

## 5.3 Trasferimento di elettroni

Il trasferimento elettronico (eq. 1, 2) è uno dei più importanti processi bimolecolari degli stati eccitati.<sup>1</sup> Svolge un ruolo centrale nel più importante processo fotochimico naturale, la fotosintesi. E' implicato in molti processi/sistemi di rilevante interesse pratico, quali la fotocatalisi, le fotopolimerizzazioni, processi di imaging, celle solari. In questo capitolo verranno esposti alcuni concetti generali che riguardano il trasferimento elettronico in (da/a) stati eccitati. Vengono dapprima discusse le peculiari caratteristiche degli stati eccitati come reagenti redox. Vengono quindi esposti, a livello elementare, i modelli fisici utilizzati per descrivere la cinetica dei processi di trasferimento elettronico. Infine, verranno discussi alcuni aspetti specifici del trasferimento fotoindotto, utilizzando in particolare esempi dalla fotochimica supramolecolare.

### 5.3.1 Proprietà redox di stati eccitati

La fattibilità termodinamica di un processo di trasferimento elettronico che coinvolge un donatore (A) e un accettore (B) allo stato fondamentale (eq 5.3.1) ,



è abitualmente valutata attraverso i potenziali elettrochimici ( $E^0$ ) delle coppie coinvolte (eq 5.3.2),

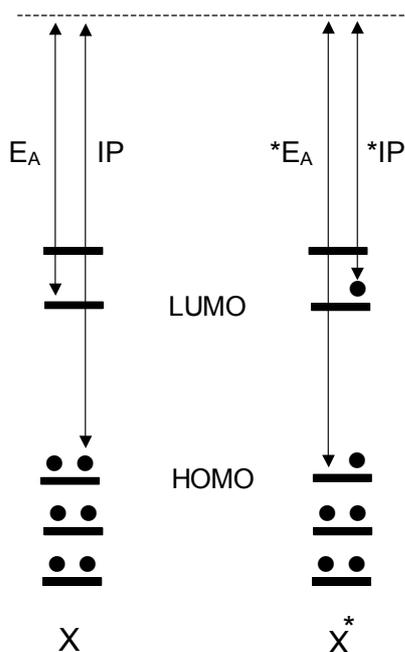
$$\Delta G^0 = N\{e [E^0(A^+/A) - E^0(B/B^-)] + w_{A^+B^-} - w_{AB}\} \quad (5.3.2)$$

dove  $w_{D^+A^-} - w_{DA}$  è il cosiddetto "termine di lavoro, cioè la differenza di energia di interazione elettrostatica fra prodotti e reagenti [ $w_{D^+A^-} - w_{DA} = (Z_A - Z_D - 1) e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_S r_{AD})$ ], con  $\epsilon_S$  permittività statica relativa del mezzo e  $r_{AD}$  distanza donatore-accettore]. Quando uno dei due reagenti è allo stato eccitato (eq 5.3.3, eq 5.3.4),



per procedere allo stesso modo bisognerebbe conoscere i potenziali redox delle specie eccitate. Al momento, la misura diretta (per via elettrochimica) non è fattibile, per cui è necessario ricorrere a stime indirette .

In modo del tutto qualitativo, una percezione delle potenzialità di uno stato eccitato dal punto di vista redox si può ricavare dal semplice diagramma di Figura 5.3.1, che mostra le energie degli orbitali occupati in una generica molecola X allo stato fondamentale ed eccitato. Nella figura, è schematicamente mostrato come il potenziale di ionizzazione (IP) e l'affinità elettronica ( $E_A$ ) della molecola cambino drasticamente per eccitazione. Collegando qualitativamente queste quantità alla capacità riducente e ossidante, rispettivamente, della molecola, se ne deduce che uno stato eccitato è atteso essere sempre sia un *migliore riducente* che un *migliore ossidante* rispetto allo stato fondamentale. Questo concetto può essere reso quantitativo con considerazioni termodinamiche. Nella misura in cui (i) in fase condensata e a temperatura ambiente la differenza di entalpia fra stato eccitato e stato fondamentale equivale con buona approssimazione alla energia spettroscopica  $E^{0-0}$ , e (ii) il termine associato alle variazioni di entropia è generalmente trascurabile rispetto al termine



**Figura 5.3.1.** Rappresentazione schematica delle variazioni di potenziale di ionizzazione (IP) e affinità elettronica ( $E_A$ ) che si verificano nel passaggio dallo stato fondamentale (X) allo stato eccitato ( $X^*$ ).

