

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Studio dell'intorno locale di complessi
antitumorali di Cu(I) e (II) tramite
spettroscopia di assorbimento X

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Francesco Mazzanti

RELATORE

Chiar.mo Prof. Marco Giorgetti

Sessione II

Anno Accademico 2014-2015

Riassunto

In questo lavoro è presentato l'utilizzo della spettroscopia di assorbimento di raggi X applicata all'indagine inerente il numero e la natura degli atomi vicini di un centro metallico a due diversi stati di ossidazione [Cu(I) e Cu(II)] all'interno di complessi fosfinici e/o azotati. Gli spettri sono stati registrati nella loro completezza, comprendendo sia la soglia sia lo spettro esteso di assorbimento, e le transizioni elettroniche $1s \rightarrow 3d$ e $1s \rightarrow 4p$ sono state oggetto d'esame per avere indicazioni circa l'intorno locale del fotoassorbitore (l'atomo centrale).

La tecnica più utilizzata, tuttavia, è stata l'analisi EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) che ha permesso di determinare l'effettiva coordinazione di Cu(I) e (II) nel caso dei complessi studiati. Il metodo consiste nella costruzione di un segnale teorico più simile possibile a quello ottenuto sperimentalmente, e l'approccio per raggiungere questo obiettivo consiste nel seguire una procedura di fitting eseguita computazionalmente (tramite il pacchetto software GNXAS), per la quale è necessario un modello strutturale già esistente o creato *ex novo* da una molecola di partenza molto simile.

Sarà presentato lo studio degli esperimenti ottenuti su campioni sia solidi che in soluzione: in questo modo è stato possibile effettuare un confronto tra le due forme dello stesso composto nonché si è potuto osservare i cambiamenti riguardanti l'interazione metallo-solvente a diverse concentrazioni.

Come sarà mostrato in seguito, l'analisi sui solidi è risultata più affidabile rispetto a quella riferita alle soluzioni; infatti il basso rapporto segnale/rumore caratterizzante le misure di queste ultime ha limitato le informazioni ottenibili dai relativi spettri di assorbimento di raggi X.

Abstract

In this work it is presented the usage of X-ray absorption spectroscopy applied to a study regarding number and type of the neighbouring atoms of a metal center existing in two oxidation states [Cu(I) and Cu(II)] inside phosphinic and/or nitrogenous complexes.

The spectra were observed in all their features, and the electronic transitions $1s \rightarrow 3d$ and $1s \rightarrow 4p$ were studied to obtain information about the local environment of the photoabsorber (the central atom).

The most used technique, however, was the EXAFS analysis (Extended X-ray Absorption Fine Structure): it allowed to determine the effective coordination of Cu(I) and (II) inside the target complexes as well as their first shell distances, most likely. The method consists of a fitting procedure based on a computed theoretical signal to be as similar as possible to the experimental one. This has been done by using the GNXAS package. It requires a pre-existing structural model or another one created *ex novo* from a very similar starting molecule.

This technique allowed the study of the measures belonging to samples both in solid and in liquid states; in this way, it was possible to make a comparison between the two physical states of the same compound; furthermore, the changes regarding the interaction metal-solvent at different concentrations were observed.

As it will be shown afterwards, the analysis resulted more trustful on solid rather than the solution; in fact, the low signal-to-noise ratio characterizing the measure of the latter implies limited information attainable from the recorded x-ray absorption spectra.

Indice

Introduzione.....	1
Panoramica sugli antitumorali e il ruolo del rame in campo biologico.....	1
Cenni sulla chimica del rame.....	3
Comportamento dei complessi in soluzione.....	5
Brevi considerazioni sulla spettroscopia in generale.....	6
Principi di spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS).....	7
I raggi X.....	9
La radiazione di sincrotrone.....	11
Le regioni dello spettro XAS.....	12
L'EXAFS: teoria e funzionamento dell'analisi.....	13
I complessi studiati.....	20
Scopo dell'elaborato.....	22
Parte sperimentale.....	23
Misure di spettroscopia di assorbimento a raggi X.....	23
Trattamento dei dati grezzi.....	24
Analisi dei picchi pre-edge.....	25
Analisi del segnale EXAFS.....	27
Risultati e discussione.....	32
Confronto tra i complessi di Cu(I) allo stato solido.....	32
<i>Analisi pre-edge</i>	32
<i>Analisi XANES</i>	34
<i>Analisi EXAFS</i>	36
Confronto tra i complessi di Cu(II).....	49
<i>Analisi pre-edge</i>	49
<i>Analisi XANES</i>	58
<i>Analisi EXAFS</i>	71
Studio di una soluzione in matrice biologica.....	96
<i>Analisi pre-edge</i>	96
<i>Analisi XANES</i>	97

<i>Analisi EXAFS</i>	98
Effetto della concentrazione sull'intorno locale di complessi di Cu(I).....	100
<i>Analisi pre-edge</i>	100
<i>Analisi XANES</i>	102
<i>Analisi EXAFS</i>	105
Conclusioni	114
Ringraziamenti	115
Bibliografia	116

Introduzione

Panoramica sugli antitumorali e il ruolo del rame in campo biologico

Fin dalla scoperta delle proprietà antitumorali del cis-platino (Figura 1) negli anni '60-'70, è sempre stata presente un'intensa attività di ricerca volta alla scoperta di nuovi composti capaci di inibire la proliferazione delle cellule cancerogene in soggetti malati. In particolare, la sostituzione del cis-platino stesso (e anche di altri principi attivi antitumorali basati su Pt) è stato un obiettivo primario in questa attività, poiché il primo antitumorale mai utilizzato, oltre ad essere relativamente poco attivo, presenta diversi effetti collaterali tra cui nausea, vomito e mielodepressione^{[1][2][3][4]}.

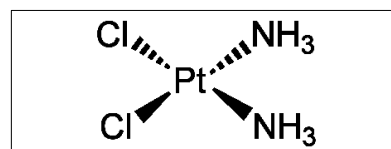


Figura 1: struttura del cis-platino

Il cis-platino rimane tuttavia il principio attivo più impiegato attualmente (c.a. nel 70% dei casi) contro la proliferazione delle cellule cancerogene: questo perché sono presenti poche alternative che hanno caratteristiche competitive (attività, costo, effetti collaterali). Solo due molecole analoghe al cis-platino, carboplatino ed ossiplatino, hanno superato tutti i test tossicologici e hanno raggiunto la fase di utilizzo clinico; molti candidati studiati atti alla sostituzione del primo antitumorale scoperto, basati su interazioni metallo-legante organico e/o sulla chimica di coordinazione, sono ancora in fase di test clinico ed è probabile che alcuni di essi possano raggiungere il mercato. E' stato osservato, durante lo studio di gran parte di questi composti, che il fattore vincente per la realizzazione di un principio attivo efficace consiste non solo nell'ideazione e sintesi, tramite un'adeguata conoscenza delle interazioni metallo-legante della prima sfera di coordinazione, di leganti "biomimetici" (innocui per l'organismo e al tempo stesso capaci di rilasciare la specie metallica per indebolimento del legame con quest'ultimo) ma anche nella capacità di porre una molecola "vettore" (carrier) che possa trasportare il principio attivo stesso e rilasciarlo all'interno delle cellule tumorali, grazie ad un'affinità tale da promuovere un accumulo selettivo all'interno di queste ultime. Tale affinità è dovuta ad un'elevata permeabilità e al cosiddetto "effetto ritenzione"^[5]. Una tipologia di molecola vettore molto studiata è quella delle ciclodestrine (Figura 2).

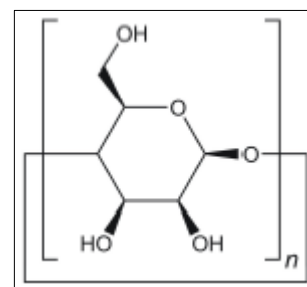


Figura 2: struttura di una generica ciclodestrina

Il rame è un elemento metallico presente in tracce all'interno della gran parte degli organismi viventi, esseri umani inclusi, e gioca un ruolo fondamentale in molti processi fisiologici cellulari. Esistono infatti diverse proteine in cui Cu è il centro metallico, e la coppia redox Cu(I)/Cu(II) può agire come reduttasi interna o può dare luogo a processi di trasferimento elettronico mediante meccanismi che coinvolgono i leganti esterni. Altri processi biologici promossi da queste specie chimiche includono la funzione di ossidasi, catalizzata da O₂ molecolare con conseguente trasformazione di quest'ultimo in H₂O o H₂O₂ a seconda dei casi; degradazione super-ossidativa con produzione di O₂ e perossidi, e trasporto di ossigeno, in maniera analoga alla proteina ferrica Heme presente nel sangue di molte specie animali. Le proteine rameiche sono suddivise in tre categorie, e possono essere distinte tramite EPR (Electron Paramagnetic Resonance): il tipo 1, che include le cosiddette proteine "blu" (Figura 3), in cui il centro metallico è spesso coordinato da due atomi di N e due di S; il tipo 2, di colore non blu, in cui Cu è circondato nella prima sfera di coordinazione da due o tre atomi che possono essere N od O in qualunque combinazione; e il tipo 3, il quale si distingue dagli altri due poiché comprende tutte le proteine rameiche esistenti come dimeri^[6].

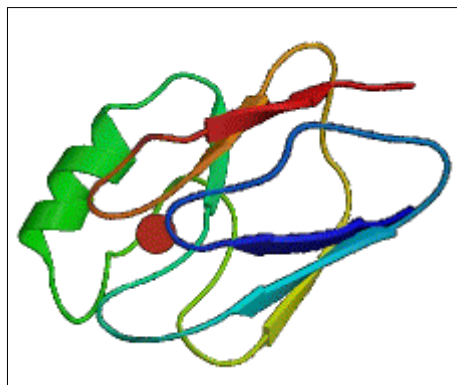


Figura 3: l'azurina, una proteina blu

A causa della sua alta reattività ossido-riduttiva, gli ioni Cu⁺/Cu²⁺ non opportunamente complessati risultano estremamente citotossici, pertanto occorrerebbe limitarne il quantitativo intracellulare proveniente da fonti esterne^[7]. E' però risaputo anche che la presenza di rame influenzi il processo di angiogenesi (sviluppo di nuovi vasi sanguigni a partire da quelli già esistenti) stimolando la proliferazione e la migrazione delle cellule endoteliali^[8] (appunto componenti le pareti interne dei vasi sanguigni), e il fenomeno si verifica sia per le cellule sane che per quelle tumorali. Queste ultime sono risultate specialmente avidi di rame, anche se non è ancora ben chiaro se ciò sia influenzato dal ruolo del metallo nel processo di angiogenesi oppure no: è stato tuttavia osservato come, mentre nelle cellule sane la rimozione di rame in eccesso è promossa da meccanismi omeostatici, nelle cellule malate siano presenti alte concentrazioni di questo metallo, tali da supporre un'omeostasi inefficace. Questo è una delle motivazioni che ha favorito la ricerca di sostanze antitumorali basate sull'inibizione dell'angiogenesi a fianco di quella già radicata relativa a composti atti a sopprimere la crescita delle cellule cancerogene^[9].

Data l'elevata affinità per queste ultime nei confronti del rame, sono stati ricercati principi attivi basati su di esso, nei suoi stati di ossidazione più comuni, ovvero Cu(I) e (II); molti studi sono stati incentrati su sintesi ed impiego di leganti per il sequestro di rame, mentre altri hanno avuto come obiettivo l'alterazione del metabolismo delle cellule tumorali portando ad un eccesso il quantitativo di metallo presente e favorendo così la morte delle cellule stesse per avvelenamento da rame^[10]; infine, un terzo approccio consiste nell'interazione distruttiva del principio attivo con le molecole di DNA: il danneggiamento di settori mirati di quest'ultimo provoca l'attivazione dell'apoptosi (morte cellulare programmata) delle cellule cancerogene^[11]. Complessi di Cu(I) e (II) sono inoltre investigati ed analizzati in altri settori del campo medico-fisiologico: ad esempio, complessi di Cu(II) sono utilizzati come principi attivi di farmaci contro l'ipertensione inibendo l'effetto di alcuni polipeptidi, che possono trovarsi nell'organismo, di contrarre i muscoli e causare un aumento della pressione sanguigna^[12]; la citotossicità intrinseca del metallo può essere invece sfruttata per la realizzazione di sostanze antimicrobiche^[13].

Durante il lavoro svolto per la produzione di questo elaborato sono stati presi in esame complessi organometallici di Cu(I) e (II) dei quali sono state studiate sia *in vivo* che *in vitro* le proprietà anti-angiogeniche; in alcuni casi i test sono stati svolti utilizzando cellule cancerogene notoriamente resistenti a molti tipi di antitumorali tra cui il cis-platino^[14]. Tutti i test sono stati condotti dall'Università di Padova.

I leganti dei complessi studiati coordinano il metallo centrale mediante atomi di azoto, ossigeno e, in particolare, fosforo. La scelta del tipo di legante è basata su motivi tossicologici e sulle diverse proprietà chimiche di Cu(I) e (II).

Cenni sulla chimica del rame

Il rame allo stato elementare si presenta come metallo lucente rossastro, e potendo trovarlo sotto questa forma in natura (della prima serie di transizione è l'elemento con il potenziale di ossidazione più alto) già a partire dal 7000 A.C. si hanno prove della sua lavorazione e utilizzo. Il suo simbolo "Cu" deriva dal nome latino *cuprum*, assegnatogli poiché all'epoca del dominio romano l'isola di Cipro possedeva ricchi giacimenti di questo metallo.

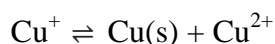
Il numero atomico del rame è 29, e la sua configurazione elettronica è $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$: nonostante il singolo elettrone nell'orbitale 4s, esistono svariati fattori (tra cui una schermatura molto più elevata della carica nucleare ad opera del 3d pieno) che dona a Cu una reattività differente rispetto a quella dei metalli alcalini.

Gli stati di ossidazione del rame sono Cu(0), Cu(I), Cu(II), Cu(III) e Cu(IV): nonostante esistano complessi di Cu(0), (III) e persino (IV), i più comuni sono quelli di Cu(I) e (II). Cu(II) è lo stato del rame più stabile, sia in solido che in soluzione; la sua configurazione elettronica è $3d^9$, e le geometrie di coordinazione più comuni sono 3, 4, 5 e 6: complessi a coordinazione 3 sono possibili con leganti a basso ingombro sterico; quelli a coordinazione 4 assumono diverse geometrie, dal planare quadrato al tetraedro distorto [essendo Cu(II) $3d^9$ gli orbitali e_g risultano degeneri]; a coordinazione 5 esistono complessi con strutture a piramide tetragonale distorta o bpiramide trigonale; la coordinazione 6 è la più comune, con geometria ottaedrica distorta dall'effetto Jahn-Teller.

Cu(I) è invece una specie meno stabile che tende a disproporzionare in Cu(0) e Cu(II) in ambiente acquoso: gli unici due suoi sali stabili in presenza di acqua sono CuI e CuCl; CuI è però solubile in CH_3CN , e dissolvendo il sale in quest'ultimo si ottiene $Cu(CH_3CN)_4^+$, stabile ma molto labile, ovvero si presta molto bene a reazioni di scambio di legante: in questo modo è possibile complessare Cu(I) con i leganti di interesse. La coordinazione più frequente per complessi di Cu(I) è 4 con geometria tetraedrica, e può capitare che la stechiometria non sia indice dell'effettiva coordinazione: può succedere, ad esempio, che alcuni leganti si trovino "a ponte", come in $Cu(CN)_2^-$ dove un terzo CN^- è legato a ponte tramite N^[15].

Studi elettrochimici possono dare molte informazioni sulle specie Cu(I) e (II), in particolare:

- la correlazione tra la stabilità di Cu(I) e il suo intorno chimico: è stato osservato infatti come i complessi di quest'ultimo sono solo in minima parte influenzati dal tipo di atomo donatore a cui il metallo è legato, come pure dalla geometria dei leganti stessi, poiché in realtà è la stabilità del rispettivo complesso di Cu(II) a venire meno [si osserva un incremento nel potenziale di riduzione della coppia Cu(I)/(II)];
- l'importanza del solvente: come già riportato sopra, Cu(I) in acqua è soggetto alla reazione:



e l'equilibrio è spostato verso destra; in acetonitrile invece è spostato verso sinistra (lo ione è stabilizzato dai CN^- come citato in precedenza, figura 4). Anche il solvente dunque influenza la stabilità del rame(I);

- il tipo di legante, se mono o polidentato^[16].

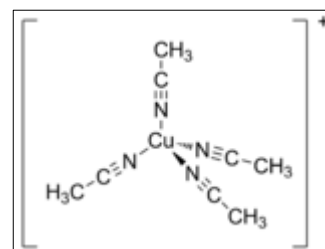


Figura 4: rame(I) tetrakis (acetonitrile)

Comportamento dei complessi in soluzione

Un fattore essenziale nello studio degli antitumorali è il cambiamento della coordinazione e della geometria dei complessi in soluzione: dal momento che il complesso deve essere solubilizzato per garantire un adeguato assorbimento da parte dell'organismo e svolgere efficacemente la sua azione, esso deve non solo deve essere in grado di sciogliersi nel medium biologico ma quest'ultimo non deve interferire con l'attività anticancerogena stessa; inoltre le prestazioni del principio attivo devono rimanere inalterate. Ad esempio, rispetto allo stato solido, il metallo centrale in soluzione potrebbe aumentare il numero di coordinazione includendo nella sua sfera interna una o più molecole di solvente, se non ci sono destabilizzazioni dal punto di vista sterico o elettronico, e cambiando di fatto geometria: un complesso tetracoordinato in forma solida salina passando in soluzione acquosa potrebbe includere una molecola d'acqua nella sfera interna di coordinazione e passare ad una geometria pentaedrica distorta o bipiramide trigonale, mentre uno a coordinazione 5 potrebbe passare ad una geometria ottaedrica più favorita. Alternativamente, la geometria del complesso potrebbe rimanere inalterata mentre il solvente sostituisce di fatto la molecola di legante per una maggiore stabilizzazione elettronica (secondo i principi della teoria del campo cristallino^[17]). Nel caso di un complesso in soluzione, oltre alla sfera di coordinazione interna (atomi direttamente legati al metallo centrale) ne esiste una esterna composta interamente da molecole di solvente, ed è mantenuta insieme da forze attrattive deboli (spesso di Van der Waals) come il legame H nel caso dell'acqua¹⁷ (figura 5). Il comportamento dei leganti nella sfera esterna è intermedio tra quello osservato nella sfera interna e le molecole di solvente più lontane (bulk solvent), ed esso influenza le reazioni in cui il complesso è coinvolto, in particolare quelle di scambio di legante che, come già constatato, risultano molto rilevanti nel caso di complessi in soluzione^[18].

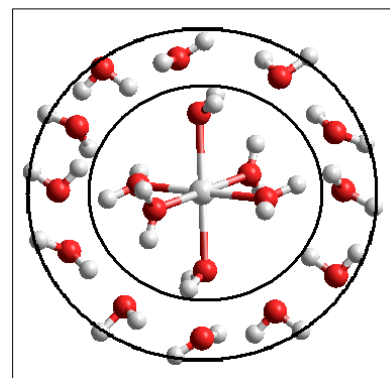


Figura 5: sfere di coordinazione interna ed esterna di un acquoione metallico

Per essere in grado di eseguire analisi su complessi organometallici sia allo stato solido che in soluzione è necessario ricorrere ad una tecnica versatile, capace di indagare la struttura dei composti di interesse in entrambe le fasi: una scelta valida può essere quella di affidarsi ad un'analisi spettroscopica, poiché la quasi totalità delle tecniche che si affidano alla spettroscopia sono in grado di ottenere informazioni sia per campioni solidi che liquidi.

Brevi considerazioni sulla spettroscopia in generale

La spettroscopia è una tecnica analitica che prevede l'utilizzo di una sorgente radiativa caratterizzata da un intervallo definito di lunghezza d'onda; l'interazione della molecola campione con la suddetta radiazione genera il cambiamento di una o più delle proprietà chimico-fisiche di quest'ultima, e tramite l'osservazione di questa modifica è possibile risalire ad un certo tipo di informazioni concernente il campione stesso. La tipologia di proprietà che subisce la variazione e le informazioni associate ottenibili da quest'ultima dipendono dalla lunghezza d'onda impiegata.

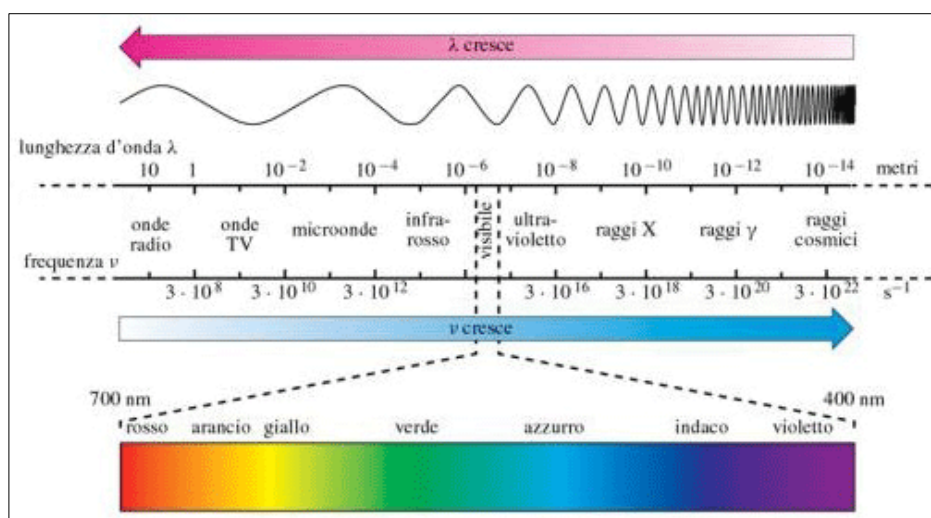


Figura 6: scomposizione dello spettro luminoso

La figura 6 mostra come, al diminuire della lunghezza d'onda λ , la frequenza della radiazione ν aumenti; con essa cresce anche l'energia associata, e anche la pericolosità intrinseca: radiazioni aventi lunghezza d'onda minore sono in grado di interagire con oggetti sempre più piccoli come le cellule, passando invece attraverso a quelli di dimensioni maggiori. Inoltre l'energia determina il grado di modifica delle molecole sottoposte alla radiazione: ad esempio, sottoporre una molecola ad una radiazione infrarossa causa dei moti vibro-rotazionali di tutta la sua struttura, mentre la luce visibile può indurre delle transizioni elettroniche, ovvero gli elettroni assorbendo l'energia ricevuta dalla radiazione vengono "promossi" ad un livello energetico più alto.

Le tecniche spettroscopiche si dividono anche per la tipologia di rivelazione: le spettroscopie di assorbimento misurano la percentuale di intensità della radiazione trattenuta dal campione, (possono anche essere in trasmissione, cioè rilevano la percentuale di intensità radiativa non trattenuta dall'analita) mentre quelle in emissione si basano sulla radiazione emessa dal campione dopo l'assorbimento; queste ultime devono impiegare energie abbastanza elevate

da indurre delle transizioni elettroniche, poiché l'emissione è data proprio dagli elettroni che ritornano al loro stato fondamentale, dopo un processo di rilassamento, rilasciando energia sotto forma, appunto, di radiazione. L'emissione può essere fosforescenza o fluorescenza a seconda della durata dell'emissione stessa e del tipo di stato elettronico coinvolto (S o T).

La spettroscopia moderna è basata sulle leggi della meccanica quantistica. La legge di Planck su emissione e assorbimento radiativo dei corpi neri ha permesso la comprensione del funzionamento delle sorgenti luminose:

infatti da essa si ricava che una sorgente (corpo nero) ha un massimo di intensità corrispondente ad una lunghezza d'onda ben definita, e l'intensità della luce emessa dal corpo nero in funzione della lunghezza d'onda stessa è una distribuzione a campana; un aumento di temperatura allarga la distribuzione, fa aumentare di intensità il massimo e lo sposta a lunghezze d'onda inferiori,

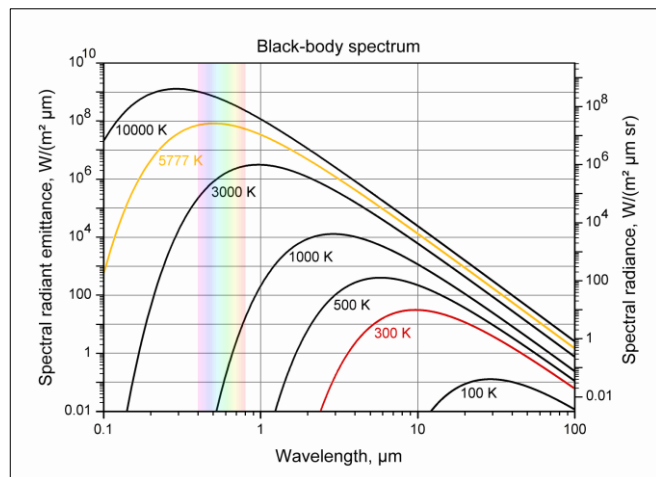


Figura 7: emissione di un corpo nero secondo la legge di Planck

ovvero ad energie superiori (figura 7). L'intensità luminosa è una grandezza fondamentale della spettroscopia, espressa in unità fotometriche o altre unità arbitrarie a seconda del sistema di rilevazione usato^[19].

In questo lavoro è stata impiegata come tecnica la spettroscopia di assorbimento di raggi X, che verrà descritta di seguito.

Principi di spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS)

Si tratta di una tecnica spettroscopica unica nel suo genere finalizzata allo studio, a livello atomico e molecolare, della struttura locale attorno ad un atomo di interesse all'interno di un materiale. La peculiarità della XAS è che essa può essere applicata non solo su campioni cristallini ma anche su sistemi amorfi, vetri, materiali quasi-cristallini, film disordinati, membrane, soluzioni, proteine dotate di centri metallici e persino gas molecolari. Questa versatilità ne permette dunque l'utilizzo in un'ampia varietà disciplinare: biologia, biofisica, medicina, ingegneria, scienze ambientali, scienze dei materiali e geologia.

Il parametro fisico misurato tramite la XAS è il coefficiente lineare di assorbimento dei raggi X $\mu(E)$, espresso come $[L]^{-1}$ (spesso cm^{-1}), il quale descrive quanto fortemente i raggi X

vengono assorbiti in funzione dell'energia della radiazione emessa. Generalmente $\mu(E)$ decresce all'aumentare dell'energia, ovvero la radiazione diventa sempre più penetrante; tuttavia, ad energie specifiche caratteristiche di ogni specie atomica, si verificano degli aumenti improvvisi nell'assorbimento chiamati "edge". Questi ultimi avvengono il fotone X possiede energia sufficiente per rimuovere elettroni negli stati fondamentali atomici a più bassa energia.

La spettroscopia XAS è anche chiamata XAFS (X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy) e comprende una serie di sotto-tecniche che si distinguono per l'intervallo energetico considerato; tra le più importanti vi sono la XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Nonostante le basi fisiche di entrambe siano fondamentalmente le stesse,

diverse approssimazioni, terminologie e approcci teorici possono essere utilizzate in situazioni differenti: in particolare si possono distinguere due regimi, uno a bassa energia (raggi X "soft") e uno ad alta energia (raggi X "hard").

L'assorbimento di raggi X è un fenomeno fondamentalmente quantomeccanico basato sull'effetto fotoelettrico, nel quale un fotone X che collide con un atomo all'interno del campione viene assorbito e libera un elettrone da un orbitale interno (figura 8). L'onda "fotoelettronica" si

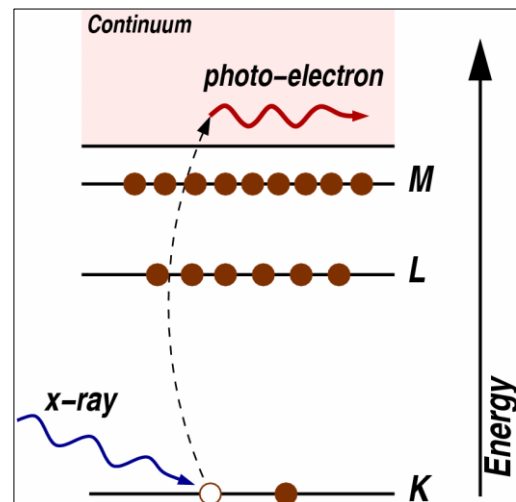


Figura 8: principio di emissione del fotoelettrone

propaga verso gli atomi attorno a quello fotoassorbitore, creando interferenze tra le varie funzioni d'onda elettroniche; questi effetti di interferenza quantica causano una variazione dipendente dall'energia nella probabilità di assorbimento, la quale è dipendente dal coefficiente di assorbimento lineare, la quantità misurabile. Le modulazioni, quando propriamente decodificate, possono fornire informazioni circa la struttura, il numero atomico, il disordine strutturale e i moti termici degli atomi vicini al fotoassorbitore. Inoltre la XAS è una spettroscopia elettronica capace di misurare le transizioni tra stati fondamentali e stati di "continuum", in modo analogo alla spettroscopia UV-visibile^[20].

I raggi X

I raggi X sono una radiazione elettromagnetica a corta lunghezza d'onda; a parte per quest'ultima, essi sono essenzialmente uguali alle onde radio, microonde, infrarosso, visibile, ultravioletto e radiazione gamma. La loro frequenza ν è correlata alla lunghezza d'onda λ da:

$$\nu\lambda = c$$

dove c è la velocità della luce, $\approx 3 \cdot 10^8$ m/s.

Nel vuoto, le onde elettromagnetiche sono trasversali: i vettori dei campi magnetico ed elettrico sono perpendicolari tra loro e ed entrambi lo sono rispetto alla direzione di propagazione dell'onda stessa. I due vettori oscillano in fase, e la magnitudo di uno è proporzionale a quella dell'altro. La direzione del campo elettrico è descritta dal “vettore di polarizzazione elettrica” ε , il quale è un vettore unitario che si propaga nella direzione del vettore campo elettrico dell'onda. La direzione della propagazione d'onda è data dal vettore d'onda k , dove $k = 2\pi / \lambda$. Da una prospettiva quantistica, le onde elettromagnetiche della fisica classica consistono in un insieme di fotoni, i quali possiedono un'energia, un momento lineare ed uno angolare. La lunghezza d'onda di tutte le particelle è legata al loro momento p dalla relazione di De Broglie $\lambda = h / p$, dove h è la costante di Planck. Analogamente la frequenza ν è correlata all'energia E da $\nu = E / h$. Definendo la velocità angolare $\omega = 2\pi\nu$ e ponendo $\hbar = h / 2\pi$, per ogni particella quantistica non relativistica si hanno le relazioni $E = \hbar\omega$ e $p = \hbar k$ (con p e k vettori). L'energia e il momento dei fotoni sono correlati da $E = pc$, da cui si ricava $E = hc / \lambda \approx 12398,4 \text{ eV} \cdot \text{Å} / \lambda \approx 1240 \text{ eV} \cdot \text{nm} / \lambda$ per i fotoni (1 eV, elettronvolt, è l'energia acquisita da un elettrone quando si muove attraverso una differenza di potenziale di 1 Volt).

Le lunghezze d'onda dei raggi X sono nell'ordine degli angstrom ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm}$), 10^4 volte maggiore di quelle della luce visibile ($0,4\text{-}0,7 \mu\text{m}$); inoltre dalla relazione $E = hc / \lambda$ si ricava che l'energia fotonica della radiazione visibile è di pochi eV, mentre i raggi X hanno energie dell'ordine dei 10 KeV: i raggi X “soft” possiedono energia nell'intervallo 100 eV – 10 KeV, mentre per i raggi X “hard” 10-100 KeV.

I raggi X vennero scoperti da Wilhelm Konrad Röntgen nel 1895 mediante l'utilizzo di un tubo catodico. Quello utilizzato attualmente non è molto dissimile: trattasi di un contenitore chiuso a cui è applicato il vuoto, contenente due lamine metalliche (un catodo ed un anodo); il catodo, spesso un filamento di tungsteno, viene riscaldato causando l'emissione di elettroni per effetto termoionico. Questi elettroni vengono accelerati da un'alta differenza di potenziale, dell'ordine delle decine di KV; essi acquisiscono così una certa energia cinetica

$q\Delta V$ e si dirigono verso l'anodo, collidendo con quest'ultimo: se l'energia cinetica degli elettroni è sufficientemente alta, essi possono ionizzare gli elettroni degli orbitali più interni degli atomi anodici; quando elettroni a più alta energia riempiono la vacanza, viene prodotta fluorescenza ad energie caratteristiche dell'atomo di cui è composto l'anodo. Queste "linee" energetiche si distinguono in K, L e M a seconda del livello a cui arrivano gli elettroni che riempiono la vacanza e in α , β e γ a seconda del sottolivello (figura 9). Su di esse si basa la fluorescenza di raggi X (XRF): per elementi con Z basso (es. secondo periodo) non è possibile apprezzare la fluorescenza poiché

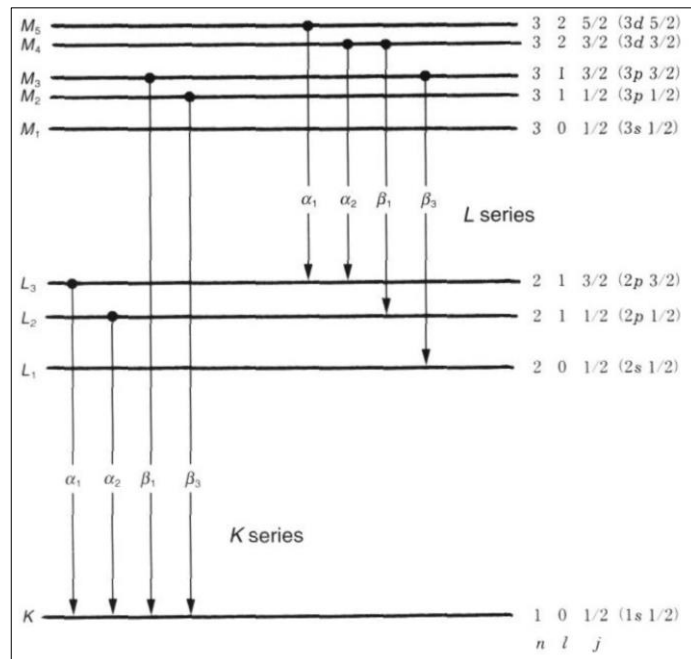


Figura 9: linee di emissione della fluorescenza X

l'emissione cade ad energie troppo basse; per Z intermedi (es. prima serie di transizione) sono osservabili le linee K; per elementi più pesanti (es. seconda e terza serie di transizione) si osservano le linee L (le K sono ad energie troppo elevate).

Gli elettroni prodotti dal catodo perdono comunque energia cinetica e decelerano rapidamente, producendo raggi X attraverso un altro meccanismo detto "bremsstrahlung" (radiazione frenante); a differenza della fluorescenza X, questo tipo di radiazione è continua poiché spazia da basse energie fino ad un massimo che è l'energia cinetica degli elettroni che l'hanno prodotta, inoltre non dipende dal materiale di cui è composto l'anodo (figura 10).

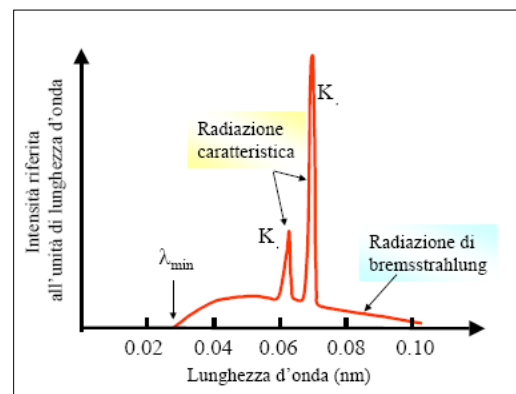


Figura 10: confronto tra fluorescenza X e radiazione frenante

Solo una frazione della potenza complessiva consumata è convertita in raggi X utilizzabili; il resto viene dissipato sotto forma di calore, che deve essere rimosso, generalmente tramite raffreddamento ad acqua o ad aria. Il materiale componente l'anodo deve perciò essere sia un buon conduttore che possedere un'alta temperatura di fusione^[20].

Siccome gli esperimenti XAFS richiedono una fonte di raggi X ad energia regolabile, le linee di fluorescenza ottenute dai tubi a raggi X non sono utilizzabili; la radiazione frenante, invece, potrebbe essere impiegata impiegando opportuni monocromatori per selezionare le lunghezze d'onda d'interesse. Tuttavia, la potenza generata dai tubi a raggi X risulta comunque troppo bassa, per questo si ricorre nella maggior parte dei casi alla radiazione di sincrotrone.

La radiazione di sincrotrone

Questo tipo di radiazione è così chiamata poiché è stata osservata per la prima volta all'interno dei sincrotroni, enormi macchine complesse costruite per esperimenti di fisica richiedenti alte energie. Sono utilizzati per accelerare particelle cariche fino a velocità relativistiche, ovvero prossime a quelle della luce. Mentre accelerano, queste particelle cariche generano onde elettromagnetiche fintantoché continuano a seguire tratti curvilinei creati tramite l'applicazione di campi magnetici. Quando le cariche si muovono a velocità simili a quella della luce, lo spettro e il modello di emissione angolare sono significativamente diversi rispetto a quelle che si muovono a velocità "classiche", come conseguenza della contrazione relativistica e della dilatazione temporale. Siccome la potenza in gioco è molto alta, lo spettro della radiazione elettromagnetica emessa è spostato a frequenze (energie) molto alte e la radiazione stessa risulta efficacemente direzionata.

La radiazione di sincrotrone possiede le seguenti caratteristiche:

- raggi di intensità molto elevata;
- ampio intervallo di energia spettrale: da infrarosso a raggi X "hard";
- alto livello di collimazione (raggi paralleli);
- perfettamente polarizzata sul piano;
- pulsata: la radiazione non è continua ma è emessa con un impulso di c.a. 10^{-12} s.

Le componenti di base della struttura (detta anello di stoccaggio) sono invece:

- una sorgente di elettroni o positroni;
- un sistema di iniezione: accelerazione e successiva "iniezione" all'interno dell'anello;
- un sistema di ultra alto vuoto, $10^{-12} - 10^{-14}$ torr;
- magneti dipolari, che causano il piegamento degli elettroni nell'orbita circolare richiesta;
- altri dispositivi di inserimento: focalizzazione e piegamento dei raggi elettronici;
- cavità di radiofrequenza, per ripristinare l'energia perduta dagli elettroni durante le emissioni;

- protezioni contro le radiazioni;
- le “beamline”, ovvero le aree in cui la radiazione è convogliata per eseguire diversi tipi di esperimenti a seconda della lunghezza d’onda impiegata (figura 11).

Ogni beamline è equipaggiata con:

- un monocromatore, spesso un cristallo di Si o Ge tagliati per avere specifici piani di diffrazione;
- un sistema di rivelazione, che può essere: una camera contenente due

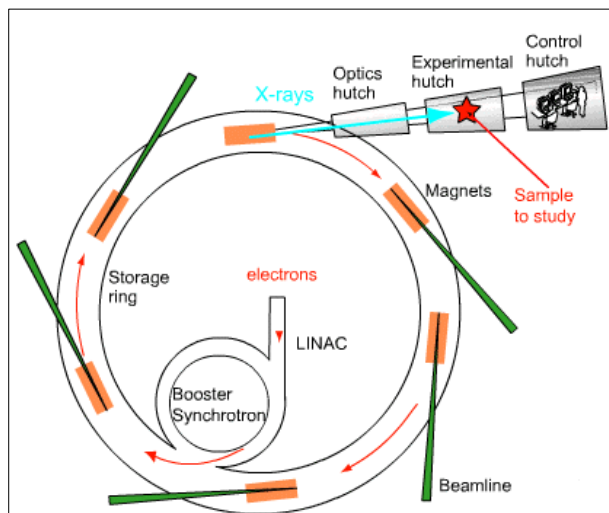


Figura 11: schema di un anello di stoccaggio

- essere: una camera contenente due elettrodi e riempita di un gas inerte, viene misurata la corrente generata dalla ionizzazione del gas (gli ioni migrano agli elettrodi di segno opposto); detector allo stato solido, come un fotomoltiplicatore; uno scintillatore, materiale inorganico che emette impulsi di luce ultravioletta o visibile quando colpito dai raggi X^[20].

Gli spettri XAS dei composti studiati in questo lavoro sono stati ottenuti al centro di ricerca ELETTRA di Basovizza (Trieste) e all’European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) di Grenoble. Di questi spettri sono state analizzate le tre parti che li contraddistinguono: il pre-edge, la parte XANES e la parte EXAFS.

Le regioni dello spettro XAS

Lo spettro di assorbimento di raggi X di un qualsiasi composto può essere suddiviso in tre parti, a seconda dell’intervallo di energia considerato (figure 12 e 13):

- il pre-edge: è l’inizio dello spettro. L’intervallo energetico è di c.a. -10 eV prima della soglia sino a qualche eV. A seconda dell’atomo fotoassorbitore e del suo intorno locale è possibile apprezzare delle transizioni elettroniche di elettroni nei livelli interni (sotto forma di picchi di assorbimento) tipiche di quell’atomo ad un preciso stato di ossidazione. L’energia delle transizioni dipende dal fotoassorbitore e dallo stato di ossidazione mentre l’intensità dipende dagli atomi leganti, dalla geometria e dalla simmetria del composto;
- la XANES: l’intervallo è di c.a. 5-50 eV riferito alla soglia, e comprende l’edge, ovvero il picco di assorbimento dato dall’espulsione nel continuo di un elettrone da un livello

interno. Questa parte dello spettro è una sorta di impronta digitale del campione; essa è data dallo “scattering multiplo” dei raggi X (dal fotoassorbitore verso gli atomi più esterni), e la forma dell’edge stesso è indice della densità degli stati degli stati elettronici non occupati, la quale dipende fortemente dalla geometria di coordinazione. Un vantaggio di questa parte dello spettro rispetto alla regione EXAFS è una più debole dipendenza dalla temperatura;

- l’EXAFS: l’intervallo energetico è di c.a. 50 - 800 eV rispetto alla soglia ed è costituito dalla parte oscillatoria dopo l’edge. Da essa si possono ottenere informazioni strutturali circa l’intorno dell’atomo fotoassorbitore. Il fotoelettrone emesso possiede energia maggiore rispetto a quello XANES poiché deve possedere un’energia cinetica capace di farlo viaggiare dopo l’espulsione nel continuo. Le interazioni del fotoelettrone stesso con il potenziale descritto dagli atomi primi vicini sono delle interferenze caratteristiche per ogni materiale dato e questo, unito ad un solido “know-how” in merito al suo funzionamento, rendono l’EXAFS una tecnica selettiva ed affidabile a fini di studi molecolari^{[20][21]}.

L’analisi EXAFS, essendo una parte preponderante di questo lavoro, verrà spiegata più dettagliatamente di seguito.

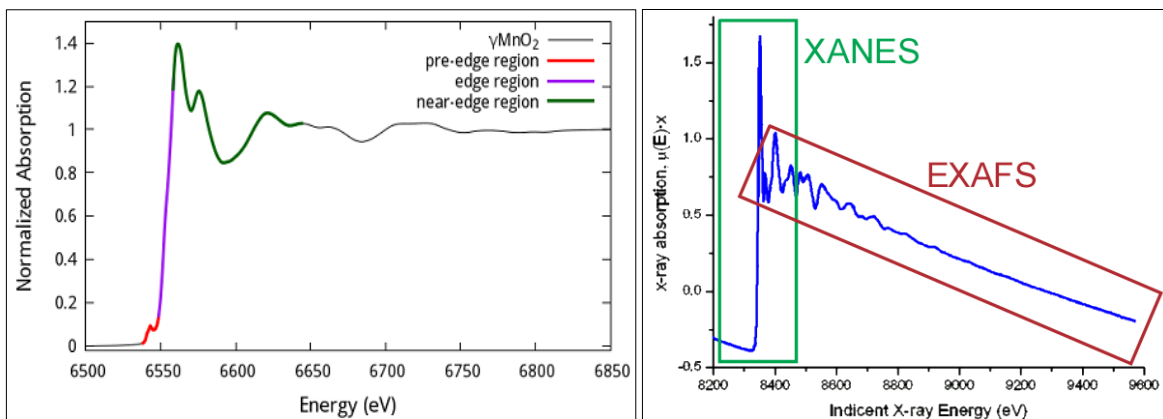


Figure 12 e 13: la suddivisione dello spettro XAS

L’EXAFS: teoria e funzionamento dell’analisi

Il meccanismo che regola il fenomeno EXAFS può essere descritto da tre passaggi:

- assorbimento dei raggi X ed emissione del fotoelettrone nel continuo: questo step iniziale è rappresentato dall’edge, e l’energia corrispondente a questo fenomeno è definita E_0 , caratteristica di ogni atomo fotoassorbitore. Esistono altre due importanti definizioni di E_0 : sperimentalmente, essa è il punto di flesso nella derivata prima dello spettro XAS;

computazionalmente, E_0 è definita come il punto in cui inizia il fenomeno EXAFS, ovvero $k = 0$ (k è il numero d'onda associato al fotoelettrone);

- propagazione del fotoelettrone e interferenza delle onde elettroniche: il fenomeno EXAFS comprende delle oscillazioni nello spettro di assorbimento che decadono in intensità, ed esse si verificano fino ad energie molto superiori (fino a 1000 eV) di quella di edge. Queste oscillazioni derivano dallo “scattering” dell’onda sferica emessa dal fotoelettrone con gli elettroni degli atomi circostanti (figura 14). Il risultato di questo processo è una modulazione del coefficiente di assorbimento della specie presa in esame, poiché il fotoelettrone interagisce fortemente con il potenziale generato dagli atomi circostanti. Tutto questo può avvenire solo se il fotoelettrone possiede un’energia cinetica $E > E_0$. Il numero d’onda k associato ad esso è descritto dalla relazione:

$$k = \sqrt{\frac{[2m(E - E_0)]}{\hbar^2}}$$

dove m è la massa dell’elettrone e \hbar il rapporto $h/2\pi$, con h costante di Planck;

- Rilassamento della “buca di core”: essendoci una vacanza elettronica in un orbitale interno che deve essere riempita, possono esserci due alternative. Nel primo caso, un elettrone a più alta energia prende il posto del fotoelettrone e nel processo viene emesso un fotone X di energia ben definita: questo è il fenomeno della fluorescenza X. Nel secondo caso, invece, dopo il riempimento della vacanza non avviene nessuna emissione radiativa ma un altro elettrone, nello stesso livello a cui l’elettrone che ha colmato il “buco” apparteneva, viene sparato nel continuum; questo fenomeno è chiamato effetto Auger. La probabilità di avvenimento dei due fenomeni dipende sia dal numero atomico del fotoassorbitore sia dall’energia della sorgente: se l’atomo campione ha un numero atomico basso e/o si opera nel campo dei raggi X “soft” l’effetto Auger tende a prevalere, mentre utilizzando raggi X “hard” e/o l’atomo fotoassorbitore ha numero atomico elevato tende a verificarsi il fenomeno di fluorescenza. Affinché il fotoelettrone possa propagarsi e generare le interferenze è necessario che il processo di decadimento avvenga in un tempo sufficientemente maggiore.

