



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

**SPETTROSCOPIA DI RISONANZA PARAMAGNETICA ELETTRONICA
AD ONDA CONTINUA DI COMPLESSI DI RAME(II)**

Relatrice: Prof.ssa Marilena Di Valentin

Laureanda: Francesca Campagna

1223044

Anno Accademico 2021/2022

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	2
2. BASI TEORICHE DI SPETTROSCOPIA CW-EPR.....	3
2.1 Momento angolare e momento magnetico di spin elettronico	3
2.2 Effetto Zeeman elettronico	3
2.3 Radiazione a microonde e condizione di risonanza	4
2.4 Effetto Zeeman nucleare.....	4
2.5 Interazione iperfine	5
2.6 Anisotropia	6
2.7 Spettroscopia EPR di ioni di metalli di transizione	8
2.8 Interazione super-iperfine	8
2.9 Spettro CW-EPR.....	8
3. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	10
3.1 Spettri EPR di tre complessi rame-imidazolo	10
3.2 Spettri EPR di un complesso rame-porfirina	13
4. CONCLUSIONI.....	17
BIBLIOGRAFIA	18

1. INTRODUZIONE

La spettroscopia di risonanza paramagnetica elettronica (EPR) o di risonanza di spin elettronico (ESR) è una tecnica di risonanza magnetica che permette di indagare in modo selettivo sistemi paramagnetici, ovvero contenenti elettroni spaiati. Questi sistemi comprendono radicali organici, radicali inorganici, ioni di metalli di transizione, atomi e molecole gassose, molecole fotoeccitate in stato di tripletto.

In particolare, in questo elaborato sono stati presi in esame spettri EPR di complessi di rame(II). Molti ioni di metalli di transizione, sia come ioni isolati in matrici solide sia coordinati a leganti per formare complessi, sono paramagnetici e l'elettrone spaiato risiede negli orbitali d del metallo.

Le applicazioni principali che derivano dall'analisi degli spettri EPR sono la determinazione della struttura molecolare o supramolecolare, della struttura elettronica, della dinamica e della concentrazione. Dall'analisi degli spettri EPR di complessi di rame(II) è possibile studiare la correlazione tra caratteristiche spettrali, densità elettronica e cambiamenti nell'ambiente di coordinazione.

La spettroscopia EPR è una tecnica versatile anche grazie alla possibilità di condurre misure su campioni liquidi, soluzioni congelate, singoli cristalli o polveri solide. L'acquisizione di spettri in fasi differenti permette di ricavare molti dettagli riguardo alle proprietà elettroniche del sistema. Inoltre, è molto raro che vi siano altre specie con elettroni spaiati oltre al campione, per cui il segnale di fondo è ridotto al minimo.

Rispetto alle spettroscopie ottiche, la tecnica EPR (analogamente alla spettroscopia NMR) utilizza radiazioni poco energetiche perché la differenza di energia tra gli stati, tra i quali avvengono le transizioni, è piccola; questa caratteristica la rende una tecnica non invasiva in quanto non si rischia di danneggiare il campione con la radiazione. Dall'altro lato, questo aspetto fa sì che la spettroscopia EPR abbia una sensibilità limitata.¹

Nella trattazione generale ci si riferisce solo a sistemi con $S = \frac{1}{2}$ poiché il rame(II) ha un solo elettrone spaiato.

In questo elaborato sono stati presi in esame gli spettri CW-EPR di quattro complessi: tre complessi rame(II)-imidazolo (dienimidazolo rame(II) diperclorato, bis(2-metilimidazolo) rame(II) diacetato e tetrakisimidazolo rame(II) solfato) e il complesso tetrafenilporfirina rame(II).^{2,3}

2. BASI TEORICHE DI SPETTROSCOPIA CW-EPR

2.1 Momento angolare e momento magnetico di spin elettronico

La spettroscopia EPR si basa sull'interazione della radiazione elettromagnetica con i momenti magnetici degli elettroni spaiati presenti nel campione.

Gli elettroni possiedono un momento angolare di spin \hat{S} il cui modulo è $|\vec{S}| = \hbar\sqrt{S(S+1)}$, dove S è il numero quantico di spin elettronico. Le possibili proiezioni del momento angolare di spin lungo un asse di riferimento (asse z) sono $2S+1$ e sono date dai valori del numero quantico magnetico di spin elettronico m_S , il quale può assumere $2S+1$ valori interi da $-S$ a $+S$.

Per un singolo elettrone $S = 1/2$, per cui sono possibili due stati di spin, chiamati stato α ($m_S = +1/2$) e stato β ($m_S = -1/2$). In assenza di un campo magnetico esterno i due stati sono degeneri e la probabilità che l'elettrone si trovi in uno di essi è la stessa.

Gli elettroni possiedono anche un momento di dipolo magnetico di spin: $\hat{\mu}_S = -g_e\mu_B\hat{S}$, dove μ_B è il magnetone di Bohr e g_e è il fattore g dell'elettrone libero, fattore adimensionale circa pari a 2.0023.

2.2 Effetto Zeeman elettronico

Se viene applicato un campo magnetico esterno \vec{B} , l'interazione tra momento magnetico di spin e il campo magnetico provoca la perdita di degenerazione degli stati di spin. Questo fenomeno viene chiamato effetto Zeeman elettronico ed è descritto dall'Hamiltoniano: $\hat{H} = -\hat{\mu}_S \cdot \vec{B}$.

Se il campo \vec{B} viene applicato lungo un asse di riferimento z : $\hat{H} = -\hat{\mu}_z \vec{B}$, dove $\hat{\mu}_z$ rappresenta la componente del momento magnetico di spin elettronico lungo l'asse z . Dalla risoluzione dell'Hamiltoniano di interazione Zeeman l'energia degli stati di spin risulta pari a: $E_{EZ} = g_e\mu_B m_S B$.

