aerobiche) a film e polveri di poli(3-idrossi)butirrato e poli-(ϵ -caprolattone). Per intrappolare la CO_2 prodotta nel processo di degradazione, abbiamo utilizzato soluzioni di KOH, sottolineando gli inconvenienti riscontrati nell'utilizzo di $\text{Ba}(\text{HO})_2$ (come suggerito dal metodo standard).

Degradazione di polvere di poli(3-idrossi-butirrato, PHB), in funzione del tempo, in suolo costiero ravennate.



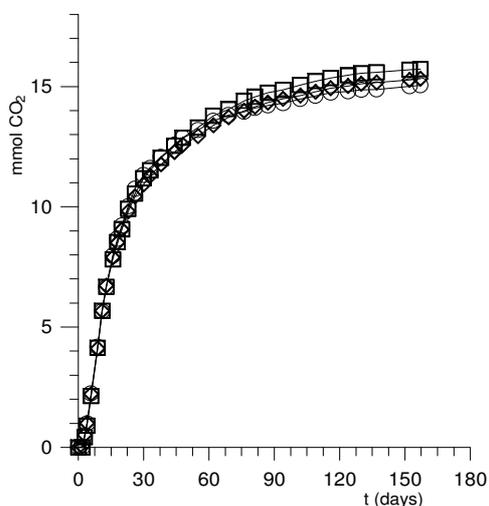
La evoluzione di CO_2 in funzione del tempo nella degradazione delle polveri, simile a quella prevista da una cinetica di ordine uno in soluzione, è risultata consistente con un meccanismo di tipo Michaelis-Menten, tenendo in conto che in fase eterogenea la velocità di reazione è proporzionale alla superficie di polimero esposta agli enzimi, anziché alla concentrazione come in fase omogenea.

E' stato applicato lo stesso metodo per determinare la cinetica ed il grado finale di degradazione di fibre di cellulosa modificate chimicamente in superficie⁽¹⁰⁹⁾. I polimeri sintetici hanno contribuito considerevolmente all'enorme sviluppo tecnologico di questi ultimi decenni in virtù di proprietà fisico-meccaniche e chimiche del tutto peculiari, tra le quali spesso anche inerzia chimica e buona resistenza agli agenti atmosferici. Il rapido aumento dei consumi, però, ha comportato il problema dello smaltimento degli oggetti usati. E' quindi nato un notevole interesse per la biodegradabilità dei materiali polimerici non destinati a resistere agli agenti atmosferici. Un metodo consiste nell'aggiungere a una matrice polimerica degradabile (generalmente non molto resistente alla trazione) una componente fibrosa per migliorarne le proprietà meccaniche. Le fibre di cellulosa sono tra i

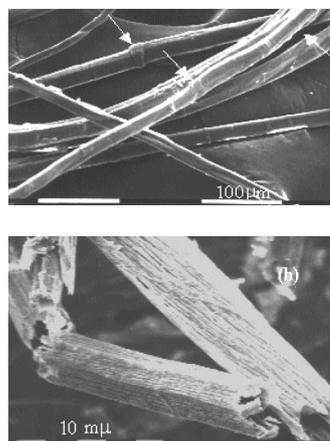
candidati più convenienti per la preparazione di questi compositi. Esiste però un inconveniente: il miglioramento delle proprietà meccaniche richiede una buona adesione tra fibre e matrice polimerica. Per questo motivo, è opportuno modificare chimicamente la superficie delle cellulosa (troppo polare), sostituendo gruppi $-OH$ con, ad esempio, gruppi esterei o eteri. Naturalmente, queste modificazioni non devono peggiorare in modo sensibile la biodegradabilità.

E' stata seguita la cinetica di degradazione in suolo (della costiera ravennate) di fibre di cellulosa funzionalizzate con gruppi acetato e poli(etilenglicole). Come trovato in precedenza per PHB e amido in polvere, anche l'andamento cinetico delle fibre di cellulosa è simulato da vicino da quello di una reazione di ordine 1 in soluzione. La velocità di degradazione delle fibre acetilate è risultata uguale (nell'ambito dell'errore sperimentale) a quella delle fibre non modificate, mentre la velocità delle fibre con poli(etilenglicole) è risultata inferiore (circa 60%), anche se resta inalterata la degradabilità totale.