entalpico, la differenza di energia libera fra stato eccitato e fondamentale di una generica molecola X può essere ricavata da eq 5.3.5,

$$\Delta G^0(X^*/X) = \Delta H^0(X^*/X) - T\Delta S^0(X^*/X) \approx E_{0-0} \quad (5.3.5)$$

dove  $E_{0-0}$  è l'energia elettronica dello stato eccitato ricavata per via spettroscopica. In questa approssimazione, i potenziali redox delle specie eccitate sono dati da

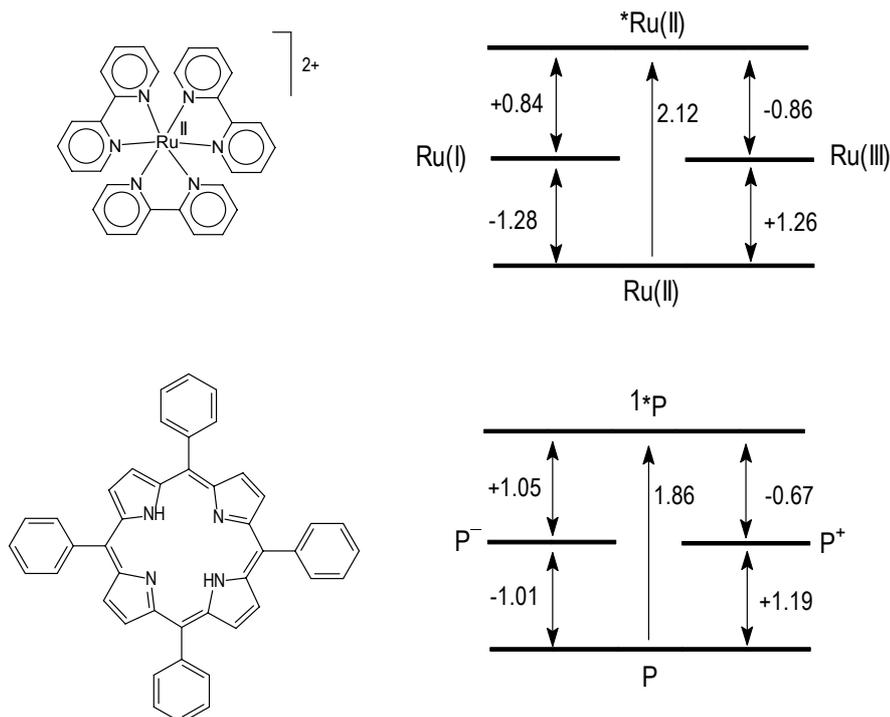
$$E^0(A^+/*A) = E^0(A^+/A) - E_{0-0}(A) \quad (5.3.6)$$

$$E^0(*B/B^-) = E^0(*B/B^-) + E_{0-0}(B) \quad (5.3.7)$$

e il gradiente di energia libera dei processi che coinvolgono uno stato eccitato, 5.3.3 o 5.3.4, può essere ottenuto come

$$\Delta G^0(\text{st. ecc.}) = N\{e[E^0(A^+/A) - E^0(B/B^-)] + w_A^+ w_B^- - w_{AB}\} - \Delta E_{0-0}(A) \quad (5.3.8)$$

A titolo di esempio pratico, la Figura 5.3.2 rappresenta graficamente i potenziali ottenuti attraverso le eq 5.3.6, 5.3.7 per gli stati eccitati di due tipici cromofori della fotochimica organica e inorganica, cioè il complesso rutenio(II) tris dipiridile e la tetrafenilporfirina. Come si vede, due molecole che allo stato fondamentale sono estremamente stabili rispetto alla ossido/riduzione, allo stato eccitato diventano potenti riducenti e buoni ossidanti.



**Figura 5.3.2** Rappresentazione grafica della variazione nei potenziali redox fra stato fondamentale ed eccitato per due cromofori tipici.