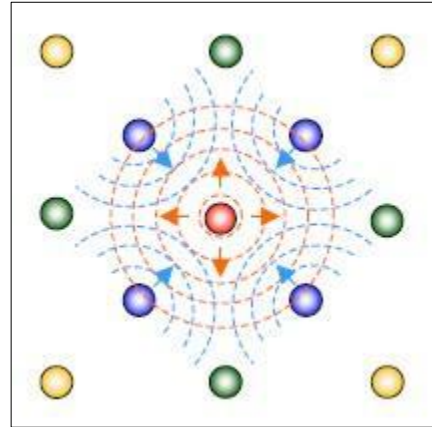


Figura 14 : scattering e backscattering dell'onda sferica del fotoelettrone

Il segnale EXAFS viene descritto da una funzione d'onda, $\chi(k)$, che possiede una certa ampiezza e una determinata fase:

$$\chi(k) = \underbrace{\sum_{j=1}^{n^{\circ} \text{ gusci}} \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot F_j(k) \cdot S_0^2 \cdot e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2}}_{\text{Ampiezza}} \cdot \underbrace{\sin[2kR_j + \varphi_j(k)]}_{\text{Fase}}$$

Variabile	Descrizione
N_j	Numero di atomi "j" vicini
R_j	Distanza dal fotoassorbitore
$F_j(k)$	Ampiezza di backscattering
$\Phi_j(k)$	Spostamento di fase dovuta all'atomo centrale e a quello causante lo scattering
σ_j^2	Fattore Debye-Waller di smorzamento termico e strutturale
$\lambda(k)$	Cammino libero medio del fotoelettrone

Tabella 1: parametri componenti la funzione EXAFS e loro significato

Questa equazione approssima l'onda generata dal fotoelettrone come planare anziché sferica. Inoltre tiene conto solo dello scattering singolo e non di quello multiplo (figura 15), presente nella parte XANES dello spettro a differenza di quello singolo.

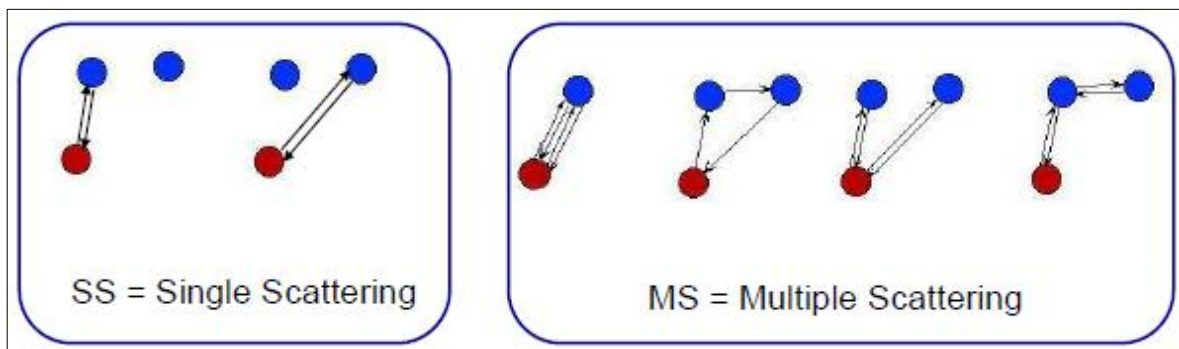


Figura 15: scattering singolo e multiplo (in rosso il fotoassorbitore)

L'ampiezza di backscattering $F_j(k)$ è un parametro dipendente dal numero atomico, infatti ad alti k essa aumenta con il crescere di Z ; inoltre la posizione del massimo si sposta a k più elevati all'aumentare del numero atomico (figura 16).

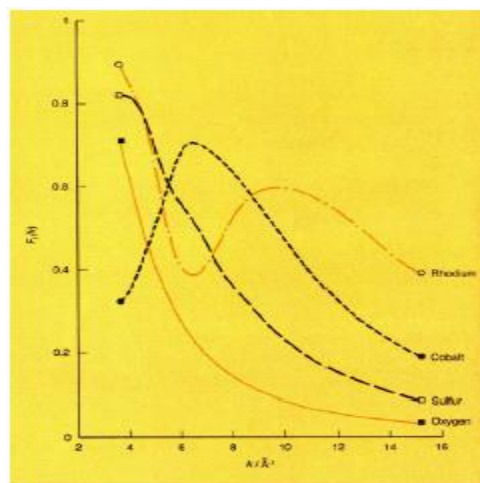


Figura 16: F_j vs. k per vari elementi

Anche lo spostamento di fase è dipendente dal numero atomico; oltre a questo, è da rilevare

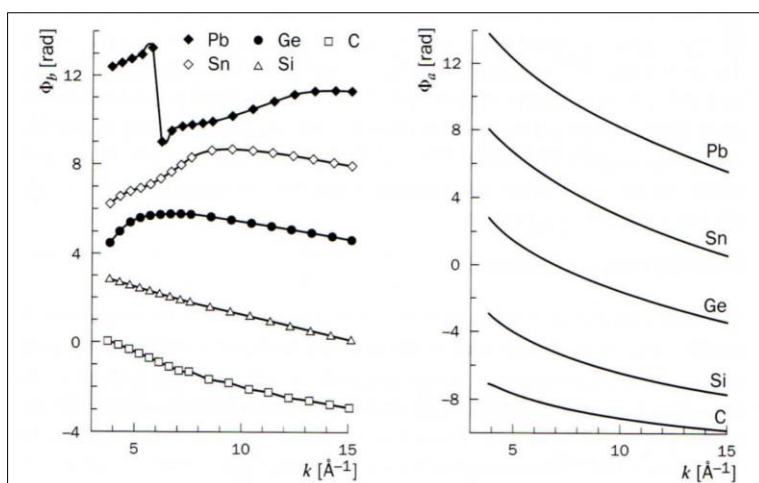


Figura 17: spostamento di fase per diversi elementi

che, mentre per il fotoassorbitore esso decresce semplicemente in maniera monotona all'aumentare di k , nel caso dell'atomo causante il backscattering possono verificarsi delle risonanze tali da impedirne la previsione dell'andamento (figura 17).

In una prima approssimazione, dalla frequenza della $\chi(k)$ è possibile ricavare la distanza interatomica tra il fotoassorbitore e l'atomo "scatterer"; dall'ampiezza si possono ottenere informazioni circa il numero di coordinazione dell'atomo centrale; lo spostamento di fase è indicativo del tipo di scatterer, mentre dal fattore Debye-Waller si possono trarre ipotesi circa il grado di disordine del sistema. L'EXAFS è infatti estremamente selettiva nei riguardi delle specie atomiche, tuttavia risulta insensibile a lungo raggio per via del fattore di smorzamento e del cammino libero medio del fotoelettrone.

Gli atomi in fase condensata vibrano attorno alla loro posizione di equilibrio a seconda della temperatura. Ciò riduce l'ampiezza della $\chi(k)$; questo fenomeno è rappresentato dal fattore di Debye-Waller di tipo termico σ_t^2 che si combina con quello di tipo statico σ_s^2 descritto poc'anzi, e che dipende dal disordine strutturale del sistema. La risultante $\sigma^2 = \sigma_t^2 + \sigma_s^2$ è la varianza della differenza di spostamento dell'atomo "backscatterer" relativo allo spostamento del fotoassorbitore.

Il fotoelettrone può anche dare luogo ad urti anelastici: in questo caso non contribuisce alla creazione delle interferenze e potrebbe non avere energia cinetica sufficiente per ritornare all'atomo centrale. In aggiunta, il fotoelettrone è limitato nel suo cammino anche dal tempo di vita della buca di core. Questo fenomeno è rappresentato da $\lambda(k)$, che per l'intervallo di k utilizzato nell'EXAFS è $< 25 \text{ \AA}$.

Il termine S_0^2 è un altro fattore di riduzione dato dal rilassamento di tutti gli elettroni dell'atomo centrale che non partecipano al fenomeno, è costante per un dato fotoassorbitore e il suo valore è sempre nell'intervallo 0,7-1. S_0^2 dipende interamente da N , e anche per questo

la fase (quindi R) risulta più precisa dell'ampiezza (quindi N). S_0^2 viene solitamente ricavato effettuando una misura su uno standard di struttura ben nota contenente l'atomo centrale prescelto.

Un'altra approssimazione utilizzata nel calcolo della $\chi(k)$ è quella del singolo elettrone: la maggior parte del coefficiente di assorbimento μ è data da transizioni "elastiche" di un solo elettrone che lascia un livello interno, e gli altri N-1 elettroni modificano le loro funzioni d'onda per adattarsi al nuovo potenziale creato dalla presenza della buca di core; il resto è invece risultante da transizioni "anelastiche" nelle quali l'eccitazione del primo elettrone la provoca a sua volta per altri elettroni più esterni, e l'eccesso di energia è distribuito tra tutti gli elettroni che sono stati eccitati. Inoltre, il processo di fotoassorbimento viene considerato molto più veloce del rilassamento degli altri N-1 elettroni, per cui nel calcolo EXAFS dello stato finale solo il fotoelettrone viene considerato. La creazione delle interferenze è perciò molto più veloce delle roto-vibrazioni atomiche, e la misura risulta essere un insieme di "istantanee" della configurazione atomica^{[20][21]}.

La procedura per l'estrazione della $\chi(k)$ dallo spettro consiste nella sottrazione del post-edge mediante l'utilizzo di un polinomio di terz'ordine (spline cubica), e si divide per l'assorbimento di edge (figura 18). La $\chi(k)$ viene di norma moltiplicata per k^1 , k^2 o k^3 per compensare il decadimento di ampiezza e aumentare la sensibilità a k medio-alti, ovvero dove sono di solito concentrate le informazioni più importanti.

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$

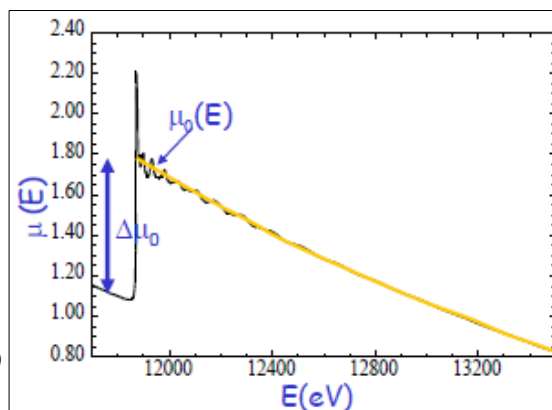
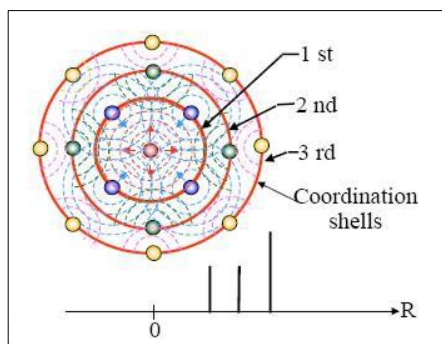


Figura 18: procedura per l'estrazione della $\chi(k)$



E' stato proposto, negli anni '70, l'impiego di tecniche basate sulla trasformata di Fourier per isolare i contributi di ogni singolo guscio (figura 19); si ottiene una funzione di distribuzione pseudo-radiale^[22] (figura 20).

Figura 19: gusci di coordinazione ed esempio di trasformata di Fourier

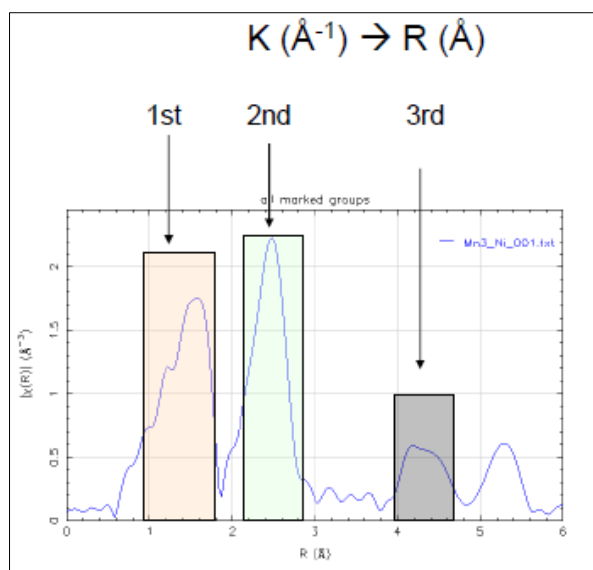


Figura 20: esempio di trasformata di Fourier per uno spettro XAS di Mn

Fino agli inizi degli anni '80 l'analisi EXAFS consisteva semplicemente nel confronto diretto di ampiezza e spostamento di fase della $\chi(k)$ del campione con quelle di un modello noto, quindi si procedeva al calcolo della trasformata di Fourier per isolare e distinguere i vari gusci di coordinazione alle diverse distanze; l'approccio moderno invece prevede procedure di fitting della funzione oscillatoria tramite calcoli *ab initio*, ottimizzando la rimozione del background e includendo nella simulazione gli effetti di scattering multiplo^[23].

In questo lavoro è stato utilizzato il pacchetto di software GNXAS, il quale suddivide l'analisi EXAFS nelle seguenti fasi:

- Creazione di un modello strutturale tramite input di coordinate atomiche frazionarie e indicazione dell'atomo centrale. Spesso il modello consiste in una struttura appartenente ad una specie, la quale dovrebbe essere più simile possibile a quella dell'analita. Se si possiede invece la struttura del campione, può comunque essere utile procedere al calcolo ugualmente per verificare che la procedura di simulazione venga eseguita correttamente;
- Creazione delle fasi (o cluster) necessarie per l'analisi, il cui numero ed entità dipende principalmente dal modello inserito, dalla distanza massima che si vuole sondare a partire dal fotoassorbitore e dal tipo e raggio di interazione che si vuole studiare;
- Previsione del numero e del tipo di contributi al segnale EXAFS teorico. Questi contributi possono essere a 2, 3 o 4 corpi [g_n o $\gamma^{(n)}$], la cui complessità dipende proprio dal numero di atomi coinvolti.

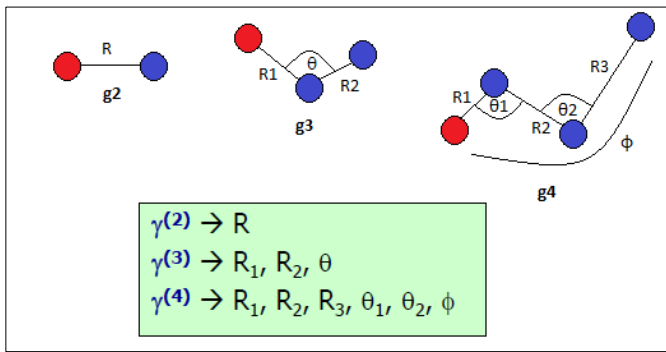


Figura 21: composizione delle g_n (in rosso l'atomo centrale, in blu gli scatterers)

La figura 21 mostra i parametri componenti dei contributi a n corpi. Una g_2 necessita solo della distanza R tra i due atomi che la generano, una g_3 possiede anche un angolo θ tra i tre atomi componenti, mentre per descrivere una g_4 serve anche l'angolo solido di torsione Φ (ad ognuna di queste variabili è associato un σ^2). Il

programma indica anche i possibili scattering singoli e multipli in ogni contributo, indicati con χ_n (figura 22). Ad esempio, per una g_2 , χ_2 è scattering singolo, come lo è χ_3 per una g_3 e χ_4 per una g_4 ;

- Scelta dei contributi che si pensa siano più rilevanti, i quali verranno effettivamente calcolati. Quasi sempre i contributi prevalenti risultano essere le g_2 e alcune g_3 del fotoassorbitore con gli atomi vicini;
- Procedura di fitting effettiva, nella quale viene impostata una tabella contenente le informazioni riguardanti tutti i parametri di

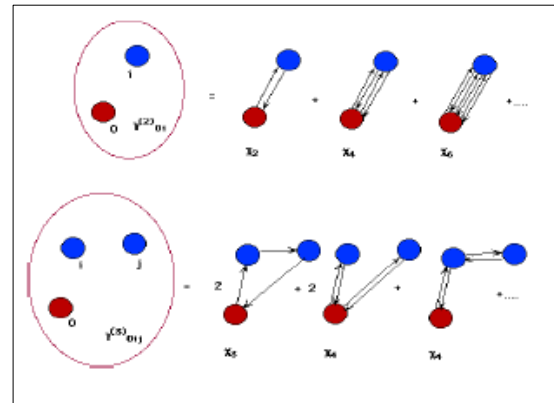


Figura 22: scattering singolo e multiplo

interesse (distanze, angoli, fattori di Debye-Waller, E_0 del fotoassorbitore, S_0^2 , numeri di coordinazione). Viene estratta la $\chi(k)$ sperimentale e, con i contributi calcolati in precedenza, ne viene costruita una teorica da sovrapporre ad essa, e il fitting stesso viene eseguito modificando i parametri determinanti i segnali teorici. Valgono infatti le seguenti relazioni:

$$\chi(0, i, j, \dots, n) = \sum_i \gamma^2(0, i) + \sum_{(i, j)} \gamma^3(0, i, j) + \sum_{(i, j, k)} \gamma^4(0, i, j, k) + \dots \gamma^{(n)}(0, i, j, \dots, n)$$

e

$$\gamma^{(n)}(0, i, [j], \{k\}) = \sum_{i(j)[k]} \chi_n$$

dove i, j e k sono gli atomi "scatterers"^[24].

L'analisi è molto versatile, in quanto è possibile indagare i parametri di interesse fissando i valori dati di partenza degli altri (presi dal modello o da letteratura). Una buona

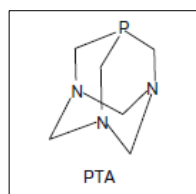
sovrapposizione, implicante una bassa differenza tra le due funzioni (basso residuo), indica il successo del fit, e la correttezza dei parametri trovati.

I complessi studiati

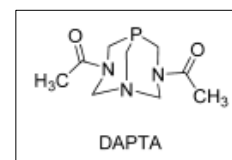
Sono stati analizzati tre gruppi di strutture molecolari aventi il rame come centro metallico: cinque complessi di Cu(I) con leganti fosfinici; nove composti di Cu(II) divisi in quattro classi per somiglianza strutturale, in cui i leganti (bidentati) sono eterocicli azotati, aromatici e non; soluzioni a diversa concentrazione di due complessi di Cu(I) già citati.

I leganti fosfinici del primo gruppo sono i seguenti (in parentesi quadre il nome dato alla molecola):

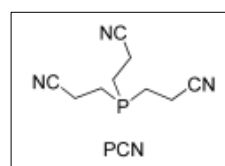
- 1,3,5-triazo-7-fosfadamantano, [PTA];



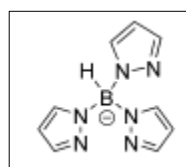
- 3,7-diacetil-1,3,7-triazofosfobicyclo[3.3.1]nonano, [DAPTA];



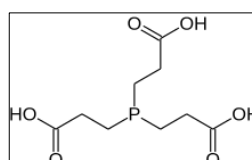
- Tris(cianoetil)fosfina (TCF), [PCN];



- Tris(pirazol-1-il)borato + TCF [PN3];

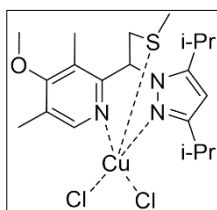


- Tris(2-carbossietil)fosfina (TCEP), [PCO].

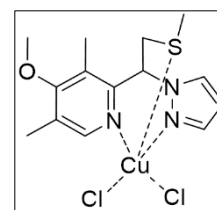


Composti di Cu(II) divisi nelle quattro classi:

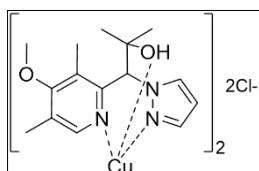
- Classe 1: MF2



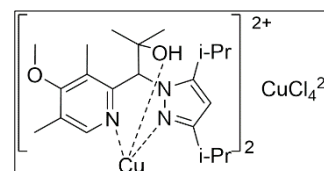
e IB142



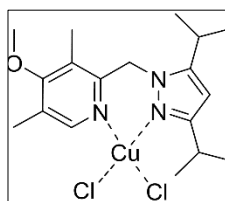
- Classe 2: MF1



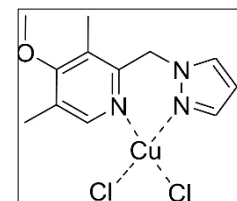
e PPP32



- Classe 3: MF16

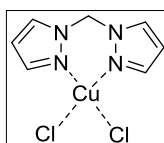


e MF20

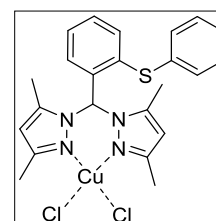


- Classe 4:

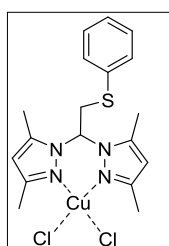
PPP23



PPP20



e MF23



Scopo dell'elaborato

L'obiettivo primario di questo lavoro è indagare la struttura dei complessi presentati utilizzando la spettroscopia XAS, in particolare l'intorno locale dell'atomo fotoassorbitore, Cu(I) o (II), tramite fitting del segnale EXAFS degli spettri a disposizione. Nello specifico:

- è stata verificata l'affidabilità della tecnica eseguendo l'analisi EXAFS su complessi già studiati in letteratura (PTA, DAPTA, PCN, PN3) con lo stesso metodo, utilizzando lo stesso modello strutturale (PTA);
- è stata indagata la coordinazione dell'atomo centrale di un composto allo stato solido (PCO);
- è stato effettuato il confronto solido-soluzione per i complessi PCO, DAPTA e tutti quelli di Cu(II) allo scopo di valutarne il comportamento in un ambiente simile a quello fisiologico;
- è stato osservato il cambiamento dell'intorno locale dei complessi DAPTA e PCO in soluzione correlato alla progressiva diluizione.

Di tutti gli spettri di assorbimento di raggi X sono state valutate ed analizzate anche le parti XANES, pre-edge ed edge, come punti di partenza per le procedure di fitting.

Parte sperimentale

Misure di spettroscopia di assorbimento a raggi X

Gli esperimenti XAS sui complessi di Cu(I) sono stati condotti presso ELETTRA, Synchrotron Light Laboratory, situato a Basovizza (TS) e presso l'ESRF di Grenoble, Francia, su polveri solide policristalline e su soluzioni dei composti di interesse. L'anello di stoccaggio mantiene un fascio elettronico di 2.0 GeV di energia e una corrente di 300 mA operando in modalità "top-up", ovvero a corrente mantenuta stabile per iniezione lenta ma continua di elettroni al fascio^[25], e le misure sono state effettuate nella "hutch"

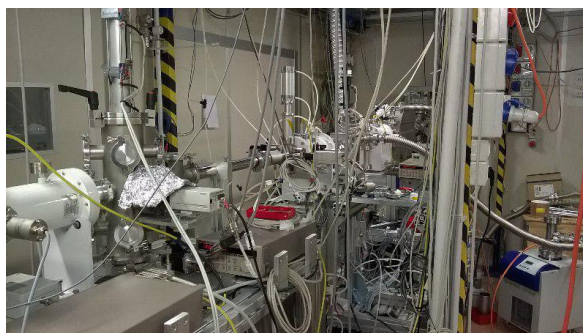


Figura 23: interno della "beamline" XAFS

sperimentale 11.1, la linea di luce XAFS (figura 23). Gli spettri sono stati registrati alla soglia K del rame e in trasmissione; sono state utilizzate tre camere di ionizzazione come rivelatori, riempite con una miscela di Ar/N₂ in proporzioni tali da ottenere un assorbimento del 20 % nella prima camera I0 (prima del campione), 80 % in I1 (tra campione e riferimento) e 95 % in I3, dopo il riferimento (figura

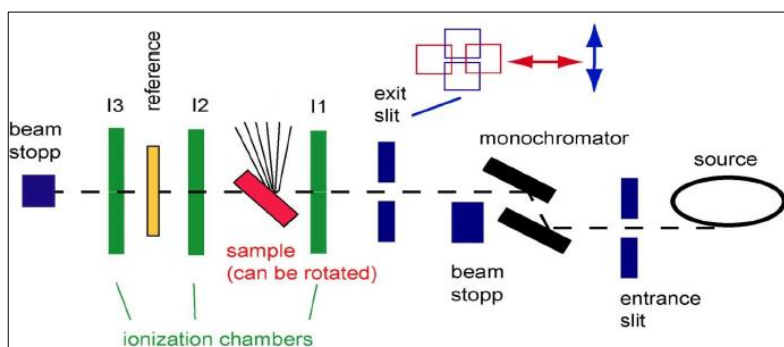


Figura 24: schema della camera sperimentale XAFS

24). Gli spettri sono stati acquisiti con un incremento di k costante pari a $0,03 \text{ \AA}^{-1}$, un tempo di acquisizione di 3 s per punto ed energia nell'intervallo 8750-9830 eV. Sono stati raccolti dai 3 ai 4 spettri per campione per diminuire l'entità degli errori statistici. E' stato utilizzato un foglio di Cu come riferimento interno allo scopo di calibrare le energie in ogni scansione: questo accorgimento ha permesso un monitoraggio continuo delle energie durante le scansioni successive; le energie sono state definite assegnando come valore di E_0 nello spettro del Cu metallico 8980,3 eV^[26].

Non sono stati osservate derive dell'energia in uscita dal monocromatore durante gli esperimenti; la luce bianca è stata resa monocromatica impiegando un monocromatore ad

uscita fissa composto da due cristalli di Si(111); le armoniche a bassa energia sono state escluse sfruttando la riflettività di uno specchio di Pt posto a 3 mrad rispetto al fascio a monte del monocromatore stesso, e disallineando il secondo cristallo del 30 %.

Trattamento dei dati grezzi

Dopo l'acquisizione dello spettro sono stati ottenuti dei file di testo contenenti valori di energia con i corrispondenti di coefficiente di assorbimento lineare; questi file sono stati aperti e modificati tramite il software Athena. Gli spettri sono stati prima di tutto normalizzati, utilizzando dei polinomi di terzo grado per eliminare il pre- e il post-edge (figura 25): in questo modo l'assorbimento prima dell'edge risulta 0 a meno delle transizioni elettroniche di pre-edge, e il salto di edge vero e proprio (jump) risulta pari a 1 unità arbitraria [a.u., "conteggi al secondo" dati dalla quantità di fotoni ricevuti] (figura 26). Il coefficiente di assorbimento può comunque risultare maggiore di 1 per via delle oscillazioni EXAFS. Il valore di E_0 è stato imposto pari al valore di energia corrispondente al massimo della derivata prima dello spettro.

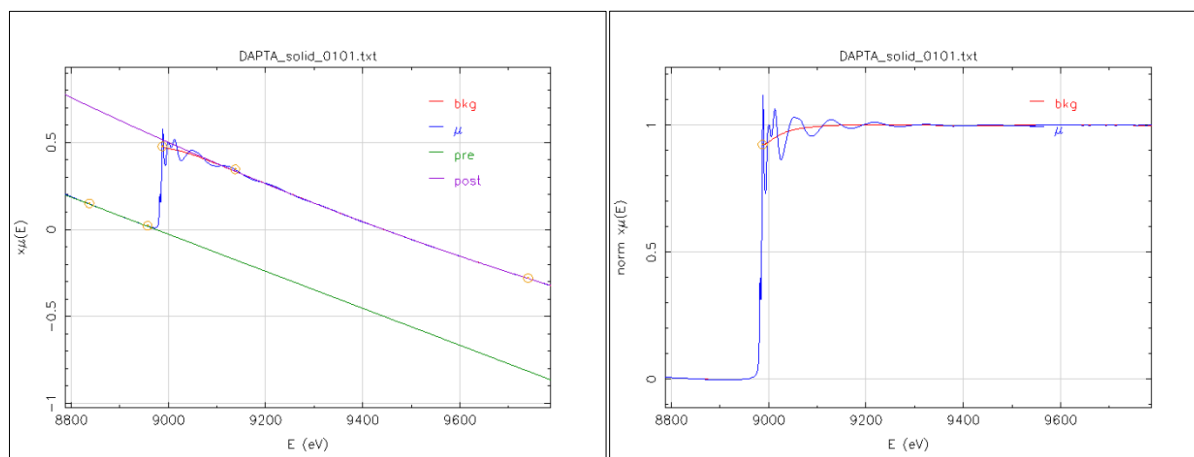


Figure 25 e 26: procedura di normalizzazione di uno spettro XAS (a sinistra) e stesso spettro già normalizzato (a destra)

Il software permette l'estrazione della $\chi(k)$ per una pre-analisi EXAFS: per tutti gli spettri dei solidi k -max è stato imposto tra 12 e 14 \AA^{-1} , mentre per quelli in soluzione k -max è stato abbassato a 10, per l'abbassamento della qualità della misura dovuta all'innalzamento del rapporto segnale/rumore: la trasformata di Fourier corrispondente deve essere "troncata" per evitare di ottenere picchi non dovuti ad interferenze EXAFS, ma in questo modo si perdono informazioni circa le sfere di coordinazione più esterne (il k massimo per analisi sul rame è

18, corrispondente a c.a. 9659 eV, a causa della soglia di assorbimento dello zinco^[27]). Si è sempre cercato di visualizzare la funzione di interferenza come $k^2 \cdot \chi(k)$ per ottenere una buona sensibilità a k medi, ma la pessima qualità della misura nel caso di PCO solido e l'alto rapporto segnale/rumore nella maggior parte degli spettri ottenuti da campioni in soluzione ha portato all'abbassamento del "k-weight" da 2 a 1; in alcuni casi persino in questo modo la funzione risultava quasi indecifrabile, ma un "k-weight" uguale a 0 non porta ad informazioni utili dal punto di vista analitico, poiché il segnale tal quale decade di intensità troppo rapidamente.

L'algoritmo "Autobk" è utilizzato per la rimozione del background nella fase di estrazione: permette l'eliminazione di tutte le oscillazioni minori di una certa soglia indicata dal parametro Rbkg, che nelle analisi effettuate è sempre stato compreso nell'intervallo 0.9-1; nelle prove in cui si è in possesso dei dati cristallografici, quindi anche della distanza di prima shell, è conveniente avere come valore Rbkg la metà di tale distanza^[28]. Il programma OriginLab è stato utilizzato per realizzare i grafici degli spettri normalizzati, delle $\chi(k)$ e delle trasformate di Fourier ottenute da Athena.

Queste analisi iniziali sono servite, soprattutto per i complessi di Cu(II) in soluzione, per avere un punto di partenza su cui basare l'analisi principale e più approfondita, ovvero il fitting EXAFS. Inoltre sono state utili per confronti immediati solido-soluzione di uno stesso complesso, di composti diversi molto simili come quelli di Cu(II) di una stessa classe e per spettri della stessa molecola ottenuti in due siti differenti.

Analisi dei picchi di pre-edge

I picchi delle transizioni $1s \rightarrow 3d$ e $1s \rightarrow 4p$ per i complessi di Cu(II)^[29], e quelli $1s \rightarrow 4p$ per i complessi di Cu(I)^[30] sono stati trattati mediante OriginLab per Windows. Inizialmente si era pensato di ricorrere a "fityk" per Ubuntu caricando il file dello spettro XAS, creando manualmente una linea di base lungo tutto lo spettro e sottraendola ad esso; quindi è stata selezionata la regione di interesse e immesse due funzioni di tipo Pseudo-Voigt per eseguire il fit del picco estratto. Tuttavia la rimozione del background eseguita manualmente non ha dato dei buoni risultati, e i picchi non sono stati estratti correttamente. Per questo motivo, e a causa inoltre delle difficoltà incontrate nell'utilizzare il programma, date soprattutto dall'interfaccia poco intuitiva, è stato deciso di ricorrere ad OriginLab, dopo un primo tentativo con fityk effettuato sui complessi di Cu(I).

Il fit pre-edge è stato svolto in questo caso procedendo con la seguente modalità:

- selezione della regione di interesse (i picchi delle transizioni elettroniche);

- creazione della linea di base (figura 27) immettendo un certo numero di punti, solitamente due prima e due seguenti il picco, che sono in seguito interpolati da una spline cubica (un polinomio di terzo grado). I metodi più noti prevedono l'utilizzo di una funzione *arcotangente* per la rimozione del background^[31]. Tuttavia nei database di fityk e OriginLab non è presente tale funzione, perciò si è ricorso a una spline, artificio già utilizzato in altri studi^[29];

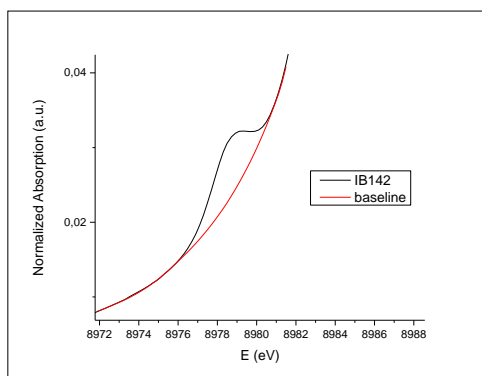


Figura 27: linea di base creata per il complesso IB142

- sottrazione della linea di base;

- individuazione del centroide del picco: questa operazione può essere compiuta automaticamente dal software o manualmente;

- procedura di fitting vera e propria: viene scelto il numero e il tipo di funzioni che saranno utilizzate per questo scopo. Possono anche essere di tipo diverso, ma in questi casi sono state sempre utilizzate due funzioni *Pseudo-Voigt* di tipo 2 (trattasi di funzioni “a picco” analoghe alle gaussiane). Vengono scelti i parametri di partenza: centroide, ampiezza, larghezza e “profile shape factor” delle funzioni inserite. Il software compie quindi dei tentativi variando i parametri a disposizione per ottenere una corrispondenza più simile possibile con il picco dalla somma delle funzioni date. Il numero di iterazioni effettuate per tutte le prove è 200, la tolleranza di 10^{-6} ; per ogni prova è stata ottenuta la convergenza mantenendo costante almeno centroide e ampiezza delle funzioni (ne sono sempre state utilizzate due) e ottenendo come χ^2 (residuo) un valore non superiore a 10^{-5} .

Per ogni prova il software ha elaborato un report indicante i parametri finali ottenuti, tolleranza e numero di iterazioni impostate, e l'integrale dato dalle aree delle funzioni impiegate. La somma di questi valori fornisce, con un errore dipendente dalla bontà del fit, il parametro direttamente correlato all'intensità della transizione elettronica.

Analisi del segnale EXAFS

Il fitting della $\chi(k)$ dello spettro XAS è stato compiuto utilizzando il pacchetto software GNXAS, il quale comprende i programmi *crymol*, *phagen*, *gnpeak*, *gnxas* e *fitheo*.

Il programma *crymol* è utilizzato per ottenere il modello strutturale, indispensabile per la creazione del segnale EXAFS teorico. E' necessario inserire come input:

- la geometria che si vuole impiegare. In questo lavoro sono stati inseriti sempre dei cristalli semplici descritti da coordinate atomiche frazionarie;
- il tipo di cella cristallina (cubica, esagonale, ecc.);
- dimensioni e angoli della cella, dipendenti anche dal tipo di struttura;
- le coordinate frazionarie di tutti gli atomi che dovranno essere inclusi nel modello;
- altre informazioni inerenti agli atomi del modello tra cui la carica formale (sempre nulla in tutte le analisi svolte), il numero di atomi direttamente legati (presunto se non conosciuto) e il raggio "muffin-tin". Quest'ultimo parametro è dato dall'approssimazione "muffin-tin" proposta da Slater, la quale approssima gli stati energetici elettronici all'interno di un lattice cristallino assumendo un potenziale sfericamente simmetrico nella regione esterna (che possiede appunto una forma a "stampo per i muffin") e una costante nella regione interstiziale³². Il metodo dell'onda piana aumentata, utilizzato per semplificare le interferenze create dal fotoelettrone, si basa proprio su questa approssimazione. Il raggio "muffin-tin" è una variabile fondamentale per il corretto funzionamento del software successivo *phagen*, e come valore è stato sempre immesso la distanza di legame della molecola biatomica corrispondente^[24];
- le distanze atomiche da considerare: questi parametri sono necessari sia per la costruzione del modello che per la creazione delle fasi (o cluster) tramite *phagen*. Da essi dipenderanno inoltre il numero e tipo di contributi che saranno calcolati con *gnpeak*: ad esempio, per il calcolo di un contributo $\gamma^{(3)}$ Cu-P-C è necessario introdurre la distanza massima Cu-P e quella P-C, e per la $\gamma^{(2)}$ Cu--C anche una Cu-C;
- la massima distanza considerata (cut-off) dal foto-assorbitore, indicante essenzialmente la dimensione della cella cristallina;
- il numero degli atomi foto-assorbitori e quali tra quelli inseriti. In questo lavoro è stato sempre trattato un solo foto-assorbitore alla volta, l'atomo di Cu;
- tipo di processo fotoassorbitivo: nei casi trattati, sempre $1 \rightarrow 1s$ (K-edge);
- tipo di step energetico nello spostamento di fase: per le analisi EXAFS è suggerito un incremento esponenziale^[24];

- modello di scambio e correlazione del potenziale per lo stato eccitato: è stato adottato sempre il potenziale complesso dipendente dall'energia di Hedin-Lundqvist^[33].
- La costante γ di potenziale immaginario, necessaria per definire il tempo di vita della buca di core. E' sempre stato utilizzato un valore preso da una tabella predefinita^[34].

Tra i file di output generati da *crymol* ve ne sono alcuni che descrivono i parametri strutturali della cella appena creata, uno eseguibile con un programma di grafica (in questo caso il Top Drawer di Ubuntu) per la visualizzazione del modello generato (figura 28) e uno contenente informazioni su natura e numero di fasi che sarà l'input di *phagen*: quest'ultimo riassume in modo dettagliato alcuni parametri già specificati nell'input di *crymol*, più altri specifici di ogni cluster come le energie di partenza e finale ai fini del calcolo con relativo step

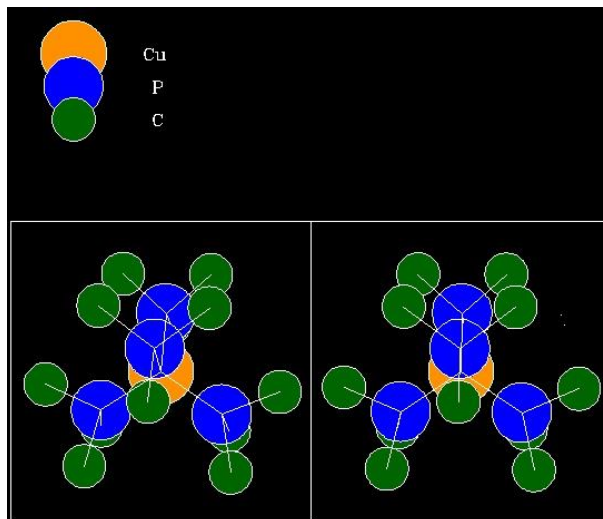


Figura 28: output grafico della cella generata per il modello del complesso PTA. Le due immagini sono necessarie per una visuale stereoscopica.

energetico per punto calcolato (l'unità di misura usata da tutti i software del pacchetto GNXAS è il Rydberg, $1 \text{ Ry} = 13,61 \text{ eV}$). Un parametro molto importante è il raggio di Norman, utilizzato per l'ottenimento del raggio "muffin-tin" effettivo da impiegare per il calcolo delle fasi. Il raggio di Norman rappresenta la distanza alla quale la densità di carica atomica all'interno dell'atomo stesso equivale al suo numero atomico $Z^{[35]}$; i raggi "muffin-tin" sono determinati in modo tale che tutti gli atomi all'interno del cluster si tocchino, e l'eccesso di carica rimane nella regione interstiziale (overlap). Per ottenere delle fasi corrette da utilizzare negli step successivi è necessario che nessun overlap superi il 20 %^[24]; in questo lavoro, per ovviare al problema di una sovrapposizione troppo elevata, è stato modificato il raggio da $0,72 \text{ \AA}$ (valore sempre ottenuto) a $0,68\text{-}0,70$.

Il software *phagen* ricava computazionalmente gli spostamenti di fase atomici adatti al calcolo EXAFS, servendosi dell'approssimazione "muffin-tin". L'output di *phagen* comprende file contenenti informazioni sulla simmetria e il calcolo delle fasi, sulla determinazione dei raggi "muffin-tin" e sui potenziali tabulati; i più importanti sono due, uno riguardante le sezioni d'urto atomiche^[36] e l'altro trattante gli spostamenti di fase in forma matriciale: essi costituiscono parte dell'input necessario per la creazione dei singoli contributi di interferenza tramite *gnxas*. In particolare, è possibile utilizzare uno strumento di

phagen, *phaplo*, per convertire il file con gli spostamenti di fase in un altro eseguibile dal Top Drawer per visualizzare graficamente questi ultimi (figg. 29-30).

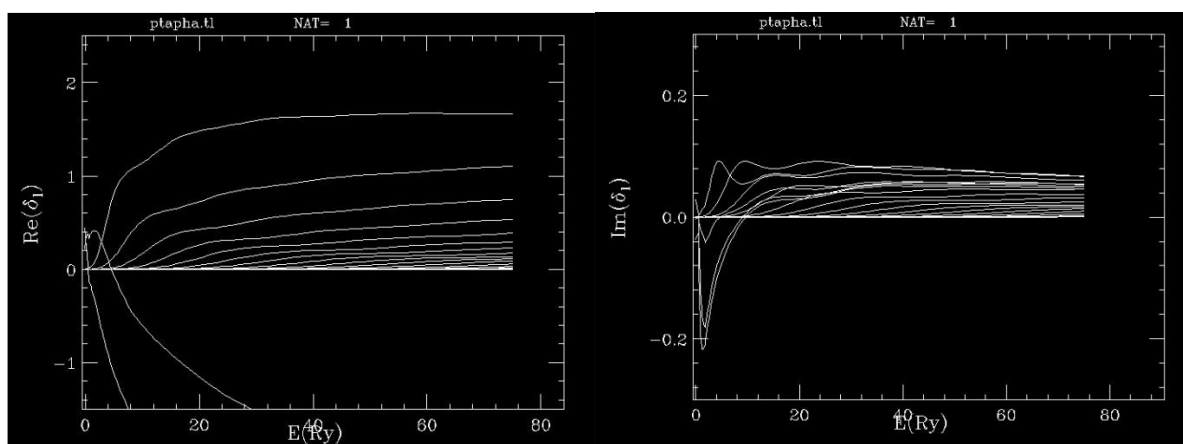


Figure 29 e 30: parte reale (a sinistra) e parte immaginaria (a destra) di uno spostamento di fase

Il passo successivo è l'analisi dell'intero cluster atomico atta all'identificazione dei principali 2, 3 e 4 atomi nei sotto-cluster rilevanti per il calcolo dei più importanti contributi di scattering singolo e multiplo nella sezione d'urto XAS. Tale operazione è condotta dal programma *gnpeak*, la quale necessita di uno dei file di output generati da *crymol* contenente informazioni circa la posizione, il tipo e il numero di atomi vicini al foto-assorbitore, oltre alla posizione e il tipo del foto-assorbitore stesso; *gnpeak* ha inoltre bisogno di conoscere la distanza massima tollerata affinché due geometrie siano considerate equivalenti, 0.2 Å in tutte le prove eseguite, e la distanza massima dal foto-assorbitore entro la quale compiere l'operazione: quest'ultimo parametro è sempre stato imposto pari alla dimensione dell'intera cella, che in tutti i modelli costruiti è stata di 5 Å. L'output è composto da quattro file; il più rilevante è costituito da una tabella contenente il tipo di contributo, gli atomi coinvolti oltre al foto-assorbitore, la frequenza teorica del picco osservando l'ipotetica trasformata di Fourier (non è tenuto in conto lo spostamento di fase), e la degenerazione, ovvero quante volte il contributo si ripete: quest'ultima variabile dipende dagli atomi presenti nel cluster e dalla simmetria della struttura; nel caso di contributi $\gamma^{(2)}$ fotoassorbitore-atomo vicino la degenerazione coincide con il numero di coordinazione dell'atomo centrale rispetto a quel tipo di specie atomica. Ogni contributo possiede anche una distanza di legame se $\gamma^{(2)}$, due distanze di legame e un angolo piano se $\gamma^{(3)}$, tre distanze di legame più due angoli piani e uno diedro se $\gamma^{(4)}$ (distanze e angoli possono anche coincidere per simmetria e/o se facenti parte di

unità identiche di un cristallo o polimero). Nei complessi di Cu studiati non sono mai stati presi in considerazione dei contributi $\gamma^{(4)}$ poiché irrilevanti al fine dell'analisi di molecole aventi dimensioni modeste come in questo caso.

Il calcolo dei contributi vero e proprio avviene con *gnxas*, il software che impartisce il nome a tutto il pacchetto. *Gnxas* richiede come input i file delle sezioni d'urto e degli spostamenti di fase prodotti da *phagen*, e i parametri dei contributi stessi ottenuti da *gnpeak*: numero di picchi $\gamma^{(2)}$, $\gamma^{(3)}$ e $\gamma^{(4)}$ da calcolare con distanze di legame, angoli e degenerazione associati. Come output si ottengono

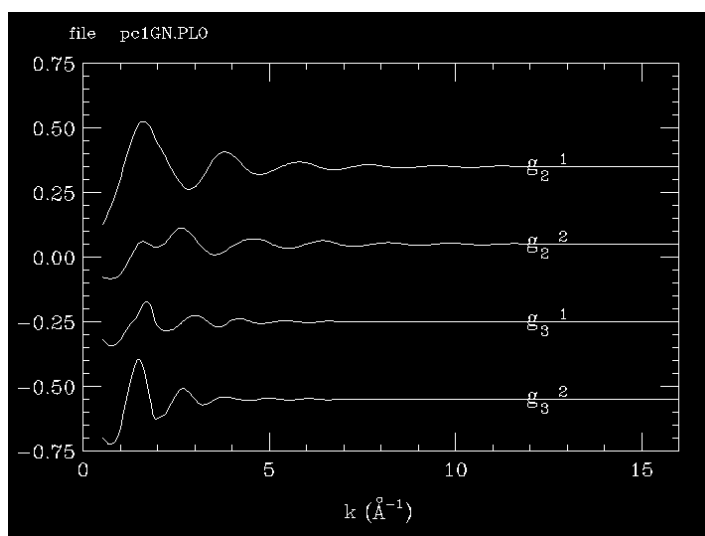


Figura 31: esempio di contributi g2 e g3 calcolati con *gnxas*

tutte i dati fondamentali riguardanti i picchi dei quali è stato richiesto il calcolo, oltre a dei file per la visualizzazione in grafico (figura 31).

L'ultima parte dell'analisi consiste nella procedura di fitting: *fittheo* la esegue dopo l'impostazione di un valore di partenza di tutti i parametri che descrivono i contributi teorici da utilizzare al fine della costruzione del segnale totale. Mentre per distanze e angoli è possibile utilizzare i valori trovati da *gnpeak* o da altre analisi (diffrazione a raggi X in alcune delle prove effettuate), per i fattori Debye-Waller è stato necessario, in questo lavoro, riferirsi a valori di letteratura riguardo σ^2 per distanze di legame Cu-P, Cu-N, Cu-O, P-C, N-C, angoli Cu-P-C e Cu-N-C, S_0^2 ed E_0 [9][14][29][30]. *Fittheo* deve ricevere come input anche il file contenente la misura sperimentale, dalla quale è estratta la $\chi(k)$ considerando un intervallo energetico fornito dall'utente. I parametri sono fatti variare entro un intervallo specificato per ognuno di essi e, dopo un certo numero di iterazioni, sono mostrati i parametri finali, quelli che hanno portato il fit a convergenza. L'output consiste nella lista di questi parametri e di informazioni circa la qualità del fit stesso, l'interpolazione dello spettro e l'estrazione del segnale EXAFS sperimentale presentato come grafico; di questi ultimi il più importante è il confronto tra il segnale calcolato e quello estratto dallo spettro, insieme al grafico mostrante le trasformate di Fourier (figg. 32 e 33). La versatilità della procedura è data dal fatto che è possibile fissare alcune variabili: questo metodo è stato utilizzato per parametri di valore già noto (come le distanze di legame ricavate da misure di diffrazione a raggi X) al fine di

ricavare gli altri, semplificando l'operazione. In alcune prove sono stati tenuti costanti uno o più parametri per una prima serie di iterazioni, per poi "rilasciarli" in seguito. Questi artifici sono stati impiegati per rendere il calcolo più affidabile.