Produzione di CO_2 in funzione del tempo dalla degradazione nel suolo di 0.5 g di fibre di cellulosa funzionalizzate con poli(etilenglicole).



Immagini al microscopio elettronico di fibre di cellulosa prima della degradazione e in corso di degradazione.



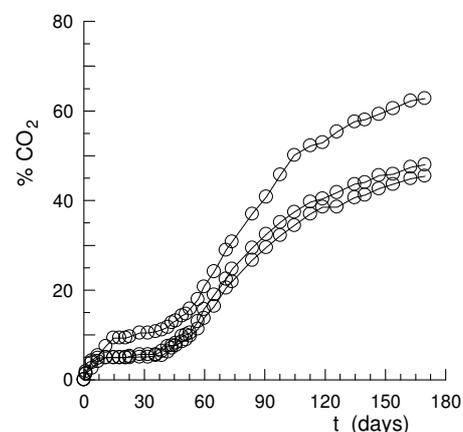
I liquidi ionici ricevono una attenzione crescente sia come solventi che come mezzi di reazione alternativi, nel contesto della chimica



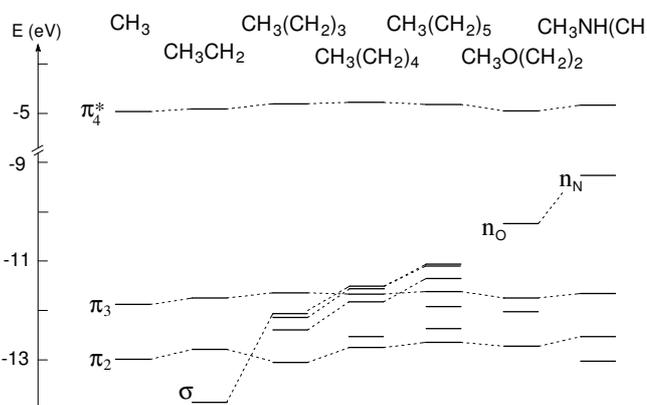
sostenibile, per la loro stabilità termica, pressione di vapore trascurabile e non-infiammabilità. Tuttavia, se da una parte non presentano il rischio di contaminazione dell'aria, dall'altra è ancora in fase di valutazione l'impatto sull'ambiente causato da rilascio nel suolo e nelle acque, dove potrebbero diventare una forma di inquinamento persistente. In particolare, mancano in letteratura informazioni sulla biodegradabilità di liquidi ionici nel suolo.

Abbiamo applicato il metodo ASTM D5988-96 per valutare la biodegradabilità nel suolo in condizioni aerobe, senza inoculi, di quattro liquidi ionici ottenuti dalla combinazione dei cationi 1-butil-3-metilimidazolio (**BMIm**) e 1-metilossietil-3metilimidazolio (**MOEMIm**) con i controanioni tetrafluoroborato e di cianammide⁽¹²⁶⁾.

Anche se i due cationi differiscono solo per la sostituzione di un gruppo CH_2 con un atomo di ossigeno sulla catena alchilica, i test di degradabilità (in triplicato e riproducibili nonostante la complessità del sistema) hanno dato risultati molto diversi. Dopo sei mesi, le percentuali di degradazione di **BMIm** BF_4 e **BMIm** $\text{N}(\text{CN})_2$ sono risultate superiori al 50% e 20%, rispettivamente. In entrambi i casi, l'andamento della produzione di CO_2 nel tempo presenta la peculiarità di un inizio immediato, seguito dopo pochi giorni da un lungo arresto, per poi riprendere dopo circa due mesi. Al contrario, nessuna evoluzione di CO_2 è stata osservata nei test con **MOEMIm** (con entrambi i controanioni), che differiscono solo per la sostituzione di un gruppo CH_2 della catena butilica con un atomo di ossigeno.