In Figura 1 è rappresentata la rimozione della degenerazione tra stati di spin per effetto di un campo magnetico esterno: lo stato a minore energia è β e corrisponde alla situazione in cui il momento magnetico elettronico è allineato parallelamente al campo magnetico esterno; lo stato a più alta energia è α e corrisponde alla situazione in cui il momento magnetico di spin elettronico è allineato antiparallelamente al campo magnetico esterno.¹

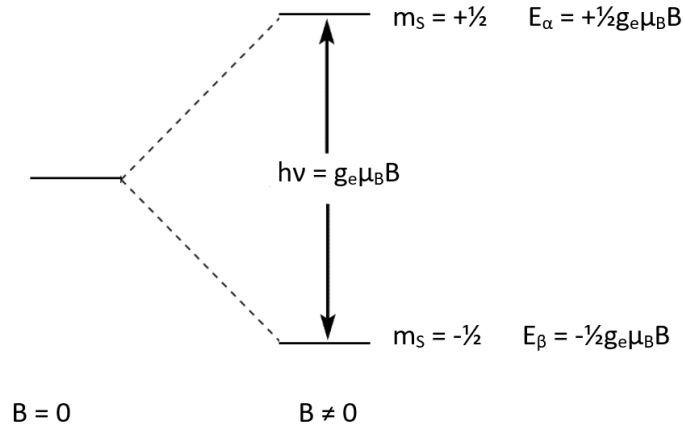


Figura 1. Diagramma dei livelli di energia separati per effetto Zeeman elettronico per un sistema con un singolo elettrone spaiato.

2.3 Radiazione a microonde e condizione di risonanza

La transizione tra due stati di spin elettronico avviene attraverso l'assorbimento di radiazione elettromagnetica e viene indotta irradiando il campione con un'opportuna radiazione di frequenza ν nella zona della microonde. Perché la transizione avvenga, la radiazione deve soddisfare la condizione di risonanza tale per cui: $h\nu = g_e \mu_B B = \Delta E$, dove ΔE è la differenza di energia tra i livelli elettronici: $\Delta E = E_\alpha - E_\beta$.

Il campo magnetico effettivo sentito dall'elettrone all'interno di una molecola differisce dal valore del campo applicato \vec{B} a causa dell'intorno chimico: il contributo dei campi magnetici locali si somma al campo magnetico applicato esternamente. Nella pratica si sostituisce il fattore g_e con il valore g della specie considerata, e si esprime la condizione di risonanza come: $h\nu = g\mu_B B$.⁴

Oltre all'effetto dovuto all'intorno chimico dell'elettrone, anche l'accoppiamento spin-orbita comporta deviazioni del valore di g rispetto a g_e ; l'accoppiamento spin-orbita è un effetto non trascurabile nel caso di campioni con elevati contributi di momento angolare orbitalico, come nel caso degli ioni di metalli di transizione, in particolare della seconda e terza serie.

2.4 Effetto Zeeman nucleare

I nuclei con numero quantico di spin nucleare I non nullo possiedono un momento angolare di spin nucleare \hat{I} e un momento magnetico associato $\hat{\mu}_I = g_N \mu_N \hat{I}$, dove μ_N è il magnetone nucleare. In presenza di un campo magnetico applicato esternamente, la degenerazione dei $2I+1$ livelli di energia viene rimossa (effetto Zeeman nucleare). I $2I+1$ livelli sono equamente spazati con una

differenza di energia $\Delta E' = \gamma\hbar B$, considerevolmente inferiore rispetto alla separazione dovuta all'effetto Zeeman elettronico (Figura 2), in quando μ_N è molto inferiore a μ_B .^a

2.5 Interazione iperfine

L'interazione tra il momento magnetico dell'elettrone e quello del nucleo costituisce l'interazione iperfine, la quale ha come effetto la perturbazione dei $2I+1$ livelli di energia separati per effetto Zeeman nucleare e comporta la presenza di un termine aggiuntivo nell'Hamiltoniano che definisce l'energia dei livelli: $\hat{H} = g_e\mu_B B \hat{S}_z - g_N\mu_N B \hat{I}_z + a\hat{S}_z\hat{I}_z$, dove a è la costante di accoppiamento iperfine (espressa in unità di campo magnetico o di energia).

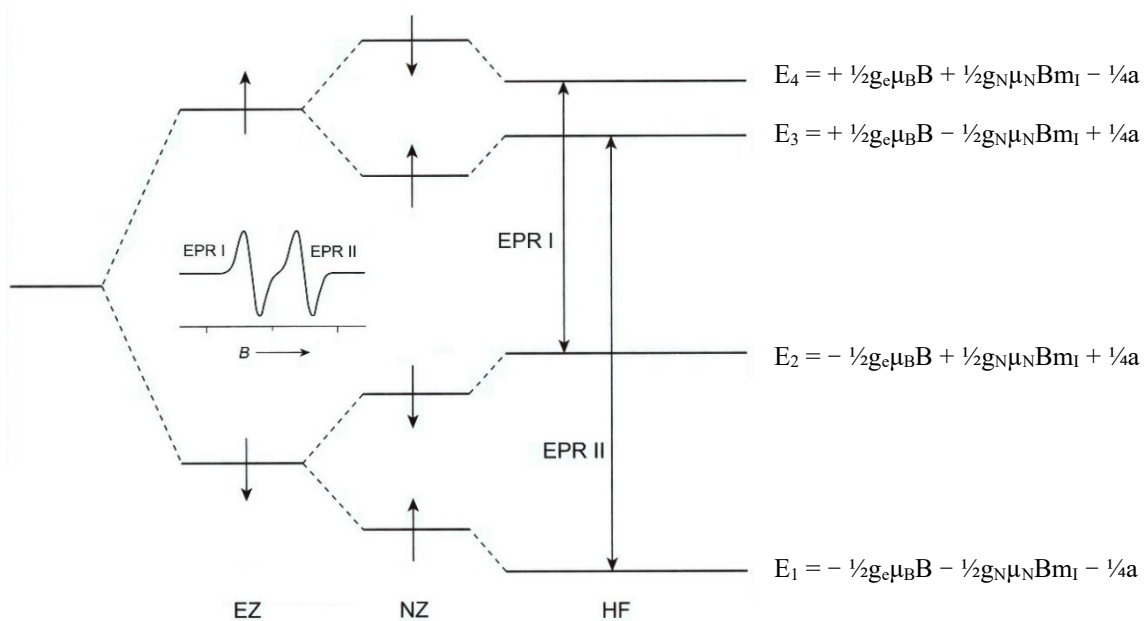


Figura 2. Diagramma dei livelli energetici e rappresentazione dell'effetto Zeeman elettronico (EZ), dell'effetto Zeeman nucleare (NZ) e dell'interazione iperfine (HF) di un sistema con $S = I = \frac{1}{2}$, g_N e a positivi.¹