### 5.3.2 Cinetica dei processi di trasferimento elettronico

Discussa la fattibilità termodinamica di un processo di trasferimento elettronico, rimangono, ovviamente, da vagliare gli aspetti cinetici. Questi aspetti sono particolarmente importanti per i processi fotoindotti, in quanto (come descritto nel capitolo 5.1.1) l'eventuale processo di trasferimento elettronico dovrà sempre competere con i veloci processi unimolecolari di disattivazione dello stato eccitato. Questo capitolo riassume alcuni concetti fondamentali che riguardano la cinetica dei processi di trasferimento elettronico. La trattazione non fa differenze fra processi termici (coinvolgenti stati fondamentali) e fotochimici (coinvolgenti uno stato eccitato) i quali, fatte salve la differenze di termodinamica, obbediscono agli stessi modelli cinetici.

Nel capitolo 5.1.2 è già stata discussa la relazione che c'è fra la costante di velocità bimolecolare misurata e quella unimolecolare dell'evento reattivo all'interno del "complesso di incontro". La trattazione che segue farà sempre riferimento quest'ultimo processo, considerando quindi il trasferimento elettronico in senso unimolecolare (eq 5.3.9).



#### 5.3.2.1 Modello classico di Marcus

A partire dagli anni '60 R. A. Marcus ha sviluppato il modello classico che prende il suo nome, che fornisce uno strumento formalmente semplice ma estremamente efficace per rendere conto della cinetica dei processi di trasferimento elettronico.<sup>2</sup> Nel modello di Marcus, la costante di velocità di un processo di trasferimento elettronico è espressa come

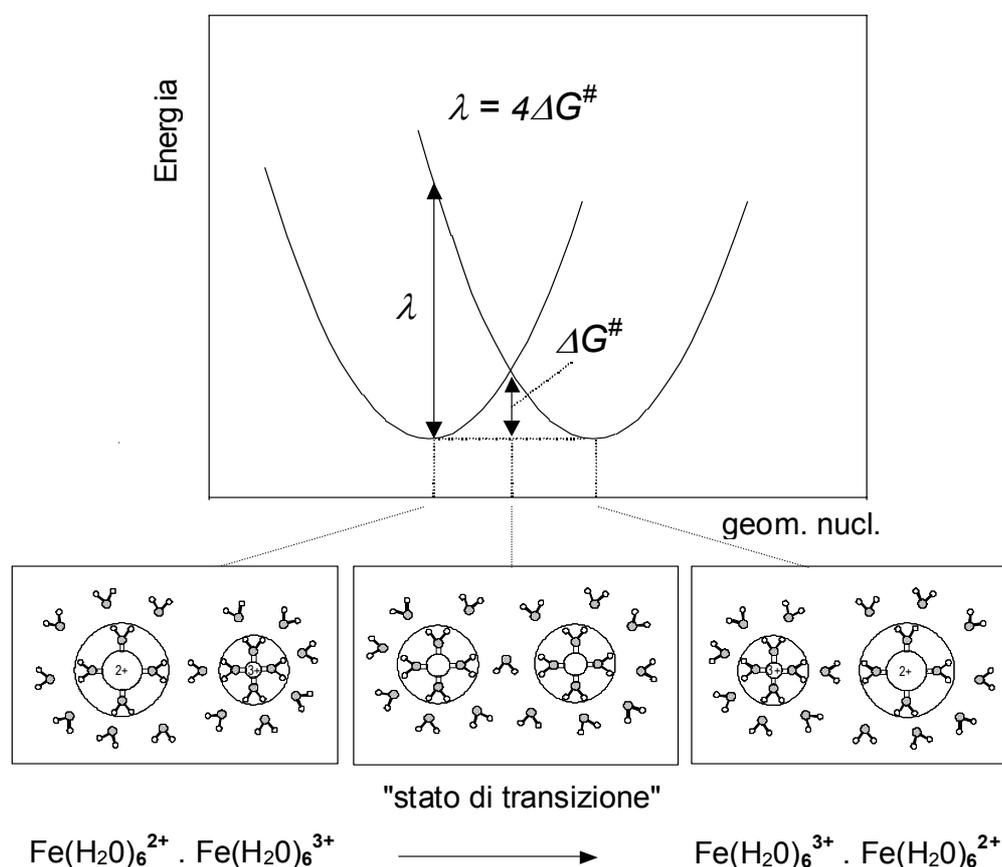
$$k_{et} = \nu_N \kappa \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (5.3.10)$$

Nell'eq 5.3.10,  $\nu_N$  è un fattore di frequenza nucleare,  $\kappa$  è il coefficiente di trasmissione, e  $\Delta G^\ddagger$  è l'energia libera di attivazione associata al processo. L'espressione è formalmente analoga a quella per la cinetica di un qualsiasi processo chimico unimolecolare, anche se la trasposizione di concetti abituali quali la coordinata di reazione e l'energia di attivazione a un processo come il trasferimento elettronico (che non comporta rottura o formazione di legami o grosse variazioni di geometria molecolare) non è immediata.