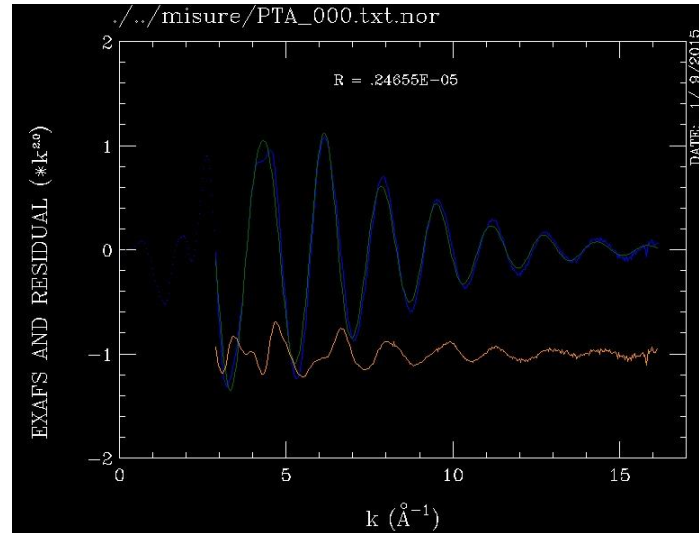


Figura 32: risultato di una prova di fitting EXAFS: in blu è rappresentata la curva sperimentale, in verde quella calcolata, in giallo la differenza (residuo)

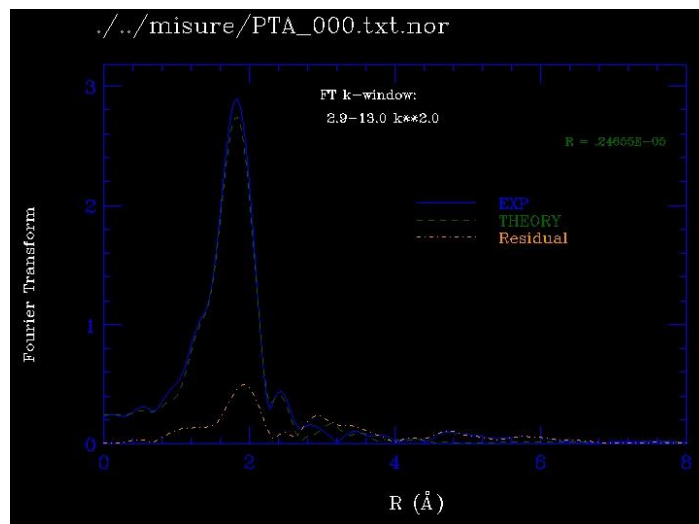


Figura 33: trasformate di Fourier delle curve mostrate in figura 32

Risultati e discussione

Confronto tra i complessi di Cu(I) allo stato solido

Analisi pre-edge

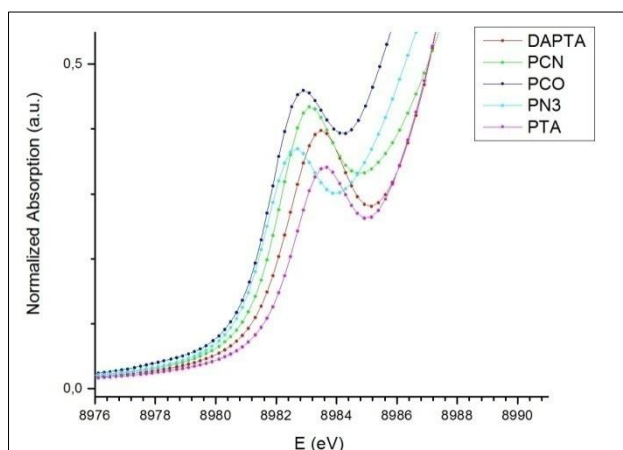


Figura 34: confronto picchi di pre-edge per i complessi di Cu(I) allo stato solido

I complessi di Cu(I) sono caratterizzati da un intenso assorbimento nella zona del pre-edge: tale assorbimento è presente in tutti gli spettri dei complessi di Cu(I) misurati e dipende in larga parte dall'intorno chimico di quest'ultimo; osservando i valori di energia alla quale sono avvenute le transizioni (tabella 2) si può notare come tutti i massimi di picco cadano nell'intervallo 8982-8983 eV, valori tipici della transizione $1s \rightarrow 4p$ presente in

Cu(I)^[30]. Questo tipo di transizione avviene ad energie più basse dell'assorbimento di edge $1s \rightarrow 4p$, inoltre dalla letteratura l'intensità associata è tipica di un sistema possedente orbitali $4p_{(x,y,z)}$ prossimi alla degenerazione, quindi caratterizzata da una geometria tetraedrica e, dunque, tetracoordinata; un'intensità maggiore indica un allontanamento dalla degenerazione orbitalica e perciò una distorsione della geometria strutturale^[26].

Come osservabile dalla figura 34, si nota un certo andamento nei picchi di pre-edge per i complessi di Cu(I) studiati: si può notare infatti sia un progressivo aumento di intensità che una diminuzione in energia nell'ordine $PCO > PCN > DAPTA > PTA$; il complesso PN3 si discosta dall'andamento in quanto il picco associato a esso possiede sia un'energia sia un'intensità della transizione più bassa rispetto a DAPTA.

Complesso	E pre-edge (eV)
DAPTA	8983,5
PCN	8983,1
PCO	8982,9
PN3	8982,7
PTA	8983,7

Tabella 2: energie associate alla transizione $1s \rightarrow 4p$

Variazioni di intensità ed energia della transizione dipendono fortemente dal numero di coordinazione dell'atomo centrale e dalla simmetria della molecola: ci si aspetta perciò una transizione meno permessa (a più alta energia) e a intensità minore per DAPTA e, soprattutto, PTA; questi ultimi infatti, osservando la struttura ricavata dalle misure di diffrazione, sembrano possedere una maggiore simmetria rispetto agli altri complessi. Questo può essere causato dall'alta rigidità caratterizzante i leganti eteropoliciclici, presenti nei due composti; in DAPTA una riduzione della simmetria molecolare può essere data dai due gruppi acetile legati agli atomi di N. Considerando le strutture della tris(carbossietil)fosfina e della tris(cianoetil)fosfina, ci si può aspettare una simmetria maggiormente permessa; nel caso di PN3 esistono elementi contrastanti, come la struttura rigida del tris pirazolil borato e quella più mobile della TCF, che portano a un'energia della transizione intermedia tra PTA e DAPTA.

Il reale andamento delle intensità è stato ricavato estraendo i picchi di pre-edge dallo spettro ed eseguendo una procedura di fitting al fine di ricavare il valore delle aree sottese (tabella 3):

Complesso	Area picco	R² di fit
PTA	0,327	0,99962
DAPTA	0,491	0,99989
PCO	0,419	0,99859
PCN	0,745	0,99996
PN3	0,622	0,99916

Tabella 3: risultati analisi pre-edge per i complessi di Cu(I) allo stato solido

Si notano subito due anomalie rispetto all'andamento precedente:

- l'intensità della transizione in PN3 è maggiore che in DAPTA. E' possibile dunque che la struttura del borato sia meno costringente del eteropoliciclo acetilato;
- l'area di picco in PCO è molto più bassa di quanto ci si potesse aspettare. A differenza però degli altri quattro complessi, non sono state eseguite misure di diffrazione sul campione solido in PCO in quanto non cristallizza facilmente, pertanto non esiste una conoscenza precedente circa la struttura cristallina di questo composto (non è escluso che ci siano degli O oltre che dei P legati al metallo centrale).

Analisi XANES

La figura 35 mostra le differenze nelle misure sperimentali dei cinque complessi. Come ci si sarebbe potuto aspettare gli spettri di DAPTA e PTA sono molto simili, soprattutto nella regione EXAFS: è evidente che i gruppi acetili in DAPTA non modificano gli effetti dell'intorno chimico sul metallo centrale indotti dai leganti fosfinici. Si può notare anche una certa somiglianza tra le misure di PCN e PN3, le quali però divergono proprio nella parte

EXAFS dello spettro: questo è dato dalla presenza del pirazolil borato nella coordinazione del Cu(I) in PN3. PCO differisce da tutti gli altri, specie nella regione XANES: è stata ipotizzata quindi la possibilità di legami Cu-O all'interno della struttura cristallina, date le proprietà della TCEP^[37]; queste interazioni possono infatti modificare fortemente lo spettro XAS e soprattutto la parte EXAFS^[30].

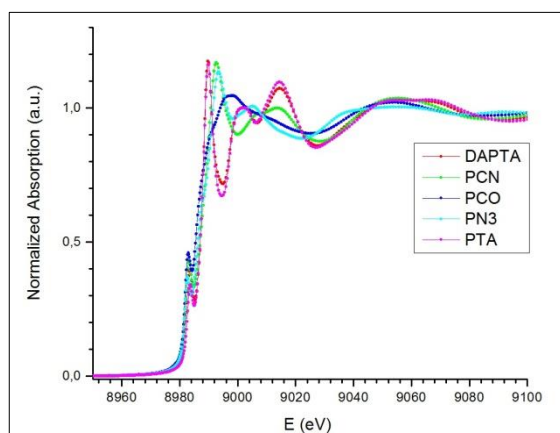


Figura 35: confronti spettri XAS dei complessi di Cu(I) allo stato solido

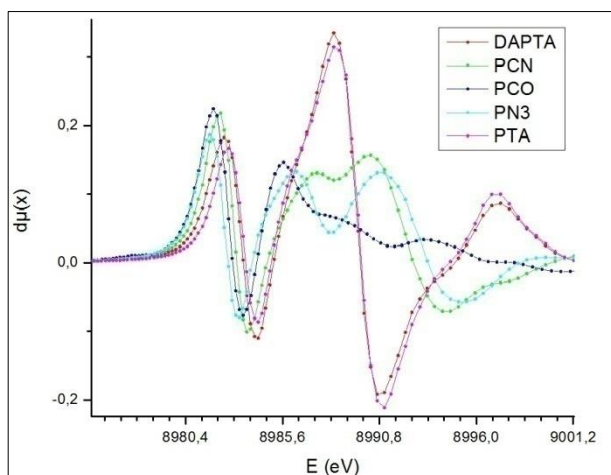


Figura 36: confronto derivate degli spettri dei complessi di Cu(I) allo stato solido

Dalla derivata prima delle misure (figura 36) sono stati ottenuti i valori di E_0 (tabella 4), confrontati con E_0 corrispondente a Cu metallico. Si nota che E_0 nei complessi sia maggiore rispetto a quello teorico del metallo, sia per lo stato di ossidazione sia per gli effetti dell'intorno chimico: per il fotoelettrone è infatti più dispendioso, dal punto di vista energetico, essere espulso da un atomo coordinato all'interno di un complesso piuttosto che da uno "libero"^{[38][39]}.

I valori di E_0 sono stati ricavati dal secondo massimo relativo della derivata prima. Si osservi come lo scarto sia maggiore di 1 eV: ci sono alcune differenze nell'intorno chimico per quanto riguarda il salto di assorbimento.

Complesso	E ₀ (eV)
Cu metallico ^{[38][39]}	8978,9
DAPTA	8988,3
PCN	8990,3
PCO	8984,4
PN3	8991,1
PTA	8988,3

Tabella 4: energie di edge per i complessi di Cu(I) allo stato solido, e confronto con il riferimento metallico

Le figg. 37 e 38 mostrano, rispettivamente, le $\chi(k)$ e le relative trasformate di Fourier ottenute per i cinque campioni. Dalle $\chi(k)$ non è possibile ricavare molte informazioni, tuttavia si può confermare la differenza nella parte EXAFS tra i vari composti. Anche qui è ben visibile la somiglianza tra DAPTA e PTA dalla quasi perfetta sovrapposizione delle funzioni oscillatorie. Dalle trasformate di Fourier si può dedurre invece che, per tutti e cinque i complessi, la maggior parte del segnale è data da un picco di prima "shell" (guscio) nell'intervallo 1.6-1.8 Å, ovvero da interazioni dirette rame-atomo del legante, che sono Cu-P^{[14][40][41]} (tutti i campioni), Cu-N^{[14][39][40]} (PCN e PN3) e probabilmente Cu-O (PCO). Nel caso di PTA e DAPTA esiste anche un contributo di seconda shell a c.a. 2.8 Å dato da fenomeni di scattering multiplo causati da interazione del fotoelettrone con atomi più lontani nel bicyclo^[14]; analogamente, in PCN e PN3, la seconda shell a c.a. 2.4 Å può essere attribuita a interazioni con atomi degli anelli triazolici^[14] (fenomeni di focusing e superfocusing^[21]). L'intensità del picco di prima shell è decrescente nell'ordine PTA>DAPTA>PCN>PN3>PCO, inoltre nello stesso ordine diminuisce anche la distanza radiale a cui si trova tale picco: quest'ultimo fatto può essere dovuto a un progressivo accorciamento del legame Cu-P, combinato con una possibile ampiezza di distribuzione delle distanze [Si consideri che le frequenze nelle trasformate di Fourier tengono conto dello spostamento di fase, e ciò porta a ottenere distanze effettive maggiori di quelle riportate].

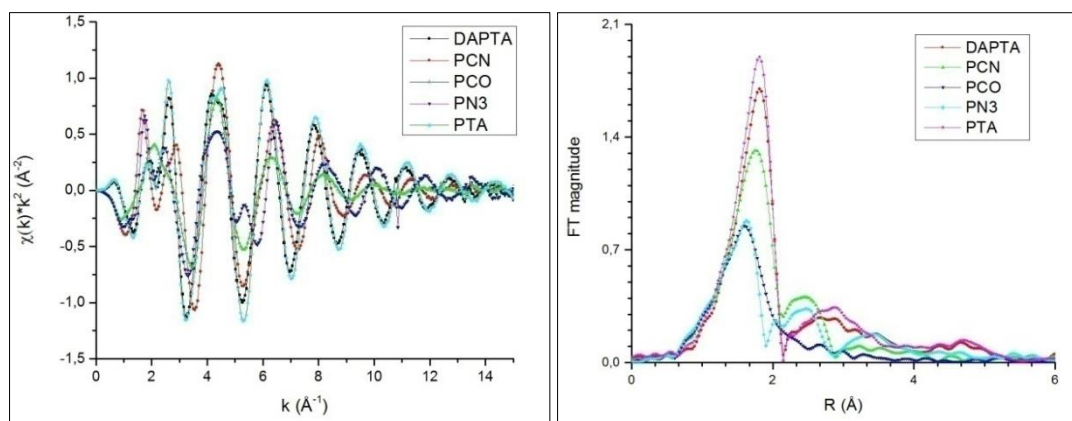


Figure 37 e 38: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) per i complessi di Cu(I) allo stato solido

Analisi EXAFS

Per il fit computazionale delle $\chi(k)$ nei complessi PTA e DAPTA è stato utilizzato un modello strutturale ottenuto da dati cristallografici relativi al composto $\text{Cu(PTA)}_4[\text{BF}_4]$ ^[40]: il modello si è limitato alla presenza dell'atomo foto-assorbitore Cu^+ , ai quattro atomi di P legati a esso e ai tre atomi di C a loro volta legati agli atomi di P (figura 39).

In questo modo è stata operata una semplificazione, in quanto sono stati presi in considerazione solo i contributi Cu-P, Cu--C e Cu-P-C.

Per il complesso PN3 è stato ricavato un modello basato sul composto $\{\text{HB}[3\text{-(NO}_2\text{)pz}]_3\}\text{Cu(PCN)}$ ^[14], comprendente l'atomo di P e il C

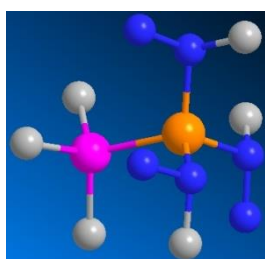


Figura 40: modello strutturale usato per il fit di PN3 (N in blu)

immediatamente vicino di PCN insieme con i due atomi di N e quello di C per ogni triazolo (figura 40). In questo caso sono stati inclusi nell'analisi i contributi Cu-P, Cu-N, Cu--C, Cu-P-C e Cu-N-C; si è deciso, inoltre, di non considerare identici i contributi Cu-N-C e Cu-N-N (come invece è stato fatto nello studio precedente^[14]), e per questi ultimi sono stati creati dei segnali appropriati.

Per il complesso PCO, non avendo a disposizione dati cristallografici, si è ricorso alla modifica dello stesso modello utilizzato per PN3 apportando alcune modifiche, tra cui l'inserimento di due atomi di O, ipotizzando in partenza una coordinazione P2O2 (figura 41).

Per il complesso PCN è stato inizialmente sfruttato lo stesso modello impiegato per l'analisi di PTA e DAPTA, includendo come contributi Cu-P e Cu-P-C; è stato però osservato un contributo di seconda shell non attribuibile a nessuno dei contributi introdotti. Si è perciò ipotizzata la presenza di altri due segnali, Cu-N e Cu-N-C, indotti dall'interazione di un gruppo -CN con il metallo durante la cristallizzazione^[14]. Per questo motivo si è deciso di adottare il modello costruito per l'analisi di PN3, modificandolo opportunamente inserendo un gruppo -CN e utilizzando come angolo e distanze di partenza quelle già presenti nei dati cristallografici^[14] (figura 42); per il fitting è stato caricato un segnale $\text{Cu-N}\equiv\text{C}$ già calcolato in un altro lavoro^[42].

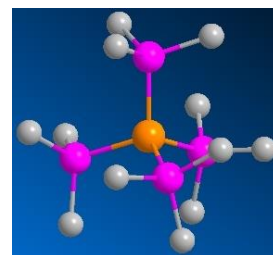


Figura 39: modello strutturale usato per il fit di PTA e DAPTA (Cu in arancione, P in porpora e C in grigio)

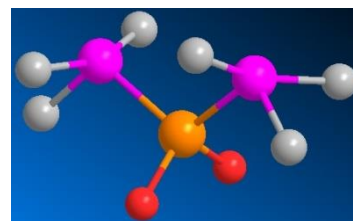


Figura 41: modello strutturale usato per il fit di PCO (O in rosso)

Note: Le distanze Cu-X sono caratterizzate da un errore di $\pm 0,001 \text{ \AA}$ sul valore ottenuto; le distanze Cu--X e Cu-X-Y $\pm 0,002 \text{ \AA}$; gli angoli $\pm 1^\circ$. Quanto riportato vale anche per i corrispondenti fattori di Debye-Waller σ^2 associati. Il termine di riduzione di ampiezza S_0^2 possiede invece un errore di $\pm 0,01$, mentre per E_0 è $\pm 1 \text{ eV}$. Inoltre, nelle tabelle contenenti i parametri finali di fitting, la sigla "NC" è utilizzata al posto di "numero di coordinazione", mentre "fisso" indica che il parametro è stato mantenuto costante durante la procedura di calcolo.

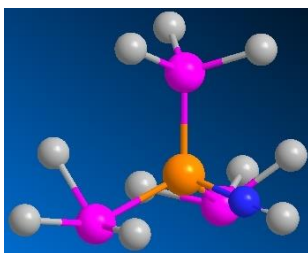


Figura 42: modello strutturale usato per il fit di PCN

PTA/DAPTA:

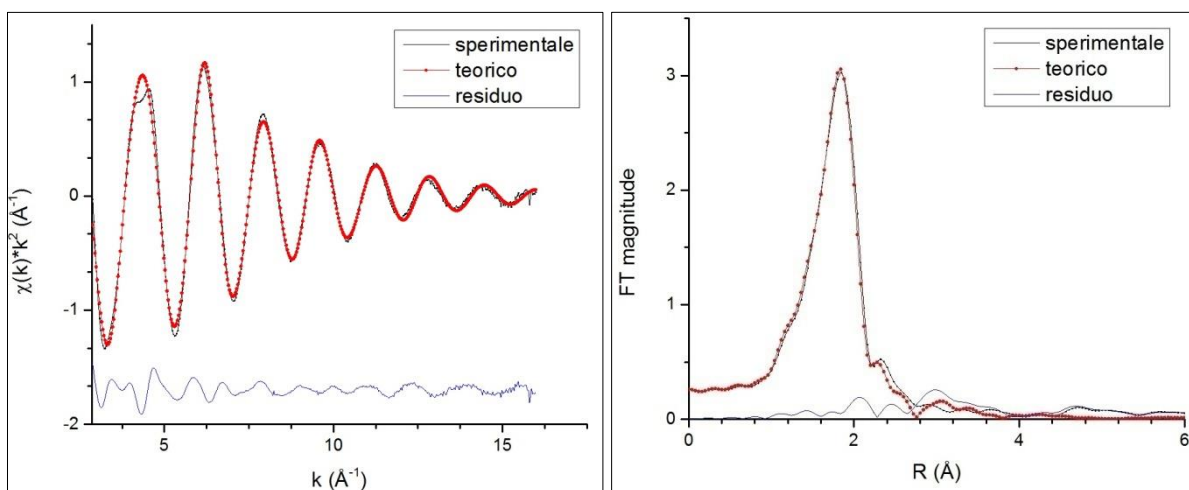


Figure 43 e 44: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso PTA (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) [Il residuo è mostrato per un semplice confronto qualitativo]

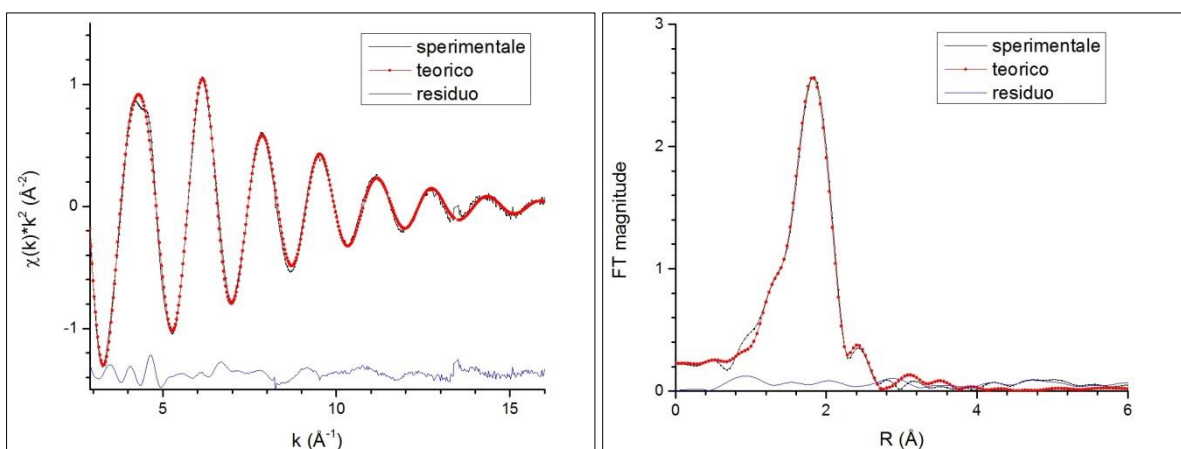


Figure 45 e 46: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso DAPTA (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra)

Le figg. 43-46 mostrano graficamente il risultato della procedura di fitting per i composti PTA e DAPTA. Come già osservato nell'analisi XANES, il segnale EXAFS per entrambe le specie è essenzialmente dato da un singolo picco di prima shell molto intenso. Si noti come il segnale teorico corrisponda molto bene a quello sperimentale. I parametri finali ottenuti dal calcolo sono mostrati in tabella 5.

Parametro	Valore iniziale da modello ^[40]	PTA	DAPTA
NC	4	4 (fisso)	4 (fisso)
Cu-P (Å)	2,257	2,234	2,253
σ^2 (Å)	-	0,004	0,005
P-C (Å)	1,841	1,880	1,880
σ^2 (Å)	-	0,010	0,035
Cu---C (Å)	3,554	3,664	3,683
σ^2 (Å)	-	0,058	0,057
θ [Cu-P-C] (°)	119	119 (fisso)	126
σ^2 (°)	-	59	50
Residuo	-	$9,4 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$
E_0 (eV)	-	8986	8986
S_0^2	-	0,78	0,72

Tabella 5: Valori ottenuti al termine del fit computazionale dei complessi PTA e DAPTA

Le distanze P-C trovate sono maggiori in entrambi i complessi, e lo stesso si può rilevare per le distanze Cu--C. Il programma ha dunque distorto il modello, avvicinando gli atomi della sfera di coordinazione più interna e allontanando gli altri. Si noti anche che E_0 risulta più alta (si confronti con i dati annotati in tabella 3). I valori sono comunque in buon accordo con i dati di letteratura^[40]; in aggiunta, osservando i σ^2 di P-C e dell'angolo Cu-P-C, appare chiaro che l'unica $\gamma^{(3)}$ inserita sia irrilevante rispetto al segnale totale. Sono state eseguite due prove a NC variabile per entrambi i complessi, ed è stato ottenuto 4,2 per PTA e 3,7 per DAPTA. Si può quindi confermare un numero di coordinazione 4 per entrambi i composti di tipo P4, dati anche i bassi residui ($<10^{-6}$).

PN3:

Anche per questo complesso esistono dati di letteratura riguardanti una sua analisi XAS^[14]. PN3, all'interno del gruppo, è l'unico composto comprendente leganti azotati e aromatici; inoltre possiede una struttura complicata a differenza degli altri, come si è potuto vedere in precedenza (figura 38).

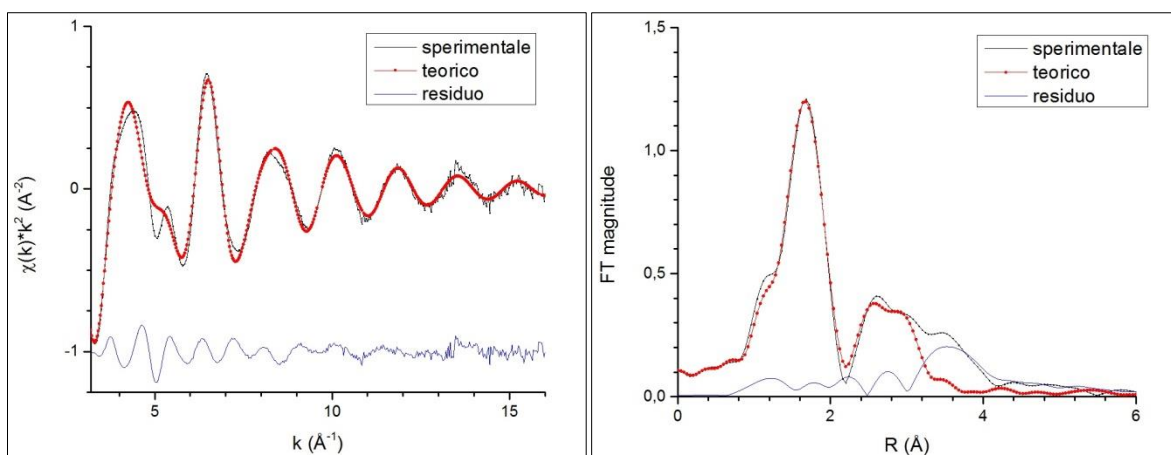


Figure 47 e 48: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso PN3 (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra)

Parametro	Valore iniziale da modello ^[14]	PN3
NC (N+P)	3+1	3+1 (fisso)
Cu-N (Å)	2.100	2,078
σ^2 (Å)	-	0,008
Cu-P (Å)	2.190	2,143
σ^2 (Å)	-	0,003
N-N (Å)	1.364	1,225
σ^2 (Å)	-	0,006
Cu---N (Å)	3.010	2,878
σ^2 (Å)	-	0,013
θ [Cu-N-N] (°)	119	119 (fisso)
σ^2 (°)	-	10
N-C (Å)	1.310	1,310
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu---C[N] (Å)	3.166	3,138
σ^2 (Å)	-	0,029
θ [Cu-N-C] (°)	135	135 (fisso)
σ^2 (°)	-	25
P-C (Å)	1.835	1,880
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu---C[P] (Å)	3.415	3,468
σ^2 (Å)	-	0,093
θ [Cu-P-C] (°)	119	119 (fisso)
σ^2 (°)	-	60
Residuo	-	$7,5 \cdot 10^{-7}$
E_0 (eV)	-	8989
S_0^2	0,89	1.00

Tabella 6: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di PN3

Il risultato della procedura di fitting conferma la coordinazione 4 di Cu(I) all'interno del complesso, proprio del tipo PN3. La discriminazione dei contributi Cu-N-C e Cu-N-N ha evidenziato la loro diversità; si nota infatti, leggendo i parametri in tabella 6, che il primo sia molto smorzato rispetto al secondo e, quindi, poco importante nella costituzione del segnale totale. Il contributo Cu-P-C invece, nonostante abbia la stessa degenerazione delle altre $\gamma^{(3)}$, è quasi completamente trascurabile. La figura 49 mostra graficamente il peso di ogni contributo nel segnale teorico; anche da essa si può dedurre la presenza di una shell oltre la prima, a differenza dei casi precedenti (figura 50).

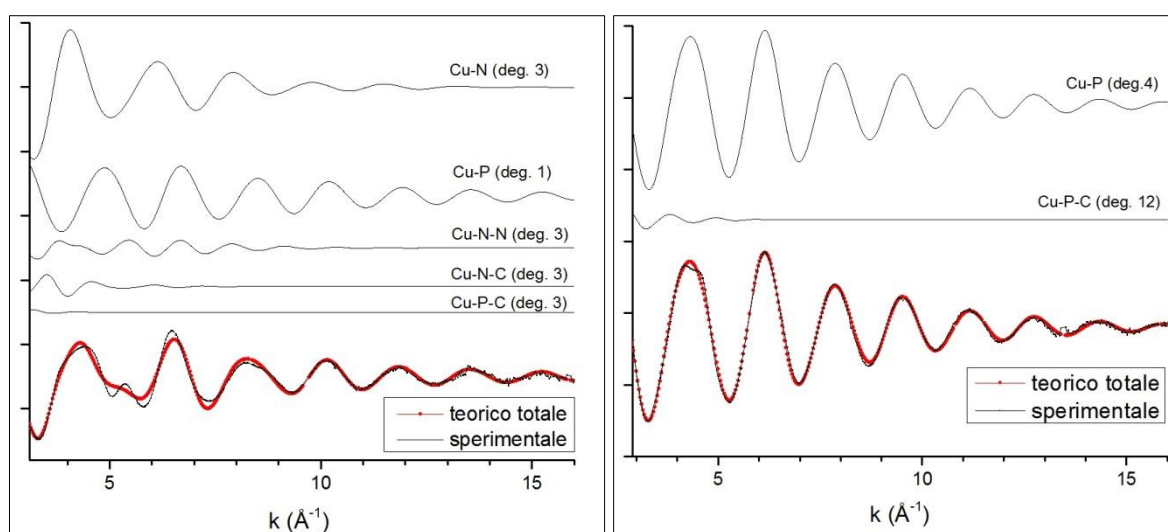


Figure 49 e 50: composizione dei segnali teorici nel fit di PN3 (a sinistra) e DAPTA (a destra); in quest'ultima si noti il segnale totale, composto quasi interamente da una singola $\gamma^{(2)}$.

Rispetto al modello tutte le distanze sono diminuite, a parte Cu--C[P] poco rilevante: ciò potrebbe essere spiegato dalle differenze tra PN3 e il complesso dal quale è stata tratta la struttura mostrata in figura 40, come la mancanza di gruppi $-\text{NO}_2$ sugli anelli triazolici^[14]. Tutti gli angoli inclusi nel calcolo sono stati fissati ai valori ottenuti dai dati cristallografici ed è stata ottenuta una curva corrispondente egregiamente con quella sperimentale, perciò il modello utilizzato per l'analisi può essere considerato affidabile.

Si noti però la parte a più alta frequenza nella trasformata di Fourier ottenuta dalla $\chi(k)$ sperimentale che non è stata coperta dal segnale teorico: essa è probabilmente data dallo scattering multiplo di Cu-N--N e/o Cu-N--C per effetto di focusing^[14]; infatti la distanza totale interessata, dalla struttura, risulta compresa nell'intervallo 4,1-4,3 Å, mentre il massimo di intensità nella "spalla" del picco non completamente coperto si trova c.a. a 3,6 Å [si ricordi

che per effetto dello spostamento di fase tutte le distanze effettive sono ridotte di diversi decimi di Å nella distribuzione pseudo-radiale ottenuta eseguendo la trasformata di Fourier sulla $\chi(k)^{[21]}$.

PCN:

In questo complesso è stata ipotizzata una coordinazione P3 per il metallo centrale, e per la procedura di fitting è stato utilizzato lo stesso modello impiegato per le analisi di PTA e DAPTA senza apportare alcuna modifica alla struttura.

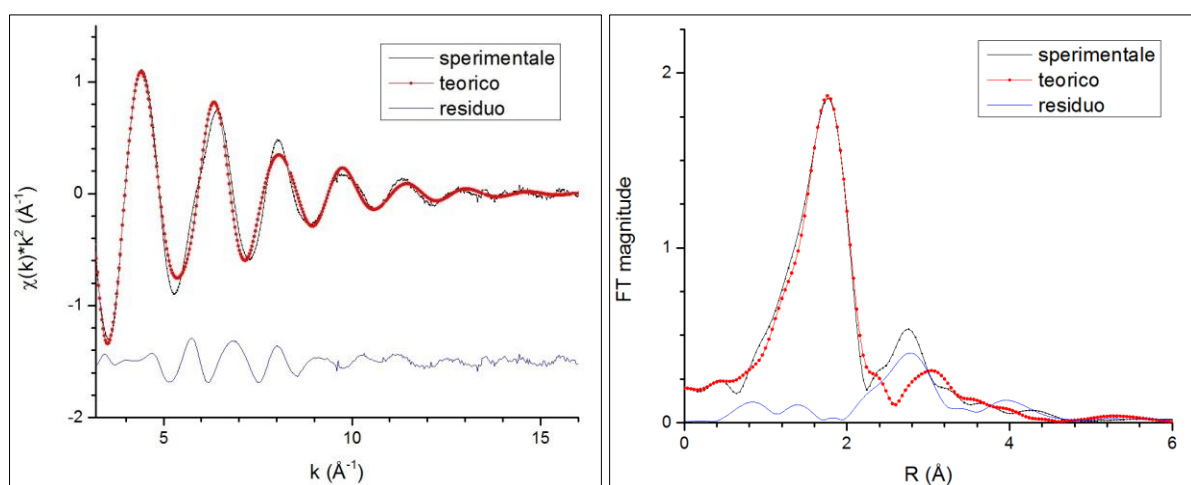


Figure 51 e 52: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso PCN (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra). E' stato utilizzato lo stesso modello impiegato per PTA e DAPTA

Parametro	Valore iniziale da modello ^[40]	PCN
NC	3	3 (fisso)
Cu-P (Å)	2,257	2,210
σ^2 (Å)	-	0,008
P-C (Å)	1,841	1,810
σ^2 (Å)	-	0,006
Cu---C (Å)	3,554	3,374
σ^2 (Å)	-	0,021
θ [Cu-P-C] (°)	119	114
σ^2 (°)	-	37
Residuo	-	$1,0 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8981
S_0^2	-	0,97

Tabella 7: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di PCN (modello PTA)

Le figg. 51-52 e la tabella 7 mostrano il risultato della prova: dalla trasformata di Fourier si osserva una buona corrispondenza rispetto alla prima shell ma una mancata copertura della seconda; inoltre tutti i parametri risultano molto discostati dai valori del modello. E' stata dunque abbandonata l'ipotesi di una coordinazione P3 (figura 53) e si è pensato a una possibile interazione dei gruppi -CN con il metallo centrale durante il processo di cristallizzazione. E' stato perciò adottato lo stesso modello impiegato per l'analisi di PN3 eliminando la parte triazolica e inserendo invece un gruppo -CN per ottenere i contributi teorici Cu-N e Cu-N-C.

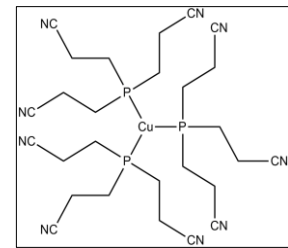


Figura 53: coordinazione P3 per PCN, inizialmente ipotizzata

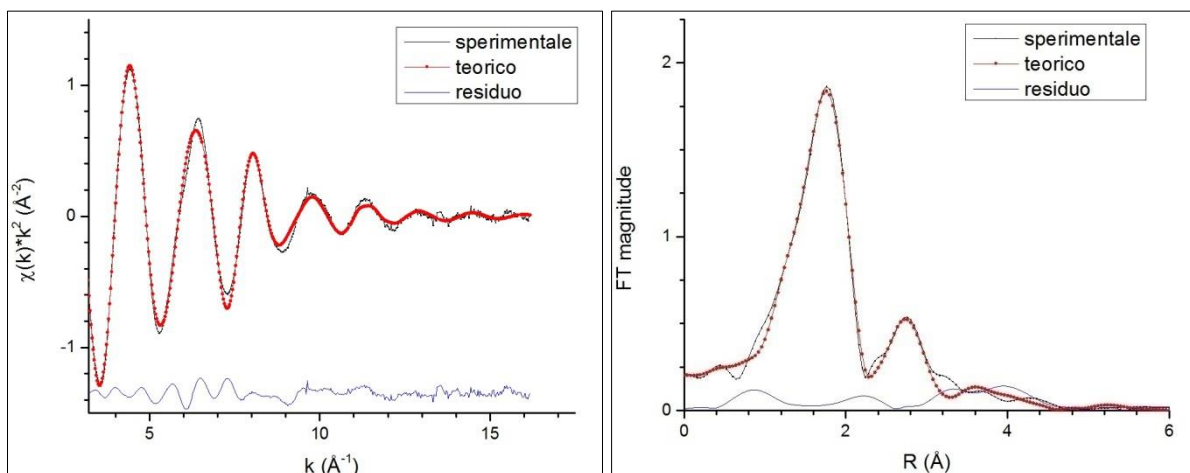


Figure 54 e 55: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso PCN (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra). E' stato utilizzato il modello adottato per PN3, opportunamente modificato

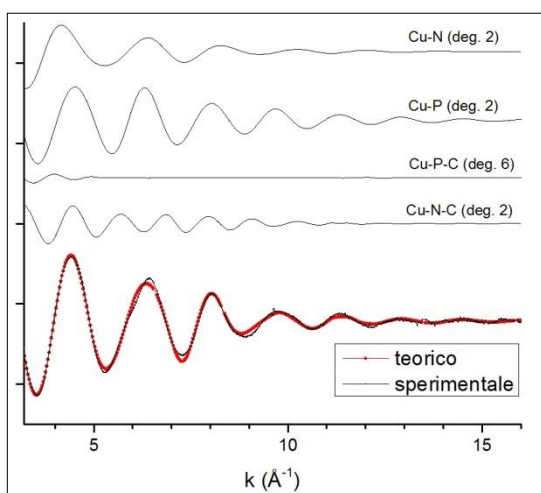


Figura 56: composizione del segnale teorico nel fit di PCN

Dalla figura 55 si può osservare come il picco di seconda shell abbia ora una corrispondenza in questa prova successiva. Si noti anche il peso sul segnale totale del contributo Cu-N-C (figura 56). Si è passati da una coordinazione 3 (P3) a una di 4 (P2N2) per il metallo centrale. In questo modo la rilevanza di Cu-P e Cu-P-C è fortemente diminuita.

Parametro	Valore iniziale da modello ^[14]	PCN
NC (P+N)	4 (totale)	2+2 (fisso)
Cu-N (Å)	2.030	1,995
σ^2 (Å)	-	0,008
Cu-P (Å)	2.230	2,237
σ^2 (Å)	-	0,006
P-C (Å)	1.834	1,848
σ^2 (Å)	-	0,002
Cu---C[P] (Å)	3.415	3,560
σ^2 (Å)	-	0,039
θ [Cu-P-C] (°)	119	121
σ^2 (°)	-	60
N-C (Å)	1.134	1,140
σ^2 (Å)	-	0,003
Cu---C[N] (Å)	3.145	3,090
σ^2 (Å)	-	0,014
θ [Cu-N-C] (°)	167	160
σ^2 (°)	-	11
Residuo	-	$2,7 \cdot 10^{-7}$
E_0 (eV)	-	8986
S_0^2	-	0,85

Tabella 8: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di PCN (modello PN3)

I parametri finali ottenuti dalla procedura di fitting e mostrati in tabella 8 risultano molto simili a quelli del modello scelto, e ciò ha stabilito la maggiore affidabilità di quest'ultimo rispetto alla struttura ricavata da PTA. Il valore della distanza N-C è compatibile con quella solitamente trovata per tripli legami carbonio-azoto, confermando l'effettiva interazione dei gruppi -CN con Cu(I) durante la cristallizzazione del composto (con molta probabilità intermolecolare, ma non sono escluse interazioni intramolecolari).

Per l'affinamento dell'analisi si è deciso di effettuare una scansione parametrica (tutti gli altri parametri rimangono costanti) degli angoli Cu-P-C e Cu-N-C e dei numeri di coordinazione parziali (tabella 9):

Parametro	Valore post-scan
θ [Cu-P-C] (°)	119
θ [Cu-N-C] (°)	180
NC (N)	2,3
NC (P)	1,7

Tabella 9: Risultati della scansione parametrica per PCN

La scansione conferma la coordinazione P2N2 per il complesso (figura 57). Mentre per l'angolo Cu-P-C è stato trovato un valore in accordo con i dati cristallografici, Cu-N-C è risultato invece esattamente 180°, dunque la struttura Cu-N-C non risulterebbe piegata ma perfettamente lineare, e il picco di seconda shell è quindi molto più intenso del normale grazie al fenomeno di superfocusing^{[14][21]}.

La tabella 10 mostra i parametri ottenuti dopo una prova eseguita fissando gli angoli sui valori trovati dalla scansione e lasciando variabili i numeri di coordinazione. Si noti il ritrovamento della coordinazione P2N2.

Parametro	Valore iniziale da modello	PCN (prova post-scan)
NC (P+N)	4 (totale)	2,4+1,9 (2+2)
Cu-N (Å)	2.030	1,994
σ^2 (Å)	-	0,010
Cu-P (Å)	2.230	2,236
σ^2 (Å)	-	0,005
P-C (Å)	1.834	1,858
σ^2 (Å)	-	0,031
Cu---C[P] (Å)	3.415	3,491
σ^2 (Å)	-	0,035
θ [Cu-P-C] (°)	119	119 (fisso)
σ^2 (°)	-	60
N-C (Å)	1.134	1,152
σ^2 (Å)	-	0,007
Cu---C[N] (Å)	3.145	3,134
σ^2 (Å)	-	0,011
θ [Cu-N-C] (°)	180	180 (fisso)
σ^2 (°)	-	56
Residuo	-	$2,9 \cdot 10^{-7}$
E_0 (eV)	-	8986
S_0^2	-	0,80

Tabella 10: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di PCN (modello PN3) dopo le modifiche apportate ai valori di partenza a seguito della scansione parametrica

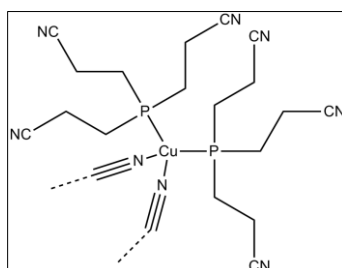


Figura 57: coordinazione P2N2 trovata dopo l'analisi EXAFS di PCN

PCO:

L'analisi del complesso PCO è risultata problematica per via della cattiva qualità della misura sperimentale a disposizione; inoltre nessuna delle ipotesi avanzate sulla possibile coordinazione è risultata corretta. Sono state infatti proposte tre possibili configurazioni, P4, P3 o P2O2, ma nessuna di esse ha portato a un fit soddisfacente tranne P2O2 (figura 58). E' stato in ogni caso evidente sin dalle prime prove la presenza di interazioni Cu-O, e le analisi sono state incentrate nella determinazione del numero di atomi di O legati al metallo centrale.

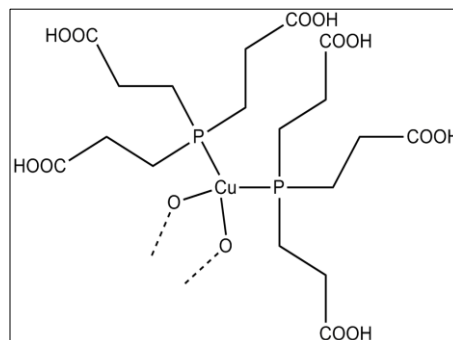


Figura 58: coordinazione P2O2 ipotizzata per PCO

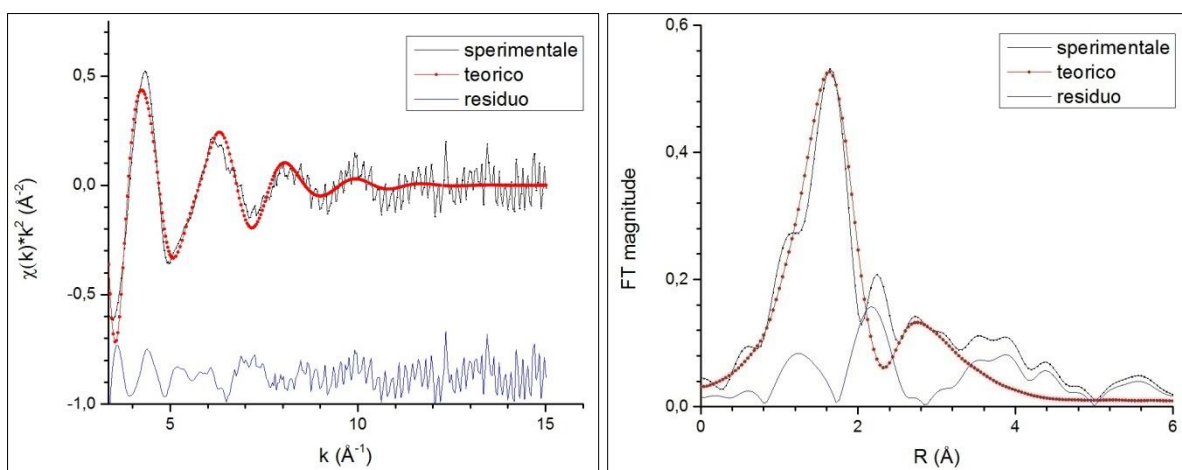


Figure 59 e 60: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso PCO (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione P2O2

Dai grafici soprastanti è evidente che lo spettro presenta un rapporto segnale/rumore eccessivamente basso; sarebbe stato opportuno renderlo più elevato moltiplicando la $\chi(k)$ per k anziché per k^2 , ma si è deciso di non procedere in questo modo per avere dati perfettamente confrontabili con quelli degli altri complessi. Si noti come il rumore nella funzione EXAFS (figura 59) si ripercuota nella trasformata come una serie di picchi aggiuntivi che, di fatto, non rappresentano in alcun modo le interferenze indotte dal cammino fotoelettronico.