Se si prende in esame un sistema con $S = I = \frac{1}{2}$, come quello descritto dal digramma in Figura 2, si osservano due transizioni possibili: in spettroscopia CW-EPR le transizioni che avvengono con maggiore probabilità corrispondono a quelle in cui $\Delta m_S \pm 1$ e $\Delta m_I = 0$, ovvero quelle per cui cambia lo stato di spin ma non lo stato nucleare. Nello spettro EPR risulteranno esserci $2nI+1$ righe di risonanza (dove n è il numero di nuclei equivalenti che interagiscono con lo spin elettronico), e nel caso di un sistema con $S = I = \frac{1}{2}$ sono due; la distanza tra le righe è data dalla costante di accoppiamento iperfine, che nel sistema sopra considerato è pari a: $a = |E_1 \rightarrow E_3| - |E_2 \rightarrow E_4|$.

^a $\mu_N = e\hbar/2m_p = 5,051 \cdot 10^{-27}$ J/T; $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9,274 \cdot 10^{-24}$ J/T.¹

Calcolando la differenza di energia tra due livelli tra cui avviene una transizione, è possibile notare che il termine dovuto all'effetto Zeeman nucleare ($E_{NZ} = \pm \frac{1}{2} g_N \mu_N B m_I$) si annulla, in quanto le transizioni permesse sono quelle per cui $\Delta m_I = 0$. Ciò comporta che nello spettro non si veda l'effetto Zeeman nucleare.

L'interazione iperfine ha origine da due tipi di contributi: il contributo di contatto di Fermi (o isotropico), e il contributo di interazione dipolare (o anisotropico). Il primo è dovuto alla probabilità non nulla che un elettrone s ha di trovarsi sul nucleo; la distanza tra i momenti magnetici è troppo piccola perché valga l'approssimazione di dipolo puntiforme, e ciò comporta un accoppiamento tra spin elettronico e spin nucleare. Il secondo ha origine dall'interazione classica dipolo-dipolo tra i due momenti magnetici elettronico e nucleare; l'energia di questo tipo di interazione dipende dalla distanza e dall'orientazione tra i due momenti di dipolo.⁴

2.6 Anisotropia

Nel caso di spettri registrati allo stato solido, per esempio come polveri solide o soluzioni congelate, i centri paramagnetici sono disposti in una serie di orientazioni casuali rispetto al campo magnetico applicato. In questi sistemi l'interazione dello spin elettronico con il campo magnetico \vec{B} dipende dall'orientazione della molecola. Per queste ragioni il fattore g non può essere indicato con uno scalare ma deve essere rappresentato con un tensore \mathbf{g} , matrice 3×3 che rappresenti la dipendenza delle interazioni dall'orientazione, come quello in Figura 3.¹

$$\mathbf{g} = \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix}$$

Figura 3. Tensore g nel sistema di assi principali.

In spettroscopia EPR l'anisotropia nel tensore \mathbf{g} è di solito classificata in:

Isotropica, quando i tre assi ortogonali sono reciprocamente equivalenti, per cui i valori di g saranno uguali e indipendenti dall'orientazione della molecola rispetto a campo \vec{B} : $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$. In questo caso g può essere scritto come uno scalare. Questo tipo di anisotropia è raro allo stato solido.

Rombica, quando i tre assi ortogonali sono diversi tra loro e di conseguenza anche i tre valori di g: $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$.

Assiale, quando due assi sono equivalenti tra loro e differenti rispetto al terzo asse; analogamente per i valori di g : $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$; la condizione di risonanza alla quale si verifica l'assorbimento della radiazione a microonde dipende in questo caso dall'angolo θ tra il campo applicato \vec{B} e la componente g_{zz} : $h\nu = g(\theta)\mu_B B$. Il valore effettivo di g è dato da: $g(\theta) = \sqrt{g_{\perp}^2 \sin^2\theta + g_{\parallel}^2 \cos^2\theta}$. I due valori limite di g sono g_{\parallel} , quando \vec{B} è parallelo all'asse molecolare zz (B_{\parallel}), e g_{\perp} , quando \vec{B} è perpendicolare all'asse molecolare zz (B_{\perp}). Questo tipo di anisotropia è caratteristica dei complessi di rame(II) presi in esame in questo elaborato (Figura 4).

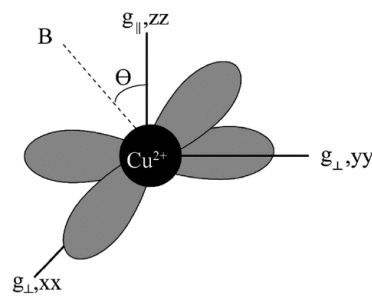


Figura 4. Rappresentazione dell'orbitale $d_{x^2-y^2}$ del Cu^{2+} , degli assi molecolari in un sistema di simmetria assiale, e dell'angolo θ tra campo magnetico B e l'asse molecolare zz .²

Analogamente a quanto descritto per g , anche la costante di accoppiamento iperfine dei sistemi caratterizzati da anisotropia è descritta da un tensore A . Nel caso di sistemi con simmetria assiale ci saranno due valori limite A_{\parallel} e A_{\perp} . I valori dei tensori g e A ricavati dagli spettri forniscono informazioni riguardo a simmetria, legami, struttura e configurazione elettronica di centri paramagnetici. In Figura 5 è riportato lo spettro di una soluzione congelata di Cu^{2+} , sistema di simmetria assiale dal cui spettro è possibile osservare i valori g_{\parallel} , g_{\perp} , A_{\parallel} e A_{\perp} .