Per mettere a fuoco questi concetti, conviene partire da una classe di reazioni di trasferimento elettronico un po' particolari, quelle cosiddette di "autoscambio", in cui la forma ossidata e ridotta della stessa specie molecolare si scambiano un elettrone. Un esempio è la reazione fra ioni  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  in soluzione acquosa (eq 5.3.11)



La reazione di autoscambio può essere analizzata con l'aiuto del diagramma mostrato in Figura 5.3.3.



**Figura 5.3.3** Rappresentazione schematica delle configurazioni nucleari di reagenti e prodotti della una reazione di autoscambio  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  e dei profili di energia corrispondenti.

La figura illustra la geometria nucleare, intesa in senso lato come comprendente la geometria delle singole molecole più la polarizzazione di orientamento del solvente intorno ad esse, dei reagenti e dei prodotti della reazione di autoscambio. In particolare, le distanze metallo- legante sono più corte nel complesso di Fe(III) che in quello di Fe(II), e il solvente (acqua nella schematizzazione di

Figura 5.3.3) è maggiormente polarizzato intorno allo ione di carica maggiore. Le curve descrivono come varia l'energia di reagenti e prodotti quando le coordinate nucleari eseguono fluttuazioni intorno alla geometria di equilibrio. Si deve in particolare notare come, alla geometria di equilibrio dei reagenti, i prodotti con carica scambiata avrebbero un'energia molto più alta. Il parametro che definisce questa differenza di energia "verticale" è  $\lambda$ , detta *energia di riorganizzazione*. Le curve di energia permettono anche di definire una coordinata di reazione per il processo di autoscambio: (1) partendo dalla geometria di equilibrio, opportune fluttuazioni nelle coordinate nucleari possono portare i reagenti alla geometria del punto di incrocio fra le due curve; (2) a questa geometria reagenti e prodotti hanno la stessa energia, e l'elettrone può essere trasferito rapidamente in omaggio al principio di Franck Condon; (3) la reazione è completata dal rilassamento dei prodotti alla loro geometria di equilibrio. Il termine di attivazione nell'eq 5.3.10 riflette l'energia termica necessaria per raggiungere la configurazione nucleare corrispondente al punto di incrocio fra le curve. Questa configurazione può essere equiparata, con qualche approssimazione, allo stato di transizione per la reazione di autoscambio. Per motivi discussi in dettaglio da Marcus, le curve di Figura 5.3.3 sono di tipo parabolico e quindi l'energia di attivazione è 1/4 dell'energia di riorganizzazione.

#### Nota su transizioni di intervalenza

Alla geometria di equilibrio dei reagenti, i prodotti possono essere considerati uno stato elettronicamente eccitato. Le transizioni spettroscopiche corrispondenti si chiamano di *intervalenza* e sono uno dei tratti distintivi dei composti *a valenza mista*, in cui uno stesso elemento si trova in stati di ossidazione diversi (vedi, ad es. C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1)]. Composti come il blu di Prussia, ossidi metallici (ad es. magnetite), e pietre preziose (ad es. aquamarina, ametista) traggono la loro colorazione da questo tipo di transizioni.

La teoria di Marcus considera l'energia di riorganizzazione come la somma di due contributi indipendenti: uno *interno*,  $\lambda_i$ , legato alle variazioni nelle coordinate nucleari delle molecole, e uno *esterno*,  $\lambda_o$ , legato alla ripolarizzazione del solvente (eq 5.3.12)

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o, \quad (5.3.12)$$

. La parte esterna può essere calcolata assumendo per il solvente un modello dielettrico continuo, con il risultato di eq 5.3.13,

$$\lambda_o = e^2 \left( \frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{r_{AB}} \right) \left( \frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \quad (5.3.13)$$