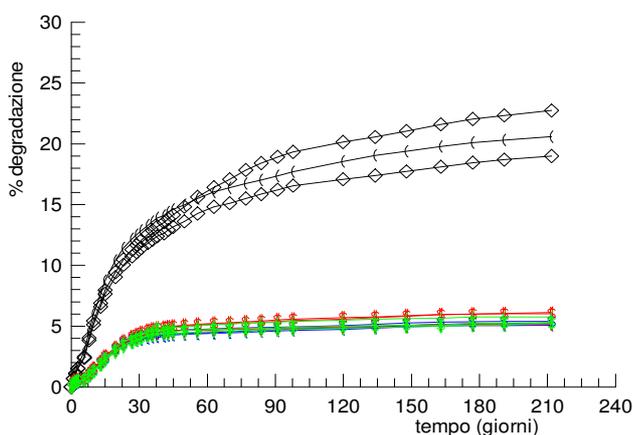


Produzione percentuale di CO_2 in funzione del tempo nei test con **BMIm** BF_4 .



Per cercare di risalire alle cause della recalcitranza dei derivati dell'ossigeno, abbiamo calcolato le cariche atomiche e le strutture elettroniche di frontiera dei due derivati del catione imidazolio. Un primo risultato interessante consiste nella densità di carica negativa degli atomi di azoto, non ostante la carica netta +1 del catione e indipendentemente dal sostituente, in contrasto con la valutazione (qualitativa) comunemente accettata nella letteratura in questo campo. Inoltre, i calcoli prevedono che l'introduzione dell'atomo di ossigeno (o di un gruppo NH) nella catena alchilica laterale modifichi drasticamente sia l'energia che le proprietà di localizzazione dell'HOMO: π_3 localizzato agli atomi di carbonio dell'anello nel butil derivato, essenzialmente lone pair dell'ossigeno nel metilossietil derivato. Questo aumento delle proprietà elettron-donatrici potrebbe essere all'origine di una diversa reattività nei confronti dei microrganismi o degli enzimi da loro prodotti.

Lo stesso suolo della costiera ravennate è stato usato⁽¹⁵⁰⁾ per valutare la degradazione aerobica di quattro campioni di biochar ottenuti da panico (*panicum virgatum*) con diversi tempi e temperature. Il biochar prodotto in condizioni blande (1 minuto, 500 °C) ha mostrato una certa degradabilità (circa 21%) dopo 6 mesi, mentre gli altri campioni solo il 5%.



B.3 - Conservazione di beni culturali: degradazione di materiali cartacei in funzione di condizioni microclimatiche, inquinanti atmosferici e caratteristiche dei materiali.

Negli ultimi decenni, al fine di gestire la conservazione delle collezioni custodite in musei, archivi e biblioteche, è diventato sempre più importante conoscerne lo *status* di conservazione. Così come tutti gli oggetti organici, i materiali



Biblioteca Classense – Aula magna

cartacei sono inevitabilmente sottoposti a processi di degradazione. La velocità di tali processi è funzione di parametri endogeni (pH, sizing, additivi, ...) ed esogeni (temperatura, umidità, inquinamento, fattori antropogenici). Abbiamo recentemente sviluppato¹⁵⁸ una nuova metodologia per la valutazione di rischio di beni culturali, specificamente rivolta a beni conservati in musei, gallerie ed archivi.

È in corso un progetto di ricerca, in collaborazione con l'University College of London, volto a valutare lo stato di conservazione di collezioni antiche e rare conservate nella storica Biblioteca Classense di Ravenna. Sono già intercorsi accordi con la Direzione della Biblioteca. Verranno analizzati beni cartacei custoditi sia in ambienti in cui non vi sono sistemi di controllo delle variabili ambientali di temperatura e umidità che beni conservati in ambienti in cui le variabili ambientali di temperatura e umidità sono controllati. L'obiettivo sarà quello di derivare funzioni dose-risposta rispetto a vari parametri e di considerare molteplici scenari ambientali e d'uso, a supporto dei piani di gestione delle suddette collezioni. Prima d'ora, una tale analisi non è mai stata effettuata per nessuna Biblioteca storica.