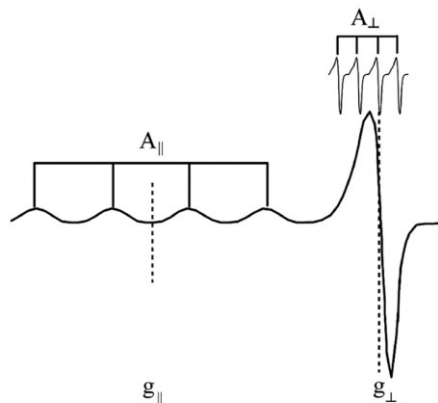


Figura 5. Spettro CW-EPR di Cu^{2+} a bassa temperatura (~ 77 K).²

2.7 Spettroscopia EPR di ioni di metalli di transizione

Molti ioni di metalli di transizione sono paramagnetici, sia come ioni isolati che come centri metallici nei complessi. Gli elettroni spaiati sono confinati negli orbitali d del metallo.

Nei complessi dei metalli di transizione, i valori dei tensori \mathbf{g} e \mathbf{A} sono influenzati sia dall'accoppiamento spin-orbita sia dal campo dei leganti, il quale comporta la rimozione della degenerazione degli orbitali d del centro metallico; la separazione di energia tra gli orbitali d dipende dalla struttura, dalla simmetria e dalle proprietà di ioni metallici e leganti. Le caratteristiche spettrali, infatti, dipendono sia dallo spin nucleare dello ione centrale che dal numero e dal tipo di leganti che lo circondano. Dall'analisi degli spettri EPR di complessi di ioni di metalli di transizioni è possibile ricavare informazioni dettagliate sull'interazione tra ione e leganti.

2.8 Interazione super-iperfine

Se i nuclei dei leganti che circondano il centro metallico hanno spin nucleare I non nullo, può avvenire un'ulteriore interazione magnetica, detta interazione super-iperfine, tra lo spin dell'elettrone spaiato e lo spin nucleare dei nuclei vicini. Per n nuclei equivalenti ci possono essere $2nI+1$ risonanze. Questa interazione si manifesta nello spettro con un'ulteriore separazione delle righe. L'anisotropia può essere osservata anche nell'interazione super-iperfine e la separazione risultante dipenderà dal tipo e dal numero dei nuclei che interagiscono con lo spin dell'elettrone.

2.9 Spettro CW-EPR

Ci sono due modalità di condurre analisi EPR: ad onda continua (CW-EPR) o in modalità impulsata. Nel caso di EPR ad onda continua, una radiazione a microonde a frequenza fissata irradia continuamente il campione mentre il campo magnetico applicato \vec{B} viene variato. Le frequenze delle microonde utilizzate per la misura sono classificate in bande; la più comunemente utilizzata è la banda-X che corrisponde a una frequenza $\nu \sim 9,5$ GHz.

Gli spettri EPR sono rappresentazioni dell'assorbimento della radiazione in funzione dell'intensità del campo magnetico applicato, e generalmente il segnale di assorbimento viene rappresentato come derivata prima. Dalle caratteristiche spettrali (Figura 6) è possibile ricavare diverse informazioni: dalla posizione delle righe si ricavano i valori di g ; la distanza tra le righe è determinata dalla struttura iperfine (costante di accoppiamento a); il numero di righe nella struttura iperfine è dettato dallo spin nucleare I ; la larghezza delle righe può essere influenzata da numerosi fattori come effetti dinamici, interazioni iperfini o super-iperfini non risolte; la differenza

d'intensità tra le linee può dipendere dalla molteplicità delle righe iperfini (causata da varie interazioni con nuclei aventi $I \geq \frac{1}{2}$) o dall'anisotropia del sistema.

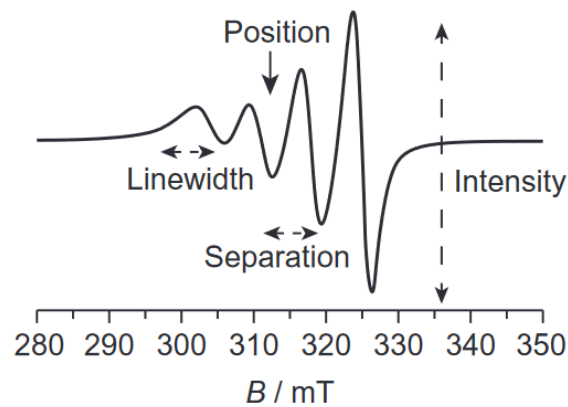


Figura 6. Elementi chiave per l'analisi di uno spettro EPR.¹

Per misurare i valori di g sperimentalmente ci sono due metodi: si possono fare misure dirette del campo magnetico di risonanza e della frequenza di microonde applicata; oppure si può utilizzare uno standard con g noto, come il radicale organico 1,1-difenil-2-picrilidrazile (DPPH) il cui segnale non si sovrappone a quello del campione incognito: $g_{\text{campione}} = g_{\text{DPPH}} (B_{\text{DPPH}} / B_{\text{campione}})$.⁵

Attraverso l'analisi degli spettri acquisiti si possono ricavare informazioni sulle interazioni magnetiche (Zeeman elettronico, iperfini, super-iperfini) e quindi ottenere dettagli importanti sulle proprietà elettroniche del sistema.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Spettri EPR di tre complessi rame-imidazolo

Sono stati presi in esame i tre complessi rame-imidazolo riportati in Figura 7: dienimidazolo rame(II) diperclorato (o 1-imidazolo), bis(2-metilimidazolo) rame(II) diacetato (o 2-imidazolo) e tetrakisimidazolo rame(II) solfato (o 4-imidazolo).