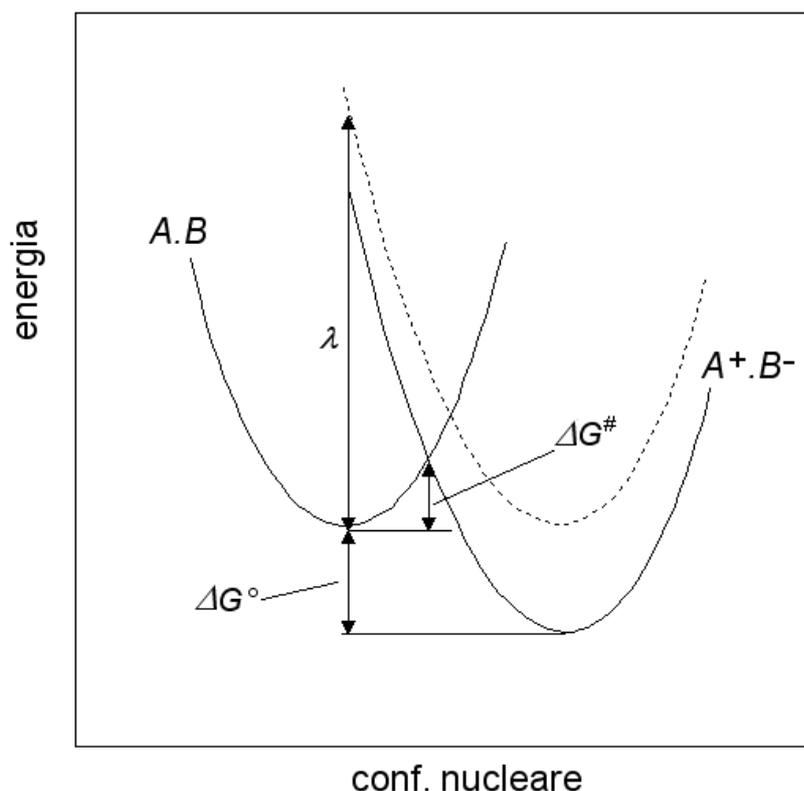
dove  $\epsilon_{op}$  e  $\epsilon_s$  sono le costanti dielettriche ottica e statica del solvente,  $r_A$  e  $r_B$  sono i raggi delle due molecole,  $r_{AB}$  è la distanza intermolecolare e  $e$  la carica dell'elettrone. Per la parte interna, un'espressione generica, valida per un singolo modo vibrazionale, è

$$\lambda_i = \frac{1}{2} k \Delta Q^2 \quad (5.3.14)$$

dove  $k$  è una costante di forza media fra forma ossidata e ridotta e  $\Delta Q$  è la variazione nella geometria di equilibrio nello specifico modo vibrazionale. Andrebbero in realtà considerati più modi vibrazionali, ma spesso è sufficiente limitarsi a quelli più rilevanti (ad. es. per la reazione di autoscambio 5.3.11 lo stretching totalsimmetrico metallo-leganti). Questo semplice modello permette di razionalizzare facilmente le velocità di autoscambio sperimentalmente misurate (che ad es. per composti di coordinazione ottaedrici possono variare, a seconda dei metalli e leganti, di

molti ordini di grandezza) in termini di dimensioni molecolari, delle configurazioni elettroniche coinvolte, e delle caratteristiche del solvente.

Ovviamente, la maggior parte dei processi di trasferimento elettronico di interesse non è di autoscambio, ma coinvolge reagenti chimicamente diversi (eq 5.3.9). In questo caso, il modello di base rimane valido, in particolare per quanto riguarda la descrizione della coordinata di reazione e della sequenza di eventi. La differenza principale rispetto al caso precedentemente trattato è che qui c'è un gradiente di energia libera nel processo,  $\Delta G^\circ$  (Figura 5.3.4).