Nell'analisi il contributo Cu-O-C non è stato considerato poiché non necessario ai fini del calcolo, volto alla determinazione dei numeri di coordinazione.

Parametro	Valore iniziale da modello ^[14]	PCO
CN (P+O)	2+2	2+2 fisso
Cu-O (Å)	2.200 (ipotizzato)	2,048
σ^2 (Å)	-	0,011
Cu-P (Å)	2.190	2,271
σ^2 (Å)	-	0,035
P-C (Å)	1.834	1,825
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu---C[P] (Å)	3,415	3,444
σ^2 (Å)	-	0,132
θ [Cu-P-C] (°)	118	114
σ^2 (°)	-	60
Residuo	-	$8,4 \cdot 10^{-7}$
E_0 (eV)	-	8988
S_0^2	-	0,74

Tabella 11: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di PCO per la configurazione P2O2

Si osservi, dalla tabella 11, come la distanza Cu-P sia nettamente discostata dal valore del modello; inoltre il fattore di smorzamento è troppo elevato per una distanza di prima shell, e questo induce a pensare a una forzatura del software volta all'ottenimento di un fit discreto.

Sono state perciò provate varie combinazioni (P3O, PO3, P2O, PO2) al fine di determinare l'effettiva coordinazione di Cu(I) all'interno del complesso studiato. Di seguito è riportato nelle figg. 61-62 e in tabella 12 i risultati della procedura di fitting migliore, ottenuta inserendo come configurazione PO3.

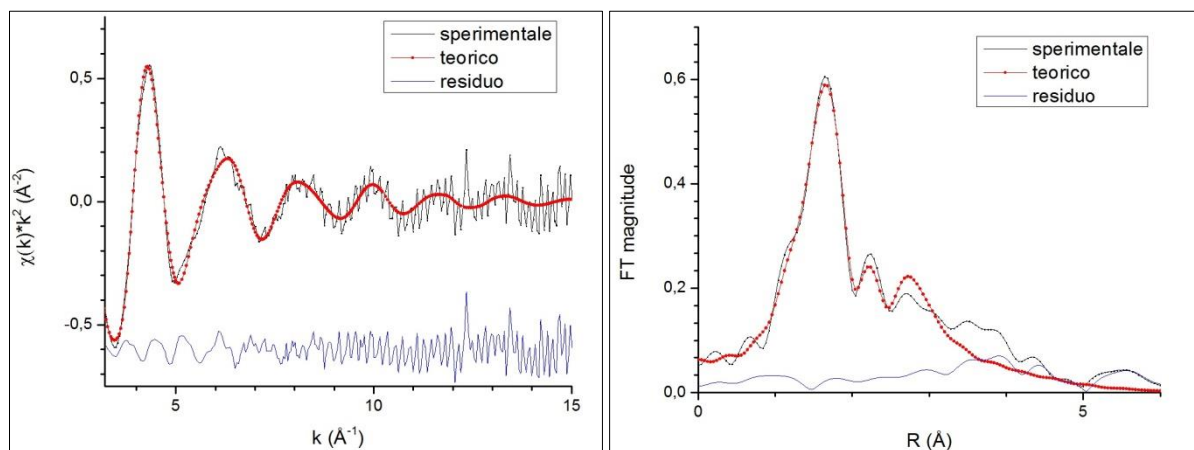


Figure 61 e 62: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso PCO (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione PO3

Parametro	Valore iniziale da modello	PCO
Cu-P (Å)	2,190	2,172
σ^2 (Å)	-	0,006
Cu-O (Å)	2,200	2,129
σ^2 (Å)	-	0,009
P-C (Å)	1,834	1,810
σ^2 (Å)	-	0,002
Cu--C (Å)	3,415	3,341
σ^2 (Å)	-	0,042
θ (°)	118	114
σ^2 (°)	-	60
Residuo	-	$4,9 \cdot 10^{-7}$
E_0 (eV)	-	8997
S_0^2	-	0,84

Tabella 12: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di PCO per la configurazione PO3

Con questa prova sono stati ottenuti parametri decisamente più simili a dati analoghi trovati in letteratura^{[14][30][40]}, il residuo è risultato inferiore e dai grafici la qualità della corrispondenza tra segnali teorico e sperimentale (figg. 61-62) è visibilmente migliorata. Come verifica dei risultati è stata condotta una scansione parametrica sui numeri di coordinazione (tabella 13):

Parametro	Valore post-scan
NC (P)	0,7
NC(O)	2,9

Tabella 13: Risultati della scansione parametrica per PCO

Si può dunque supporre che la coordinazione di Cu(I) nel complesso PCO allo stato solido sia PO3 (figura 63); l'unico dato anomalo sembrerebbe essere il valore di E_0 trovato dal calcolo (8997 eV), e ciò potrebbe essere causato dalla bassa qualità della misura sperimentale.

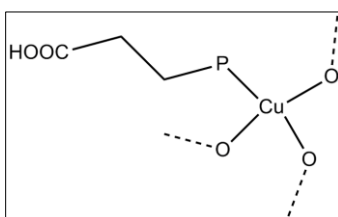


Figura 63: coordinazione effettiva trovata per PCO

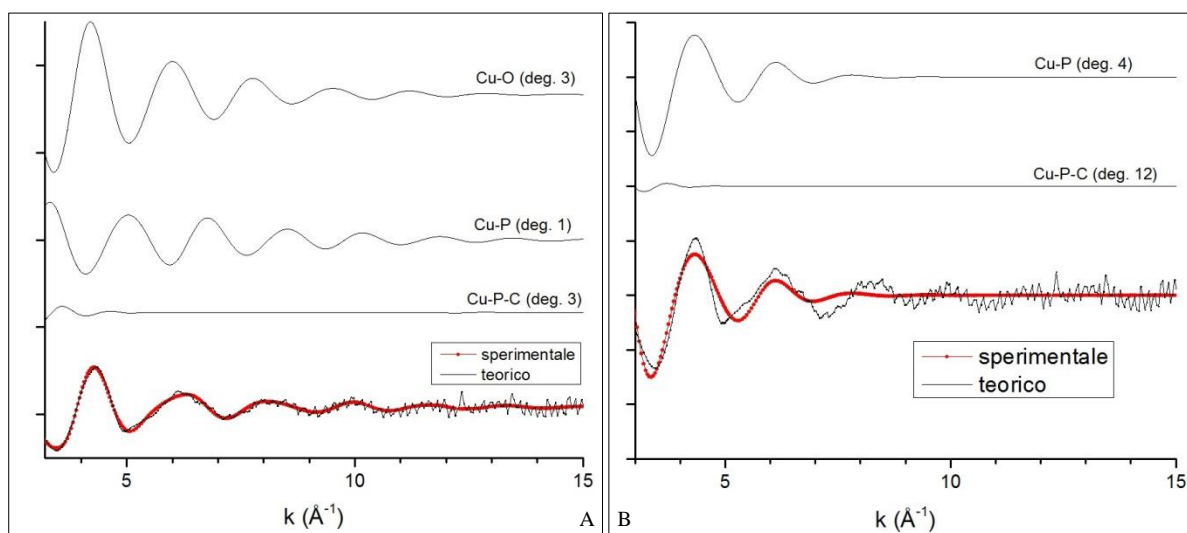


Figura 63 A-B: confronto tra le composizioni dei segnali teorici trovate per le prove di coordinazione PO3 (A) e P4 (B). Si noti il sostanziale miglioramento della qualità del fit dovuto all'introduzione del contributo Cu-O: ciò indica chiaramente la sua presenza all'interno del complesso.

Confronto tra i complessi di Cu(II)

Analisi pre-edge

Confronto solidi:

Le figg. 64-71 mostrano i picchi di pre-edge rispettivamente per le transizioni elettroniche di Cu(II) $1s \rightarrow 3d$ ^[29] (figure pari) e la $1s \rightarrow 4p$ + “shakedown” (SD) dovuto al trasferimento di carica da legante a metallo^[26] (figure dispari). Quest’ultimo dipende dalla differenza energetica tra il 3d di Cu(II) e gli orbitali di valenza dei leganti, dal grado di covalenza iniziale e da quello di rilassamento finale degli orbitali, e si verifica ad energia inferiore rispetto alla transizione diretta^[29]. Una distorsione della geometria tetraedrica causa l’incremento dell’interazione di anti-legame lungo l’asse z , quindi aumento dell’energia e diminuzione in intensità di $1s \rightarrow 4p_z$; confrontando i dati di letteratura, le intensità e le energie trovate per i complessi studiati sono compatibili con una geometria pentacoordinata^[29].

Queste transizioni identificano il metallo centrale come Cu(II); infatti, in Cu(I) la transizione $1s \rightarrow 4p$ è priva del contributo di trasferimento di carica^[29], è spostato a energie più basse (si confrontino i dati della tabella 14 con quelli della tabella 2) e risulta molto più intensa^[30]. La transizione $1s \rightarrow 3d$ è invece assente in Cu(I) poiché, essendo una specie d^{10} , tutti e cinque gli orbitali disponibili risultano occupati.

Le differenze sia di intensità sia di energia tra i picchi $1s \rightarrow 3d$ nei complessi all’interno della stessa classe possono essere dovute agli isopropili che, almeno nelle classi 1-2-3, sono gli unici elementi di distinzione nella coppia di molecole.

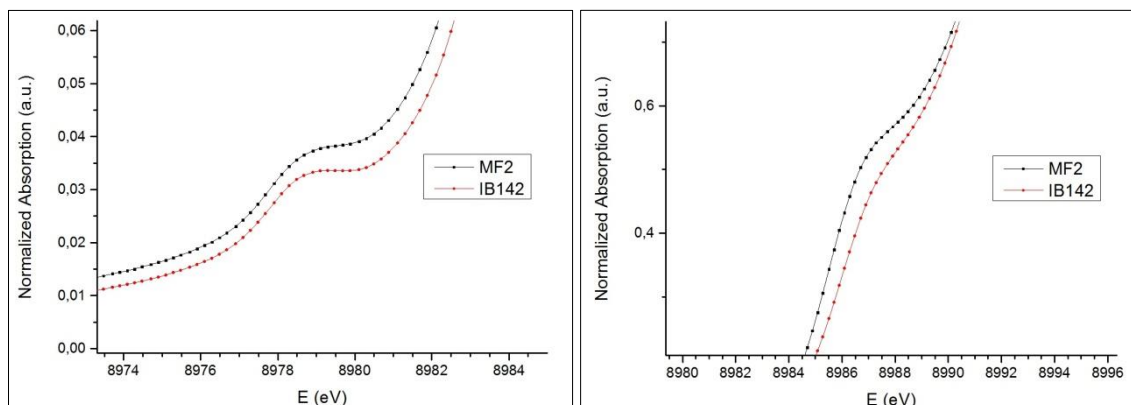


Figure 64 e 65: confronto picchi di pre-edge $1s \rightarrow 3d$ (a sinistra) e $1s \rightarrow 4p$ + SD (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 1, allo stato solido

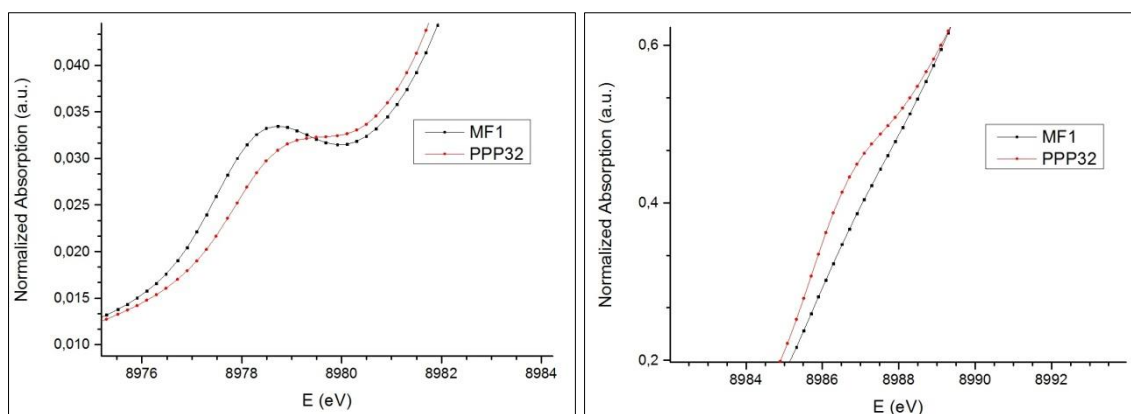


Figure 66 e 67: confronto picchi di pre-edge $1s \rightarrow 3d$ (a sinistra) e $1s \rightarrow 4p + SD$ (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 2, allo stato solido

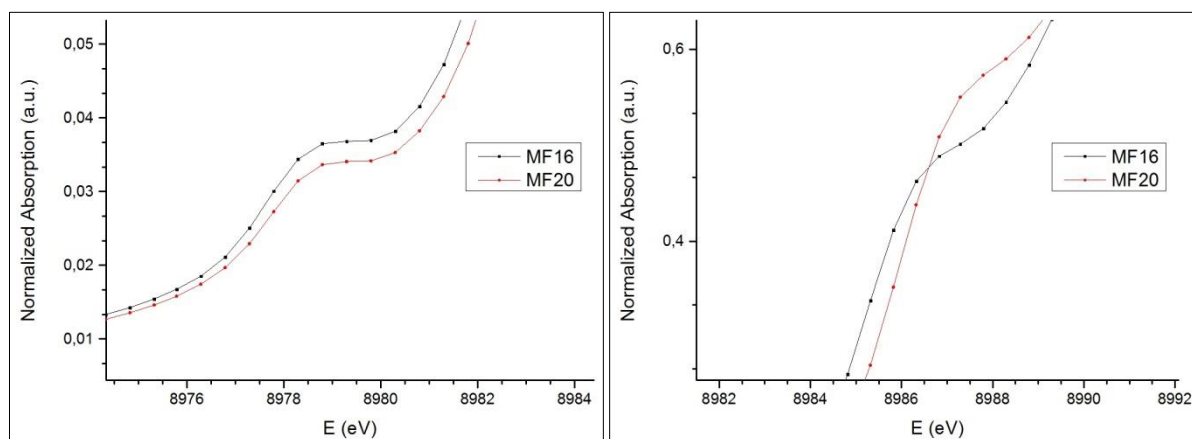


Figure 68 e 69: confronto picchi di pre-edge $1s \rightarrow 3d$ (a sinistra) e $1s \rightarrow 4p + SD$ (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 3, allo stato solido

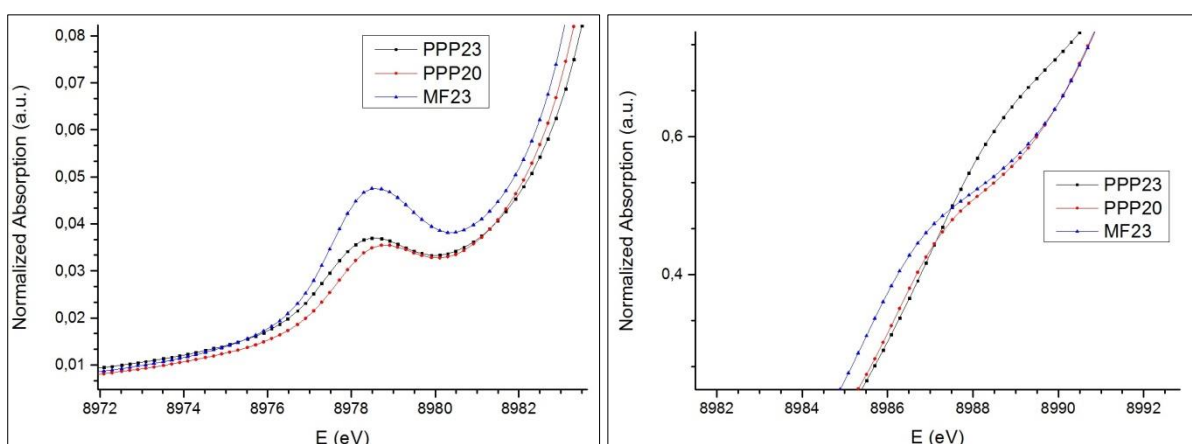


Figure 70 e 71: confronto picchi di pre-edge $1s \rightarrow 3d$ (a sinistra) e $1s \rightarrow 4p + SD$ (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 4, allo stato solido

Classe	Complesso	1s→3d (eV)	1s→4p + SD (eV)
1	MF2	8978,8	8986,9
	IB142	8978,8	8987,2
2	MF1	8978,6	8987,0
	PPP32	8978,7	8986,7
3	MF16	8978,6	8986,6
	MF20	8978,9	8987,3
4	PPP23	8978,4	8988,4
	PPP20	8978,5	8987,3
	MF23	8978,6	8986,9

Tabella 14: energie associate alle transizioni caratteristiche di Cu(II) nei complessi studiati allo stato solido

Classe	Complesso	Area picco 1s→3d	R ² di fit	Area picco 1s→4p + SD	R ² di fit
1	MF2	0,013	0,99549	0,377	0,99980
	IB142	0,017	0,99867	0,177	0,99965
2	MF1	0,029	0,99877	0,069	0,99923
	PPP32	0,026	0,99809	0,146	0,99986
3	MF16	0,031	0,99815	0,248	0,99889
	MF20	0,031	0,99643	0,280	0,99993
4	PPP23	0,047	0,99948	0,206	0,99876
	PPP20	0,040	0,99930	0,166	0,99969
	MF23	0,075	0,99745	0,221	0,99961

Tabella 15: risultati analisi pre-edge per i complessi di Cu(II) allo stato solido

Dalla tabella 15 si può evincere come la procedura di fitting per i picchi di pre-edge sia leggermente più attendibile per la transizione 1s→4p, osservando anche l'entità delle aree sottese. Si noti come esista un ordine crescente, dalla classe 1 alla 4, per l'entità della transizione 1s→3d: è possibile una tendenza crescente per quanto riguarda la distorsione della geometria e un ipotetico aumento della simmetria molecolare.

Nella transizione 1s→4p + SD, il contributo dato dal trasferimento di carica è influenzato dal tipo di eteroatomo (es. N, O, S, Cl) presente nella sfera di coordinazione; nei complessi

studiati, tramite un confronto dei dati di letteratura, è deducibile la presenza di atomi di Cl^[29]. Tramite l'analisi EXAFS è dunque necessario individuare la presenza e il numero di atomi di Cl, presenti come Cl⁻ o CuCl₄²⁻, all'interno del reticolo cristallino, confrontando i risultati ottenuti con i dati ottenuti dalle prove di diffrazione a raggi X.

Confronto soluzioni:

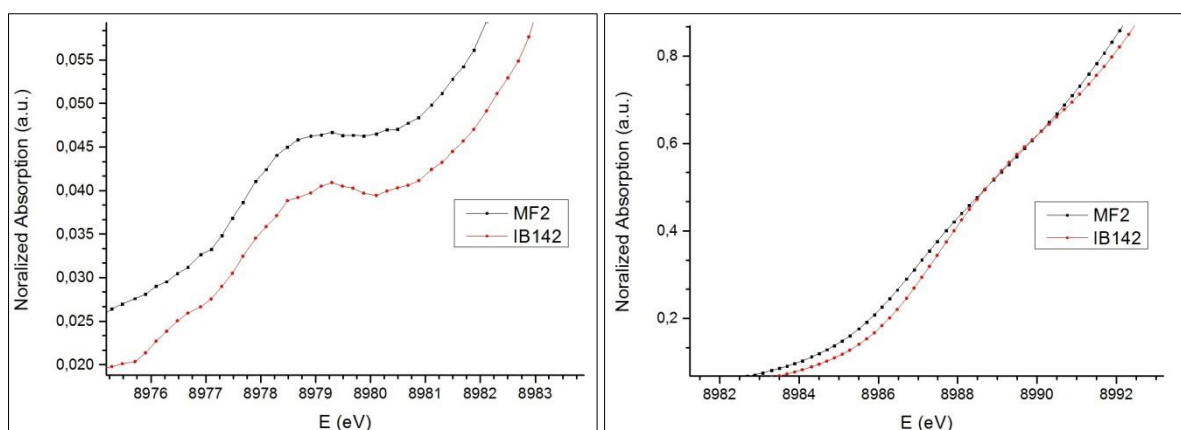


Figure 72 e 73: confronto picchi di pre-edge 1s→3d (a sinistra) e 1s→4p + SD (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 1, in soluzione

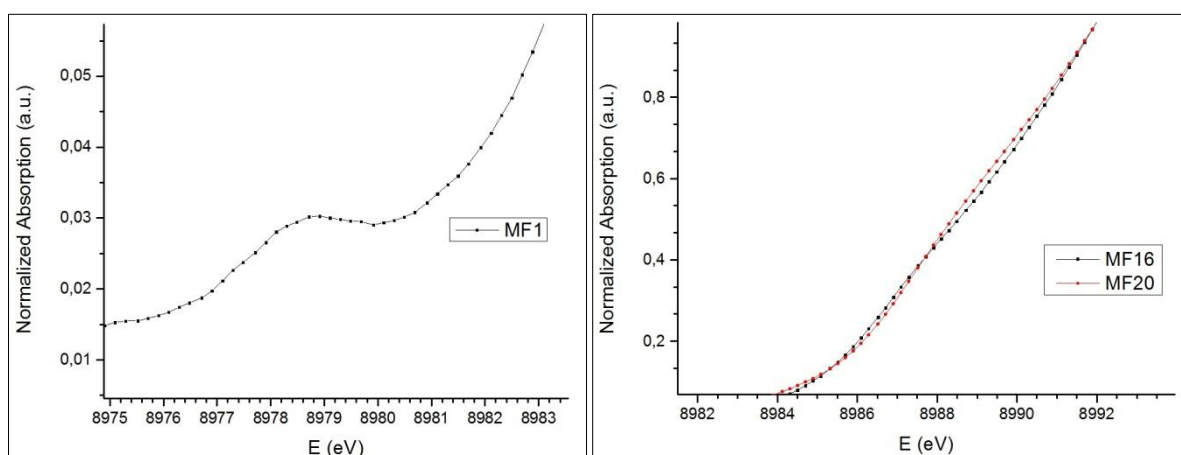


Figure 74 e 75: picco di pre-edge 1s→3d per uno dei complessi di Cu(II), classe 2, in soluzione (a sinistra); confronto picchi di pre-edge 1s→4p + SD per i complessi di Cu(II), classe 3, in soluzione (a destra)

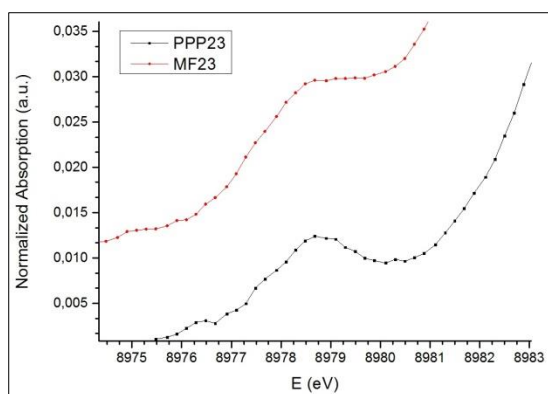


Figura 76: confronto picchi di pre-edge $1s \rightarrow 3d$ per i complessi di Cu(II), classe 4, in soluzione

Le figg. 72-76 mostrano le stesse transizioni elettroniche tipiche di Cu(II) negli spettri dei complessi studiati, e queste misure sono state compiute su soluzioni in MeOH/H₂O 1:1 a concentrazioni riportate in tabella 16. Non si è avuto a disposizione la misura in soluzione di PPP32 (classe 2) per motivi di solubilità troppo bassa, mentre lo spettro in soluzione di PPP20 (classe 4) non è stato analizzato poiché il

campione era troppo diluito (1 g/L). Le soluzioni sono state preparate al momento dell'utilizzo presso i laboratori del sincrotrone ELETTRA.

Si noti che per i composti di classe 2 e 4 manca la transizione $1s \rightarrow 4p$, mentre per quelli della classe 3 è assente quella $1s \rightarrow 3d$: ciò è dovuto al fatto che non è stato possibile distinguere alcun picco dalla linea di base, oppure la risoluzione sperimentale era troppo bassa.

Classe	Complesso	Concentrazione soluzione (g/L)
1	IB142	6,5
	MF2	6,5
2	MF1	18,5
3	MF16	10,0
	MF20	6,1
4	MF23	12,0
	PPP23	12,0

Tabella 16: concentrazioni delle soluzioni di Cu(II) analizzate

Sulla tabella 17 sono state riportate le energie delle transizioni elettroniche: sono sostanzialmente identiche a quelle ottenute per i solidi: le probabili modifiche dell'intorno locale sembra dunque non influenzarle.

La tabella 18 mostra il risultato della procedura di fitting sui picchi di pre-edge che è stato possibile distinguere; confrontando infatti i valori ottenuti con quelli della tabella 15 si nota subito un crollo di tutte le intensità, dovuto sia alla diluizione stessa sia, probabilmente, a una stabilizzazione della geometria molecolare ad opera del solvente che ha causato un aumento

del grado di simmetria del sistema, rendendo perciò le transizioni osservate meno permesse. Nel caso di $1s \rightarrow 4p$ è stata ipotizzata anche la perdita di atomi di Cl dei contro-anioni, sostituiti da atomi di O del solvente, e ciò ha modificato in intensità il contributo dato al trasferimento di carica legante-metallo^[29]. E' comunque da rilevare la peggiore qualità del fit, soprattutto il pre-edge $1s \rightarrow 3d$ di IB142; l'entità della transizione $1s \rightarrow 4p$ dello stesso complesso fa invece supporre la presenza residua di atomi di Cl legati al metallo centrale dopo il processo di cristallizzazione.

Classe	Complesso	$1s \rightarrow 3d$ (eV)	$1s \rightarrow 4p$ (eV)
1	MF2	8978,8	8988,2
	IB142	8978,5	8988,9
2	MF1	8978,5	-
3	MF16	-	8987,7
	MF20	-	8987,3
4	PPP23	8977,4	-
	MF23	8978,6	-

Tabella 17: energie associate alle transizioni caratteristiche di Cu(II) nei complessi studiati in soluzione

Classe	Complesso	Area picco $1s \rightarrow 3d$	R^2 di fit	Area picco $1s \rightarrow 4p$	R^2 di fit
1	MF2	0,015	0,99489	0,032	0,99769
	IB142	0,021	0,98405	0,104	0,99430
2	MF1	0,015	0,99145	-	-
3	MF16	-	-	0,057	0,99728
	MF20	-	-	0,046	0,99910
4	MF23	0,013	0,99637	-	-
	PPP23	0,019	0,99392	-	-

Tabella 18: risultati analisi pre-edge per i complessi di Cu(II) in soluzione

Confronto solido-soluzione:

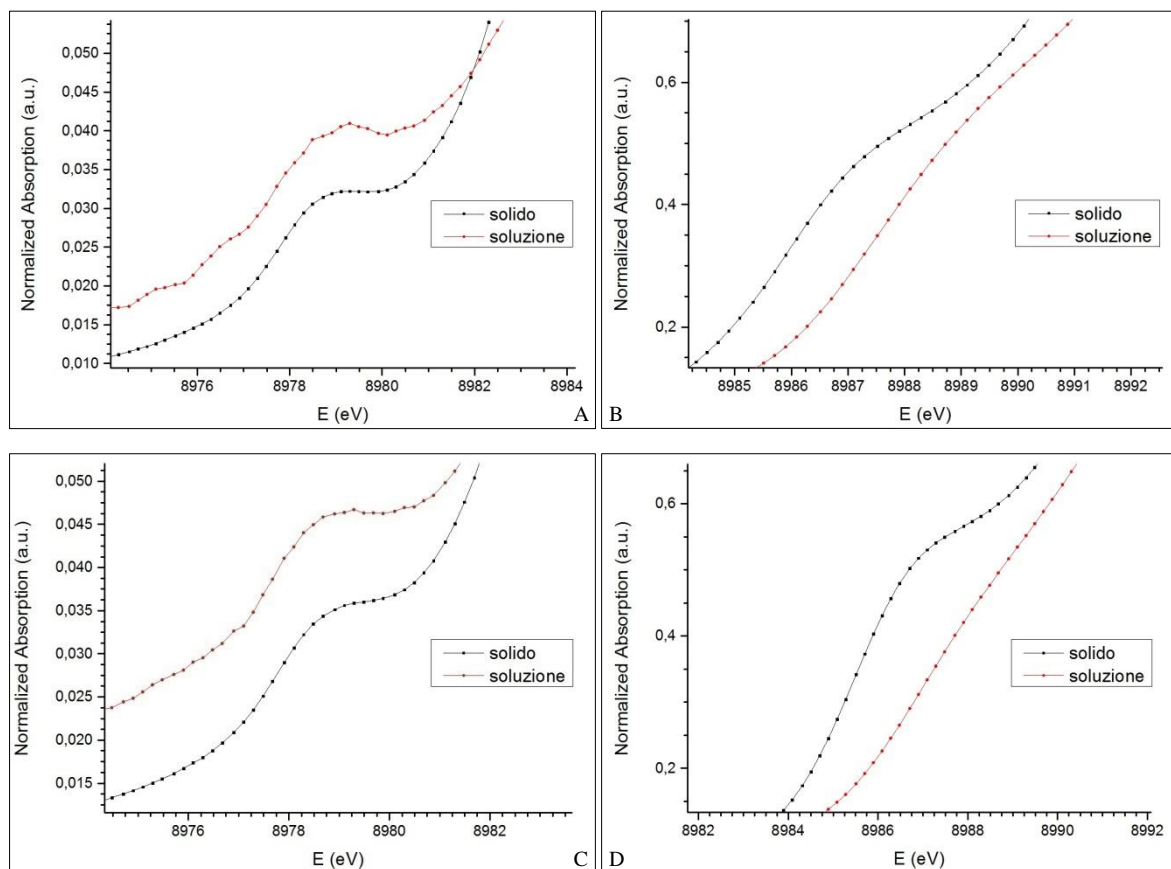


Figure 77 A-D: confronto solido-soluzione dei picchi pre-edge $1s \rightarrow 3d$ (A e C) e $1s \rightarrow 4p$ (B e D) per i complessi di Cu(II), classe 1, IB142 (A-B), e MF2 (C-D)

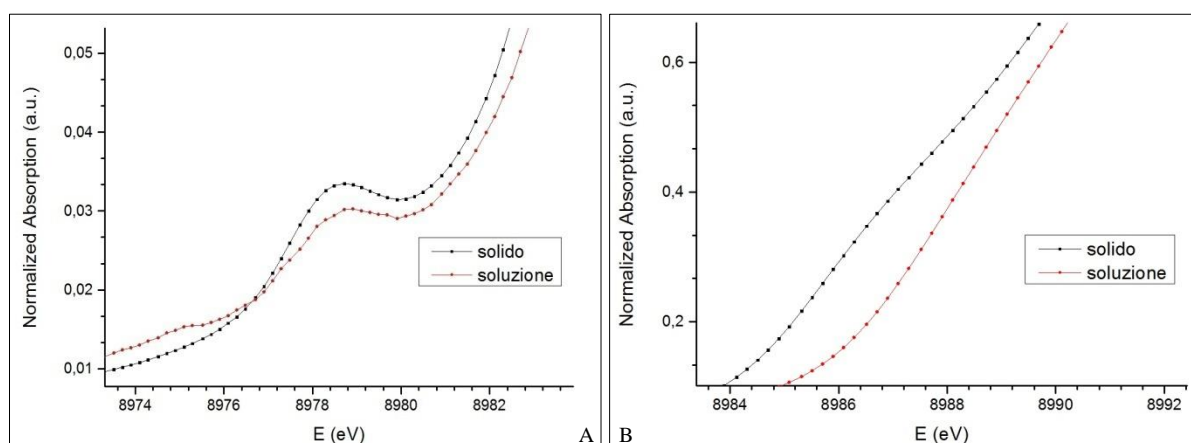


Figure 78 A-B: confronto solido-soluzione dei picchi pre-edge $1s \rightarrow 3d$ (A) e $1s \rightarrow 4p$ (B) per il complesso di Cu(II) MF1, classe 2

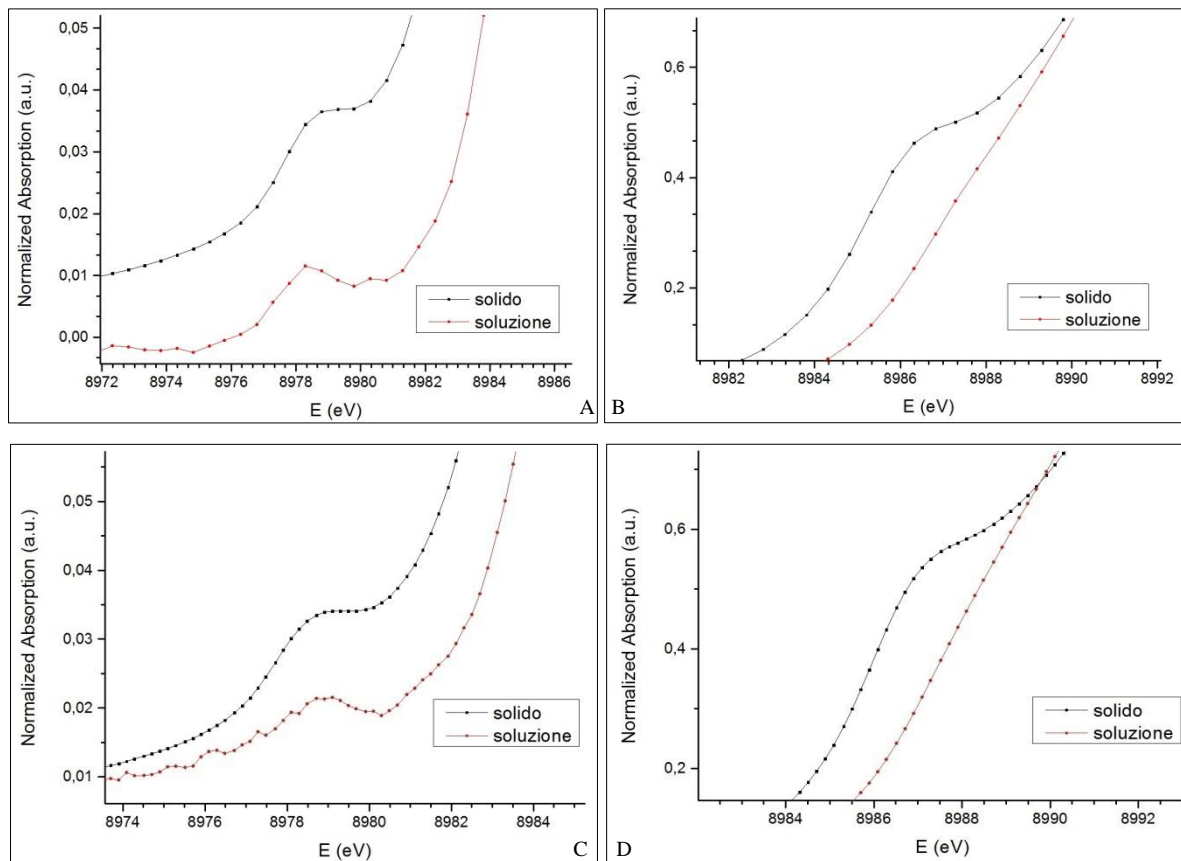


Figure 79 A-D: confronto solido-soluzione dei picchi pre-edge $1s \rightarrow 3d$ (A-C) e $1s \rightarrow 4p$ (B-D) per i complessi di Cu(II), classe 1, MF16 (A-B), e MF20 (C-D)

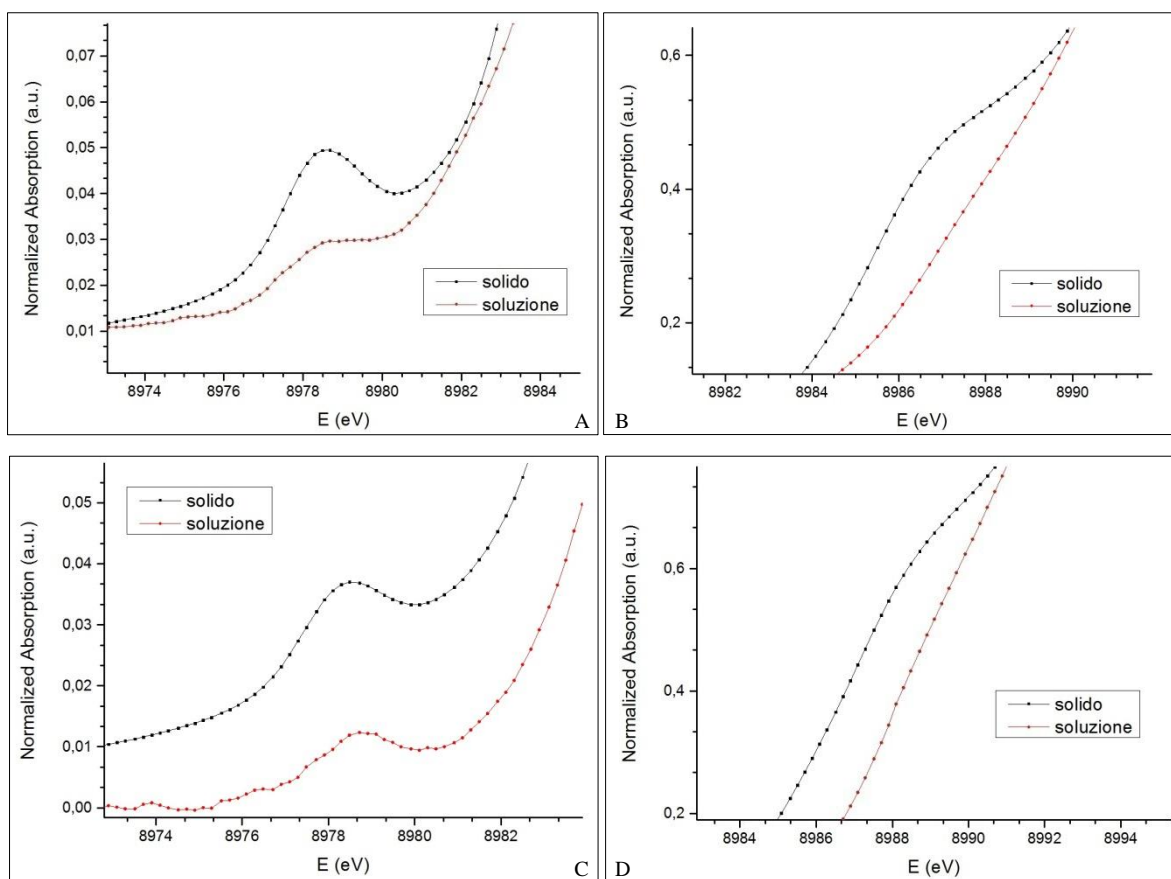


Figure 80 A-D: confronto solido-soluzione dei picchi pre-edge $1s \rightarrow 3d$ (A-C) e $1s \rightarrow 4p$ (B-D) per i complessi di Cu(II), classe 4, MF23 (A-B), e PPP23 (C-D)

Le figure 77-80 mostrano il confronto solido-soluzione dei picchi pre-edge per i vari complessi, dove il confronto è stato possibile. Tutte le transizioni diminuiscono fortemente di intensità dopo la dissoluzione del composto, e ciò fa pensare a una generale stabilizzazione della struttura e aumento della simmetria molecolare ad opera del solvente per tutte le specie studiate (mescolamento degli orbitali $3d-4p$ ^[43]). Perché ciò avvenga atomi di O di H₂O e/o MeOH devono entrare nella coordinazione di Cu(II), sostituendo gli atomi di N dei leganti o quelli di Cl dei contro-anioni; la seconda ipotesi è quella accreditata, data l'interazione Cu-Cl dovuta al processo di cristallizzazione (molto labile in soluzione), inoltre i leganti presenti sono tutti bidentati e quindi capaci di stabilizzare efficacemente il metallo centrale^[43].

Analisi XANES

Confronto solidi:

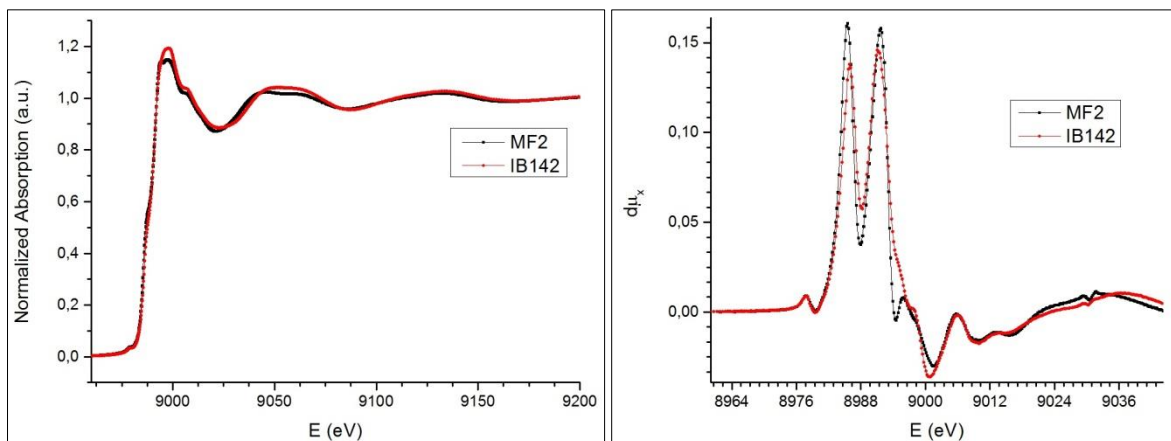


Figure 81 e 82: spettri XAS (a sinistra) e derivate prime associate (a destra) dei complessi di Cu(II), classe 1, allo stato solido

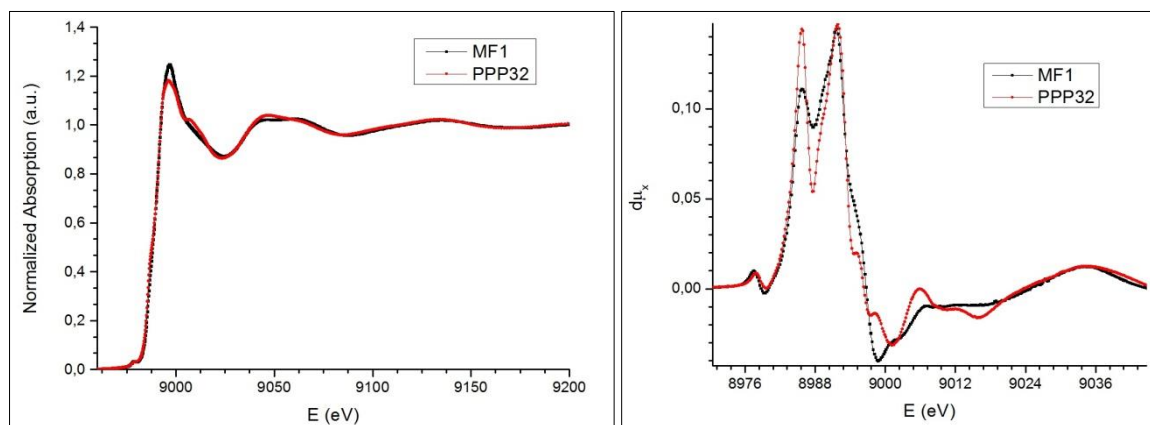


Figure 83 e 84: spettri XAS (a sinistra) e derivate prime associate (a destra) dei complessi di Cu(II), classe 2, allo stato solido

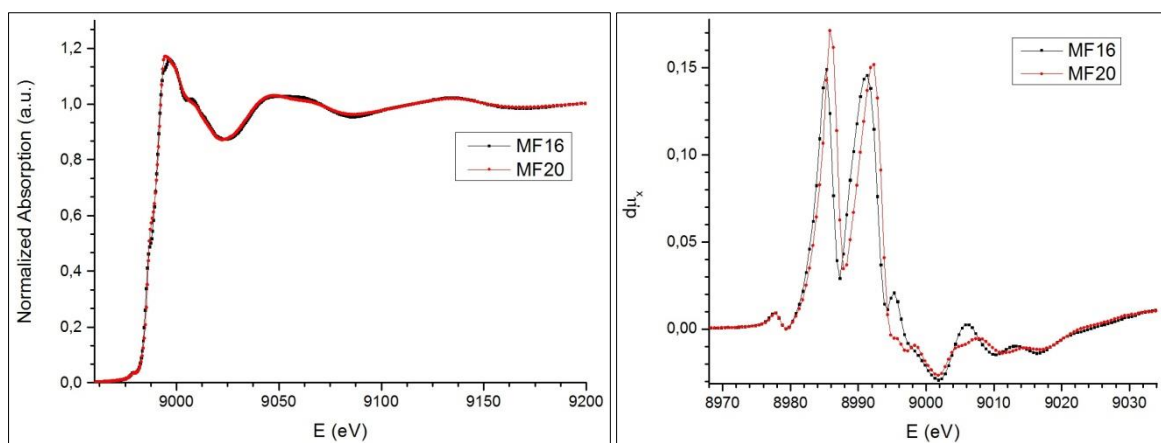


Figure 85 e 86: spettri XAS (a sinistra) e derivate prime associate (a destra) dei complessi di Cu(II), classe 3, allo stato solido

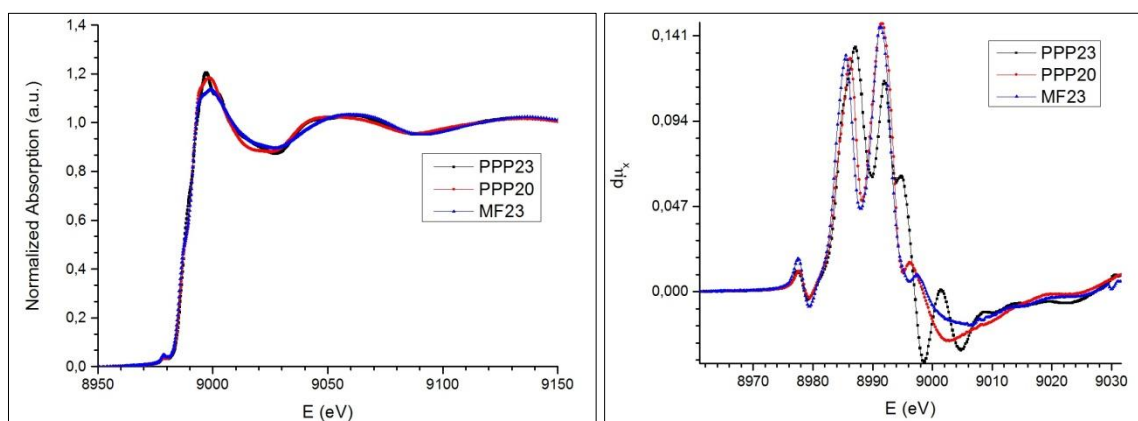


Figure 86 e 87: spettri XAS (a sinistra) e derivate prime associate (a destra) dei complessi di Cu(II), classe 4, allo stato solido

Classe	Complesso	E_0 (eV)
1	MF2	8991,7
	IB142	8991,1
2	MF1	8991,7
	PPP32	8991,9
3	MF16	8991,3
	MF20	8992,3
4	MF23	8991,3
	PPP20	8991,5
	PPP23	8991,9

Tabella 19: energie di edge per i complessi di Cu(II) allo stato solido

Le figure 81-87 mostrano il confronto delle misure sperimentali ottenute per i composti di Cu(II) studiati, allo stato solido, e le relative derivate prime. Nelle classi 1-2-3 vi sono lievi differenze sia nella parte XANES sia in quella EXAFS, segno che il gruppo isopropile, rappresentante l'unica differenza tra le specie all'interno della classe, influenza sia l'assorbimento sia la carica formale del foto-assorbitore, allo stesso modo di come influenza le transizioni elettroniche di Cu(II); nella classe 4 le differenze si fanno più sostanziali, ma in questo caso vi sono variazioni più rilevanti circa la struttura dei leganti (vedere pag. 21). I valori di E_0 mostrati in tabella 19 sono simili a quelli dei complessi dello ione rameoso (vedere la tabella 4): la posizione del salto di assorbimento rimane dunque inalterata all'aumentare della stabilizzazione del catione metallico (l'energia necessaria per la rimozione di un ulteriore elettrone viene incrementata, e un complesso di Cu(II) possedente leganti bidentati è più stabile di uno di Cu(I) avente leganti monodentati^[44]).