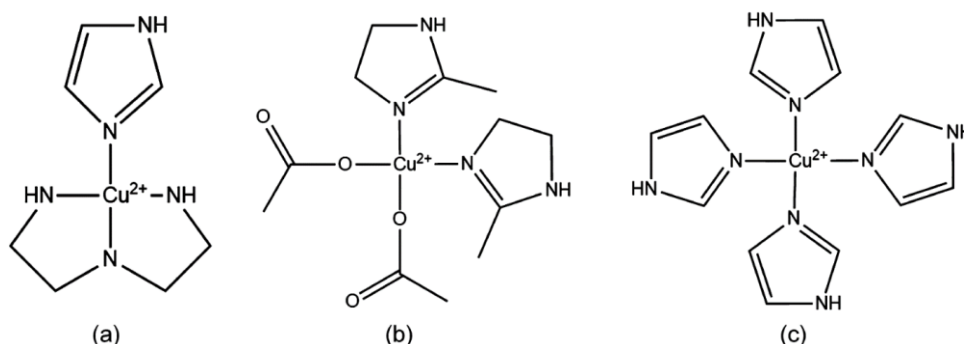


Figura 7. Struttura di: (a) dienimidazolo rame(II) diperclorato, o “1-imidazolo”; (b) bis(2-metilimidazolo) rame(II) diacetato, o “2-imidazolo”; (c) tetrakisimidazolo rame(II) solfato, o “4-imidazolo”.²

Lo ione Cu^{2+} ha un singolo elettrone spaiato perciò il numero quantico di spin elettronico $S = \frac{1}{2}$. Il rame ha due isotopi naturali, ^{63}Cu (69,17%) e ^{65}Cu (30,83%), entrambi con spin nucleare $I = \frac{3}{2}$. Nel diagramma dei livelli energetici rappresentato in Figura 8, seguendo le regole di selezione secondo cui $\Delta m_S = \pm 1$ e $\Delta m_I = 0$, si osservano quattro transizioni iperfini ($2I+1 = 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4$).

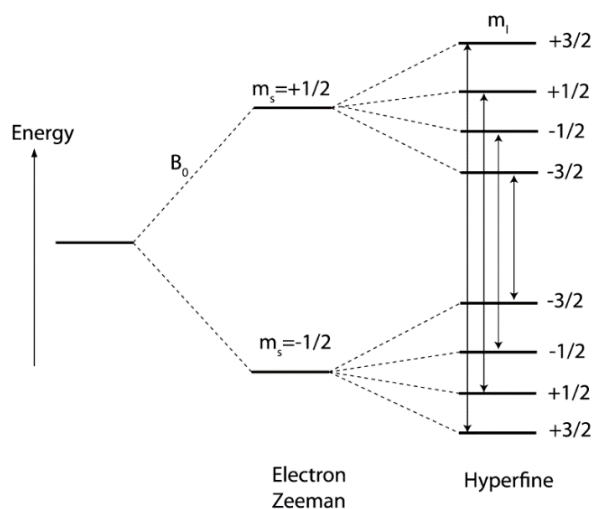


Figura 8. Diagramma dei livelli energetici per Cu^{2+} .²

In un campione il cui spettro viene registrato a bassa temperatura, le molecole sono orientate in modo casuale. Poiché i tre complessi di Cu(II) sono sistemi con simmetria assiale, per un certo angolo θ , la condizione di risonanza è: $h\nu = g(\theta)\mu_B B + A(\theta)m_I$; le componenti dei tensori \mathbf{g} e \mathbf{A} sono rispettivamente: $g_{xx} = g_{yy} \equiv g_{\perp}$ e $g_{zz} \equiv g_{\parallel}$, $A_{xx} = A_{yy} \equiv A_{\perp}$ e $A_{zz} \equiv A_{\parallel}$.

Nello spettro CW-ESR del bis(2-metilimidazolo) rame(II) diacetato (2-imidazolo), registrato in soluzione congelata (Figura 9), è possibile osservare la suddivisione iperfine, in particolare per la componente parallela; nella zona di basso campo sono presenti tre picchi ben risolti che possono essere utilizzati per determinare A_{\parallel} , mentre il quarto picco è parzialmente oscurato da quelli della componente perpendicolare A_{\perp} , poco risolti. Il valore di g_{\parallel} può essere ricavato dal valore del campo B_{\parallel} attraverso l'equazione $h\nu = g_{\parallel}\mu_B B_{\parallel}$.

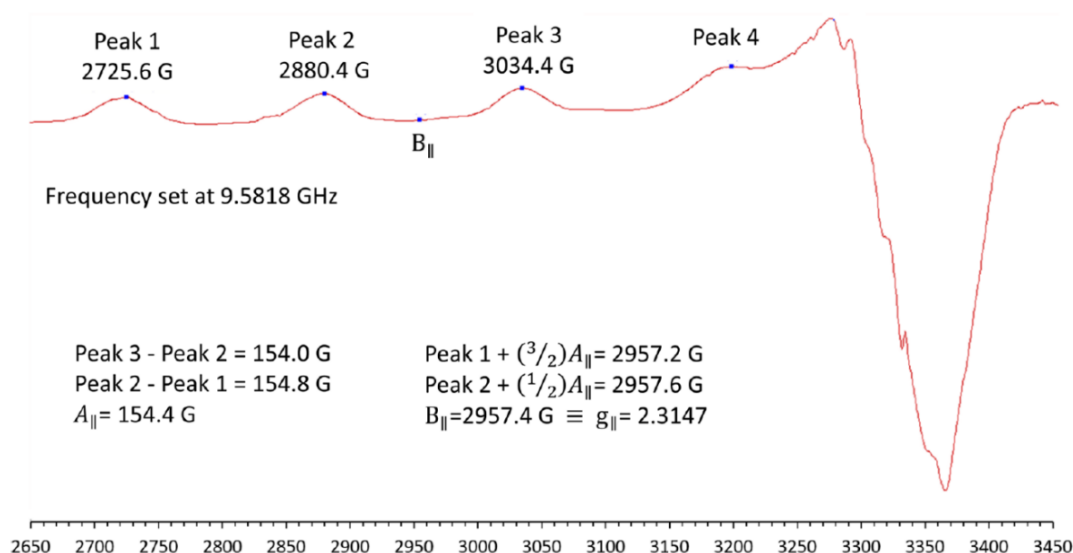


Figura 9. Spettro CW-ESR in derivata prima del complesso 2-imidazolo a bassa temperatura (~ 77 K).²