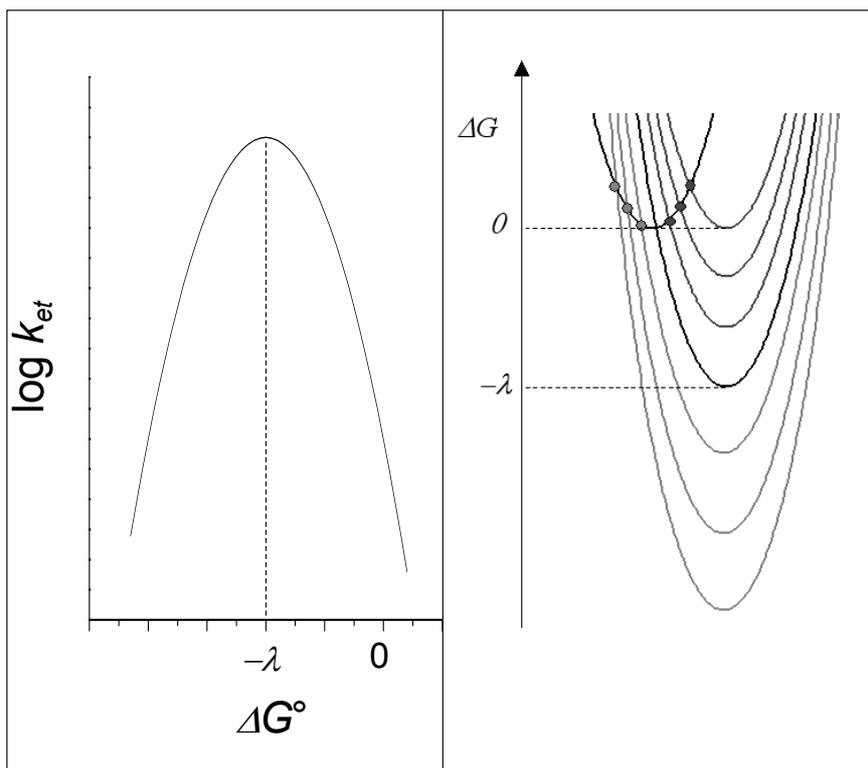


**Figura 5.3.4** Rappresentazione schematica dei profili di energia e dei parametri rilevanti per una reazione di trasferimento elettronico

In questo caso l'energia di riorganizzazione  $\lambda$  (comunque calcolabile da eq 5.3.12-14) è un parametro virtuale, che dipende dalla variazione complessiva di geometria fra reagenti e prodotti. L'energia di attivazione  $\Delta G^\ddagger$  è ora funzione non solo di  $\lambda$  ma anche del grado di esoergonicità della reazione  $\Delta G^\circ$ . Il legame fra queste tre grandezze è la "relazione di energia libera di Marcus" (eq 5.3.15)

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (5.3.15)$$

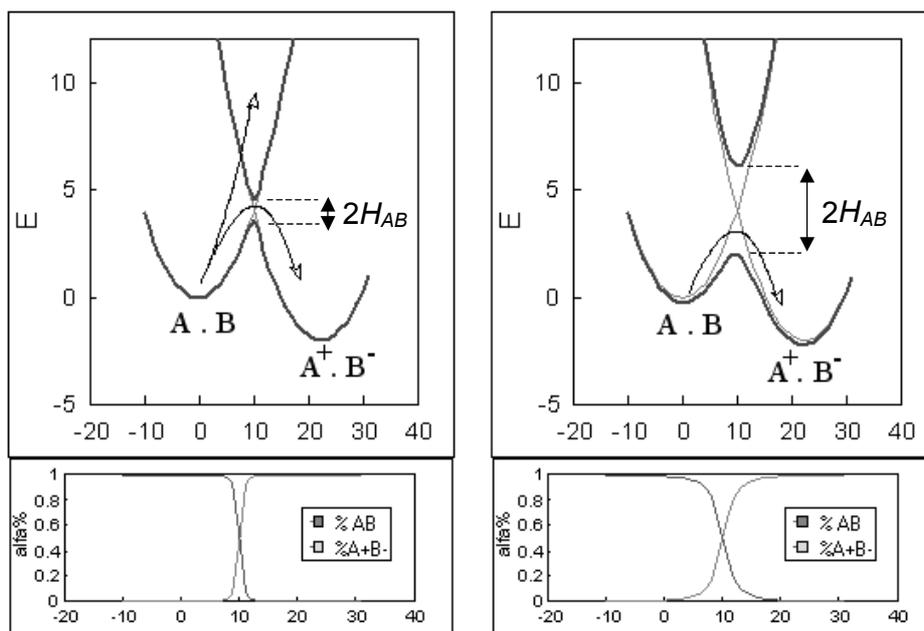
Questa relazione prevede un andamento peculiare delle velocità di trasferimento elettronico all'aumentare dell'esoergonicità, a parità di  $\lambda$ . Infatti, la velocità è prevista dapprima aumentare ma poi, per valori di  $\Delta G^\circ$  più negativi di  $-\lambda$ , dovrebbe ricominciare a diminuire (Figura 5.3.5, sinistra). Il motivo può essere facilmente apprezzato osservando come varia il punto di incrocio (e