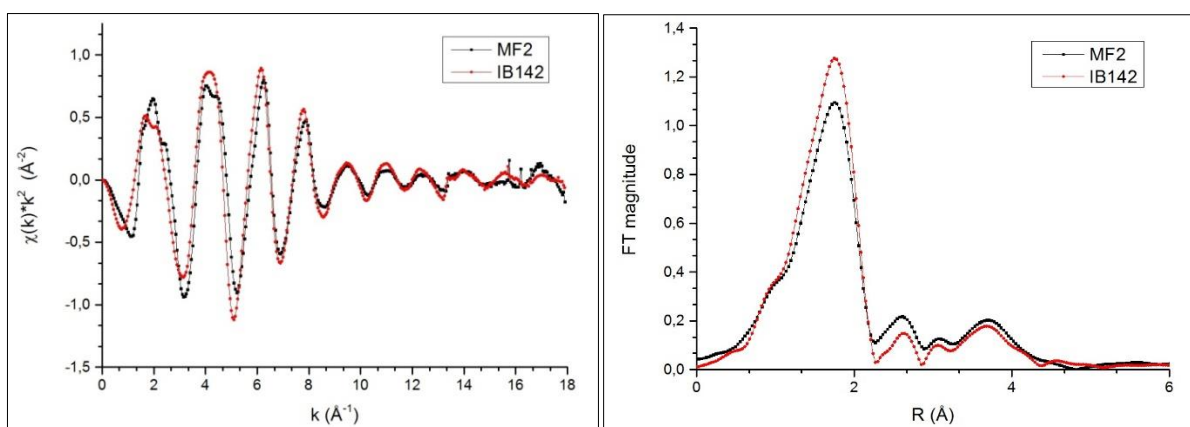


Figure 88 e 89: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 1, allo stato solido

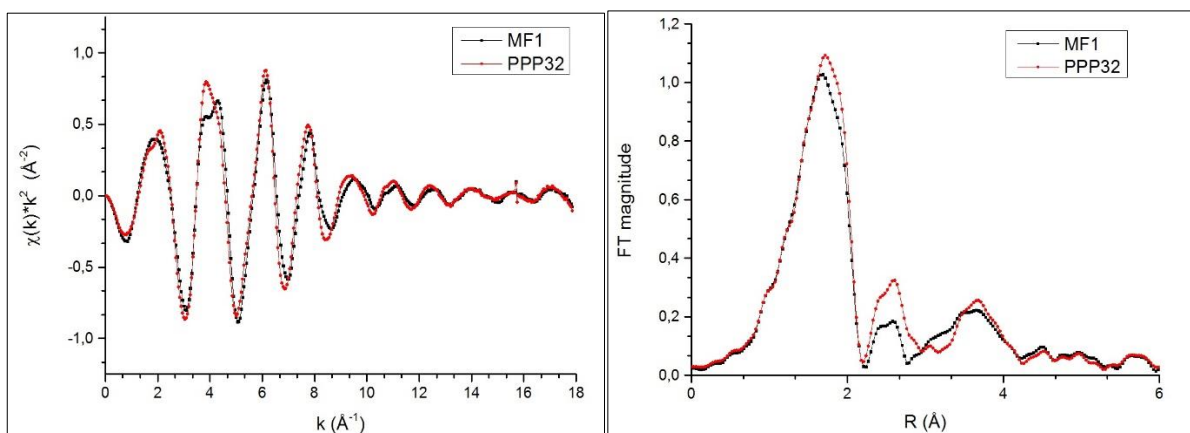


Figure 90 e 91: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 2, allo stato solido

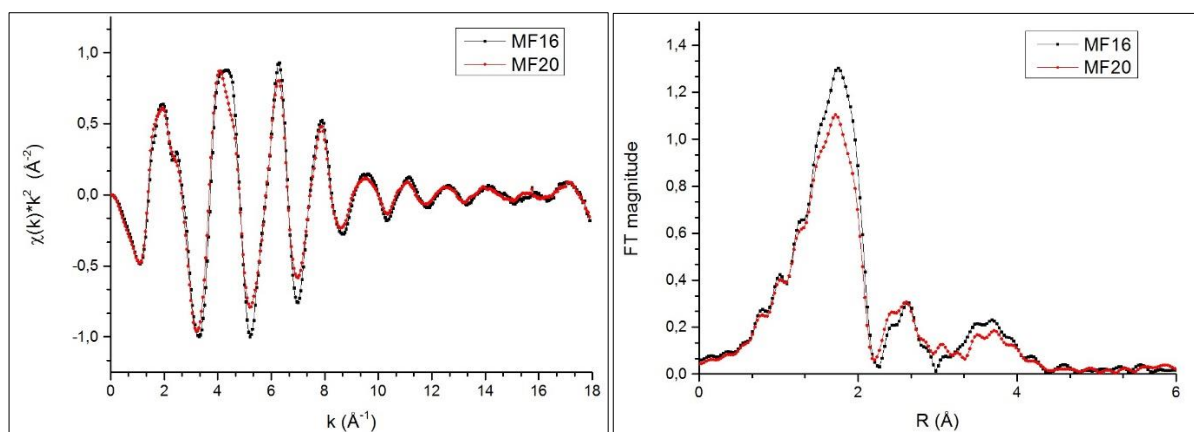


Figure 92 e 93: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 3, allo stato solido

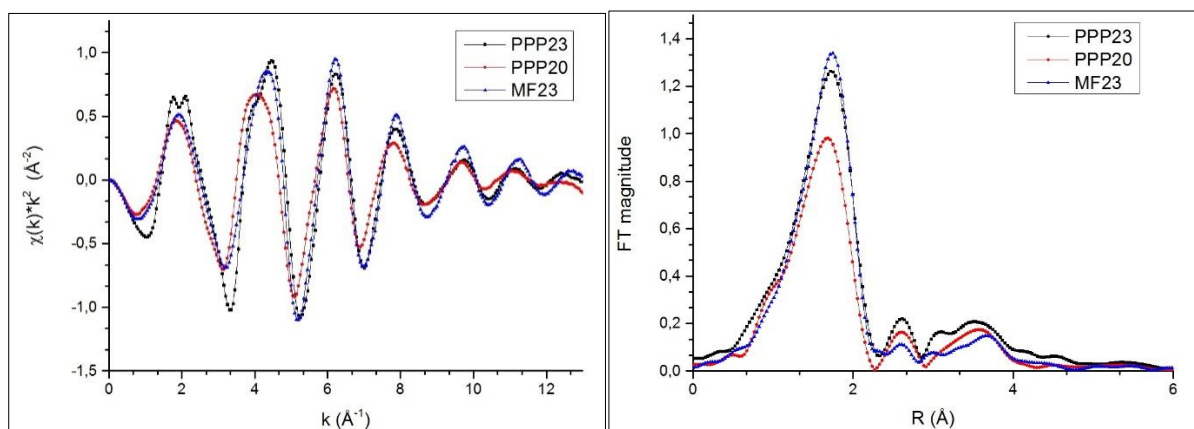


Figure 94 e 95: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 4, allo stato solido

Le figure 88-95 rendono evidenti le differenze nella parte EXAFS dello spettro dei solidi, all'interno della stessa classe: sembra che la presenza del gruppo isopropile causi una sorta di effetto induttivo sulla struttura del legante, poiché nelle classi 1-2-3 il picco di prima shell della specie possedente gli i-Pr risulta più intenso. Il caso della classe 4 appare invece più complesso: è possibile che il gruppo fenilico di PPP20 dia un effetto induttivo opposto a quello dell'isopropile, al contrario del gruppo metilenico di MF23, collegato a un atomo di S. Non si rilevano comunque cambiamenti sostanziali tra componenti della stessa classe, almeno per quanto riguarda i complessi allo stato solido.

Confronto soluzioni:

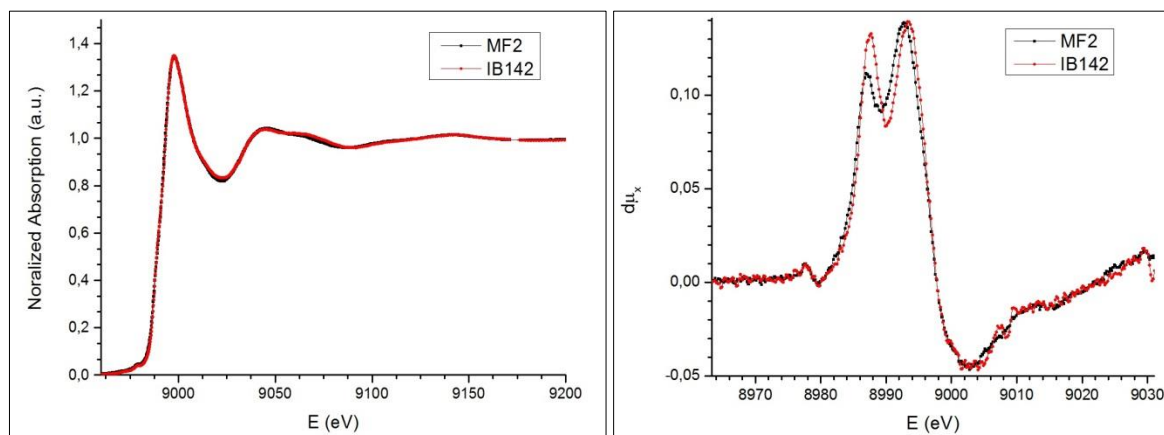


Figure 96 e 97: spettri XAS (a sinistra) e derivate prime associate (a destra) dei complessi di Cu(II), classe 1, in soluzione

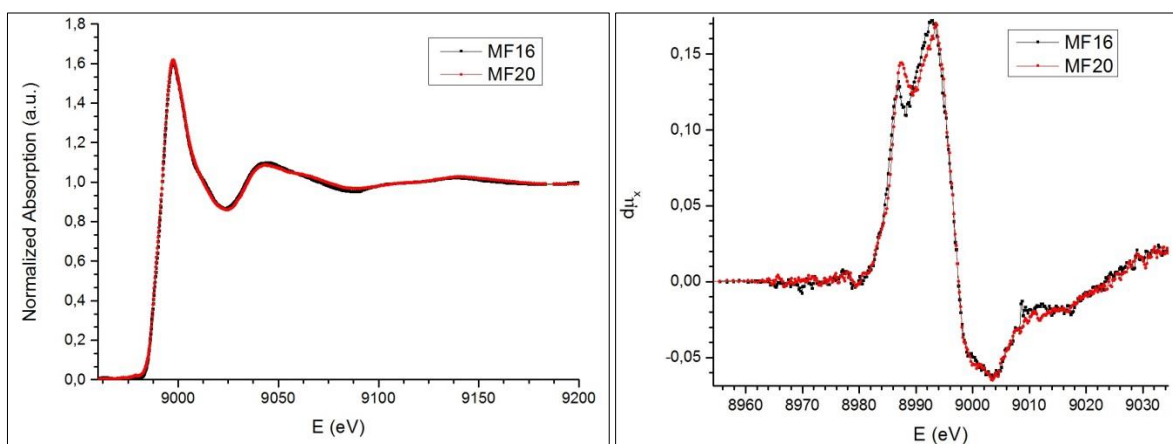


Figure 98 e 99: spettri XAS (a sinistra) e derivate prime associate (a destra) dei complessi di Cu(II), classe 2, in soluzione

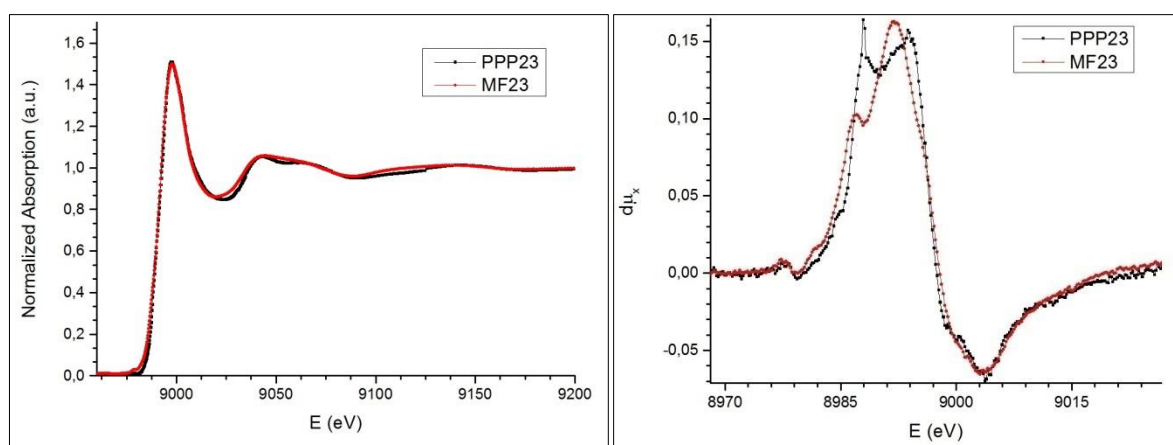


Figure 100 e 101: spettri XAS (a sinistra) e derivate prime associate (a destra) dei complessi di Cu(II), classe 4 in soluzione

Nelle figure 96-101 sono rappresentate le differenze tra gli spettri delle soluzioni dei complessi aventi lo ione rameico come metallo centrale. Rispetto al confronto con i solidi si notano meno diversità, soprattutto nella parte XANES. La tabella 20 mostra invece i valori di E_0 , più alti rispetto a quelli trovati per i campioni solidi: è probabile che la dissoluzione stabilizzi ulteriormente il centro metallico rispetto al sistema cristallino.

Classe	Complesso	E_0 (eV)
1	MF2	8992,7
	IB142	8993,3
2	MF1	8993,7
3	MF16	8992,7
	MF20	8993,5
4	MF23	8991,9
	PPP23	8993,7

Tabella 20: energie di edge per i complessi di Cu(II) in soluzione

Le figure 102-107 mostrano un confronto della parte EXAFS dei complessi di Cu(II) in soluzione. Si osservi come, a valori di k sempre più elevati, la qualità del segnale peggiori rapidamente, a causa del moltiplicatore k . Tutte le trasformate di Fourier sono state ricavate limitando il valore di k massimo a 10 per evitare di includere oscillazioni dovuti all'errore strumentale e non al campione. In questo modo però le analisi (soprattutto quella EXAFS successiva) perdono in accuratezza e sensibilità. Si noti comunque come, per le classi 1-3, le specie possedenti i gruppi isopropilici esibiscono una spalla a frequenza più bassa nel picco di prima shell, mentre per la controparte senza i-Pr la "gobba" risulta appena accentuata. Il fenomeno è presente anche nella classe 4, e il complesso che possiede la spalla più intensa risulta quello senza il solfuro aromatico (pag. 21).

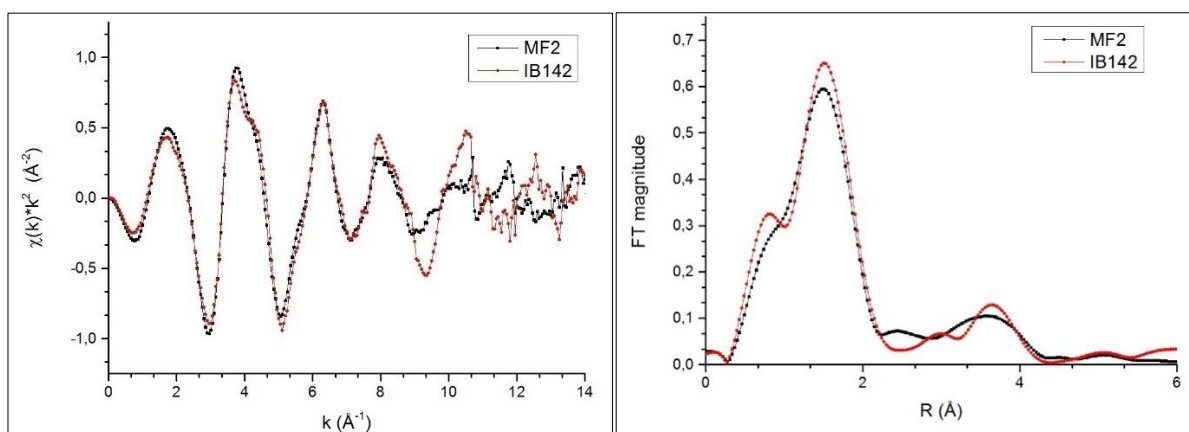


Figure 102 e 103: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 1, in soluzione

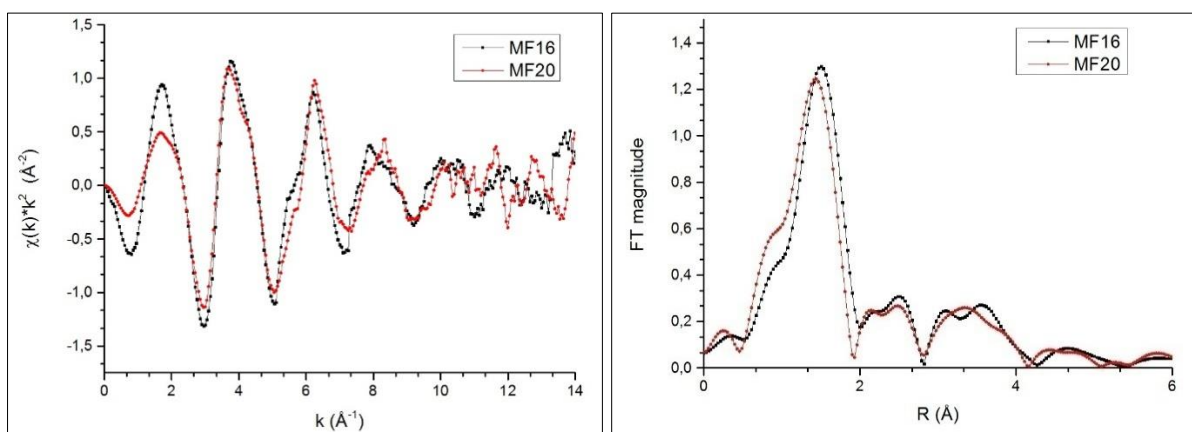


Figure 104 e 105: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 3, in soluzione

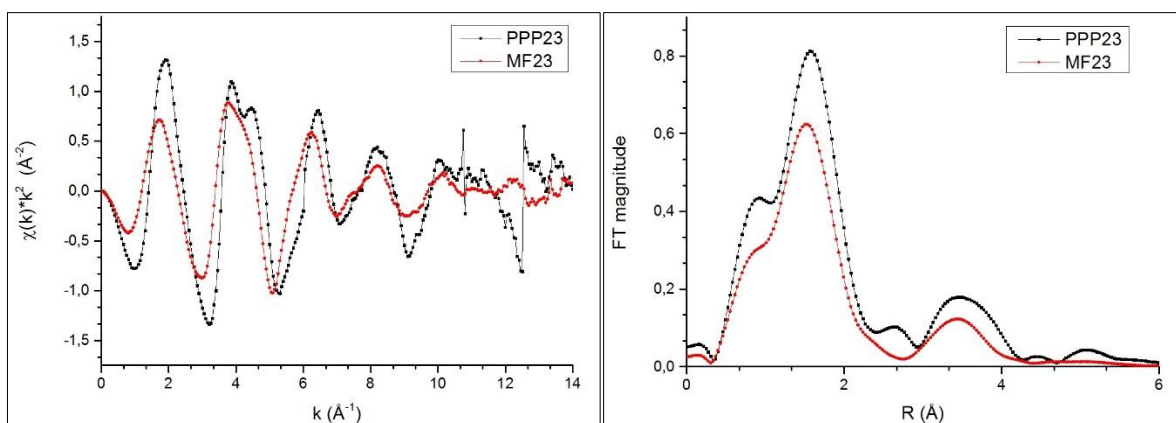


Figure 106 e 107: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) per i complessi di Cu(II), classe 4, in soluzione

Confronto solido-soluzione:

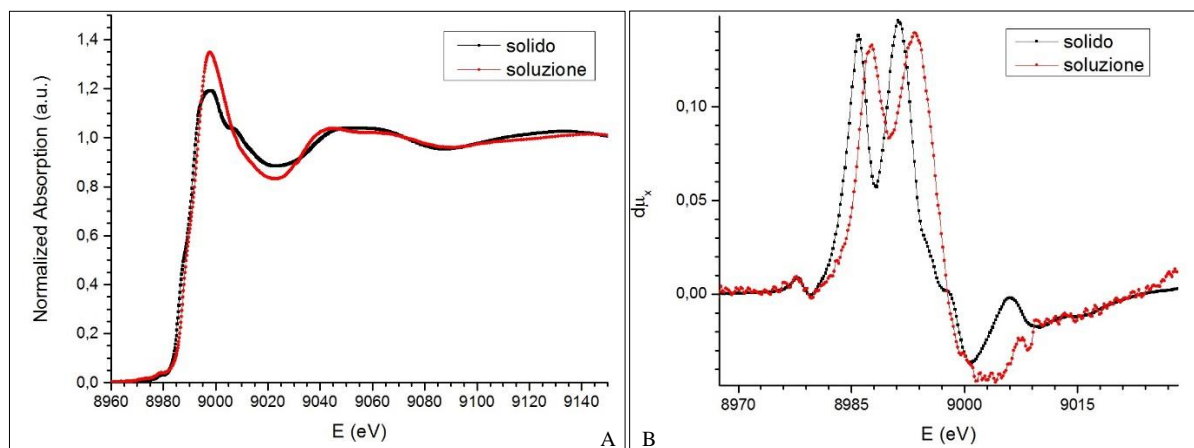


Figura 108 A-B: confronto solido-soluzione degli spettri XAS (A) e derivate prime associate (B) per il complesso di Cu(II) IB142, classe 1

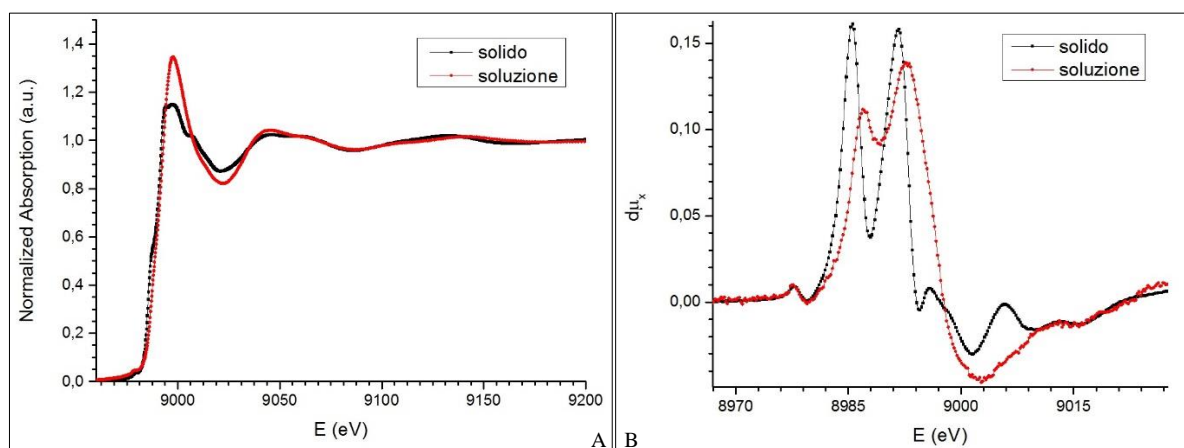


Figura 109 A-B: confronto solido-soluzione degli spettri XAS (A) e derivate prime associate (B) per il complesso di Cu(II) MF2, classe 1

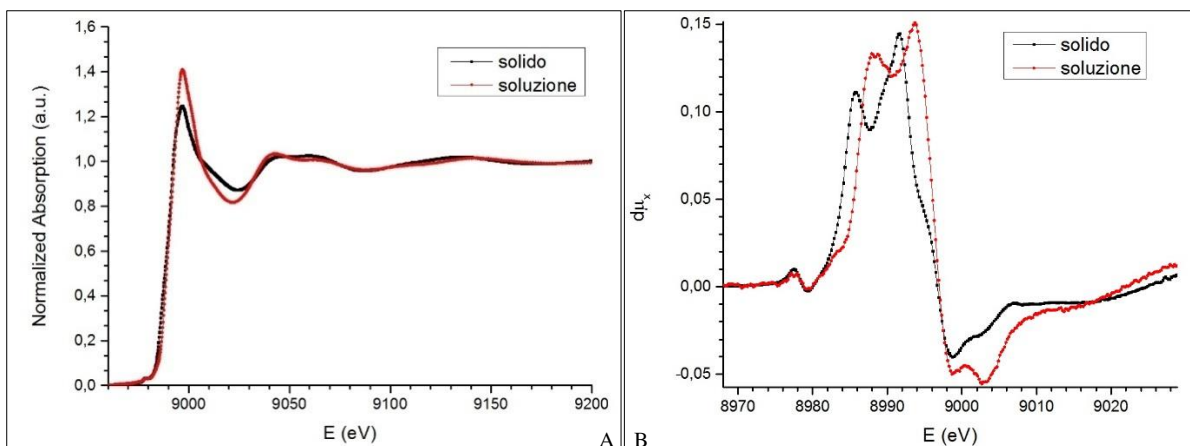


Figura 110 A-B: confronto solido-soluzione degli spettri XAS (A) e derivate prime associate (B) per il complesso di Cu(II) MF1, classe 2

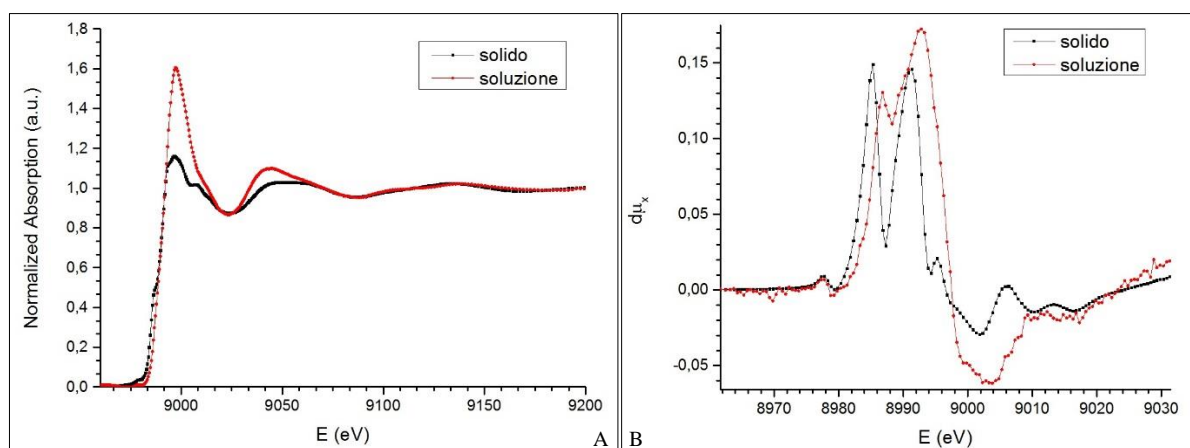


Figura 111 A-B: confronto solido-soluzione degli spettri XAS (A) e derivate prime associate (B) per il complesso di Cu(II) MF16, classe 3

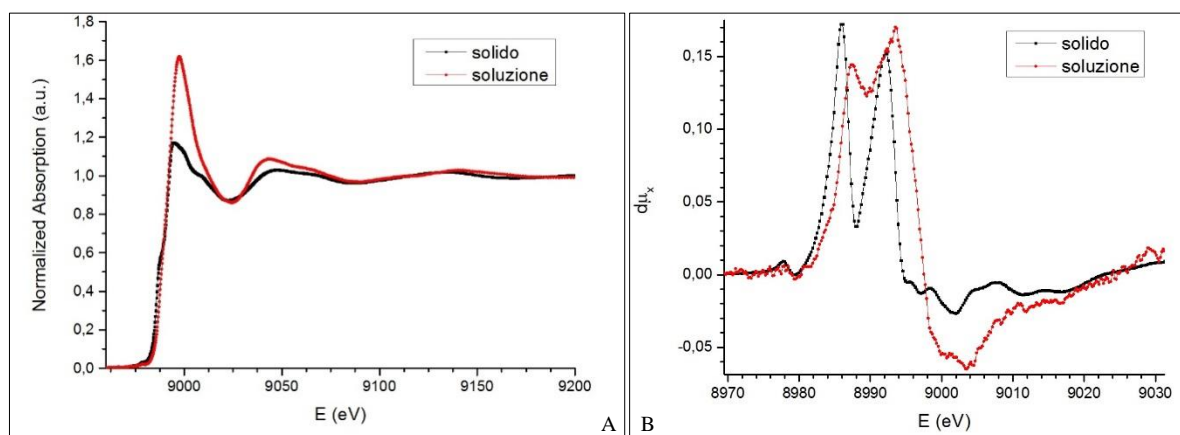


Figura 112 A-B: confronto solido-soluzione degli spettri XAS (A) e derivate prime associate (B) per il complesso di Cu(II) MF20, classe 3

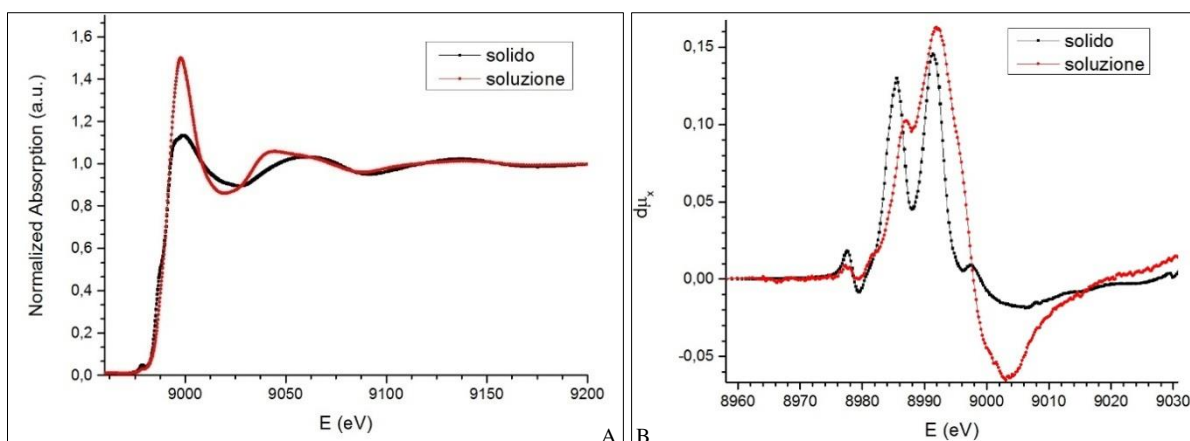


Figura 113 A-B: confronto solido-soluzione degli spettri XAS (A) e derivate prime associate (B) per il complesso di Cu(II) MF23, classe 4

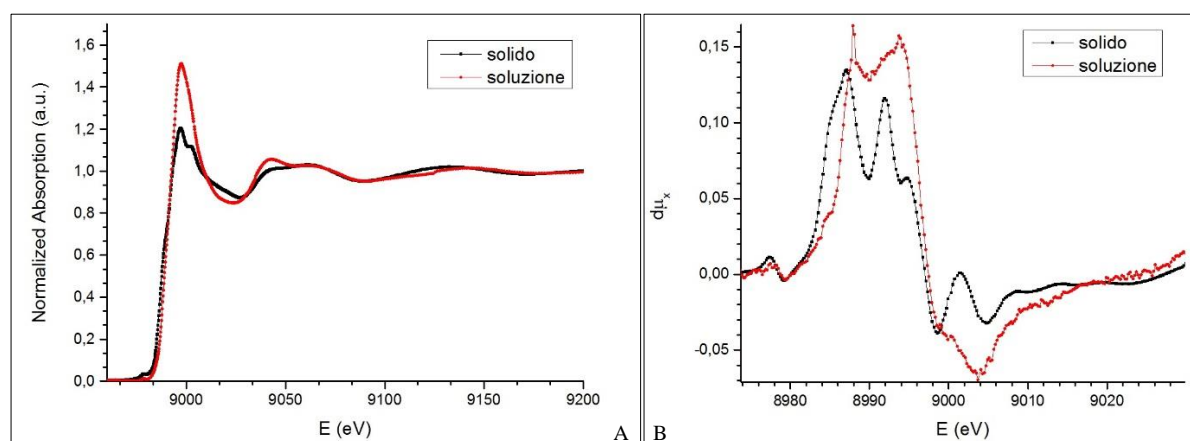


Figura 114 A-B: confronto solido-soluzione degli spettri XAS (A) e derivate prime associate (B) per il complesso di Cu(II) PPP23, classe 4

Le figure 108-114 mostrano il confronto tra campioni solidi e disciolti in acqua/metanolo della parte XANES per i complessi di Cu(II) studiati di cui si ha avuto la disponibilità di uno spettro in soluzione. Si noti che l'intensità del salto di assorbimento nella soluzione è sempre maggiore rispetto a quello nel solido, probabilmente perché le forze di impaccamento cristallino causano un leggero abbassamento della simmetria del sistema e la perdita di degenerazione degli orbitali 3d e 4p^[45]; inoltre il sito di coordinazione nella soluzione è diverso rispetto al solido. Dagli spettri si possono osservare anche le differenze nella parte EXAFS degli spettri, mostrate più in dettaglio con le $\chi(k)$ e relative trasformate di Fourier (figure 115-128).

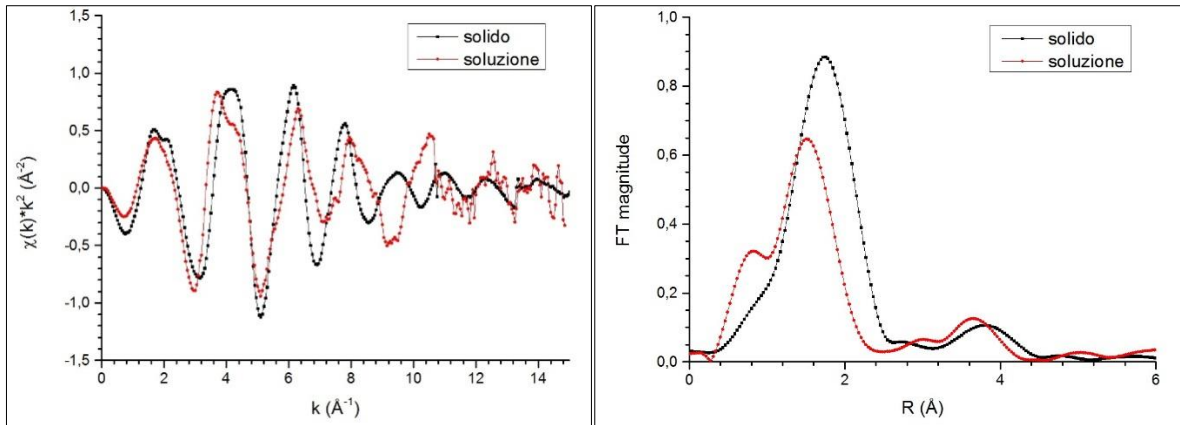


Figure 115 e 116: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) dei campioni di IB142, classe 1, allo stato solido e in soluzione

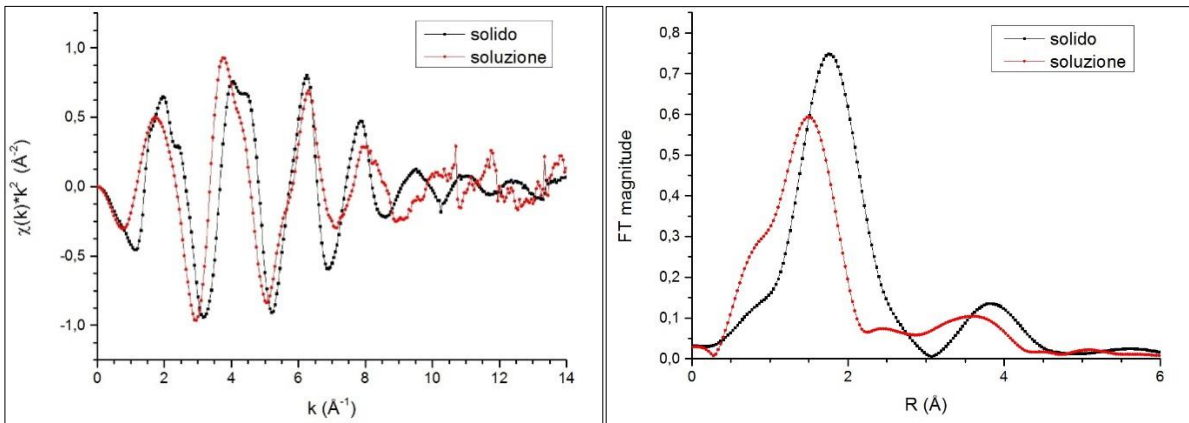


Figure 117 e 118: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) dei campioni di MF2, classe 1, allo stato solido e in soluzione

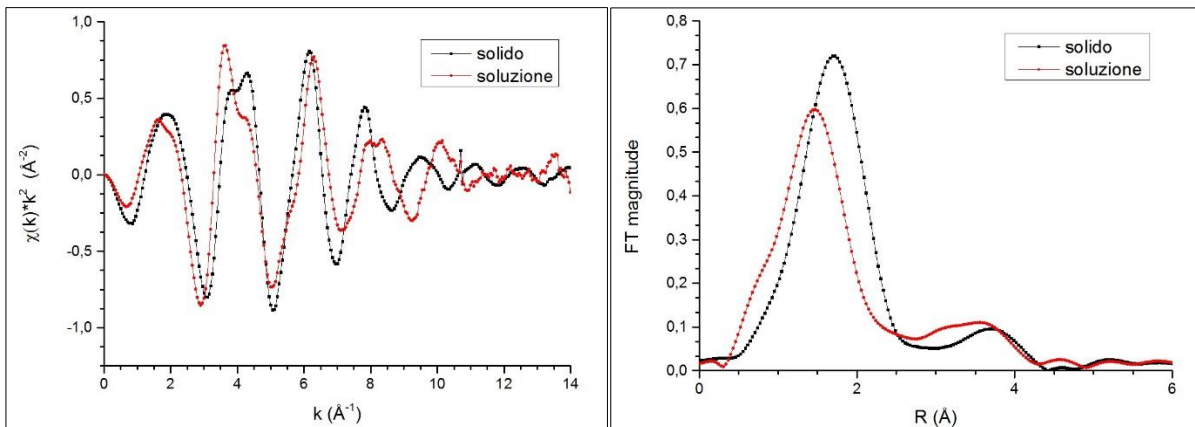


Figure 119 e 120: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) dei campioni di MF1, classe 2, allo stato solido e in soluzione

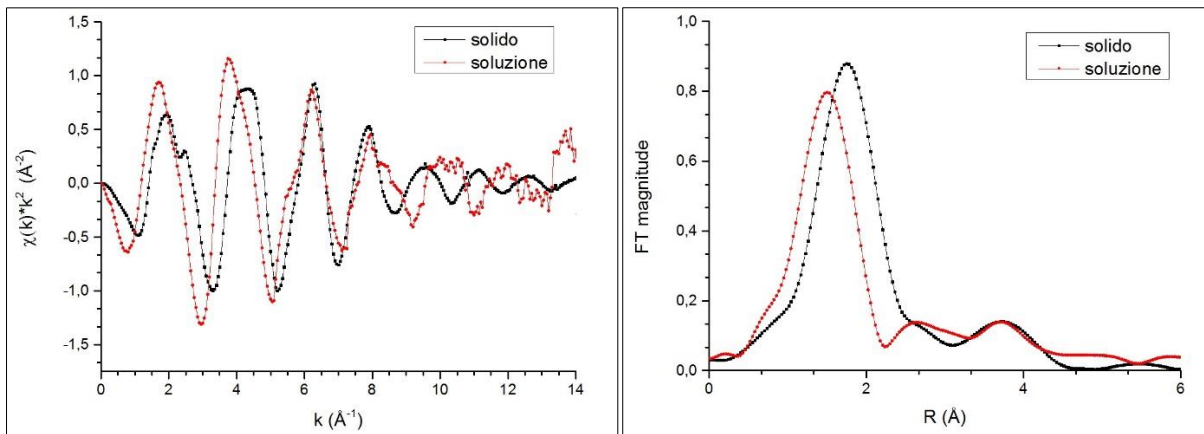


Figure 121 e 122: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) dei campioni di MF16, classe 3, allo stato solido e in soluzione

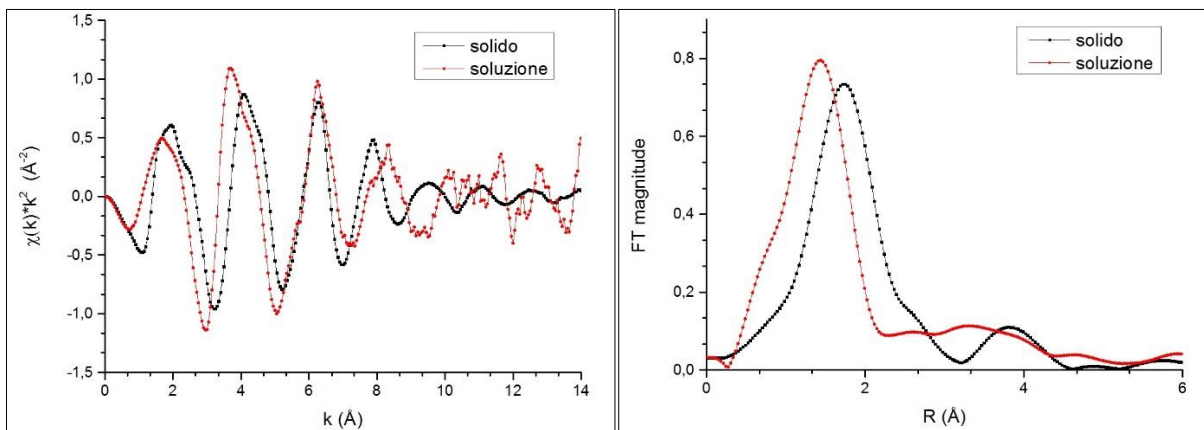


Figure 123 e 124: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) dei campioni di MF20, classe 3, allo stato solido e in soluzione

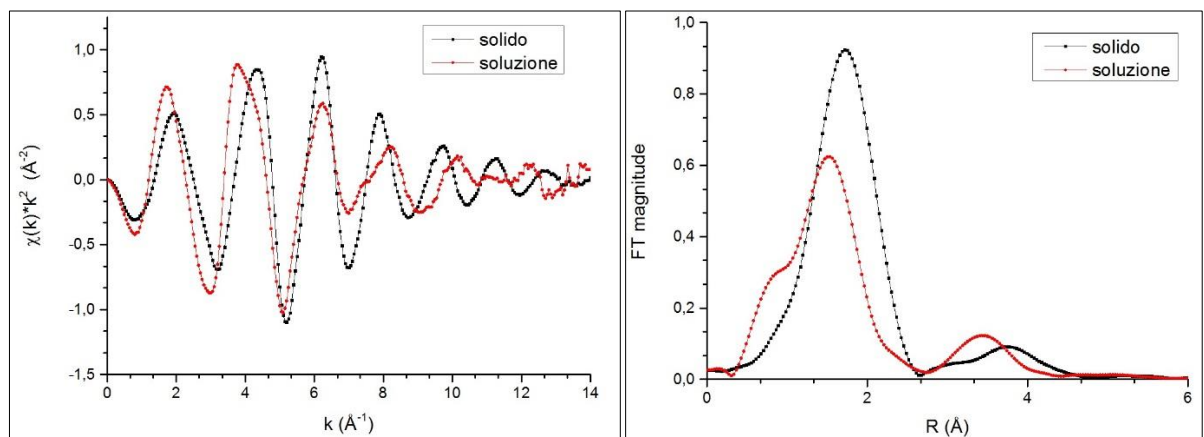


Figure 125 e 126: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) dei campioni di MF23, classe 4, allo stato solido e in soluzione

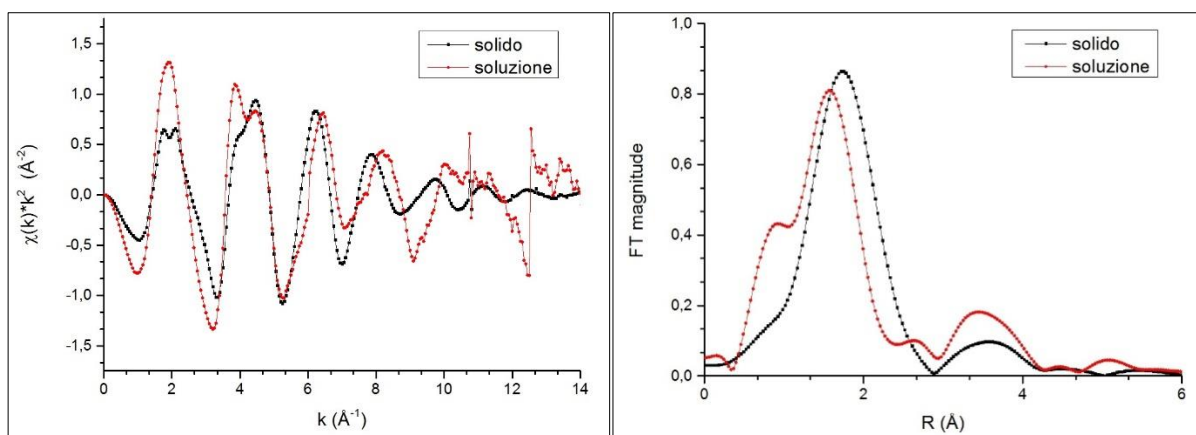


Figure 127 e 128: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) dei campioni di PPP23, classe 4, allo stato solido e in soluzione

Sono immediatamente identificabili delle differenze nella funzione EXAFS nell'intera finestra visibile di k ; dalle trasformate di Fourier è visibile una diminuzione delle frequenze attribuibili ai picchi di prima shell, e questo è direttamente correlabile ad un accorciamento delle distanze della prima sfera di coordinazione. E' osservabile anche la comparsa di una spalla in parte accentuata, a frequenze rispetto al picco principale, nelle trasformate di tutte le soluzioni, la cui origine non è del tutto chiara. L'intensità stessa del segnale di prima shell tende a diminuire passando dal solido alla soluzione, con l'unica eccezione di MF20. Risulta quindi chiaro il cambiamento circa l'intorno locale del metallo centrale, oggetto di indagine caratterizzante le prove di fitting EXAFS successive.