Lo ione Cu^{2+} ha configurazione elettronica $3d^9$. In genere i complessi di geometria ottaedrica degli ioni con questa configurazione sono soggetti a distorsioni tetragonali poiché gli orbitali e_g sono occupati da un numero dispari di elettroni; ciò causa la diminuzione della simmetria e un'ulteriormente rimozione della degenerazione degli orbitali d (Figura 10).⁶

Nel complessi ottaedrici di Cu(II) distorti tetragonalmente si ha un allungamento dei legami tra centro metallico e leganti assiali; l'elettrone spaiato risiede nell'orbitale $d_{x^2-y^2}$, i cui lobi si estendono lungo gli assi x e y.

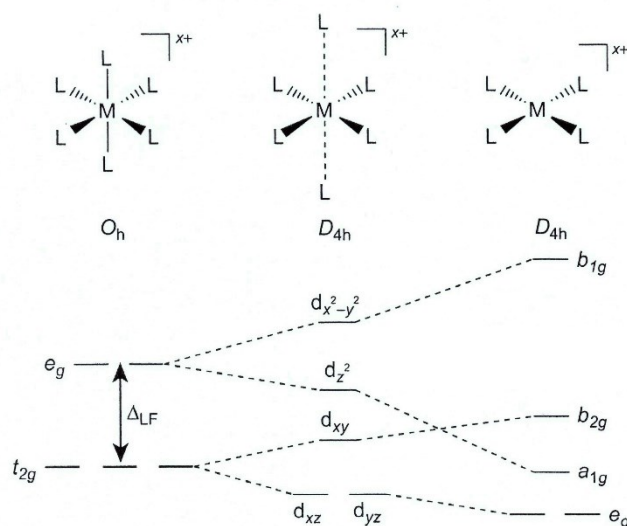


Figura 10. Separazione degli orbitali in un campo ottaedrico (a sinistra), in un campo ottaedrico tetragonalmente distorto (al centro), e in un campo quadrato planare (a destra).¹

I valori di g_{\parallel} e A_{\parallel} dei tre complessi rame-imidazolo, riportati in Tabella 1, mostrano come la densità elettronica sia correlata ai cambiamenti nell'ambiente di coordinazione del Cu(II). A causa delle distorsioni tetragonali, i due leganti assiali (che hanno lunghezze di legame maggiori) sono debolmente legati al centro metallico, al contrario dei quattro leganti sul piano equatoriale. Di conseguenza, anche l'interazione dell'elettrone spaiato nell'orbitale $d_{x^2-y^2}$ con i leganti assiali è relativamente debole rispetto a quella con i leganti equatoriali, il cui l'effetto elettronattrattore influenza la densità elettronica dell'elettrone spaiato. Leganti diversi danno effetti diversi, le cui differenze si rispecchiano sui valori di g e A .

<i>Composti</i>	g_{\parallel}	A_{\parallel}
1-imidazolo	2,216	192,2 G
2-imidazolo	2,315	154,4 G
4-imidazolo	2,269	180,4 G

Tabella 1. Valori di g_{\parallel} e A_{\parallel} misurati utilizzando come standard di riferimento DPPH ($g_{\text{iso}} = 2,0037$).²

Nel complesso 2-imidazolo ci sono due atomi di azoto e due di ossigeno (2N2O) legati al Cu(II), mentre nei complessi 1-imidazolo e 4-imidazolo il rame è coordinato a quattro atomi di azoto (4N) (Figura 7). Quando il Cu(II) è coordinato all'azoto la covalenza del legame aumenta rispetto a quando è coordinato all'ossigeno: di conseguenza nel caso del 2-imidazolo la covalenza complessiva dei legami è inferiore rispetto a quella degli altri due complessi.

All'aumentare della covalenza, diminuisce l'accoppiamento spin-orbita e di conseguenza diminuisce il valore di g_{\parallel} , che risulterà più vicino a g_e . Al contrario, l'aumento della covalenza del legame metallo-legante porta a una maggiore delocalizzazione della densità elettronica e l'interazione iperfine tra spin elettronico e spin nucleare aumenta, aumentando così il valore di A_{\parallel} . Pertanto, la densità elettronica sul centro metallico diminuisce passando da una coordinazione 4N a 2N2O.

3.2 Spettri EPR di un complesso rame-porfirina

In Figura 11 è riportato lo spettro CW-EPR registrato a temperatura ambiente del complesso tetrafenilporfirina di Cu(II). È possibile distinguere quattro risonanze principali dovute all'interazione iperfine tra lo spin dell'elettrone spaiato e lo spin nucleare del Cu(II). La costante di accoppiamento iperfine media stimata è di 95 G.