**Figura 5.3.5** Andamento cinetico previsto da eq 3.5.15 (sinistra) e razionalizzazione in termini di curve di energia (destra).

quindi l'energia di attivazione) mano a mano che varia il gradiente di energia fra le curve di reagenti e prodotti (Figura 5.3.5, destra). Per il comportamento a prima vista "contro-intuitivo" (vantaggio termodinamico = svantaggio cinetico) il regime dei processi esoergonici con  $\Delta G^\circ < -\lambda$  è comunemente chiamato "regione invertita" di Marcus (in contrasto alla regione *normale* con  $\Delta G^\circ > -\lambda$ ). Per qualche tempo la reale esistenza della regione invertita è stata oggetto di intenso dibattito, ma le evidenze sperimentali accumulate (vedi capitolo 5.3.3.1) hanno successivamente portato alla unanime accettazione del modello (e al conferimento al suo autore del premio Nobel per la Chimica nel 1992). Il termine di attivazione dell'eq 3.5.9, fin qui discusso nell'ambito della teoria di Marcus, è spesso indicato, per la sua natura, come il *fattore nucleare* della velocità di reazione.

L'espressione della velocità di trasferimento elettronico (eq 5.3.10) contiene, a monte del termine di attivazione, la frequenza nucleare  $\nu_N$  e il coefficiente di trasmissione  $\kappa$ . Il termine  $\nu_N$ , velocità massima possibile del processo, corrisponde alla frequenza effettiva dei moti nucleari che compongono la coordinata di reazione. Può essere ottenuto come media pesata – per i contributi relativi a  $\lambda$  in eq 5.3.12 – delle frequenze interne (di vibrazione molecolare, dell'ordine di  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) e esterne (di ripolarizzazione del solvente, dell'ordine di  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ ). Il coefficiente di trasmissione  $\kappa$ , variabile fra 0 e 1, rappresenta la probabilità che, una volta raggiunto il punto di intersezione, avvenga il trasferimento e si prosegua sulla curva dei prodotti, anziché ritornare indietro su quella dei reagenti. Per discutere i fattori che determinano  $\kappa$ , è opportuno fare riferimento alla Figura 5.3.6, in cui la zona dell'intersezione è rappresentata in maniera più realistica che in Figura 5.3.4. Infatti, le curve di Figura 5.3.4 sarebbero adatte solo nell'ipotetica situazione in cui fra i reagenti A e B non vi fosse nessuna interazione elettronica (ad es. se si trovassero a grande distanza). In presenza di un'interazione  $H_{AB} \neq 0$ , le autofunzioni di ordine zero  $A \cdot B$  e  $A^+ \cdot B^-$  si mescolano



**Figura 5.3.6.** Rappresentazione schematica delle curve di energia per un trasferimento elettronico con interazione  $H_{AB} \neq 0$ , ottenute per combinazione degli stati di ordine zero  $A \cdot B$  e  $A^+ \cdot B^-$ . Le due figure rappresentano casi di interazione minore (sinistra) o maggiore (destra). Sotto è rappresentata la variazione, lungo la coordinata di reazione, della composizione dei due stati.

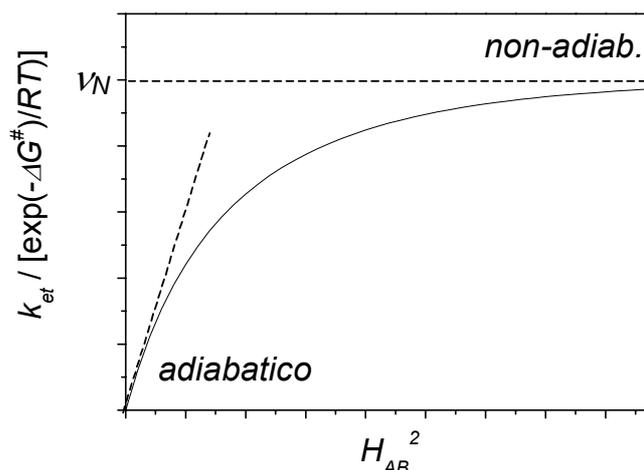
generando gli stati di energia effettivi del sistema (Figura 5.3.4). La conseguenza è che l'incrocio è "evitato", e la curva a doppio minimo descrive l'evoluzione dello stato fondamentale della supermolecola lungo la coordinata di reazione, dalla configurazione elettronica  $A \cdot B$  a quella  $A^+ \cdot B^-$ . È evidente che maggiore è l'interazione elettronica  $H_{AB}$  maggiore è la scissione nell'incrocio evitato, e più "graduale" (cioè distribuita su un più ampio intervallo di coordinate nucleari intorno alla geometria di incrocio) è la trasformazione dell'autofunzione da  $A \cdot B$  a  $A^+ \cdot B^-$ . Questo aspetto è rilevante dal punto di vista del coefficiente di trasmissione. Infatti, con piccoli valori di  $H_{AB}$  e una variazione molto improvvisa della natura dello stato fondamentale (figura 5.3.6, sinistra), è possibile che il sistema attraversi l'incrocio (poco) evitato senza trasferire l'elettrone, mantenendo cioè per motivi dinamici (in violazione del principio di Franck-Condon) la propria originale distribuzione elettronica. La relazione quantitativa fra  $H_{AB}$  e  $\kappa$  può essere ricavata nel quadro del trattamento di Landau-Zener della probabilità di transizione negli incroci evitati.<sup>3</sup> Da questa relazione, emergono due regimi limite: (i) un regime *adiabatico*, valido per valori di  $H_{AB}$  relativamente grandi, in cui  $\kappa = 1$  e la velocità è semplicemente data da