Analisi EXAFS

E' stato impiegato lo stesso modello per tutti i complessi allo stato solido (figura 129); la struttura è stata ricavata da dati cristallografici inerenti il composto IB142^[46]. Per le specie in soluzione è stato inserito nel modello un atomo di ossigeno tenendo presenti dati di letteratura sul legame Cu-O^{[47][48]}, mentre come valore iniziale si è deciso di inserire 2,2 Å per tutte le prove.

Nel caso dei campioni solidi sono stati considerati, e quindi calcolati, i contributi Cu-N, due tipi di Cu-Cl per via delle diverse distanze di legame riportate (indicati come Cu-Cl1 e Cu-Cl2) e Cu-N-C; quest'ultimo è stato approssimato come equivalente a Cu-N-N. Sono state eseguite inoltre delle prove volte ad individuare la presenza di interazioni Cu-Cu all'interno della struttura cristallina, come anche di interazioni Cu-S e Cu-O intramolecolari (si riveda la pag. 21 per le strutture dei complessi); tuttavia nessuno di questi tentativi ha avuto esito positivo, date anche le lunghe distanze caratterizzanti questi segnali (3-3,9 Å per le Cu-Cu e Cu-O, 4,7 Å per le Cu-S).

Nelle prove sui campioni in soluzione (come anche su MF1 solido) è stato aggiunto il contributo Cu-O, ed esso è stato calcolato tendendo presenti le indicazioni di cui sopra.

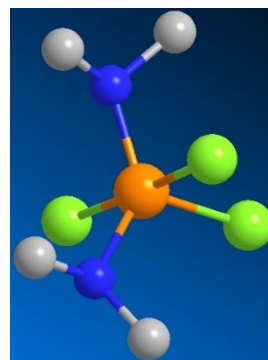


Figura 129: modello utilizzato per il fit dei complessi di Cu(II)

Classe 1 - IB142 solido:

I dati cristallografici relativi a questo complesso^[46] indicano una coordinazione 5 di tipo N₂Cl₃ (figura 130), in cui gli atomi di N appartengono al legante chelante aromatico e quelli di Cl al controanione Cl⁻; due di questi ultimi, dalla struttura trovata, risultano disposti a ponte con un altro atomo di Cu(II)^[46], e la distanza Cu-Cu riportata è 3,7 Å^[46]. Tuttavia dalle prove effettuate non è stata confermata l'effettiva presenza di un contributo Cu-Cu, inoltre è certa l'assenza di una possibile $\gamma^{(3)}$ Cu-Cl-Cu. E' stata anche ipotizzata l'interazione Cu-S con il solfuro del legante, ma tutti i calcoli in cui tale contributo è stato incluso non hanno avuto esito positivo, anche considerata la grande distanza tra l'atomo di S e il centro metallico (4,7 Å), vicina al limite del raggio d'azione del fotoelettrone.

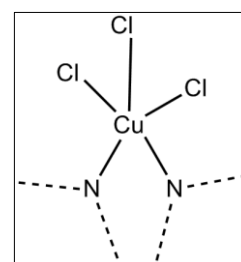


Figura 130: coordinazione trovata per IB142 solido

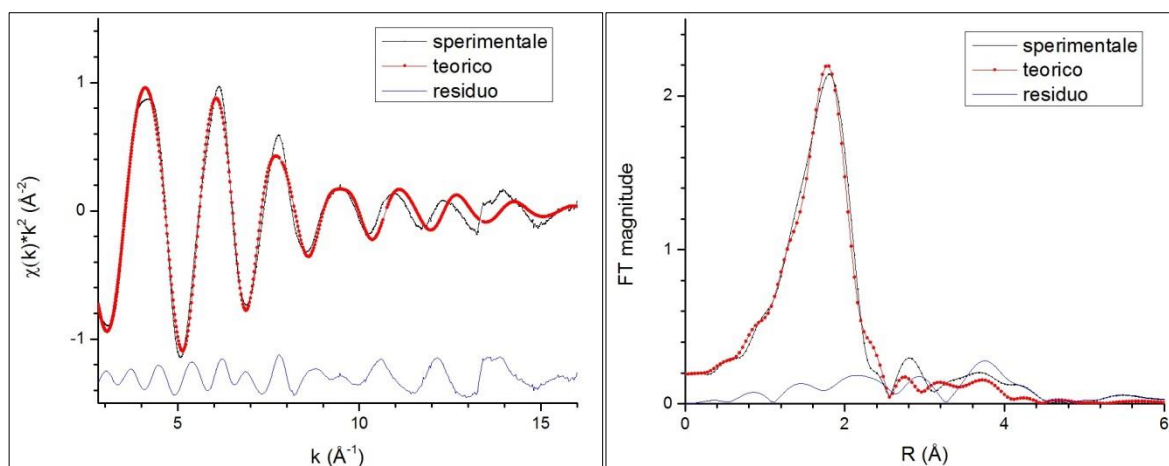


Figure 131 e 132: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso IB142 allo stato solido (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N2Cl3

Parametro	Valore iniziale da modello ^[46]	IB142
Cu-N (Å)	2,015	2,003
σ^2 (Å)	-	0,010
Cu-Cl1 (Å)	2,265	2,232
σ^2 (Å)	-	0,004
Cu-Cl2 (Å)	2,751	2,737
σ^2 (Å)	-	0,007
N-C (Å)	1,345	1,200
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu--C (N,C) (Å)	2,965	2,815
σ^2 (Å)	-	0,068
θ [Cu-N-C(N)] (°)	124	fisso
σ^2 (°)	-	60
Residuo	-	$1,6 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8987
S_0^2	-	0,84

Tabella 21: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di IB142 solido

Le figure 131 e 132 mostrano graficamente il risultato della procedura di fitting per IB142 allo stato solido. Si osserva nell'andamento della $\chi(k)$ calcolata uno sfasamento a k più elevati; nonostante ciò, dalla trasformata di Fourier è evidente la corrispondenza della prima sfera di coordinazione. I picchi a frequenze più elevate sono attribuibili a contributi non considerati nella simulazione, causati dallo scattering multiplo dell'interazione con gli atomi più lontani presenti sugli anelli aromatici.

Si noti dai valori riportati in tabella 21 che le distanze trovate sono tutte inferiori rispetto a quelle riportate in letteratura, ma questo fatto può essere spiegato dalla mancanza di

contributi minori non inclusi e dall'approssimazione del segnale Cu-N-N, considerato identico a Cu-N-C; anche la distanza Cu--C e l'angolo Cu-N-C/N sono stati conseguentemente considerati equivalenti, e come valore di partenza è stata inserita una media aritmetica.

Nota: i leganti chelanti aromatici presenti nei complessi di Cu(II) studiati non presentano una struttura perfettamente simmetrica secondo i dati cristallografici a disposizione, tuttavia questi sistemi sono stati approssimati come strutture perfettamente simmetriche per semplificare le procedure di costruzione del modello, calcolo del segnale e fitting. Di ciò comunque è stato tenuto conto tramite il fattore di Debye-Waller statico.

IB142 in soluzione:

Come in tutti i composti di Cu(II) studiati, è stata individuata la perdita, o almeno la riduzione, di atomi di Cl nella sfera di coordinazione del centro metallico. Le figure 133-134 e la tabella 22 mostrano il risultato della procedura di fitting per IB142 in soluzione. La coordinazione trovata è N₂O₂Cl (figura 135): non è stato possibile ottenere una buona corrispondenza del segnale senza la presenza di atomi di Cl, inoltre si noti (tabella 22) che è stato utilizzato, per il fitting, il contributo dato dall'atomo di Cl a distanza maggiore (Cl₂); nelle prove in cui è stato impiegato invece Cl₁ si è ottenuto uno sfasamento nella funzione EXAFS calcolata già a partire da k bassi.

A causa del basso rapporto segnale/rumore e da "glitch" strumentali presenti nella misura, è stato deciso di limitare all'intervallo 2,5-9 la finestra di k tramite la quale ricavare la trasformata di Fourier (l'intervallo utilizzato per le misure su solido è 2,5-13).

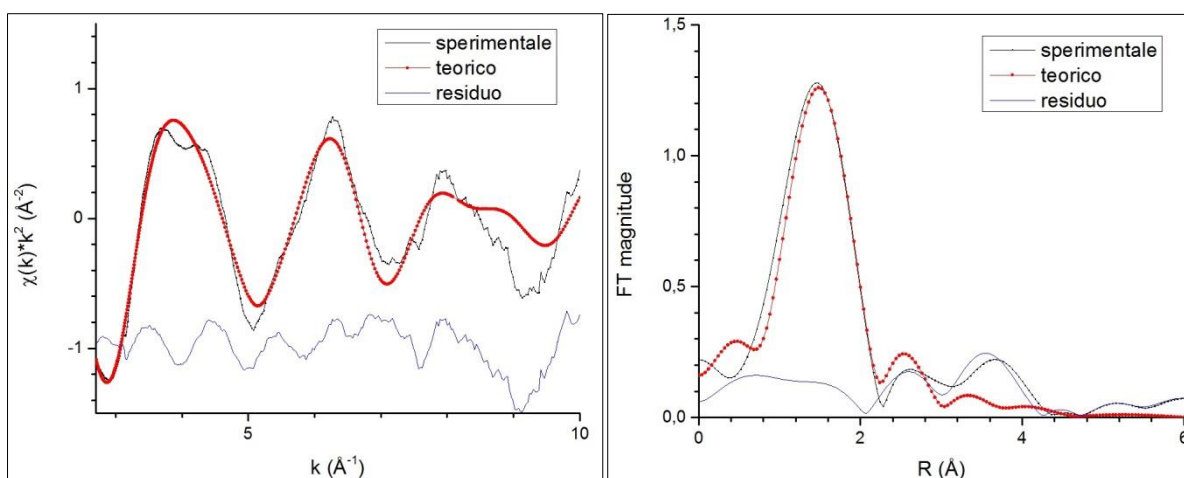


Figure 133 e 134: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso IB142 in soluzione (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N₂O₂Cl

Parametro	Valore iniziale da modello	IB142
Cu-N (Å)	2,015	1,985
σ^2 (Å)	-	0,002
Cu-Cl2 (Å)	2,751	2,729
σ^2 (Å)	-	0,006
Cu-O (Å)	2,150	2,098
σ^2 (Å)	-	0,011
N-C (Å)	1,345	1,200
σ^2 (Å)	-	0,002
Cu--C (Å)	2,968	2,929
σ^2 (Å)	-	0,006
θ [Cu-N-C(N)] (°)	124	128
σ^2 (°)	-	60
Residuo	-	$3,2 \cdot 10^{-6}$
E_0 (EV)	-	8993
S_0^2	-	0,99

Tabella 22: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di IB142 in soluzione

Le distanze di legame trovate indicherebbero un restringimento complessivo della prima sfera

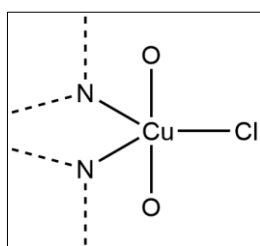


Figura 135:
coordinazione trovata
per IB142 in soluzione

di coordinazione, ma data la qualità della misura è inopportuno ritenere affidabili i parametri ottenuti. La distanza Cu-O e il fattore di smorzamento ad essa correlata sono caratterizzati da valori tipici per sistemi in soluzione^[48]; in particolare quello della distanza iniziale inserita è la media aritmetica tra quelle caratterizzanti i legami equatoriali ed assiali^[48], anche se non è stata ottenuta nessuna informazione circa la posizione degli atomi attorno al metallo.

MF2 solido:

L'altro componente della classe 1 si differenzia da IB142 per la presenza di due gruppi isopropilici sull'anello pirazolico. Anche per MF2 sono disponibili dei dati cristallografici^[49], e la coordinazione prevista è sempre N₂Cl₃. Secondo l'analisi XANES i solidi di IB142 e MF2 presentano solo qualche lieve differenza, e nella parte EXAFS risultano quasi identici; i risultati ottenuti dalla simulazione (figure 136-137 e tabella 23) sembrano confermare questa ipotesi.

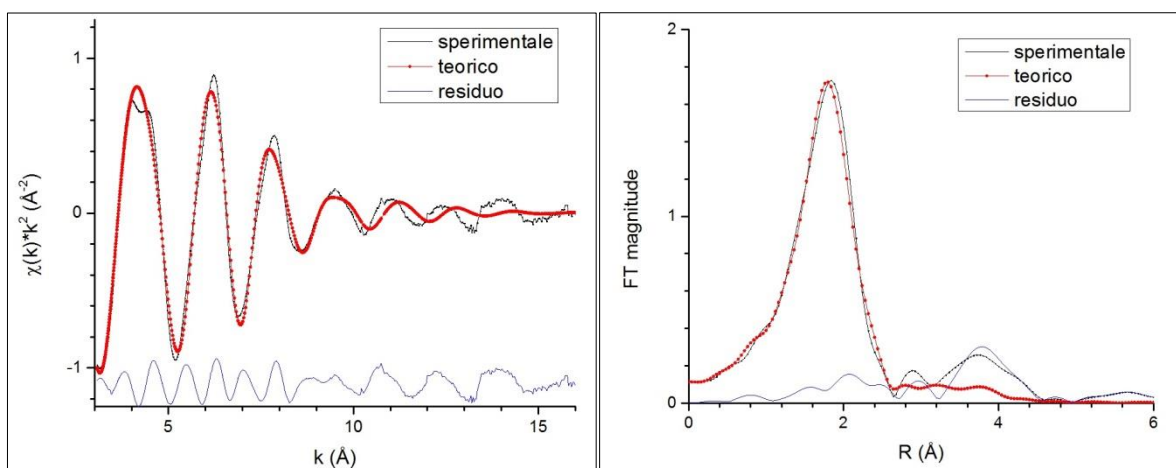


Figure 136 e 137: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso MF2 solido (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N2Cl3

Parametro	Valore iniziale da modello ^[49]	MF2
Cu-N (Å)	2,055	2,084
σ^2 (Å)	-	0,011
Cu-Cl1 (Å)	2,300	2,234
σ^2 (Å)	-	0,009
Cu-Cl2 (Å)	2,740	2,721
σ^2 (Å)	-	0,010
N-C (Å)	1,360	1,343
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu--C (Å)	2,995	2,989
σ^2 (Å)	-	0,022
θ [Cu-N-C(N)] (°)	121	fisso
σ^2 (°)	-	60
Residuo	-	$1,8 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8986
S_0^2	-	0,94

Tabella 23: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di MF2 solido

Anche in questo caso il segnale teorico subisce uno sfasamento a k alti, e ciò potrebbe indicare un contributo mancante che non è stato considerato; la prima shell è stata comunque individuata, mentre i contributi di scattering multiplo a frequenze più elevate sono stati trascurati.

MF2 in soluzione:

Osservando la figura 96 si può notare che gli spettri XAS delle soluzioni di IB142 e MF2 sono quasi perfettamente sovrapponibili, e dalla procedura di fitting è risultata la stessa coordinazione N2O2Cl anche per MF2 in soluzione. In questo caso è stato possibile impiegare come intervallo per k 2,5-10, avendo a disposizione una misura sperimentale di qualità migliore.

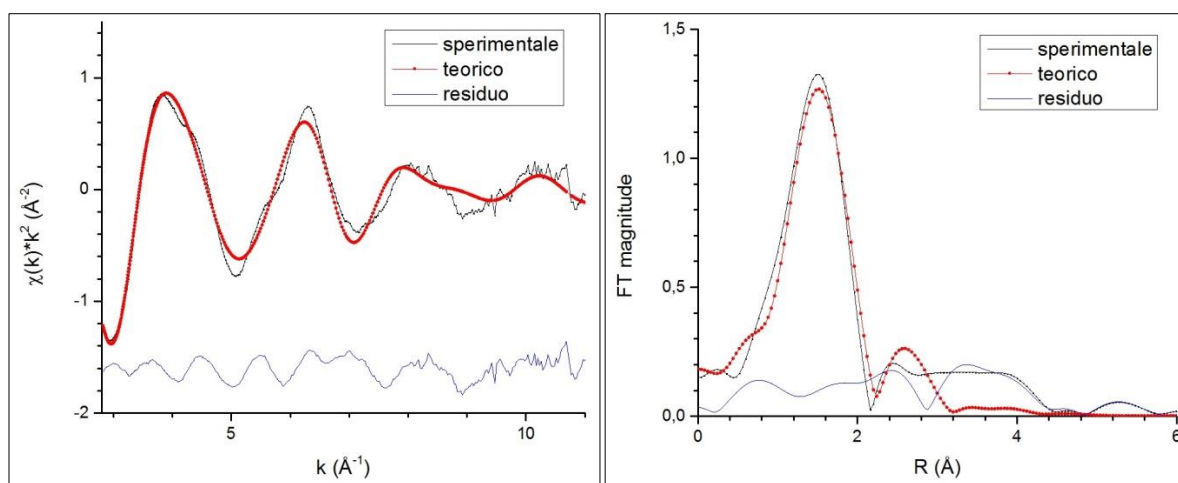


Figure 138 e 139: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso MF2 in soluzione (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N2O2Cl

Parametro	Valore iniziale da modello	MF2
Cu-N (Å)	2,055	1,975
σ^2 (Å)	-	0,002
Cu-Cl2 (Å)	2,739	2,722
σ^2 (Å)	-	0,008
Cu-O (Å)	2,150	2,093
σ^2 (Å)	-	0,005
N-C (Å)	1,360	1,343
σ^2 (Å)	-	0,030
Cu--C (Å)	2,995	2,940
σ^2 (Å)	-	0,022
θ [Cu-N-C(N)] (°)	121	124
σ^2 (°)	-	10
Residuo	-	$5,9 \cdot 10^{-7}$
E_0 (eV)	-	8992
S_0^2	-	0,94

Tabella 24: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di MF2 in soluzione

Il fit è risultato migliore che per IB142 in soluzione, e ciò è visibile sia graficamente (figure 138-139) sia dal residuo post-fit (tabella 24). Anche in questo caso per la misura in soluzione sono state trovate distanze minori rispetto a quelle previste dal modello, tuttavia quest'ultimo non tiene conto delle eventuali permutazioni nelle distanze di legame ad opera delle interazioni soluto solvente.

Per entrambi i complessi della classe 1 la coordinazione di Cu(II) è rimasta immutata a 5, anche se non si sa con certezza se ci sono stati cambiamenti nella geometria strutturale. Due dei tre atomi di Cl sono usciti dalla sfera di coordinazione del centro metallico a seguito della perdita dell'impaccamento dovuto alla cristallizzazione, e sono stati rimpiazzati da atomi di O di acqua o metanolo. Il rapporto Cu:legante risulta sempre essere 1:1.

Classe 2 – MF1 solido:

In questa classe di composti è presente, osservando i dati cristallografici, un'interazione Cu-O intramolecolare a circa $2,3 \text{ \AA}^{[47]}$, inoltre la struttura proposta prevede una coordinazione N4O2 (figura 140), ovvero una geometria ottaedrica, nessuna interazione Cu-Cl e un rapporto Cu:legante pari a 1:2. Ciò sarebbe stato in accordo con l'analisi pre-edge, dal momento che il contributo di "shakedown" nella transizione elettronica $1s \rightarrow 4p$ risulta pressoché assente. Tuttavia tutte le prove effettuate per questa configurazione hanno avuto esito negativo, infatti solo l'inserimento di un contributo Cu-Cl ha permesso di trovare una corrispondenza del picco di prima shell. L'assenza di contributi Cu-O è stata scartata per lo stesso motivo,

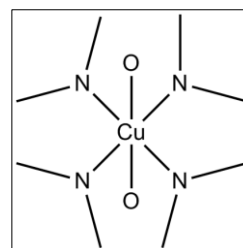


Figura 140:
coordinazione per
MF1 solido prevista
dai dati
cristallografici

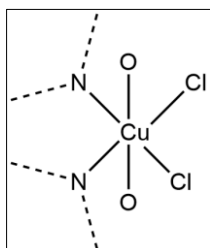


Figura 141:
coordinazione
trovata per MF1
solido

e l'ipotesi della presenza di quattro interazioni Cu-N è stata abbandonata poiché portava a valori di distanze e fattori di smorzamento troppo lontani da quelli previsti dal modello. Dopo svariati tentativi è stata trovata la configurazione N2O2Cl2 (figura 141), la quale sembra contraddire sia l'analisi XANES sia i dati forniti dalla diffrazione a raggi X.

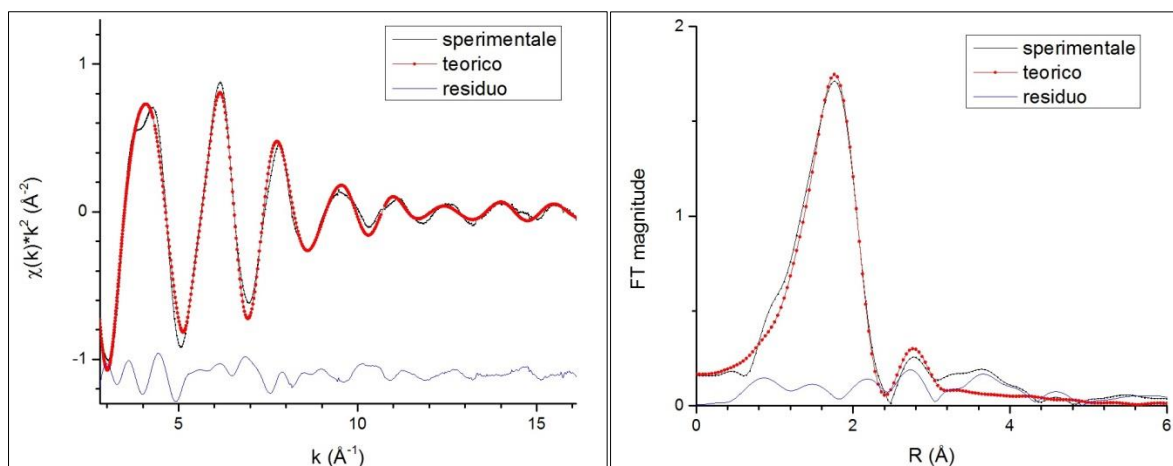


Figure 142 e 143: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso MF1 solido (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N2O2Cl2

Parametro	Valore iniziale da modello ^[47]	MF1
Cu-N (Å)	2,000	2,031
σ^2 (Å)	-	0,004
Cu-Cl1 (Å)	2,265 ^[46]	2,278
σ^2 (Å)	-	0,005
Cu-O (Å)	2,300	2,340
σ^2 (Å)	-	0,006
N-C (Å)	1,333	1,330
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu--C (Å)	3,000	3,032
σ^2 (Å)	-	0,010
θ [Cu-N-C(N)] (°)	128	fisso
σ^2 (°)	-	32
Residuo	-	$2,3 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8992
S_0^2	-	0,92

Tabella 25: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di MF1 solido

Come si può notare dalla figura 142 il segnale teorico corrisponde bene con quello sperimentale anche a k elevati. Per il contributo Cu-Cl è stato utilizzato come valore di partenza lo stesso di IB142, dal momento che il controanione presente è sempre Cl^- ^[47]. Il picco di prima shell è stato individuato, come anche un picco secondario a frequenze più elevate (figura 143).

Nonostante la corrispondenza della funzione EXAFS e i valori dei parametri in accordo con i dati di letteratura (tabella 25) i risultati ottenuti sono comunque contraddittori rispetto a quelli trovati da altre due tecniche analitiche, pertanto le informazioni ricavate dall'analisi XANES di MF1 solido devono essere trattate con particolare cautela.

MF1 in soluzione:

Lo spettro di MF1 in soluzione è di qualità migliore dei precedenti, perciò la trasformata di Fourier è stata calcolata utilizzando un intervallo di k più ampio (2,5-11). È interessante notare che, in questo caso, è stata trovata la configurazione N4O2 prevista nel solido; in altre parole sembrerebbe che, a seguito della dissoluzione del solido, il rapporto Cu:legante per questo complesso passi da 1:1 a 1:2. Ancora una volta però i risultati ottenuti sembrano essere in disaccordo con l'analisi pre-edge, dalla quale i contributi di "shakedown" della transizione $1s \rightarrow 4p$ risultano pressoché identici.

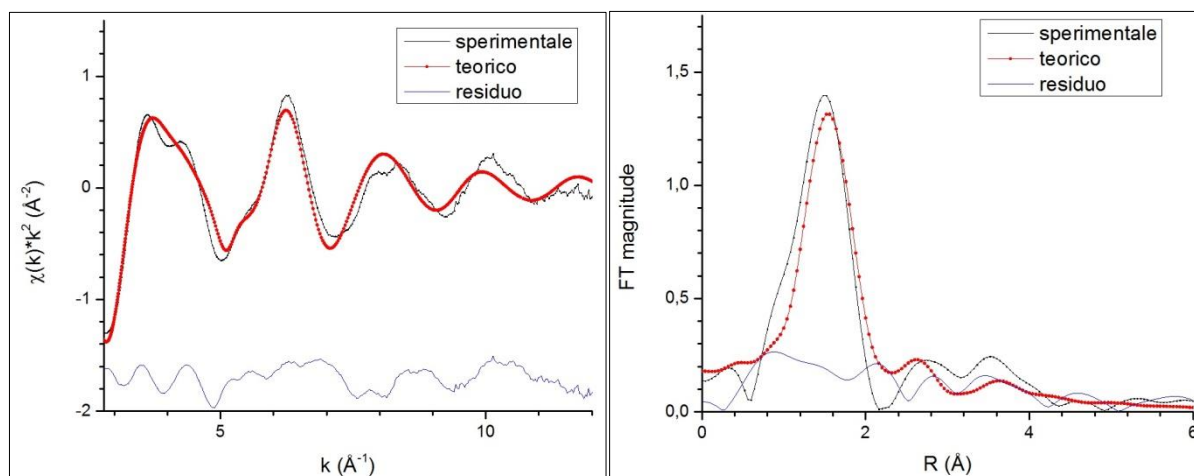


Figure 144 e 145: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso MF1 in soluzione (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N4O2

Anche se dalla figura 144 i due segnali sembrano trovare una buona corrispondenza, dalla figura 145 si osserva che il picco di prima shell non è stato coperto alla perfezione. I valori trovati per la distanza Cu-O (tabella 26) inducono a pensare che gli atomi di O presenti siano unicamente quelli appartenenti alla molecola di legante; tuttavia l'alto fattore di smorzamento

(0,018) e il fatto che sia stato scelto come valore di partenza lo stesso usato nel solido per le interazioni Cu-O intramolecolari possono far supporre la presenza di ossigeno proveniente dal solvente, che dal modello ricavato dalla letteratura sembrano essere tutti in posizione assiale⁴⁷.

Parametro	Valore iniziale da modello	MF1
Cu-N (Å)	2,000	2,027
σ^2 (Å)	-	0,007
Cu-O (Å)	2,300	2,335
σ^2 (Å)	-	0,018
N-C (Å)	1,340	1,300
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu--C (Å)	3,000	3,036
σ^2 (Å)	-	0,018
θ [Cu-N-C(N)] (°)	128	131
σ^2 (°)	-	48
Residuo	-	$2,8 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8992
S_0^2	-	0,99

Tabella 26: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di MF1 in soluzione

Per trovare una conferma circa il numero di atomi di O presenti nella coordinazione di Cu(II) è stato eseguito uno scan parametrico (tabella 27), in cui N è stato fissato a 4:

Parametro	Valore post-scan
NC (O)	2,0

Tabella 27: Risultati della scansione parametrica per MF1

A titolo di esempio è mostrata la composizione del segnale teorico per la procedura di fitting di MF1 in soluzione (figura 146): si noti la rilevanza del contributo Cu-N sul totale, e il peso dello smorzamento sull'interazione Cu-O.

Rispetto ai complessi della classe 1, il legante in MF1 tende a stabilizzare maggiormente il centro

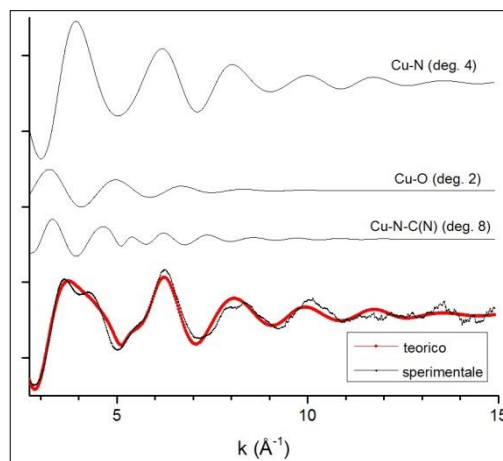


Figura 146: composizione del segnale teorico per MF1 in soluzione, configurazione N4O2

metallico, soprattutto dopo il passaggio in soluzione: questo è probabilmente dovuto alla presenza del gruppo –OH sul legante, disponibile a coordinare il rame data la relativa vicinanza con esso.

PPP32 solido:

Per il complesso della classe 2 possedente i gruppi isopropilici non sono disponibili dati cristallografici in dettaglio, ma si conosce la sua struttura molecolare e il controanione, che in questo caso è CuCl_4^{2-} [50]. Sono stati perciò utilizzati gli stessi valori iniziali inseriti per MF1, ed è stata ottenuta la migliore corrispondenza impiegando la configurazione N2Cl3O (figura 147): l'atomo di O, appartenente al legante stesso, è molto probabilmente legato in posizione assiale, con gli N dell'eterociclo aromatico in posizione equatoriale.

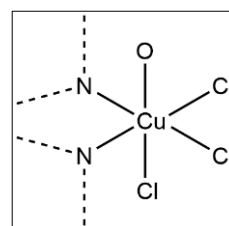


Figura 147:
configurazione trovata per PPP32 solido

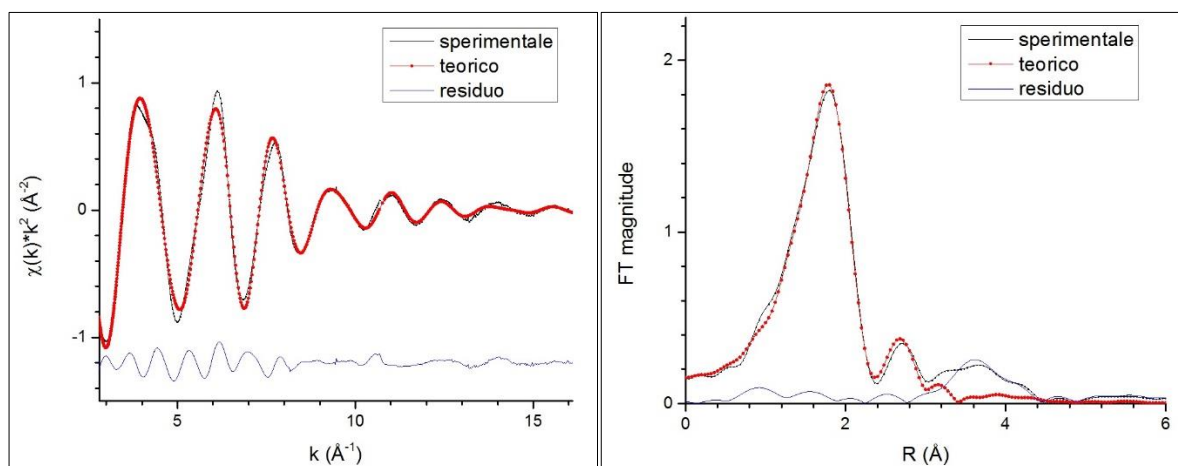


Figure 148 e 149: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso PPP32 solido (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N2Cl3O

Si può notare, osservando le figure 148-149, che anche per questo complesso della classe 2 è stata ottenuta una coordinazione a 6, corrispondente ad una geometria ottaedrica. Questo sembrerebbe essere in disaccordo con i valori di intensità trovati per la transizione $1s \rightarrow 3d$ (tabella 15), la quale, in un sistema ottaedrico, dovrebbe essere meno permessa per via di una

simmetria più elevata, e l'intensità associata dovrebbe risultare quindi minore. Tuttavia possono esistere altri fattori influenzanti l'intensità della transizione di pre-edge a più bassa energia (come la presenza di atomi di ossigeno nella coordinazione).

Parametro	Valore iniziale da modello ^[47]	PPP32
Cu-N (Å)	2,000	2,055
σ^2 (Å)	-	0,007
Cu-Cl1 (Å)	2,265 ^[46]	2,286
σ^2 (Å)	-	0,007
Cu-Cl2 (Å)	2,751 ^[46]	2,710
σ^2 (Å)	-	0,026
Cu-O (Å)	2,300	2,395
σ^2 (Å)	-	0,005
N-C (Å)	1,340	1,354
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu--C (Å)	3,000	2,973
σ^2 (Å)	-	0,003
θ [Cu-N-C(N)] (°)	121	fisso
σ^2 (°)	-	60
Residuo	-	$1,7 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8990
S_0^2	-	0,97

Tabella 28: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di PPP32 solido

I parametri trovati alla fine della procedura di fitting, mostrati in tabella 28, sono in accordo

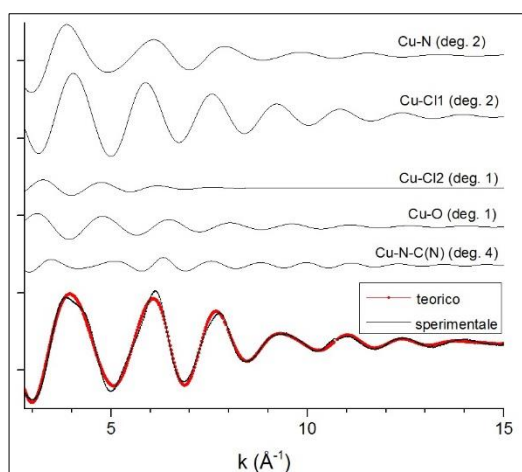


Figura 150: composizione del segnale teorico per PPP32 solido, configurazione N2Cl3O

con quelli iniziali appartenenti alla struttura di MF1; in questo caso però non è stato possibile studiare il comportamento del legante in soluzione per la mancanza della una misura sperimentale. E' possibile supporre però un comportamento differente rispetto a quello trovato per MF1 per via della diversità viste allo stato cristallino.

Per il complesso di classe 3 munito dei gruppi isopropilici è stato eseguito il fit del segnale EXAFS utilizzando come valori iniziali dei parametri strutturali i dati ricavati da misure di diffrazione a raggi X^[51]. La configurazione trovata è la stessa ottenuta dalle stesse prove di diffrazione, N2Cl3.

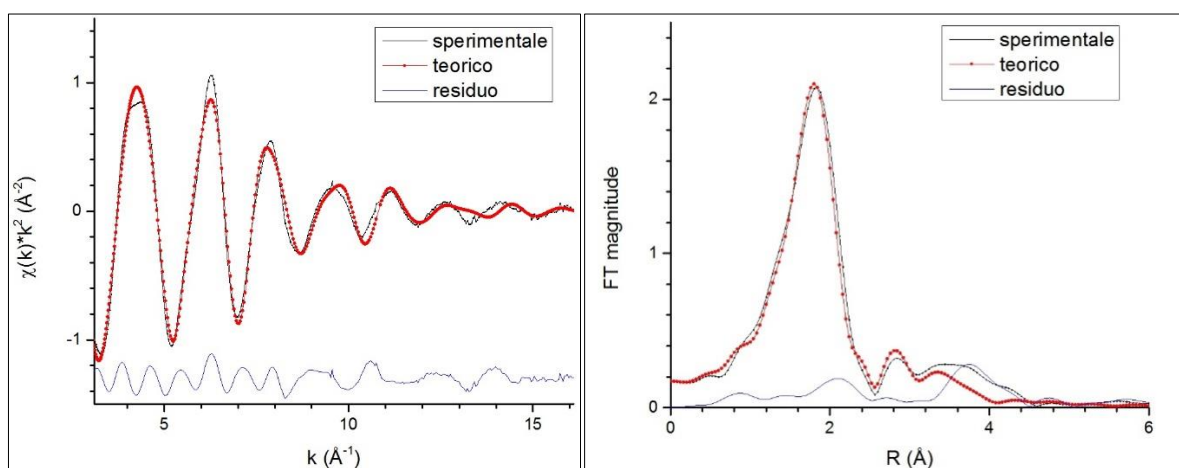


Figure 151 e 152: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso MF16 solido (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N2Cl3

Dalla figura 151 è possibile apprezzare una buona corrispondenza complessiva del segnale fino a $k=13$, dove si nota una distorsione. Nonostante ciò, appare evidente dalla figura 152 la copertura quasi perfetta del picco di prima shell, e ciò conferma la configurazione N2Cl3 già trovata. I parametri strutturali relativi a questa prova sono riportati in tabella 29:

Parametro	Valore iniziale da modello ^[51]	MF16
Cu-N (Å)	2,040	2,047
σ^2 (Å)	-	0,008
Cu-Cl1 (Å)	2,291	2,235
σ^2 (Å)	-	0,006
Cu-Cl2 (Å)	2,820	2,726
σ^2 (Å)	-	0,008
N-C (Å)	1,341	1,300
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu--C (Å)	2,969	2,924
σ^2 (Å)	-	0,005
θ [Cu-N-C(N)] (°)	126	fisso
σ^2 (°)	-	60
Residuo	-	$1,7 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8988
S_0^2	-	0,84

Tabella 29: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di MF16 solido

MF16 in soluzione:

Anche per la soluzione di MF16 è stato necessario limitare la finestra di k a 2,5-9 per escludere la presenza di picchi non dovuti al campione nella distribuzione pseudo-radiale data dalla trasformata di Fourier. La configurazione trovata è la stessa ottenuta per la soluzione di MF1, N4O2. I risultati della prova associata sono mostrati nelle figure 153-154 e i parametri finali della procedura di fitting in tabella 30. Anche per questo complesso le interazioni Cu-Cl dovute all'impaccamento cristallino vengono meno dopo la dissoluzione, e il rapporto legante:metallo raddoppia. Si noti però che per i composti di classe 3 non sono previste interazioni Cu-O intramolecolari date dagli atomi di O del legante, e la distanza Cu-O ottenuta (2,11 Å) fa pensare a legami rame-ossigeno disposti sia in posizione equatoriale che assiale, e allo stesso modo devono trovarsi i legami Cu-N del legante bidentato.

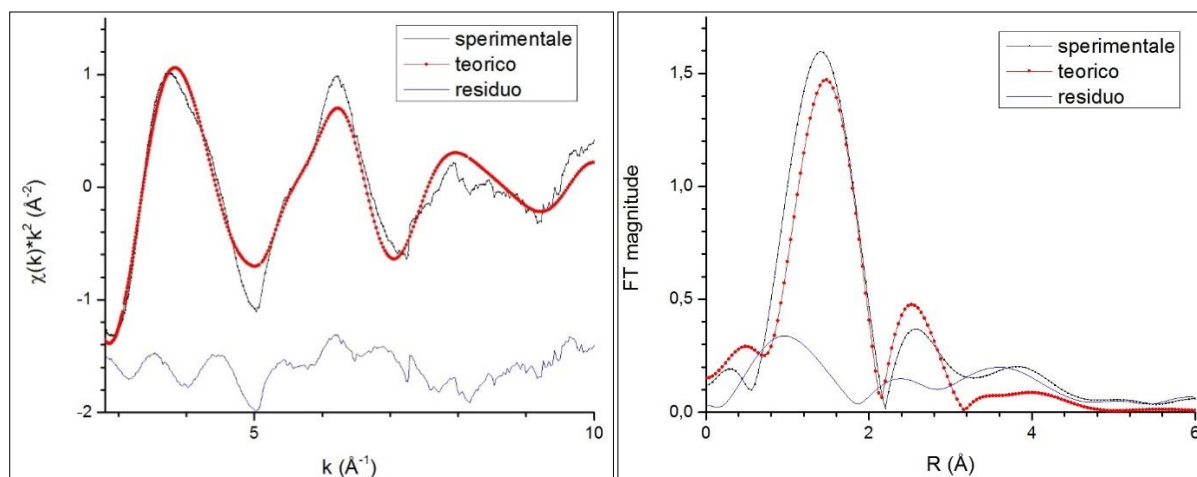


Figure 153 e 154: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso MF16 in soluzione (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N4O2

Si può osservare, dalle figure soprastanti, che la corrispondenza non è perfetta; la qualità della misura sperimentale incide fortemente su questo tipo di analisi, e l'impossibilità di studiare la $\chi(k)$ fino a valori di k più alti (almeno 13) rende i risultati ottenuti meno accurati.

Parametro	Valore iniziale da modello	MF16
Cu-N (Å)	2,040	1,999
σ^2 (Å)	-	0,002
Cu-O (Å)	2,150	2,114
σ^2 (Å)	-	0,005
N-C (Å)	1,340	1,300
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu--C (Å)	2,969	2,986
σ^2 (Å)	-	0,005
θ [Cu-N-C(N)] (°)	126	129
σ^2 (°)	-	26
Residuo	-	$1,8 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8990
S_0^2	-	0,70

Tabella 30: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di MF16 in soluzione

Sono confermati anche qui la diminuzione del legame Cu-N e l'aumento dell'angolo Cu-N-C(N) rispetto al modello. La presenza di una sola interazione Cu-O rende il fattore di smorzamento troppo elevato (0,035). Il valore molto basso di σ^2 per la distanza principale Cu-N fa pensare ad una lieve forzatura indotta dal software per ottenere un fit migliore; tuttavia tutti gli altri parametri ricadono in intervalli in accordo con valori di letteratura^{[29][30]}.

MF20 solido:

Per l'altro complesso appartenente alla classe 3 è stata trovata la stessa configurazione N2Cl3 (figure 155-156) con parametri molto simili (tabella 31) a quelli ottenuti per MF16 (tabella 29).

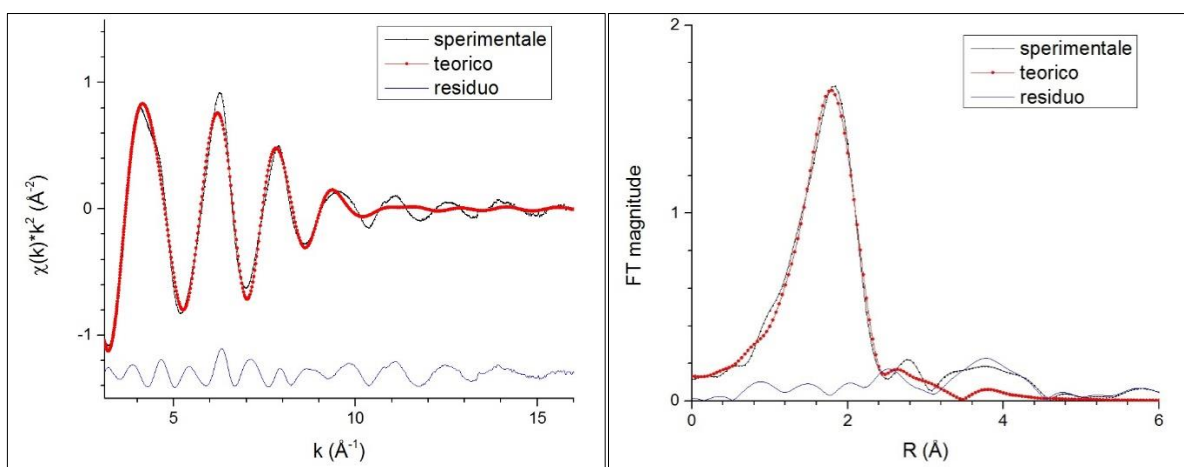


Figure 155 e 156: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso MF20 solido (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N2Cl3

Si osservi però in questo caso la perdita di ampiezza dell'oscillazione a valori di k elevati (figura 155); è stata comunque trovata una buona corrispondenza per il picco di prima shell (figura 156).

Parametro	Valore iniziale da modello^[51]	MF20
Cu-N (Å)	2,040	2,032
σ^2 (Å)	-	0,006
Cu-Cl1 (Å)	2,291	2,260
σ^2 (Å)	-	0,007
Cu-Cl2 (Å)	2,820	2,664
σ^2 (Å)	-	0,007
N-C (Å)	1,341	1,311
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu--C (Å)	2,969	2,990
σ^2 (Å)	-	0,038
θ [Cu-N-C(N)] (°)	126	fisso
σ^2 (°)	-	60
Residuo	-	$1,3 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8988
S_0^2	-	0,78

Tabella 31: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di MF20 solido

Per entrambi i complessi della classe 3 le distanze Cu-Cl1 e Cu-Cl2 risultano minori rispetto a quelle ricavate dalle misure di diffrazione a raggi X, tuttavia i valori trovati possono essere considerati accettabili (la differenza è minore di 0,1 Å, e va tenuto presente che le prove di diffrazione sono state eseguite su cristalli e non su polveri policristalline). Lo spostamento di energia del contributo di trasferimento di carica legante-metallo (figura 69) sembrano quindi non dovute all'intorno locale del metallo (che è di fatto identico per entrambi i complessi) ma alla presenza dei gruppi i-Pr in MF16 che, tramite effetto induttivo, facilitano il suo avvenimento spostandola ad energia minore.

MF20 in soluzione:

La configurazione trovata questa volta in questo è N4OCl. Le figure 157-158 e la tabella 32 mostrano i risultati del fit. Il fattore di smorzamento per l'interazione Cu-Cl risulta piuttosto elevata (0,012) ma si discosta molto dai valori tipici trovati per questo contributo^[52]. La

presenza di quest'ultima è stata confermata da una scansione parametrica sul numero di coordinazione parziale (tabella 33).

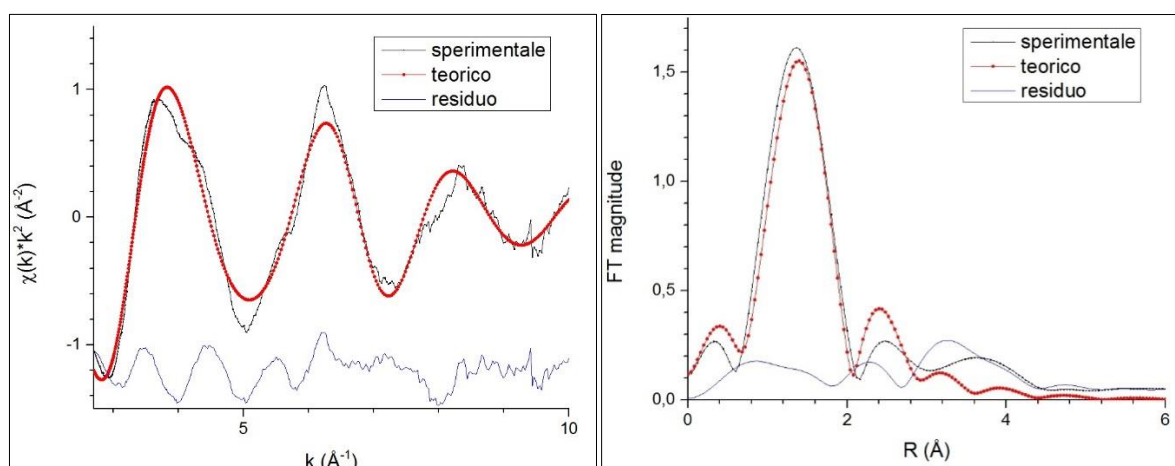


Figure 157 e 158: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso MF20 in soluzione (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N4OCl

Gli andamenti della funzione EXAFS e del picco di prima shell sono ben riprodotti in questa prova; purtroppo il limite di k massimo pari a 9 per l'ottenimento della trasformata di Fourier costringe a considerare i risultati ottenuti con cautela. Cu-N trovato è molto basso, mentre Cu-O pari a 2,3 Å fanno supporre legami metallo-ossigeno esclusivamente assiali.