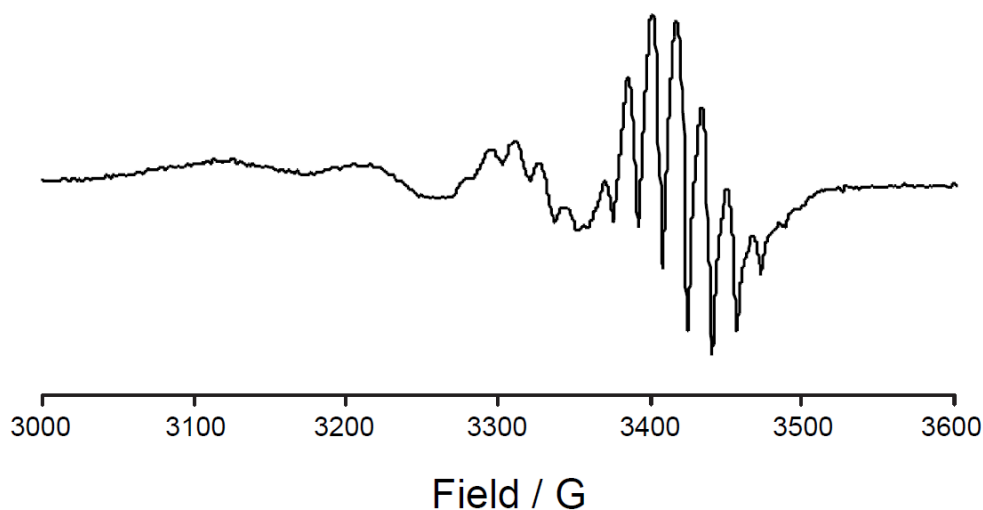


Figura 11. Spettro CW-EPR di Cu(TPP) in toluene a temperatura ambiente (297 K).³

Nello spettro a temperatura ambiente (Figura 11) si possono vedere anche nove righe di risonanza dovute all'accoppiamento super-iperfine tra lo spin dell'elettrone spaiato e lo spin nucleare degli atomi di azoto dell'anello porfirinico (Figura 12). L'isotopo più abbondante dell'azoto è ^{14}N (99,63%) e ha $I = 1$, per cui dalla presenza di nove righe nello spettro si può dedurre che tutti e quattro gli atomi di azoto interagiscono con l'elettrone spaiato: $2nI+1 = 2 \cdot 4 \cdot 1 + 1 = 9$.

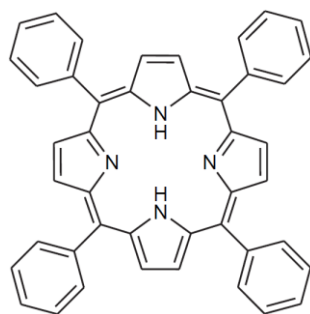


Figura 12. Tetrafenilporfirina (TPP).³

Una ricca struttura super-iperfine si può osservare anche nello spettro di una soluzione congelata di $\text{Cu}(\text{TPP})$ riportato in Figura 13. Dallo spettro è stata ricavata la costante di accoppiamento super-iperfine media: $a_{\text{N}} = 14 \text{ G}$.

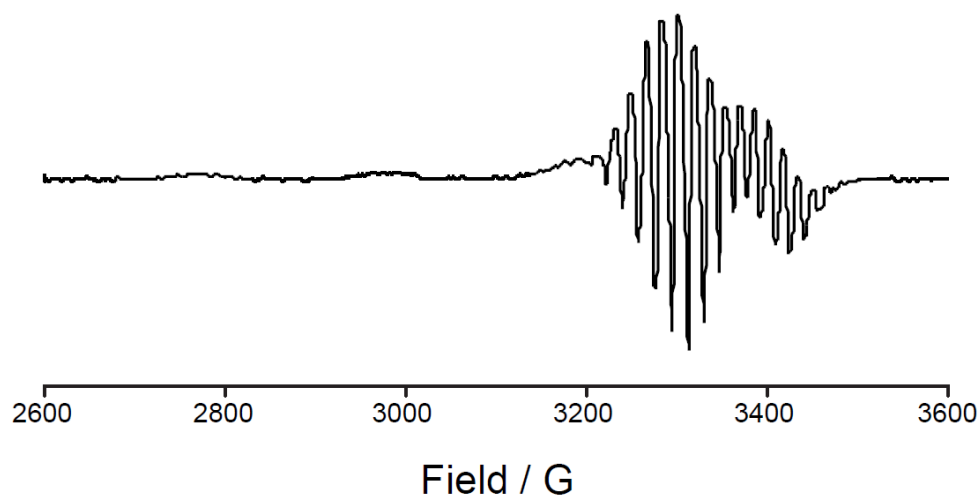


Figura 13. Spettro CW-EPR di $\text{Cu}(\text{TPP})$ in soluzione congelata di toluene (77 K).³

I valori ottenuti per il Cu(TPP) sono stati confrontati con quelli ottenuti dagli spettri di un altro complesso metallo-tetrafenilporfirina, MoO(TPP)Cl, in cui il molibdeno(V) ha configurazione elettronica $4d^1$.

Il molibdeno ha diversi isotopi naturali stabili: ^{95}Mo (15,72%) e ^{97}Mo (9,46%), con $I = 5/2$; altri isotopi (74,82%), con $I = 0$. Nello spettro in derivata prima (Figura 14, sopra) registrato a temperatura ambiente, si osserva un grande picco centrale dovuto agli isotopi con $I = 0$ e sei picchi satellite ($2I+1 = 2 \cdot 5/2 + 1 = 6$) attorno al segnale centrale dovuti al momento magnetico nucleare di ^{95}Mo e ^{97}Mo .

Da questo spettro è stata ricavata la costante di accoppiamento iperfine, pari a 48 G; questo valore risulta inferiore rispetto a quello ottenuto per Cu(TPP) (pari a 95 G), principalmente a causa dal maggiore momento magnetico del rame(II) (1,9-2,2 magnetoni di Bohr) rispetto a quello del molibdeno(V) ($\sim 1,73$ magnetoni di Bohr).^{3,6}

Nello spettro in derivata seconda (Figura 14, sotto) si possono osservare le nove righe di risonanza dovute all'interazione super-iperfine con i quattro atomi di azoto porfirinico, non chiaramente distinguibili in quello riportato in derivata prima. La costante di accoppiamento super-iperfine media ricavata è: $a_N = 2,7$ G.