Verranno registrati dati di temperatura, umidità relativa e concentrazioni di alcuni inquinanti gassosi, come già in precedenza in alcune sale della Biblioteca Classense in occasione dello svolgimento di tesi di laurea, ma la principale tecnica di analisi sarà la spettroscopia in riflettanza nel vicino infrarosso (NIR), totalmente non distruttiva e non invasiva. I dati spettroscopici, attraverso curve di calibrazione, sono in grado di fornire la valutazione di proprietà come acidità (pH), grado di polimerizzazione (DP, normalmente ottenuto da misure di viscosità), resistenza alla trazione, contenuto di lignina, contenuto di colofonia, presenza di sbiancanti ottici; in particolare, pH e DP costituiscono parametri fondamentali per descrivere lo stato di conservazione attuale delle collezioni.

8 settembre 2017



Alberto Modelli

**DICHIARAZIONE SOSTITUTIVA DI CERTIFICAZIONE
AI SENSI DELL'ART. 46, D.P.R. 445/2000**

**DICHIARAZIONE SOSTITUTIVA DELL'ATTO DI NOTORIETA'
AI SENSI DELL'ART. 47 D.P.R. 445/2000**

Il sottoscritto Alberto MODELLI, codice fiscale MDLLRT50H18C963T , nato a Conselice, prov. di Ravenna, il 18/06/1950, sesso maschile, residente in via Nenni 59, C.A.P. 40059, Medicina, prov. di Bologna, telefono: 051 2099522, 320 8353828 consapevole delle sanzioni penali richiamate dall'art. 76 del D.P.R. 28.12.2000, n. 445 per le ipotesi di falsità in atti e dichiarazioni mendaci

DICHIARA

che le affermazioni rese nel Curriculum Vitae

presentato ai fini della procedura selettiva per 1 posto di professore di prima fascia presso l'Università degli Studi di Bologna, Dipartimento di Chimica, settore concorsuale 03-A2 Modelli e Metodologie per le Scienze Chimiche, settore scientifico-disciplinare CHIM/02 – chimica fisica, bandito su G.U. N. 63 del 22/08/2017 (4^a Serie speciale – Concorsi ed Esami),

corrispondono a verità.

Bologna, 08 settembre 2017



Alberto Modelli



**Alma Mater Studiorum
Università di Bologna - Campus di Ravenna**

Ravenna, 02/07/2017

Oggetto: Attestazione attività Prof. Alberto Modelli

A chi di interesse

Come coordinatore dei corsi di studio in Scienze Ambientali e in Analisi e Gestione dell'Ambiente dichiaro che il Professor Alberto Modelli ha seguito le attività di orientamento dei suddetti corsi di Studio.

Tale attività è stata svolta ininterrottamente a partire dal **novembre 2012** ed è consistita nel partecipare alle manifestazioni di orientamento in Romagna e di Ateneo, curare i contenuti dei materiali informativi proposti, fornire disponibilità continua a interessati ai corsi di studio attraverso contatti telefonici, per posta elettronica o direttamente in sede.

Il professor Modelli sta svolgendo questo impegno con precisione e dedizione, rappresentando un chiaro riferimento per i corsi di studio

Prof. Enrico Dinelli

coordinatore dei CdS in Scienze Ambientali e in Analisi e Gestione dell'Ambiente (LM)



Enrico Dinelli
Professore Ordinario di Geochimica
Coordinatore del Corso di Laurea in Scienze Ambientali
Coordinatore del Corso di Laurea Magistrale in Analisi e
Gestione dell'Ambiente

CIRSA, Campus di Ravenna,
Via Sant'Alberto 163
48123 Ravenna
ph +39 0544 937311
fax +39 0544 937411

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e
Ambientali (BiGeA)
Piazza di Porta San Donato, 1
40126 Bologna
ph +39 0512094938
fax +39 0512094904