Parametro	Valore iniziale da modello	MF20
Cu-N (Å)	2,040	1,963
σ^2 (Å)	-	0,004
Cu-O (Å)	2,150	2,300
σ^2 (Å)	-	0,005
Cu-Cl1 (Å)	2,291	2,264
σ^2 (Å)	-	0,012
N-C (Å)	1,340	1,310
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu-C (Å)	2,969	2,853
σ^2 (Å)	-	0,037
θ [Cu-N-C(N)] (°)	126	120
σ^2 (°)	-	19
Residuo	-	$3,8 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8984
S_0^2	-	0,92

Tabella 32: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di MF20 in soluzione

Parametro	Valore post-scan
NC (Cl1)	0,9

Tabella 33: risultato della scansione parametrica per MF20 in soluzione

Nonostante la presenza di un'interazione Cu-Cl residua dell'impaccamento cristallino, è confermata (nel limite dell'accuratezza dell'analisi) la presenza di due leganti per atomo centrale passando da solido a soluzione per entrambi i complessi della classe 3.

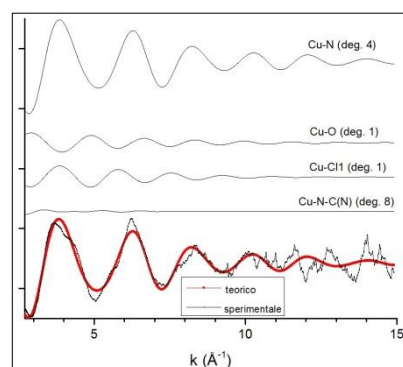


Figura 159: composizione segnale per MF20 in soluzione, configurazione N4OC1

Classe 4 – MF23 solido:

Rispetto ai complessi delle classi 1-2-3, i componenti della classe 4 risultano molto diversi tra loro, e questo rende più complicato analizzare i risultati ottenuti dalle prove di fitting.

Dai dati cristallografici a disposizione^[53], MF23 allo stato solido dovrebbe adottare una configurazione tetraedrica di tipo N2Cl2, con i due atomi di Cl posizionati alla stessa distanza. E' stata invece trovata la configurazione N2Cl3: il fit del segnale non sarebbe stato possibile senza l'introduzione del contributo Cu-Cl attribuito all'atomo di cloro a distanza maggiore. I risultati sono rappresentati dalle figure 160-161 e i parametri trovati sono mostrati in tabella 34.

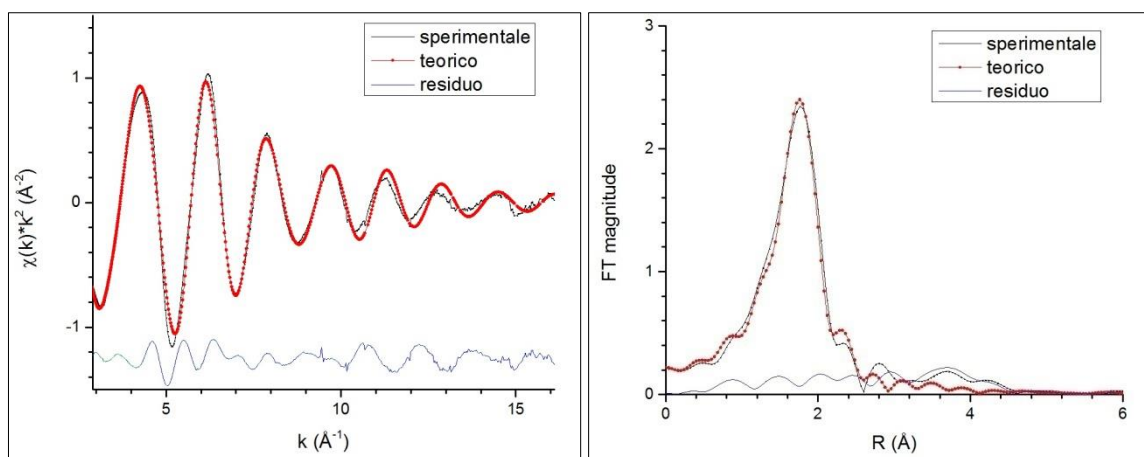


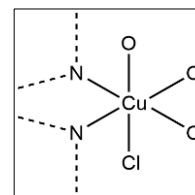
Figure 160 e 161: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso MF23 solido (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N2Cl3

Parametro	Valore iniziale da modello ^[53]	MF23
Cu-N (Å)	2,000	2,013
σ^2 (Å)	-	0,006
Cu-Cl1 (Å)	2,214	2,208
σ^2 (Å)	-	0,003
Cu-Cl2 (Å)	2,750 ^[46]	2,746
σ^2 (Å)	-	0,005
N-C (Å)	1,354	1,310
σ^2 (Å)	-	0,029
Cu--C (Å)	3,007	2,981
σ^2 (Å)	-	0,043
θ [Cu-N-C(N)] (°)	127	fisso
σ^2 (°)	-	60
Residuo	-	$1,6 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8989
S_0^2	-	0,70

Tabella 34: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di MF23 solido

A parte un lieve sfasamento a k elevati il fit del segnale EXAFS (figura 160) è molto buono, inoltre per il picco di prima shell (figura 161) è stata ottenuta una corrispondenza quasi perfetta. Come valore di partenza per la distanza Cu-Cl2, non presente nel modello di MF23, è stato introdotto quello appartenente a IB142, dal quale è stato ricavato il modello strutturale impiegato per tutte le procedure di fitting dei complessi di Cu(II). I parametri trovati alla fine del calcolo (tabella 34) risultano in accordo con i dati di letteratura.

E' stato possibile apprezzare un radicale cambiamento nell'intorno locale del centro metallico per il complesso MF23 passando da solido a soluzione: dopo diversi tentativi è stata trovata la configurazione N2O3Cl (figura 162), e si è passati perciò da una geometria bpiramidale ad una ottaedrica.



Il k massimo per l'ottenimento della trasformata di Fourier è stato limitato a 10, quindi anche in questo caso l'analisi effettuata risulta meno accurata rispetto a quella eseguita sulla misura ottenuta dal campione solido.

Figura 162:
configurazione trovata per MF23 in soluzione

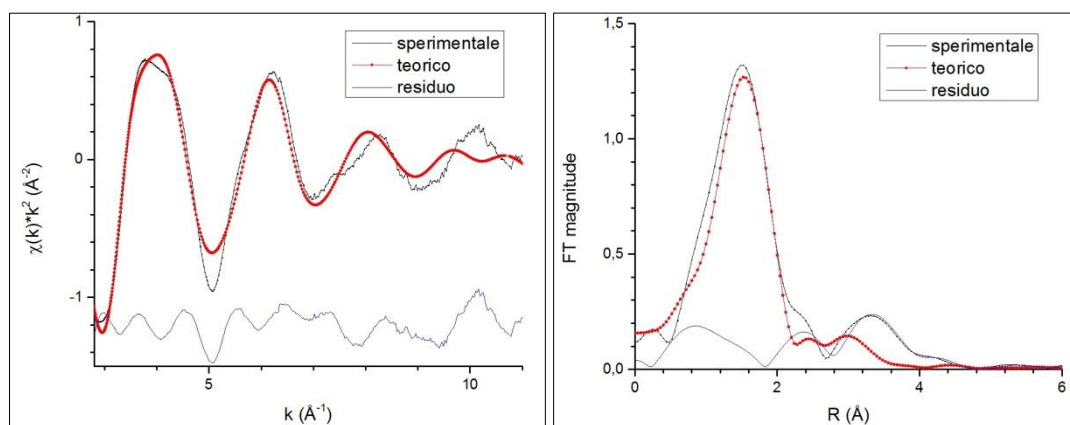


Figure 163 e 164: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso MF23 in soluzione (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N2O3Cl

Si nota, in figura 163, uno sfasamento nel segnale già a $k = 9$; tuttavia il picco di prima shell è coperto egregiamente (figura 164). Anche in questo caso i risultati della procedura di fitting sono in contrasto con ciò che è stato rilevato dall'analisi pre-edge, poiché da quest'ultima era stata supposta l'assenza di atomi di Cl nella sfera di coordinazione di Cu(II) per il composto in soluzione; eppure il calcolo del segnale non ha avuto esito positivo finché non è stato introdotto il contributo Cu-Cl, la cui distanza associata risulta molto simile a quella trovata nel solido dalla misura di diffrazione a raggi X (tabella 35):

Parametro	Valore iniziale da modello	MF23
Cu-N (Å)	2,000	1,985
σ^2 (Å)	-	0,002
Cu-Cl1 (Å)	2,213	2,208
σ^2 (Å)	-	0,003
Cu-O (Å)	2,150	2,186
σ^2 (Å)	-	0,005
N-C (Å)	1,354	1,330
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu--C (Å)	3,062	3,064
σ^2 (Å)	-	0,008
θ [Cu-N-C(N)] (°)	127	135
σ^2 (°)	-	59
Residuo	-	$1,7 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8994
S_0^2	-	0,90

Tabella 35: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di MF23 in soluzione

Si notino i valori bassi dei fattori di smorzamento per Cu-N e Cu-O, e l'angolo Cu-N-C molto più ampio rispetto a quello del solido (probabilmente perché è stato tenuto conto di un possibile aumento dell'ingombro sterico).

Per verificare l'effettiva presenza di una atomo di Cl e di tre atomi di O è stata effettuata una scansione parametrica sui numeri di coordinazione parziali (tabella 36), ipotizzando un rapporto metallo:legante di 1:1 come nel solido (tutte le prove con un rapporto 1:2 hanno dato esito negativo).

Parametro	Valore post-scan
NC (Cl)	1,1
NC (O)	2,8

Tabella 36: risultato della scansione parametrica per MF23 in soluzione

Dai dati ottenuti si deduce che, per MF23, non solo le interazioni con il legante non si rafforzano passando da solido in soluzione, ma il centro metallico diventa suscettibile alla coordinazione da parte del solvente, in misura maggiore rispetto a tutti i complessi di Cu(II) fino ad ora considerati. Le figure 165-166 mostrano il confronto della composizione dei segnali per il campione solido e quello in soluzione.

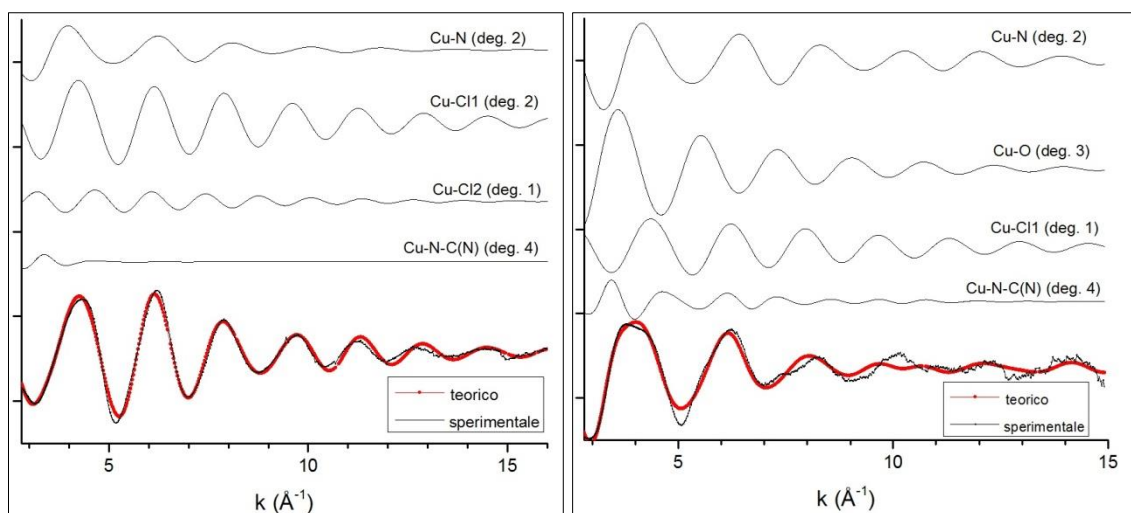


Figure 165 e 166: confronto solido-soluzione per la composizione dei segnali teorici in MF23

PPP20 solido:

Per questa specie sono stati disponibili sia una misura sul solido che una sulla soluzione, purtroppo entrambe caratterizzate da un rapporto segnale/rumore molto basso e da diversi "glitch" ovvero anomalie dovute a riflessioni del monocromatore: mentre per lo spettro del solido si è dovuto limitare la finestra di k all'intervallo 2,5-11,5 per l'ottenimento della trasformata di Fourier, la soluzione troppo diluita (1 g/L) ha reso la misura di quest'ultima impossibile da studiare, sia tramite analisi pre-edge e XANES sia tramite analisi EXAFS.

Per il solido è stata comunque trovata la configurazione N_2Cl_3 come per MF23, ed è stato possibile servirsi di dati provenienti dalla letteratura^[54] per l'impostazione dei parametri iniziali.

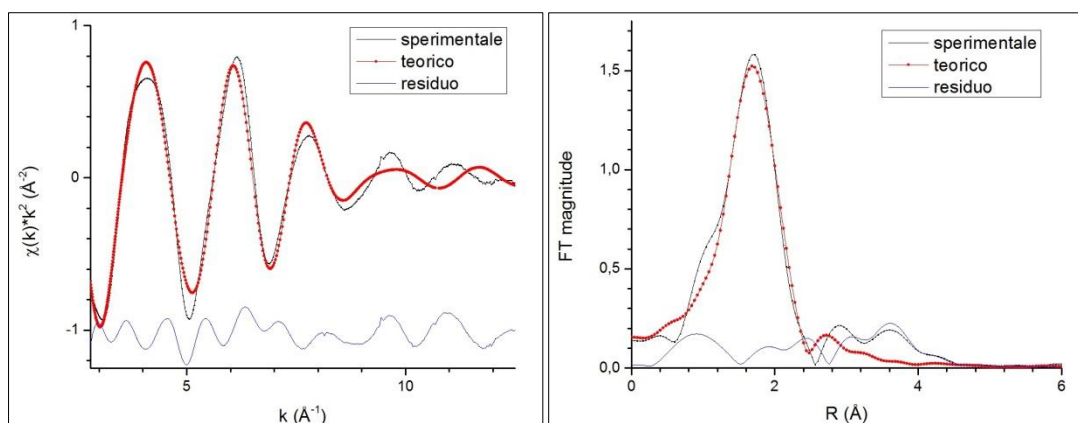


Figure 166 e 167: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso PPP20 solido (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N2Cl3

Si noti dal fit del segnale (figura 166) una discrepanza nell'ampiezza a $k=10$ e, subito dopo, uno sfasamento; tuttavia il picco principale (figura 167) è stato coperto con successo, mentre i contributi di scattering multiplo dovuti agli anelli del legante sono stati trascurati come per i casi precedenti. La tabella 37 contiene i valori finali trovati dopo il calcolo:

Parametro	valore iniziale da modello ^[54]	PPP20
Cu-N (Å)	2,001	2,028
σ^2 (Å)	-	0,002
Cu-Cl1 (Å)	2,311	2,276
σ^2 (Å)	-	0,008
Cu-Cl2 (Å)	2,656	2,743
σ^2 (Å)	-	0,010
N-C (Å)	1,357	1,310
σ^2 (Å)	-	0,035
Cu--C (Å)	2,993	2,974
σ^2 (Å)	-	0,018
θ [Cu-N-C(N)] (°)	126	fisso
σ^2 (°)	-	60
Residuo	-	$3,0 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8990
S_0^2	-	0,70

Tabella 37: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di PPP20 solido

Si noti come la distanza trovata per Cu-Cl2 sia molto maggiore di quella teorica, più simile ai valori del modello strutturale^[46]. In ogni caso la configurazione trovata coincide con quanto riportato dai dati di letteratura, sebbene l'accuratezza dell'analisi sia inferiore a causa della qualità dello spettro a disposizione.

PPP23 solido

Questo complesso è l'unico di quelli studiati a presentare un fenomeno di polimorfismo^[55]. Esso può infatti cristallizzare in due modi: nel primo adotta la configurazione N4Cl2^[56] (figura 168) e il solido assume una colorazione verde;

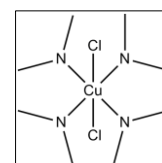


Figura 168: configurazione per il polimorfo verde di PPP23

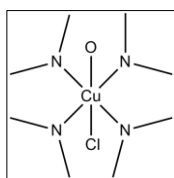


Figura 169: configurazione per il polimorfo blu di PPP23

nel secondo invece la coordinazione è N4ClO (figura 169), in cui l'atomo di ossigeno proviene dall'acqua di cristallizzazione^[57], e il colore è blu.

A causa di questo fenomeno è stato arduo studiare la misura sperimentale a disposizione: i risultati della procedura di fitting (figure 170-171) e i parametri finali della simulazione (tabella 36) mostrati non danno certezza sulla configurazione trovata, quella del polimorfo verde. Questo fatto può essere spiegato data la natura del campione: essendo una polvere policristallina e non un cristallo unico, probabilmente in essa erano presenti entrambe le forme e pertanto nessuna delle due configurazioni è risultata corretta.

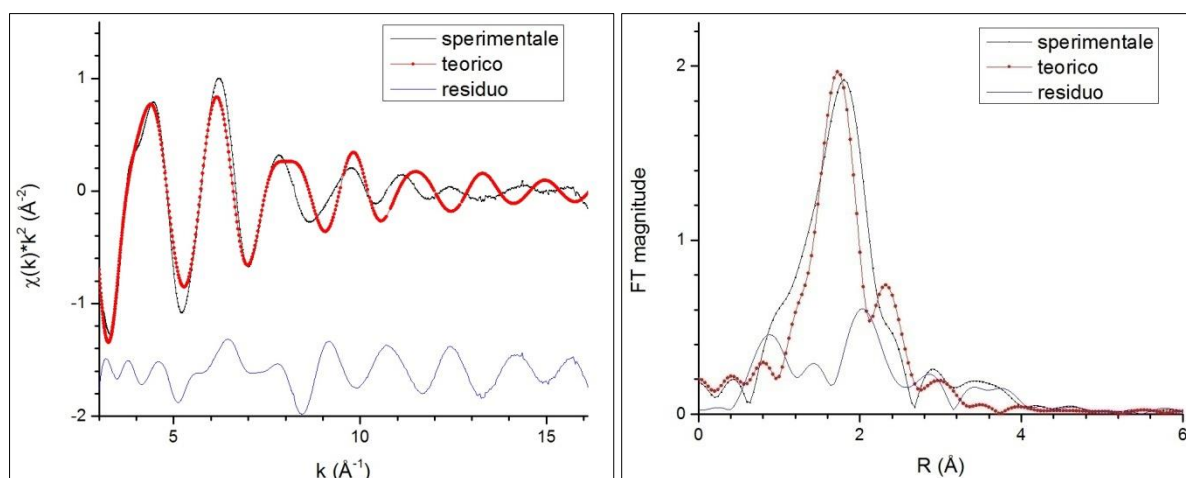


Figure 170 e 171: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso PPP23 solido (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N4Cl2

Parametro	Valore iniziale da modello^[56]	PPP23
Cu-N (Å)	1,998	2,076
σ^2 (Å)	-	0,002
Cu-Cl1 (Å)	2,926	2,861
σ^2 (Å)	-	0,007
N-C (Å)	1,333	1,320
σ^2 (Å)	-	0,002
Cu--C (Å)	3,040	3,050
σ^2 (Å)	-	0,008
θ [Cu-N-C(N)](°)	126	fisso
σ^2 (°)	-	10
Residuo	-	$5,1 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8996
S_0^2	-	0,71

Tabella 38: Valori ottenuti al termine del fit computazionale di PPP23 solido

Si può comunque affermare che lo spettro appartiene ad un campione in cui prevale la forma verde poiché non è stata trovata alcuna corrispondenza impiegando la configurazione della forma blu.

Non è stato possibile eseguire una procedura di fitting sulla misura in soluzione poiché essa presenta troppi glitch anche per valori di $k < 9$.

Studio di una soluzione in matrice biologica

Per il complesso di Cu(II) MF1, classe 2, è stata preparata una soluzione a concentrazione 6,5 g/L in DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium). Quest'ultimo è un terreno di coltura cellulare contenente numerosi amminoacidi, vitamine (B₁₂, acido folico, nicotinammide, riboflavina), glucosio, sali inorganici (CaCl₂, KCl, MgSO₄, NaCl, NaH₂PO₄), Fe²⁺, fenolsulfonftaleina come indicatore di pH e acqua come solvente^[58]. Su tale soluzione è stato poi registrato uno spettro di assorbimento di raggi X. Questo esperimento è stato effettuato per avere un'idea dell'effettivo comportamento dei complessi studiati all'interno di una matrice biologica simile all'ambiente caratterizzante un organismo vivente, poiché le prove svolte utilizzando come solvente una miscela di acqua e metanolo possono solo dare un'idea del comportamento in una soluzione molto semplice; in particolare, la presenza degli amminoacidi che possono complessare il metallo centrale con gruppi -NH₂ può dare indicazioni circa la stabilità reale del candidato antitumorale una volta assunto.

Verrò dunque eseguito un confronto delle misure compiute su MF1 allo stato solido, in soluzione H₂O/MeOH 1:1 e DMEM.

Analisi pre-edge

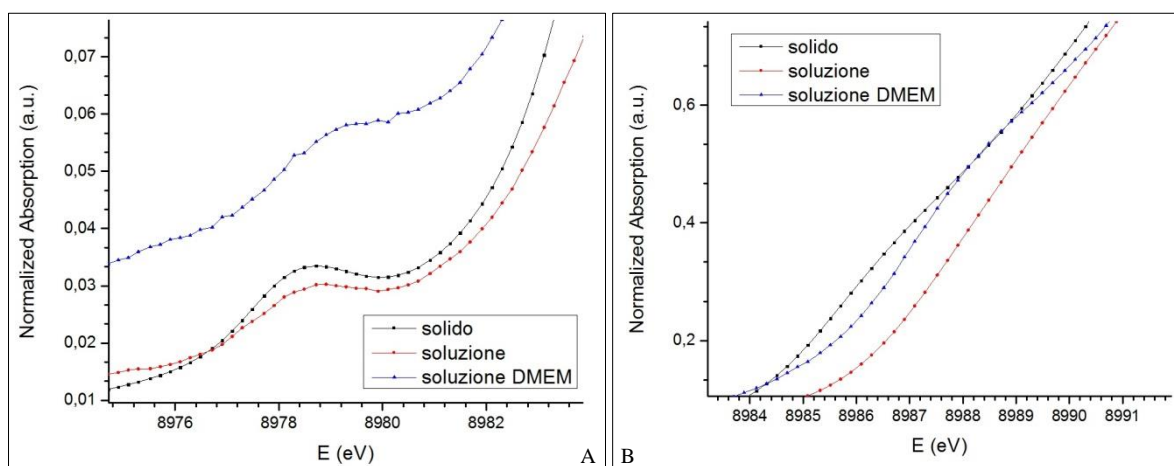


Figure 172 A-B: confronto dei picchi di pre-edge 1s→3d (A) e 1s→4p + shakedown (B) per le misure di MF1

Dalla figura 172A si può generalmente osservare come il picco associato alla transizione 1s→3d nella soluzione DMEM sembri avere la stessa intensità di quello presente nella soluzione acqua/metanolo, sebbene sia difficoltoso scorderlo per problemi dovuti alla

normalizzazione; invece il contributo di trasferimento di carica legante-metallo accompagnante la transizione $1s \rightarrow 4p$ (figura 172B) sembra essere più intenso. Le tabella 39 e 40 mostrano il confronto delle intensità trovate dopo l'estrapolazione, il fitting e l'integrazione dei picchi di pre-edge:

Campione di MF1	Energia di picco (eV)	Area picco	R ² di fit
solido	8978,6	0,029	0,99877
soluzione H ₂ O/MeOH	8978,5	0,015	0,99145
soluzione DMEM	8977,8	0,031	0,99014

Tabella 39: energie ed aree di picco per la transizione $1s \rightarrow 3d$ per MF1

Campione di MF1	Energia di picco (eV)	Area picco	R ² di fit
solido	8987,0	0,069	0,99923
soluzione H ₂ O/MeOH	-	-	-
soluzione DMEM	8986,7	0,087	0,99854

Tabella 40: energie ed aree di picco per la transizione $1s \rightarrow 4p$ + shakedown per MF1

E' interessante notare come entrambe le transizioni siano più intense nella soluzione DMEM che nel solido, mentre nella soluzione acqua/metanolo esse risultino molto più deboli o assenti (si osservi però i più bassi valori di R² per la soluzione DMEM). Questo potrebbe far supporre sia una distorsione della geometria del complesso sia un cambiamento dell'intorno locale.

Analisi XANES

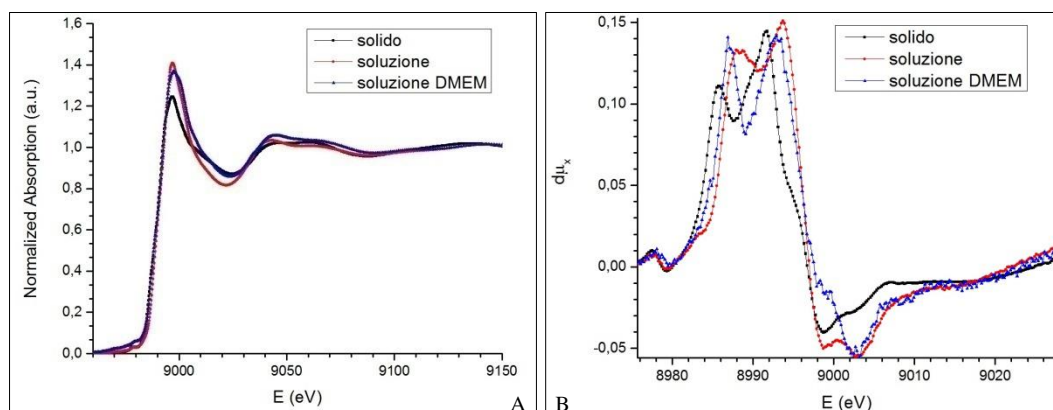


Figure 173 A-B: confronto degli spettri XAS (A) e derivate prime (B) per i campioni di MF1

Campione di MF1	E ₀ (eV)
solido	8991,7
soluzione H ₂ O/MeOH	8993,7
soluzione DMEM	8992,9

Tabella 41: energie di edge per i campioni di MF1

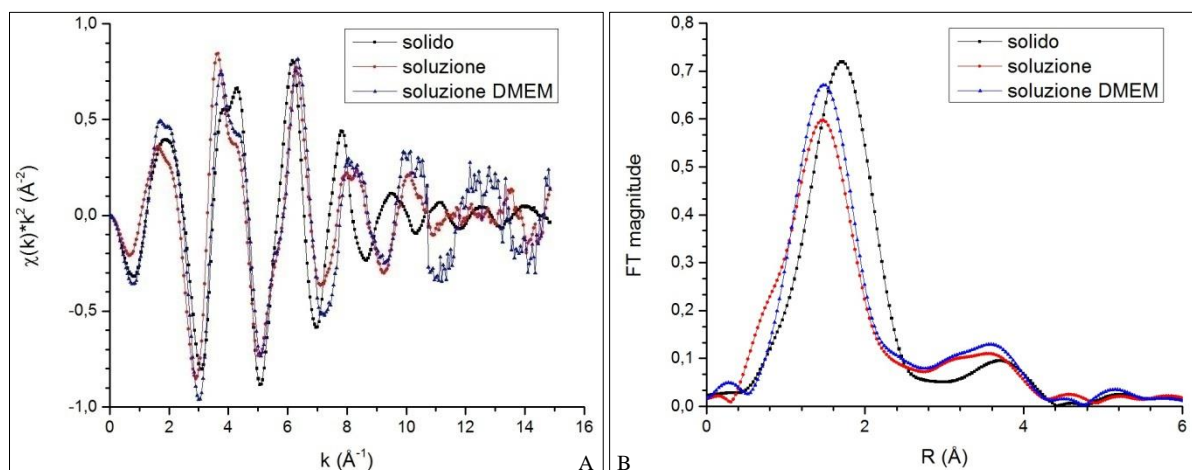


Figure 174 A-B: $\chi(k) \cdot k^2$ (A) e trasformate di Fourier (B) dei campioni di MF1

Dalla figura 173A sembrano esserci differenze tra tutti e tre i campioni nella parte XANES; dalle figure 174A 3 174B invece non si scorgono grosse differenze nella regione EXAFS dello spettro. Si potrebbe pensare, dunque, che la coordinazione del rame(II) non cambi passando da una soluzione ideale ad una matrice biologica.

Analisi EXAFS

Il segnale dato dalla $\chi(k)$ estratta è stato utilizzabile fino a $k = 10,5$ per l'ottenimento della trasformata di Fourier. E' stata trovata la stessa configurazione adottata nella soluzione acqua/metanolo, ovvero N4O2. Teoricamente non sarebbe possibile determinare se le interazioni Cu-N e Cu-O appartengano al legante o a qualche altra specie presente nella matrice biologica; nel caso di Cu-O, tuttavia, dai valori di fattori di smorzamento trovati per i tre campioni e la somiglianza tra le due soluzioni, sembrerebbe che gli atomi coordinanti il metallo centrale non appartengano esclusivamente al legante come per il solido.

Le figure 175-176 e la tabella 42 mostrano i risultati della procedura di fitting.

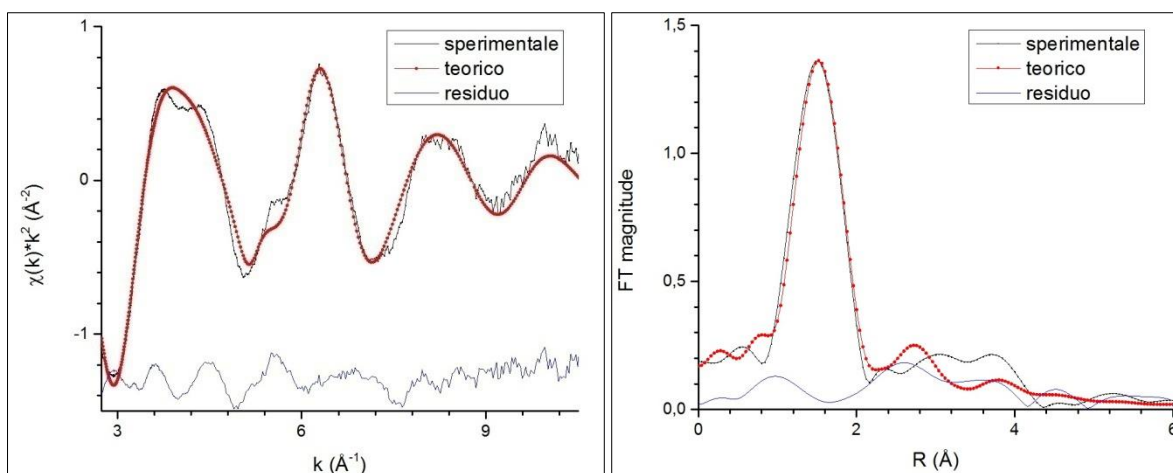


Figure 175 e 176: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro del complesso MF1 in soluzione DMEM (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione N4O2

Parametro	Valore iniziale da modello	solido	H ₂ O/MeOH	DMEM
Cu-N (Å)	2,000	2,031	2,027	2,006
σ ² (Å)	-	0,004	0,007	0,005
Cu-Cl1 (Å)	2,265 ^[46]	2,278	-	-
σ ² (Å)	-	0,005	-	-
Cu-O (Å)	2,300	2,340	2,335	2,299
σ ² (Å)	-	0,006	0,018	0,023
N-C (Å)	1,340	1,330	1,300	1,300
σ ² (Å)	-	0,035	0,035	0,035
Cu--C (Å)	3,000	3,032	3,036	3,021
σ ² (Å)	-	0,010	0,018	0,013
θ [Cu-N-C(N)] (°)	128	fisso	131	131
σ ² (°)	-	32	48	40
Residuo	-	2,3·10 ⁻⁶	2,8·10 ⁻⁶	6,0·10 ⁻⁷
E ₀ (eV)	-	8992	8992	8992
S ₀ ²	-	0,92	0,99	0,85

Tabella 42: Confronto tra i valori ottenuti al termine del fit computazionale di MF1 nel solido, in soluzione acqua/metanolo e in soluzione DMEM

Il picco di prima shell (figura 176) ha trovato una buona corrispondenza, e in generale il segnale complessivo teorico corrisponde bene con quello sperimentale (figura 175). Si noti il residuo molto basso (tabella 42). Mentre però i parametri associati al legame Cu-N risultano soddisfacenti e in accordo con i dati del solido (anche se la diminuzione della distanza di legame può far supporre la presenza di gruppi -NH₂ dati dagli amminoacidi), il fattore di smorzamento per il contributo Cu-O trovato è ancora più elevato rispetto all'altra soluzione: questo potrebbe anche significare che gli atomi di ossigeno coordinanti il metallo appartengano a più specie diverse (acqua, vitamine, amminoacidi, legante), anche se il valore di lunghezza ottenuto corrisponde proprio alla distanza rame-O del legante.

Effetto della concentrazione sull'intorno locale di complessi di Cu(I)

Anche per i complessi di Cu(I) DAPTA e PCO si sono avuti a disposizione misure in soluzione acquosa, ma in questo caso si è voluto indagare il possibile cambiamento di coordinazione del centro metallico al progredire della diluizione. Questo tipo di studio è essenziale poiché permette di valutare la stabilità relativa del legante in soluzioni acquose differientemente diluite.

Analisi pre-edge

DAPTA:

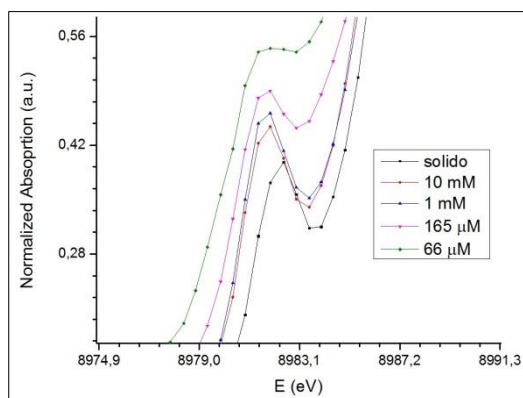


Figura 177: confronto picchi di pre-edge per campioni di DAPTA a diversa concentrazione

La figura 177 mostra il decremento in energia della transizione $1s \rightarrow 4p$ dopo la dissoluzione, mentre l'intensità visibile è sicuramente significativa ma difficile da valutare, siccome la normalizzazione nei due campioni più diluiti non è riuscita perfettamente. In tabella 43 sono mostrate le energie e le intensità della transizione ottenute dopo estrazione, fitting e integrazione dei picchi di pre-edge:

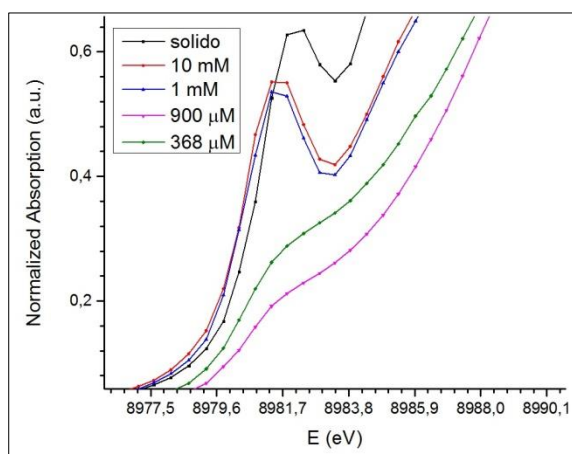
Concentrazione	E di transizione $1s \rightarrow 4p$ (eV)	Area di picco
solido	8982,5	0,431
10 mM	8981,9	0,706
1 mM	8981,9	0,850
165 μ M	8981,9	0,674
66 μ M	8981,9	0,598

Tabella 43: energie e intensità di pre-edge per i campioni di DAPTA

La diminuzione dell'energia di transizione può essere dovuta alla scomparsa delle forze di impaccamento cristallino (è comunque molto lieve come decremento), mentre per l'intensità la questione sembra più complicata: essa infatti inizialmente aumenta al diminuire della

concentrazione, mentre per le soluzioni più diluite la tendenza si inverte. In teoria per una geometria lineare (numero di coordinazione 2) questo tipo di transizione dovrebbe avere un'intensità molto alta^[21], e un aumento potrebbe essere dovuto ad una ulteriore diminuzione della simmetria molecolare data dalla sostituzione di una o più molecola di legante con altrettante di solvente. La diminuzione per le soluzioni meno concentrate potrebbe invece essere attribuita ad una continuazione della sostituzione e soprattutto ad un incremento del numero di coordinazione (verso una geometria ottaedrica) e quindi ad un rialzo della simmetria. Questa teoria presume che Cu(I) rimanga stabile con un numero minore di leganti fosfinici (in tutti gli spettri è chiaro che si ha a che fare con complessi aventi lo ione rameoso come metallo centrale, per via della caratteristica transizione elettronica).

PCO:



Come per DAPTA, anche nei campioni di PCO è visibile una diminuzione dell'energia della transizione nel passaggio solido-soluzione (figura 178); si nota chiaramente un crollo di intensità del picco nelle due soluzioni più diluite, e un particolare rilevante è la grande differenza esistente tra i due campioni a concentrazione più simile, 1 mM e 900 μM.

Figura 178: confronto picchi di pre-edge per i campioni di PCO a diversa concentrazione

Concentrazione	E di transizione 1s→4p (eV)	Area di picco
solido	8981,9	0,806
10 mM	8981,4	0,867
1 mM	8981,4	0,685
900 μM	8981,4	0,084
368 μM	8981,4	0,110

Tabella 44: energie e intensità di pre-edge per i campioni di PCO

I valori delle aree riportati in tabella 44 confermano la quasi scomparsa della transizione elettronica. Si potrebbe quindi pensare ad un aumento del numero di coordinazione del centro metallico da 4 a, presumibilmente, 6 (geometria ottaedrica, per la quale l'intensità della transizione è teoricamente nulla); ciò è probabilmente dovuto all'aggregazione di molecole di H₂O coordinanti a più bassa concentrazione. Non è chiaro perché nel solido la transizione sia meno intensa che nella soluzione 10 mM: è possibile che il numero di coordinazione sia rimasto inalterato, ma che sia avvenuta anche la sostituzione di un legante con conseguente diminuzione della simmetria molecolare.

Analisi XANES

DAPTA:

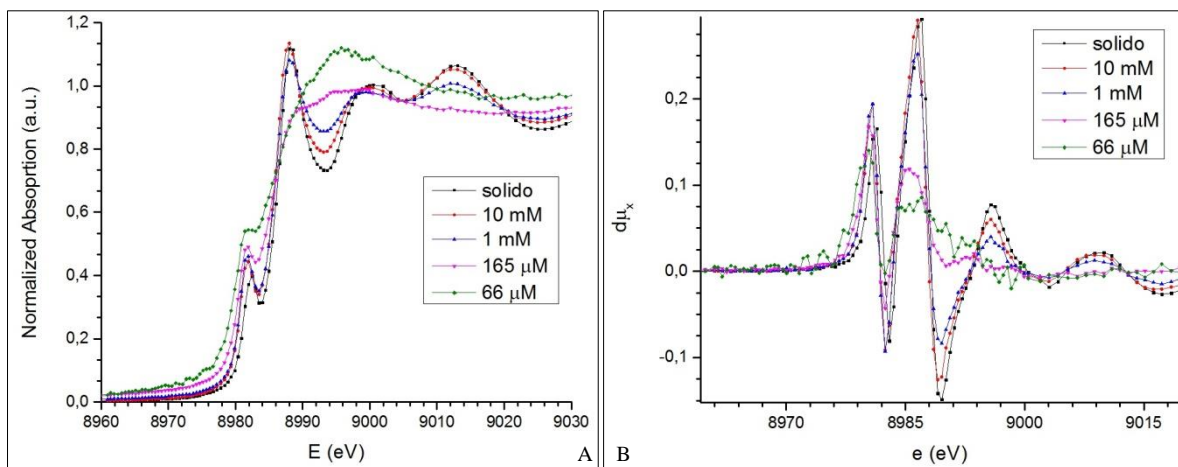


Figure 179 A-B: spettri XAS normalizzati (A) e relative derivate prime (B) dei campioni di DAPTA

Si notino le pesanti differenze nelle regioni XANES ed EXAFS per le misure dei campioni più diluiti (figura 179A) mentre gli altri spettri mantengono lo stesso andamento. E' chiaro che per le concentrazioni 900 e 368 μM è avvenuta una modifica nell'intorno locale di Cu(II).

Concentrazione	E_0 (eV)
solido	8988,3
10 mM	8986,5
1 mM	8986,5
165 μ M	8985,5
66 μ M	8987,0

Tabella 45: energie di edge per i campioni di DAPTA

Il valore di E_0 per la soluzione 66 μ M (tabella 45) non è un dato significativo per via del rapporto segnale/rumore troppo basso caratterizzante la misura (ben visibile in figura 179B); per gli altri quattro campioni l'andamento può essere spiegato dalla perdita delle forze di impaccamento cristallino e anche dalla modifica della sfera di coordinazione per la soluzione 165 μ M.

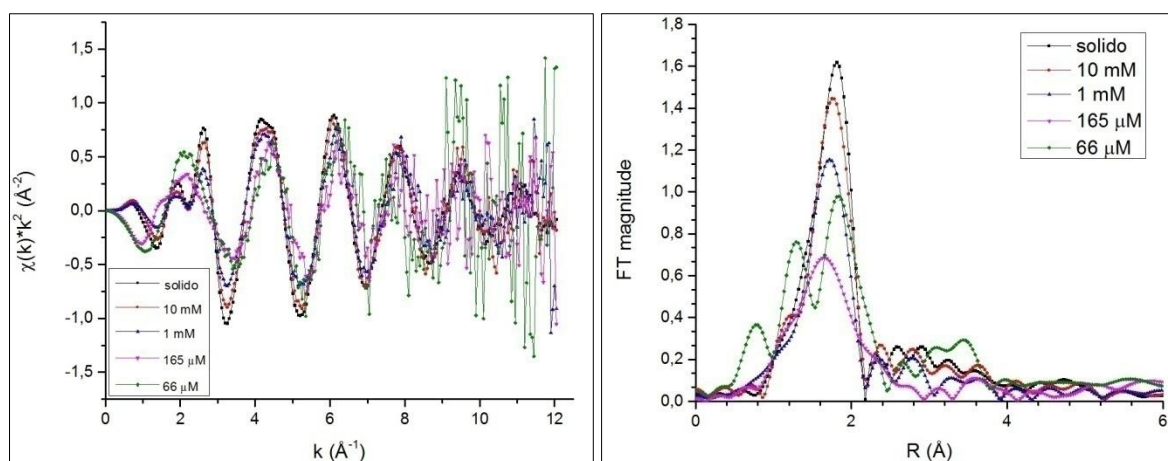


Figure 180 e 181: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) per i campioni di DAPTA

Il segnale EXAFS (figura 180) conferma quanto già visto in precedenza: il comportamento delle soluzioni 165 e 66 μ M si discosta da quello del solido e degli altri campioni più concentrati. Nel confronto delle trasformate di Fourier (figura 181) si osserva una progressiva diminuzione, sia di frequenza che di intensità, del picco di prima shell (con l'eccezione del campione 66 μ M, il cui segnale è troppo rumoroso per apprezzarne le caratteristiche), segno di un abbassamento progressivo della prima sfera di coordinazione, e di una concomitante perdita della forza dei vari legami Cu-P, che divengono progressivamente più scarsamente legati.

PCO:

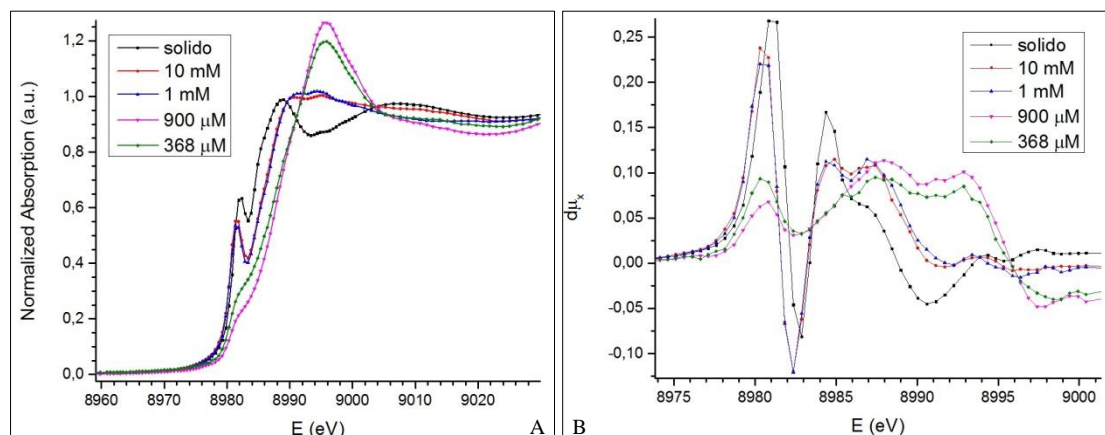


Figure 182 A-B: spettri XAS normalizzati (A) e relative derivate prime (B) dei campioni di PCO

Per PCO la questione risulta più complicata: sembra infatti che le due soluzioni più concentrate abbiano un andamento affine, e allo stesso modo le due soluzioni più diluite, mentre il solido presenta un comportamento a parte. Il salto di assorbimento si sposta progressivamente al diminuire della concentrazione, mentre anche il massimo associato ha un andamento crescente (figura 182A). Si possono dunque ipotizzare due cambiamenti dell'intorno locale di Cu(I): il primo nel passaggio solido-soluzione e il secondo abbassando la concentrazione ad un valore inferiore a 1 mM.

Concentrazione	E_0 (eV)
solido	8984,4
10 mM	8987,4
1 mM	8986,9
900 μ M	8988,0
368 μ M	8987,4

Tabella 46: energie di edge per i campioni di PCO

I valori di E_0 , a differenza dei campioni di DAPTA, crescono proseguendo con la diluizione (trascurando la specie più diluita); è evidente che esistono altri fattori determinanti il fenomeno oltre alla perdita delle forze di impaccamento cristallino, ed essi sono da ricercare nel cambiamento della sfera di coordinazione di Cu(I).