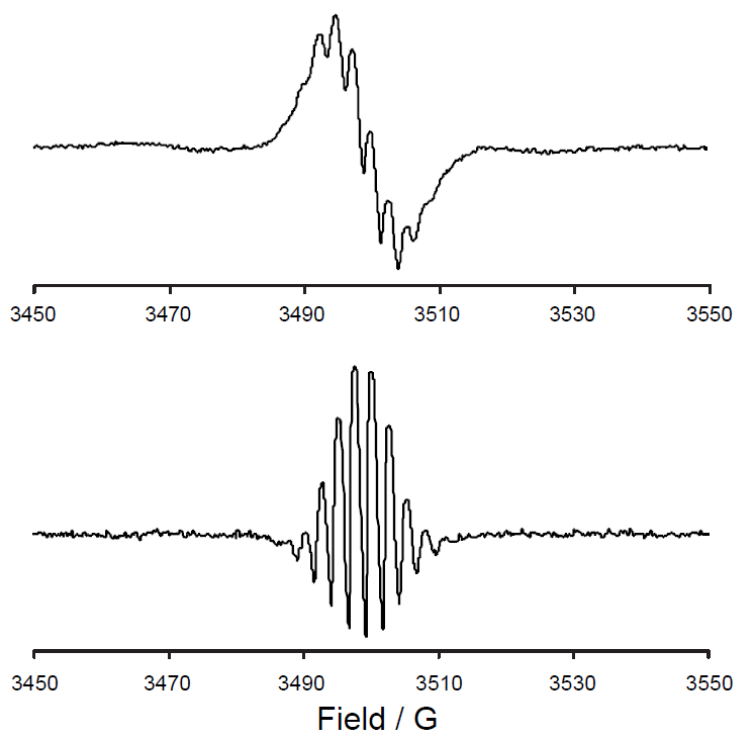


Figura 14. Spettro CW-EPR di MoO(TPP)Cl a temperatura ambiente (297 K), in derivata prima (sopra) e in derivata seconda (sotto).³

La differenza tra i valori di a_N dei due complessi è dovuta alla forma degli orbitali d in cui si trova l'elettrone spaiato. Infatti, nonostante l'orbitale 4d semipieno del molibdeno sia più diffuso dell'orbitale 3d semipieno del rame, la teoria del campo cristallino prevede che l'elettrone spaiato del Mo(V) si trovi nell'orbitale d_{xy} ; quest'ultimo si estende nelle zone intermedie tra gli atomi di azoto porfirinico, al contrario del $d_{x^2-y^2}$ del Cu(II) i cui lobi puntano direttamente verso gli atomi di azoto lungo gli assi y e x (Figura 15). Per questo motivo l'interazione tra lo spin dell'elettrone spaiato con lo spin nucleare degli atomi di azoto è più forte per il complesso di rame(II), e di conseguenza la costante di accoppiamento super-iperfine è maggiore.

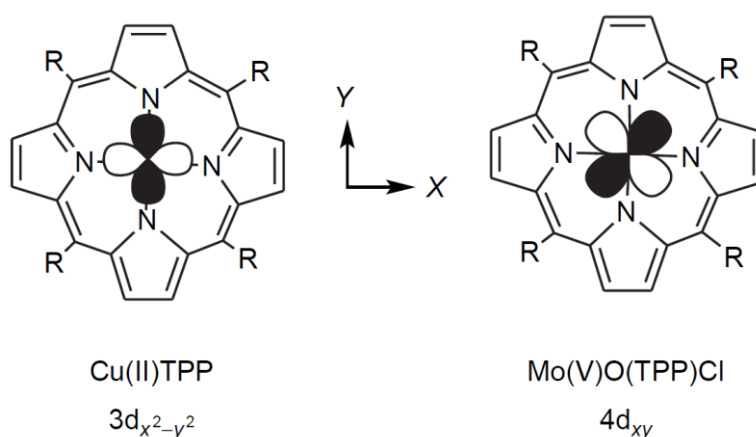


Figura 15. Orbitali semioccupati di Cu(II) e Mo(V) nei due complessi.³

4. CONCLUSIONI

Nell'analisi degli spettri CW-EPR di complessi di rame(II) è stato possibile applicare le nozioni teoriche di base relative a questa tecnica spettroscopica.

Sono stati presi in esame spettri registrati in fasi diverse (soluzioni a temperatura ambiente e soluzioni congelate) focalizzando l'attenzione sulle interazioni iperfine e super-iperfine.

Gli spettri registrati in soluzione congelata hanno riportato valori di g e di costante di accoppiamento iperfine dipendenti dall'orientazione reciproca tra molecole e campo magnetico esterno. Dai diversi valori di g_{\parallel} e A_{\parallel} ottenuti dagli spettri registrati a 77 K di tre complessi rame(II)-imidazolo è stata osservata la dipendenza dei valori dei tensori anisotropici g e A dal tipo di leganti: la diversa covalenza dei legami metallo-leganti porta a valori di accoppiamento spin-orbita e ad una delocalizzazione della densità elettronica differenti.

Nel confronto del valore della costante di accoppiamento super-iperfine, ottenuta dagli spettri di tetrafenilporfirina di rame(II), con quella di un complesso analogo di molibdeno(V), è stata applicata la teoria del campo cristallino: la struttura super-iperfine dell'azoto porfirinico ha fornito informazioni dirette sulla struttura elettronica degli ioni metallici, mostrando la dipendenza dell'interazione tra l'elettrone spaiato e i nuclei del legante dalla geometria degli orbitali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Chechik, V.; Carter, E.; Murphy, D. *Electron Paramagnetic Resonance*; Oxford University Press, Oxford (2016), 2-69
- [2] Wagner, E. P.; Gronborg, K. C.; Ghosh, S.; Saxena, S. P. *J. Chem.* **2019**, *96*, 1752-1759
- [3] Basu, P. *J. Chem.* **2001**, *78*, 666-669
- [4] Atkins, P.; De Paula, J. *Atkins' Physical Chemistry, 10th edition*; Oxford University Press, Oxford (2014), 594-597
- [5] Butera R. A.; Waldeck D. H. *J. Chem.* **2000**, *77*, 1489-1491
- [6] Greenwood N.N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements, 2nd edition*; Butterworth-Heinemann, Oxford (1997), 1025-1193