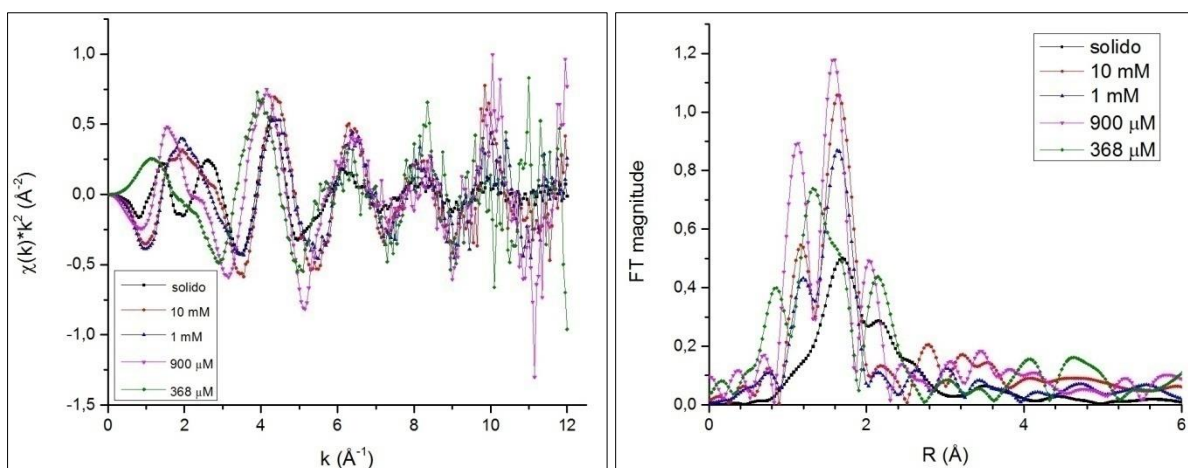


Figure 183 e 184: $\chi(k) \cdot k^2$ (a sinistra) e trasformate di Fourier (a destra) per i campioni di PCO

L'osservazione qualitativa della parte EXAFS (figure 183-184) non fornisce molte informazioni, in quanto sia le $\chi(k)$ che le trasformate di Fourier risultano molto confuse per via dell'eccessivo rumore strumentale: nonostante la somiglianza tra i campioni 10 e 1 mM sia ancora visibile, non si può dire lo stesso per le soluzioni più diluite. Si noti però la differenza sostanziale tra il solido e le soluzioni, soprattutto per quanto riguarda il picco di prima shell (posizionato per tutte le specie a circa 1,8 Å ad eccezione di quella più diluita). Per avere informazioni sulle interazioni Cu-P ed eventuali Cu-O presenti è dunque necessaria un'analisi EXAFS più approfondita.

Analisi EXAFS

DAPTA:

Sono stati ottenuti risultati piuttosto anomali dal fitting computazionale dei campioni di DAPTA: sono stati infatti rinvenuti tre cambiamenti nella coordinazione di Cu(I), come riportato in tabella 47:

Concentrazione	Coordinazione rame(II)
solido	P4
10 mM	P3
1 mM	P3O
165 μ M	P3O2
66 μ M	P3O2

Tabella 47: cambiamenti nella coordinazione trovati per DAPTA in soluzioni a diversa concentrazione, rispetto allo stato solido

Il passaggio da P3 a P3O sembrerebbe dubbio, data la somiglianza tra gli spettri delle soluzioni 10 e 1 mM, soprattutto per la transizione di pre-edge: non suppone solo un cambiamento di geometria (da trigonale a tetraedrica) ma anche l'introduzione di un eteroatomo diverso da P. L'aggiunta di un altro atomo di O è invece in linea con quanto osservato precedentemente con le analisi pre-edge e XANES: l'aumento della coordinazione da 4 a 5 comporta nuovamente la perdita della geometria tetraedrica, e si può supporre una struttura a bipiramide trigonale con gli atomi di O in posizione assiale e quelli di P in posizione equatoriale, un sistema decisamente più simmetrico che comporta una notevole riduzione dell'intensità caratterizzante la transizione elettronica $1s \rightarrow 4p$; inoltre l'andamento XANES negli spettri dei campioni 165 e 66 μ M è tipico per fotoassorbitori legati a più ossigeni^[26].

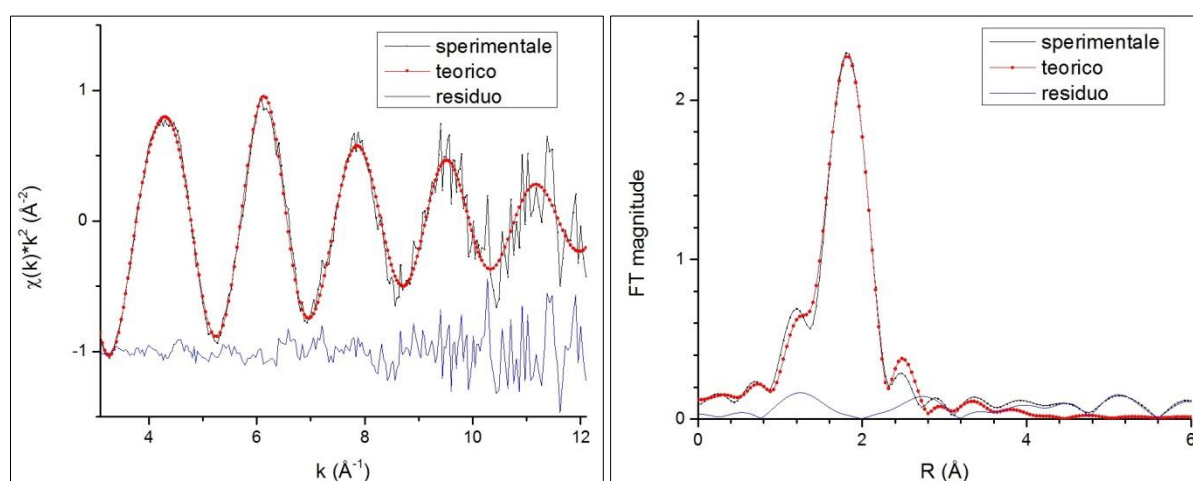


Figure 185 e 186: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro della soluzione di DAPTA 10 mM (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione P3

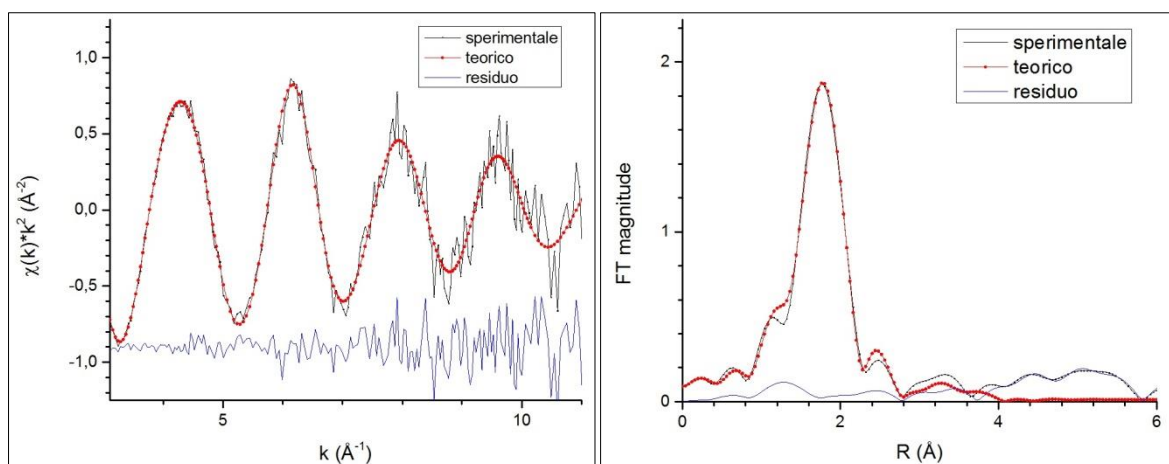


Figure 187 e 188: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro della soluzione di DAPTA 1 mM (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione P30

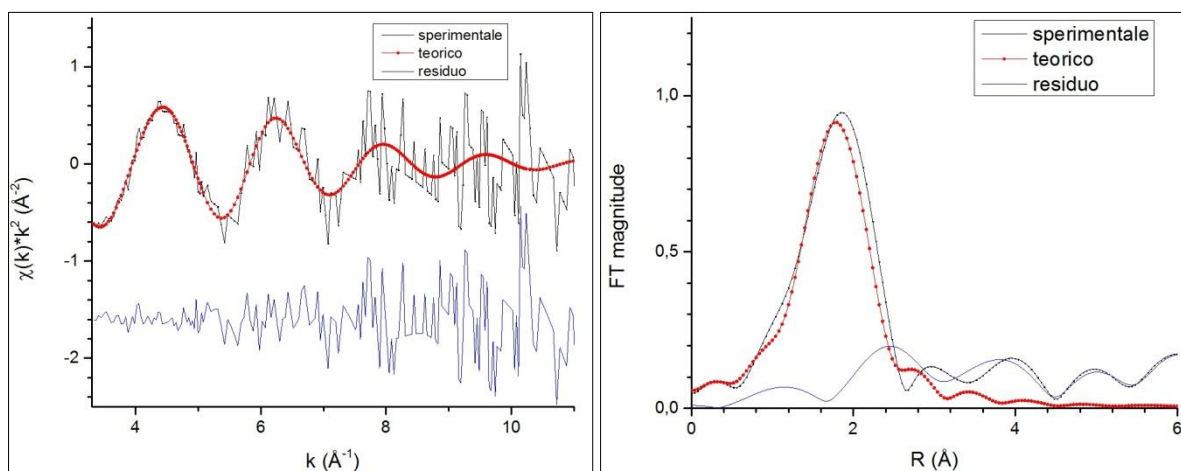


Figure 189 e 190: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro della soluzione di DAPTA 165 μM (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione P302

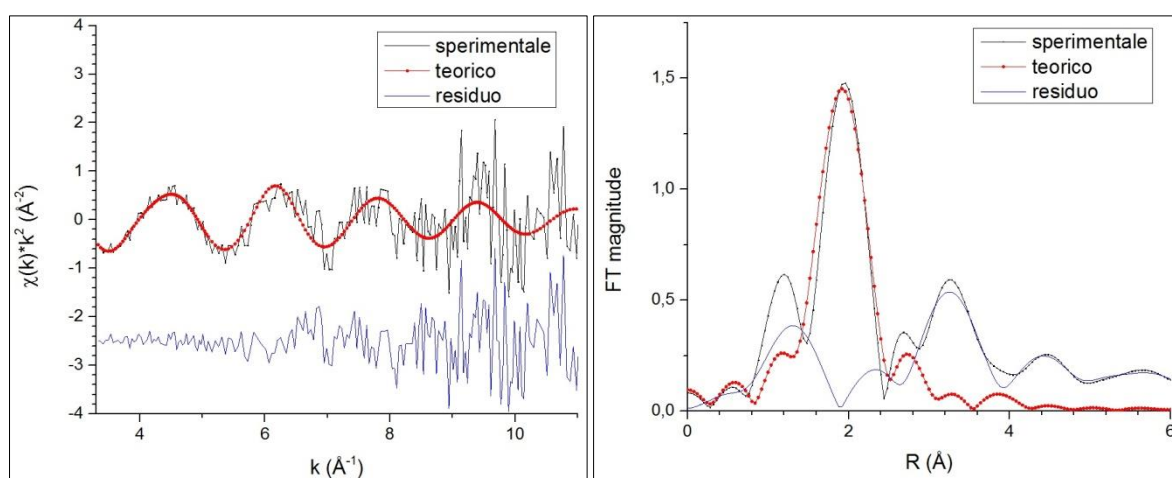


Figure 191 e 192: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro della soluzione di DAPTA 66 μM (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione P302

Si noti che, mentre i segnali teorici corrispondono molto bene con quelli sperimentali per le soluzioni 10 e 1 mM fino a $k = 13$ (figure 185-188), per i campioni 165 e 66 μM è stato necessario tagliare la trasformata di Fourier a $k = 10$ e $k = 11$ rispettivamente (figure 189-192) per via dell'elevato rumore strumentale; nella trasformata del campione più diluito (figura 192) sono comunque presenti picchi non attribuibili al campione.

In tabella 48 sono riportati i parametri ottenuti. Sono state condotte scansioni parametriche sui numeri di coordinazione per confermare i risultati trovati (tabella 49).

Parametro	modello PTA	solido (P4)	10 mM (P3)	1 mM (P3O)	165 μM (P3O2)	66 μM (P3O2)
Cu-P (\AA)	2,257	2,253	2,250	2,228	2,230	2,306
σ^2 (\AA)	-	0,005	0,003	0,004	0,014	0,004
Cu-O (\AA)	2,150 ^[48]	-	-	2,227	2,388	2,340
σ^2 (\AA)	-	-	-	0,002	0,008	0,008
P-C (\AA)	1,841	1,880	1,880	1,847	1,821	1,880
σ^2 (\AA)	-	0,035	0,033	0,018	0,020	0,035
Cu--C (\AA)	3,554	3,683	3,683	3,428	3,465	3,733
σ^2 (\AA)	-	0,057	0,075	0,047	0,076	0,097
θ [Cu-P-C] ($^\circ$)	119	126	126	115	117	126
σ^2 ($^\circ$)	-	50	44	60	32	60
Residuo	-	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8986	8984	8981	8976	8986
S_0^2	-	0,72	0,77	0,89	0,70	0,70

Tabella 48: valori ottenuti al termine del fitting computazionale per le soluzioni di DAPTA, e confronto con il solido

Le anomalie per alcuni valori possono essere giustificate dalla concentrazione molto bassa del campione, che ha portato ad ottenere una misura di qualità non elevata. La distanza iniziale per il contributo Cu-O è stata impostata utilizzando gli stessi dati impiegati per l'analisi di PCO solido, come pure il segnale teorico necessario per il calcolo [per i grafici sul solido si consultino nuovamente le figg. 45,46 e 50].

Concentrazione	NC (P) post-scan	NC (O) post-scan
10 mM	3,3	0,2
1 mM	3,1	1,0
165 μM	2,9	2,3
66 μM	3,0	2,1

Tabella 49: risultati delle scansioni parametriche per i campioni di DAPTA

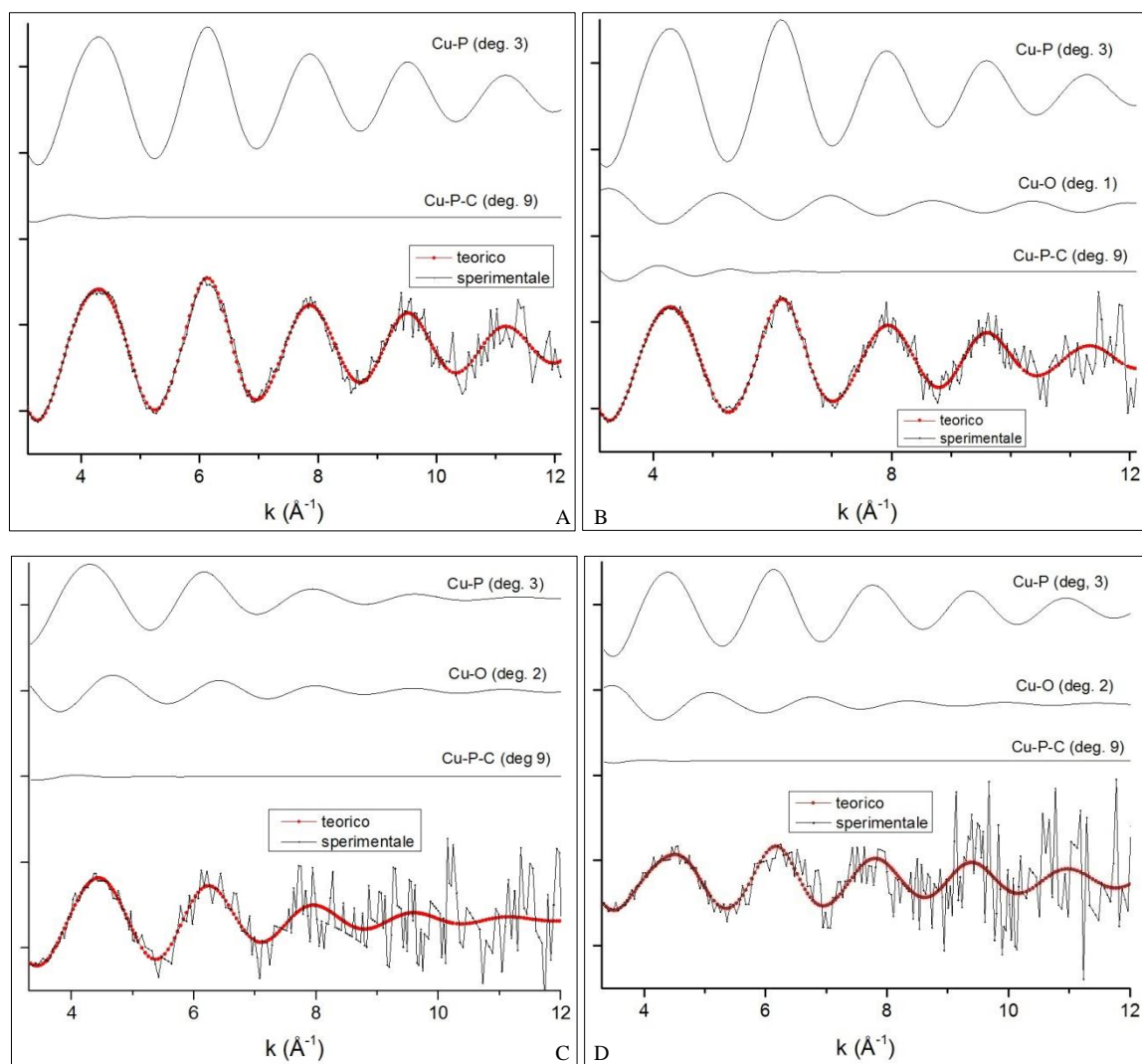


Figure 193 A-D: composizione dei segnali teorici per DAPTA 10 mM (A), 1 mM (B), 165 μ M (C) e 66 μ M (D)

Si direbbe quindi che, all'aumentare della diluizione, vi sia prima una perdita di legante e successivamente una stabilizzazione progressiva ad opera del solvente. Tre leganti DAPTA rimangono comunque nella sfera di coordinazione del metallo centrale anche a concentrazioni molto basse. I risultati ottenuti devono essere in ogni caso giudicati con cautela per via del basso rapporto segnale/rumore.

PCO:

Nel caso di PCO sono stati verificati, come previsto dall'osservazione qualitativa degli spettri, due cambiamenti nella coordinazione del rame: il primo nel passaggio solido-soluzione, mentre il secondo nella diluizione da 1 mM a 900 μM (tabella 50).

Concentrazione	Coordinazione rame(II)
solido	PO3
10 mM	PO2
1 mM	PO2
900 μM	PO5
368 μM	PO5

Tabella 50: cambiamenti nella coordinazione trovati per PCO in soluzioni a diversa concentrazione, rispetto allo stato solido

Come per DAPTA, anche qui è stata apprezzata una diminuzione del numero di coordinazione del metallo dopo la dissoluzione; non è ben chiaro però il motivo della differenza tra le intensità dei picchi di pre-edge (tabella 44). Invece, il cambiamento da PO2 a PO5 giustifica il crollo di intensità della transizione $1s \rightarrow 4p$ poiché si è passati ad una geometria ottaedrica, con conseguente aumento del grado di simmetria del sistema.

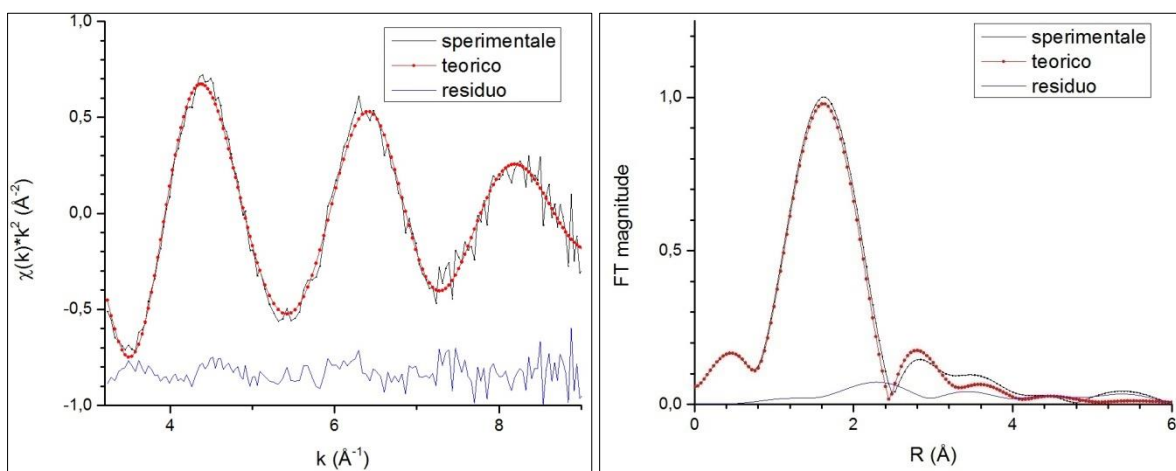


Figure 194 e 195: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro della soluzione di PCO 10 mM (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione PO2

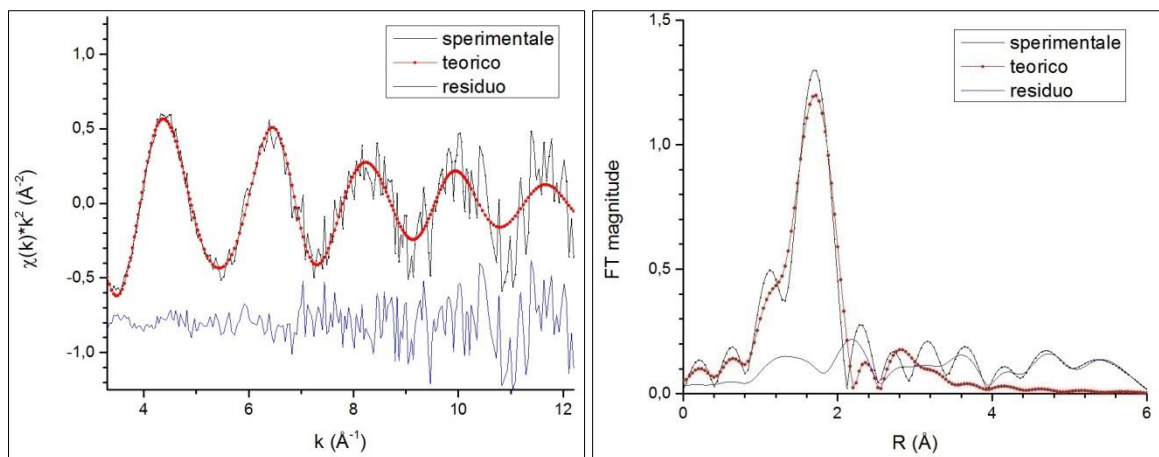


Figure 196 e 197: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro della soluzione di PCO 1 mM (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione PO2

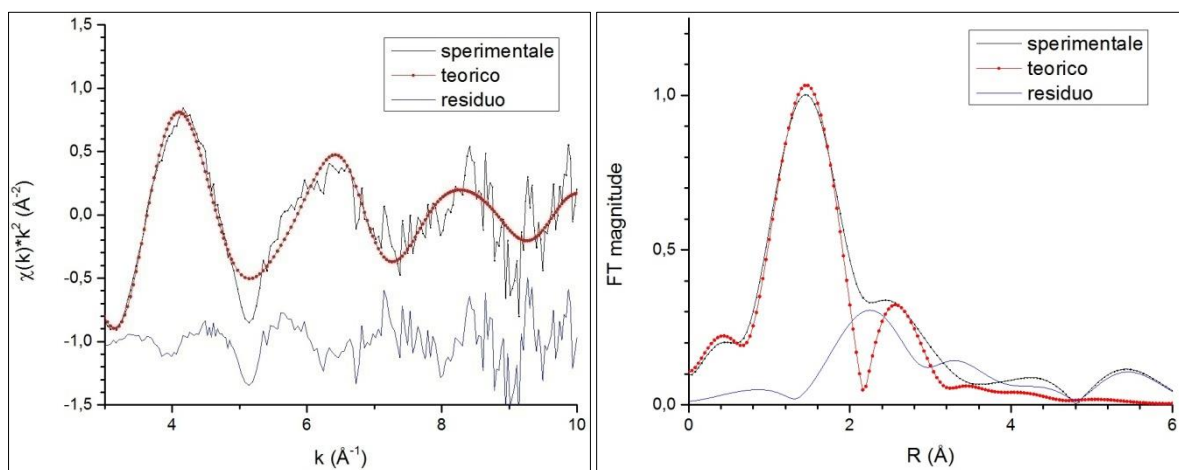


Figure 198 e 199: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro della soluzione di PCO 900 μM (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione PO5

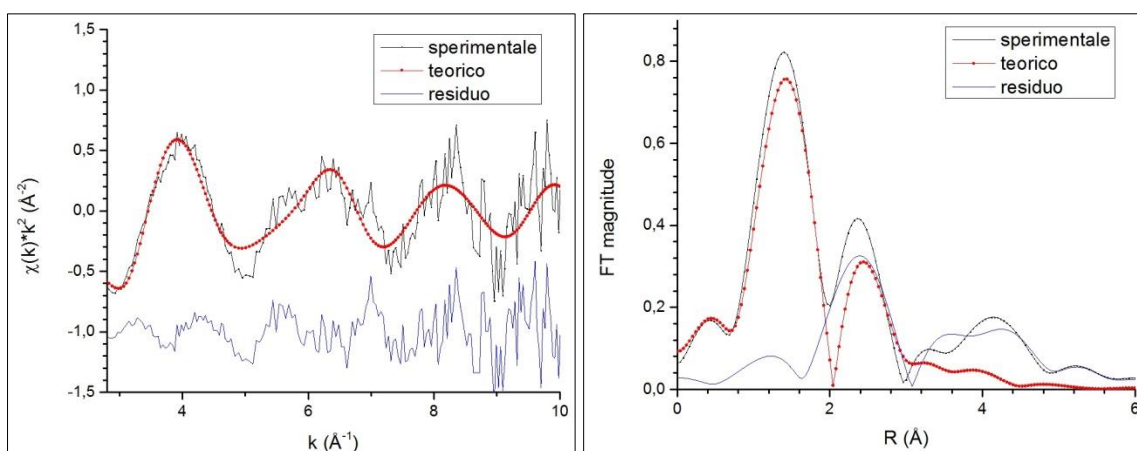


Figure 200 e 201: fit del segnale EXAFS estratto dallo spettro della soluzione di PCO 368 μM (a sinistra) e relative trasformate di Fourier (a destra) per la configurazione PO5

A causa delle distorsioni presenti negli spettri di 10 mM e 900 μM è stato necessario limitare l'intervallo per il calcolo della trasformata di Fourier a 2,5-9 in unità di k per quei casi, mentre nella soluzione 368 μM è stato adottato lo stesso accorgimento a causa dell'eccessivo rumore. Per la misura di 1 mM è stato deciso di lasciare il k massimo pari a 13, sebbene siano visibili picchi non appartenenti al campione, soprattutto a frequenze elevate (figura 197). Alle figure 194-201 sono associati i parametri finali trovati alla fine di ogni procedura di fitting, i quali sono mostrati in tabella 51:

Parametro	Valore iniziale ^[14]	solido (PO3)	10 mM (PO2)	1 mM (PO2)	900 μM (PO5)	368 μM (PO5)
Cu-P (Å)	2,190	2,172	2,212	2,190	2,146	2,173
σ^2 (Å)	-	0,006	0,006	0,002	0,004	0,002
Cu-O (Å)	2,150 ^[48]	2,129	2,000	2,008	2,016	2,096
σ^2 (Å)	-	0,009	0,008	0,010	0,015	0,020
P-C (Å)	1,834	1,810	1,810	1,810	1,810	1,811
σ^2 (Å)	-	0,002	0,035	0,035	0,035	0,002
Cu--C (Å)	3,414	3,341	3,377	3,358	3,320	3,347
σ^2 (Å)	-	0,042	0,026	0,013	0,006	0,008
θ [Cu-P-C] (°)	118	114	114	114	114	114
σ^2 (°)	-	60	10	14	13	10
Residuo	-	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$
E_0 (eV)	-	8997	8988	8987	8988	8993
S_0^2	-	0,84	0,76	0,70	0,70	0,79

Tabella 51: valori ottenuti al termine del fitting computazionale per le soluzioni di PCO, e confronto con il solido

Per confermare i risultati ottenuti circa l'intorno locale sono state eseguite delle scansioni parametriche sui numeri di coordinazione (tabella 52):

Concentrazione	NC (P) post-scan	NC (O) post-scan
10 mM	0,8	2,1
1 mM	1,2	1,8
900 μM	1,0	5,0
368 μM	1,3	4,7

Tabella 52: risultati delle scansioni parametriche per i campioni di DAPTA

I risultati ottenuti mostrano la scarsa stabilità delle interazioni tra Cu e gli atomi di P del legante TCEP: anche allo stato solido il complesso cristallizza formando legami Cu-O, e solo un legame Cu-P rimane sempre presente. Non è purtroppo possibile sapere con certezza se, nel passaggio solido-soluzione, vi sia una sostituzione degli atomi di O del legante con quelli del solvente, anche se la diminuzione della distanza associata (da 2,10 a 2,00 Å) può essere indicativa di questo fenomeno (entrata di O del solvente in posizione equatoriale^[48]). L'adozione di una geometria tetraedrica scendendo sotto 1 mM in concentrazione spiega la scomparsa quasi totale del picco di pre-edge.

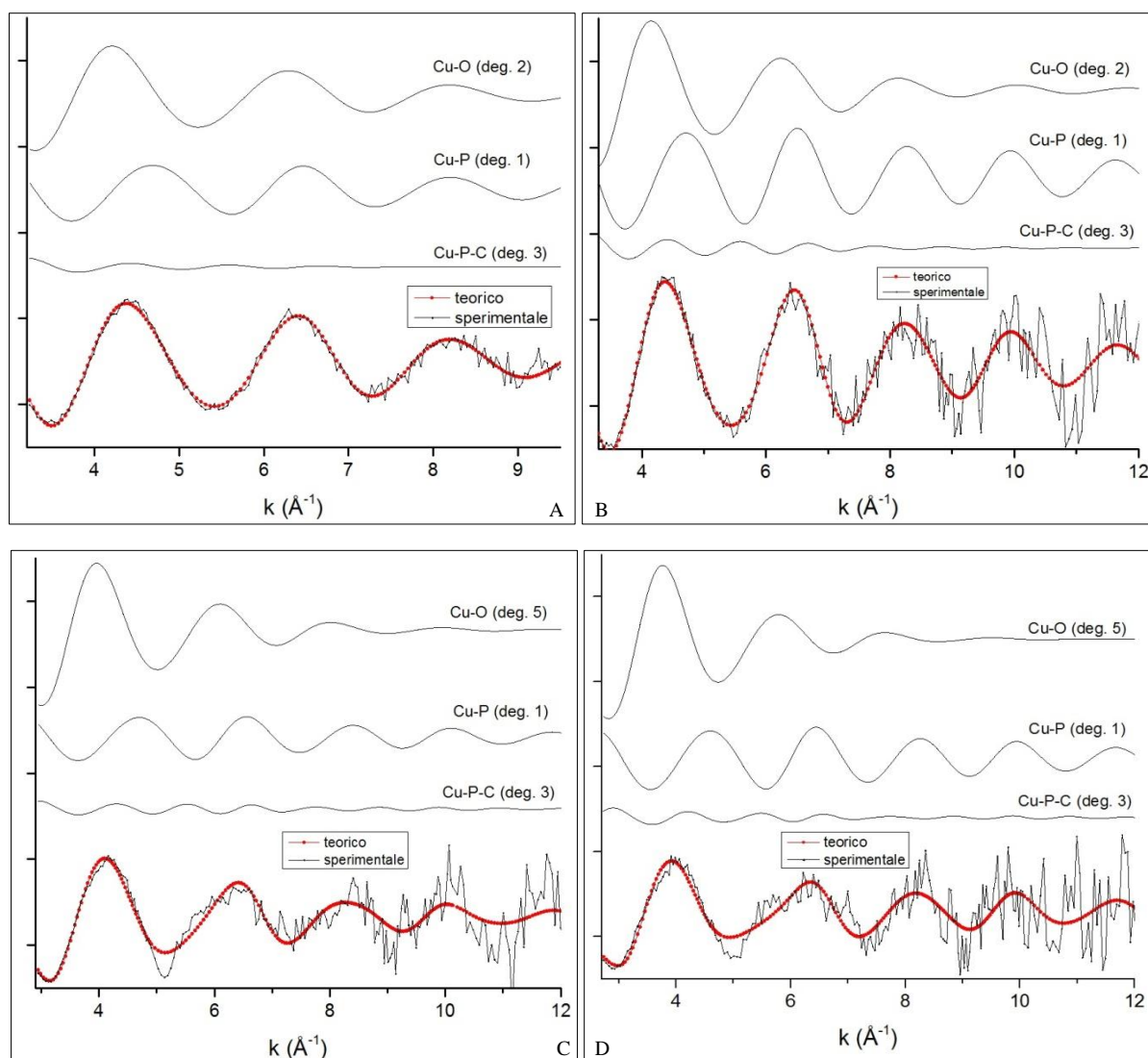


Figure 202 A-D: composizione dei segnali teorici per PCO 10 mM (A), 1 mM (B), 900 μM (C) e 368 μM (D)

Conclusioni

La spettroscopia di assorbimento di raggi X si è dimostrata una tecnica efficace per lo studio dell'intorno locale di complessi organometallici, nello specifico la natura ed il numero di coordinazione dell'atomo centrale. Il metodo risulta adatto all'analisi di siti fotoassorbitori le cui soglie K (fotoelettroni originari dell'orbitale 1s) sono caratterizzate da un'energia né troppo bassa né troppo elevata, come nel caso dei metalli appartenenti alla prima serie di transizione.

Sui campioni solidi è stata verificata l'affidabilità della tecnica confrontando i risultati ottenuti con quelli ricavati da misure di diffrazione a raggi X; riguardo l'indagine sulle soluzioni, è stato necessario:

- introdurre alcune variabili aggiuntive: per esempio, gli angoli Cu-X-Y sono stati considerati suscettibili di variazioni, perché fisicamente in grado di cambiare all'interno della soluzione, cosa invece impossibile in un sistema cristallino;
- aumentare l'intervallo numerico per alcuni parametri già esistenti, come angoli o fattori di smorzamento, o appena introdotti come la distanza Cu-O attribuita all'interazione con il solvente;
- limitare, in molte situazioni, la finestra di k sulla quale eseguire la trasformata di Fourier della $\chi(k)$. Questo accorgimento impedisce l'ottenimento di risultati fittizi dalla procedura di fitting per via di fluttuazioni strumentali sul segnale EXAFS, ma è inevitabile la riduzione di sensibilità e accuratezza del metodo causate proprio dalla perdita di parte del segnale disponibile.

E' stato dunque possibile confermare o individuare informazioni circa le specie allo stato solido [rame(I) e (II)] e apprezzare le modifiche di queste ultime nel passaggio da solido a soluzione [rame(I) e (II)], nonché al procedere della diluizione [rame(I)].

Le indagini condotte sulle regioni pre-edge e XANES delle misure ha permesso di ottenere alcune informazioni circa lo stato di ossidazione effettivo del metallo centrale e indicazioni riguardanti natura e numero dei leganti. I risultati ottenuti, soprattutto quelli riguardanti le soluzioni, potranno dare un sostanziale contributo agli studi già esistenti e futuri su questo genere di composti candidati come possibili antitumorali.

Ringraziamenti

Al termine di questo quinto anno di università e del mio percorso formativo all'università, desidererei esprimere la mia gratitudine nei confronti di tutti coloro che mi hanno aiutato e sostenuto non solo durante il mio tirocinio ma per tutta la durata della mia permanenza alla facoltà di Chimica Industriale (anche se non esistono più le facoltà, per me Viale del Risorgimento 4 rimarrà sempre tale...).

Prima di tutto ringrazio il Prof. Marco Giorgetti per avermi portato fino in fondo in questo cammino non facile ma indispensabile; poi Michele Ventura, il mio compagno di tesi (o di sfortune?!) con il quale ho condiviso l'ufficio e ho passato dei momenti piacevoli; il dottorando Vivek che mi ha intrattenuto con conversazioni in inglese, di fatto "allenandomi" a parlare in questa lingua; quindi la Prof. Tonelli, Ilea, Marco Monti e tutti i presenti al dipartimento di Chimica Analitica che mi hanno fatto sentire come se fossi stato a casa in questi mesi che ho passato quasi sempre in università.

Un ringraziamento particolare lo rivolgo a Giuliana Aquilanti e Luca Olivi con i quali ho passato il periodo degli esperimenti al laboratorio ELETTRA, insieme al Prof. Lorenzo Stievano e Angelo Mullaliu (illustre compagno di corso ritrovato a Basovizza dopo il periodo in Francia). Un giorno spero di tornare in quel posto che tanto mi ha affascinato...

Infine, rivolgo un ringraziamento speciale a tutte le persone a me care (soprattutto Alice Fiocco), la mia famiglia, i miei amici, i professori e i compagni di facoltà con i quali ho passato le giornate in questi ultimi mesi, per l'enorme supporto morale che mi hanno donato.

Grazie a tutti di cuore!

Bibliografia

1. Loehrer P.J., Einhorn L.H., "Drugs five years later. Cisplatin". *Annals of Internal Medicine*, 1984, 100, 704-713.
2. Milosavljevic N., Duranton C., Djerbi N., Puech P.H., Gounon P., Lagadic-Gossmann D. et al., "Nongenomic effects of cisplatin: acute inhibition of mechanosensitive transporters and channels without actin remodeling", *Cancer Research*, 2010, 70, 7514-7522.
3. Windsor R.E., Strauss S.J., Kallis C., Wood N.E., Whelan J.S. (April 2012). "Germline genetic polymorphisms may influence chemotherapy response and disease outcome in osteosarcoma: A pilot study", *Cancer Research*, 2012, 118, 1856-1867.
4. Levi J.A., Aroney R.S., Dalley D.N., "Haemolytic anaemia after cisplatin treatment". *British Medical Journal (Clinical Research Education)*, 1981, 282, 2003–2004.
5. Paz S. A. A., Braga S. S., "Shaping cytotoxicity of organometallics and complex antitumorals via molecular encapsulation", *Organometallics Compounds*, 2009, 14, Nova Science Publishers, Inc..
6. Xue Y., Okvist M., Young S., Protein Data Bank, 1997, 1AG6.
7. Labbe S., Thiele D. J., "Pipes and wiring: the regulation of copper uptake and distribution in yeast", *Trends in Microbiology*, 1999, 7, 500-505.
8. Narayanan G., Bharathidevi S. R., Vuyyuru H., Muthuvel B., Konerirajapuram Natrajan S., "Silencing inhibits angiogenesis by limiting copper entry into endothelial cells", *PLoS One*, 2013, 8, e71982.
9. Gandin V., Trenti A., Porchia M., Tisato F., Giorgetti M., Zanusso I., Trevisi L., Marzano C., "Homoleptic phosphino copper(I) complexes with *in vitro* and *in vivo* dual cytotoxic and anti-angiogenic activity", *Metallomics*, 2015, 00, 1-11.
10. Porchia M., Dolmella A., Gandin V., Marzano C., Pelli M., Peruzzo V., Refosco F., Santini C., Tisato F., "Neutral and charged phosphine/scorpionate copper(I) complexes: effects on ligand assembly on their antiproliferative activity", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, 59, 218-226.

11. Gandin V., Porchia M., Tisato F., Zanella A., Severin E., Dolmella A., Marzano C., "Novel mixed-ligand copper(I) complexes: role of diimine ligands on cytotoxicity and genotoxicity", *Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, 56, 7416-7430.
12. Islas M. S., Medina J. J. M., Tévez L. L. L., Rojo T., Lezama L., Merino M. G., Calleros L., Cortes M. A., Puyol M. R., Echeverría, Piro O. E., Ferrer E. G., Williams P. A. M., "Antitumoral, antihypertensive, antimicrobial and antioxidant effect of an octanuclear copper(II)-telmisartan complex with an hydrophobic nanometer hole", *Inorganic Chemistry*, 2014, 53, 5724-5737.
13. Medina J. J. M., Islas M. S., Medina J. J. M., Tévez L. L. L., Ferrer E. G., Okulik N., B., Williams P. A. M., "Copper(II) complexes with cyanoguanidine and o-phenanthroline: theoretical studies, *in vitro* antimicrobial activity and alkaline phosphatase inhibitory effect", *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1058, 298-307.
14. Gandin V., Tisato F., Dolmella A., Pellei M., Sanrini C., Giorgetti M., Marzano C., Porchia M., "In vitro and in vivo anticancer activity of copper(I) complexes with homoscorpionate tridentate tris(pyrazolyl)borate and auxiliary monodentate phosphine ligands", *Journal of Medicinal Chemistry*, 2014, 57, 4745-4760.
15. Richardson I., Wayne H., "Handbook of copper compounds and applications", Marcel Dekker, Inc. .
16. Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L., "Inorganic Chemistry: principles of structures and reactivity", 4th edition, Harper Collins College Publishers.
17. "Stability of complexes of metal ions in solution", Chemistry 445, lesson 10, University of North Carolina Welmington.
18. Shook R. L., Borovik A. S., "The role of secondary coordination sphere in metal-mediated dioxygen activation", *Inorganic Chemistry*, 2012, 1-41.
19. Hollas J. M., "Modern Spectroscopy", 4th edition, John Wiley & Sons, Ltd.
20. Bunker G., "Introduction to XAFS", 2010, Cambridge University Press.
21. Giorgetti M., "A review on the structural studies of batteries and host materials by X-rays absorption spectroscopy", 2013, *ISRN Materials Science*, 938625.
22. Lytle F. W., Sayers D. E., Stern E. A., "Extended X-ray absorption fine structure technique: experimental practice and selected results", 1975, *Physical Review B*, 11, 4825.
23. Teo B. K., "Novel method for angle determinations by EXAFS via a new multiple-scattering formalism", 1981, *Journal of American Chemistry Society*, 103, 3990-4001.

24. Filipponi A., Di Cicco A., "GNXAS: A software package for advanced EXAFS multiple scattering calculations and data analysis", *Task Quarterly*, 2000, 4, 4, 575-669.
25. <http://www.synchrotron.org.au/about-us/australian-synchrotron-development-plan/asdp-accelerator-and-facility-upgrades/top-up-mode-project>.
26. Kau L., Spira-Solomon D. J., Penner-Hahn J. E., Hodgson K. O., Solomon E. I., "X-ray absorption edge determination of the oxidation state and coordination number of copper: application to the type 3 site in *Rhus vernicifera* laccase and its reaction with oxygen", 1987, *Journal of American Chemistry Society*, 109, 6433-6442.
27. <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID11/ID11UserGuide/ID11Edges>.
28. <http://cars9.uchicago.edu/~ravel/software/doc/Athena/html/bkg/rbkg.html>.
29. Aquilanti G., Giorgetti M., Minicucci M., Papini G., Pellei M., Tegoni M., Trasatti A., Santini C., "A study on the coordinative versatility of new N,S-donor macrocyclic ligands: XAFS, and Cu²⁺ complexation thermodynamics in solution", 2011, *Dalton Transactions*, 40, 2764-2777.
30. Giorgetti M., Guadagnini L., Fiddy S.G., Santini C., Pellei M., "Cu K-edge EXAFS on copper(I) complexes containing dihybridobis(3-nitro-1,2,4-triazol-1-yl)borate and bis(1,2,4-triazol-1-yl)acetate ligand: evidence for the Cu-O interaction", 2009, *Polyhedron*, 28, 3600-3606.
31. Ravagli F., "Indagini XAS per la valutazione dello stato di ossidazione del Fe in vetri vulcanici", 2014, Università degli Studi di Firenze.
32. Slater J. C., "Wave functions in a periodic potential", 1937, *Physical Review*, 51(10), 846-851.
33. Hedin L., Lundqvist B.I., "Explicit local exchange-correlation potential", 1971, *Journal of Physical Chemistry: Solid State Physics*, 4, 2064.
34. Krause M.O., Oliver J.H., "Natural widths of atomic K and L levels, K α X-ray lines and several KLL Auger lines", 1979, *Physical Chemistry Reference Data*, 8(2), 329.
35. Kelly S. D., Ravel B., "EXAFS analysis with self-consistent atomic potentials", 2007, *AIP Conference Proceedings*, 882, 135-137.
36. Fernow R. C., "Introduction to experimental particle physics", 1989, Cambridge University Press.

37. Krężel A., Latajka R., Bujacz G. D., Bal W., "Coordination properties of tris(2-carboxyethyl)phosphine, a newly introduced thiol reductant, and its oxide", 2003, *Inorganic Chemistry*, 42, 1994-2003.
38. Cromer D. T., "Anomalous dispersion correction computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions", 1965, *Acta Crystallographica*, 18, 17.
39. Cromer D. T., Liberman D., "Anomalous dispersion calculations near near to and on the long-wavelength side of an absorption edge", 1981, *Acta Crystallographica*, A37, 237.
40. Porchia M., Benetollo F., Refosco F., Tisato F., Marzano C., Gandin V., "Synthesis and structural characterization of copper(I) complexes bearing N-methyl-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantane (mPTA); cytotoxic activity evaluation of a series of water soluble Cu(I) derivatives containing PTA, PTAH and mPTA ligands", 2009, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 103, 1644-1651.
41. Porchia M., Dolmella A., Gandin V., Marzano C., Pelli M., Peruzzo V., Refosco F., Santini C., Tisato F., "Neutral and charged phosphine/scorpionate copper(I) complexes: effects of ligand assembly on their antiproliferative activity", 2013, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 59, 218-226.
42. Giorgetti M., Tonelli D., Berrettoni M., Aquilanti G., Minicucci M., "Copper hexacyanoferrate modified electrodes for hydrogen peroxide detection as studied by X-ray absorption spectroscopy", 2014, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18, 965-973.
43. Mingos D. M. P., Day P., Dahl J. P., "Molecular electronic structures of transition metal complexes I", 2012, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
44. Bard A. J., Stratsmann M., Sholtz F., Pickett C. J., "Encyclopedia of Electrochemistry: Electrochemistry of copper", 2006, *Inorganic Electrochemistry*, 76, 992-1036, Wiley & Sons.
45. Pickering I. J., Prince R. C., Divers T., George G. N., "Sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy for determining the chemical speciation of sulfur in biological systems", 1998, *FEBS Letters*, 441, 11-14.
46. Tisato F., Tegoni M., *Private communication regarding ib142.cif*, 2009.
47. Tisato F., Tegoni M., *Private communication regarding mfl.cif*, 2009.
48. Nomura M., Yamaguchi T., "Concentration dependence of extended X-ray absorption fine structure and X-ray absorption near-edge structure of copper(II)

- perchlorate aqueous solution: comparison of solute structure in liquid and glassy states”, 1988, *Journal of Physical Chemistry*, 92, 6157-6160.
49. Tisato F., Tegoni M., *Private communication regarding mf2.cif*, 2009.
50. Tisato F., Tegoni M., *Private communication regarding the structure of PPP32*, 2009.
51. Tisato F., Tegoni M., *Private communication regarding mf16.cif*, 2009.
52. Yoshiasa A., Maeda H., Ishii T., Emura S., Moriga T., Koto K., “XAFS study on Debye-Waller factor in tetrahedrally coordinated binary crystals”, 1995, *Solid State Ionics*, 78, 31-33.
53. Tisato F., Tegoni M., *Private communication regarding mf23.cif*, 2009.
54. Tisato F., Tegoni M., *Private communication regarding ib39th.cif*, 2009.
55. Nyman J., Day G. M., "Static and lattice vibrational energy differences between polymorphs", 2015, *CrystEngComm*, 71, 5154-5165.
56. Tisato F., Tegoni M., *Private communication regarding ppp23me_verde.cif*, 2009.
57. Tisato F., Tegoni M., *Private communication regarding ppp23_blu.cif*, 2009.
58. Pombinho A. R., Laizé V., Molha D. M., Marques S. M. P., Cancela M., L., "Development of two bone-derived cell lines from the marine teleost *Sparus aurata*: evidence for extracellular matrix mineralization and cell-type-specific expression of matrix Gla protein and osteocalcin", 2004, *Cell and Tissue Research*, 315 (3), 393-406.