$$k_{et} = v_N \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (5.3.16)$$

e (ii) un regime *nonadiabatico*, valido per valori di  $H_{AB}$  relativamente piccoli, in cui a essere determinante non è più la velocità con cui si raggiunge la zona di intersezione ma la probabilità che vi avvenga il trasferimento, e in cui la velocità è data da

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{AB}^2 (4\pi \lambda RT)^{-1/2} \exp(-DG^\ddagger / RT) \quad (5.3.17)$$

In Figura 5.3.7 è mostrata la transizione, al crescere dell'interazione elettronica, dal regime nonadiabatico (fattore pre-esponenziale della velocità di reazione proporzionale a  $H_{AB}^2$ , eq 5.3.17),



**Figura 3.5.7** Fattore pre-esponenziale della velocità di trasferimento elettronico in funzione del grado di interazione elettronica  $H_{AB}$  e regimi limite cinetici corrispondenti.

a quello adiabatico (frequenza nucleare  $\nu_N$  come fattore pre-esponenziale, eq 5.3.16). Per molte reazioni di trasferimento elettronico bimolecolare, in cui i reagenti possono diffondere fino a dare incontri con buona sovrapposizione di orbitali, si assume che il processo sia adiabatico e la velocità sia escusivamente regolata dal termine di attivazione (fattore nucleare). Per molti sistemi in cui i reagenti sono bloccati a distanza fissa (p. es. all'interno di una matrice proteica, o in un materiale polimerico, oppure in sistemi molecolari di tipo donatore-ponte-accettore), invece, il comportamento è solitamente nel regime non-adiabatico, con velocità controllata dai fattori elettronici e conseguenti effetti di variabili quali distanza, orientazione, natura chimica della materia interposta (vedi capitolo 5.3.3.2).

### 5.3.2.2 Aspetti quantistici

Il modello di Marcus descritto finora è completamente classico, in quanto considera le fluttuazioni nelle coordinate nucleari che compongono la coordinata di reazione come moti non quantizzati. La condizione generale che giustifica un trattamento classico è che per i moti considerati  $h\nu$  sia  $< k_B T$  ( $k_B$  = costante di Boltzmann). Il termine  $k_B T$  vale, a temperatura ambiente, circa  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Quindi, l'approssimazione è sicuramente valida per quanto riguarda i moti di ripolarizzazione del solvente (con frequenze dell'ordine di pochi  $\text{cm}^{-1}$ ) che contribuiscono all'energia di riorganizzazione per la parte esterna  $\lambda_o$  (eq 5.3.12). Assai meno valida è l'approssimazione classica per quanto riguarda le coordinate nucleari interne (con frequenze vibrazionali tipiche nel campo  $100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ ). Per questi moti, il modello di Marcus dovrebbe essere rimpiazzato da una trattazione che ne prenda in considerazione esplicita la natura quantistica.

Vari modelli quantistici di diversa complessità sono disponibili in letteratura.<sup>4</sup> Hanno in comune la trattazione del processo di trasferimento elettronico (eq 5.3.9) come una transizione non radiativa fra stati elettronici  $A.B$  e  $A^+.B^-$ , debolmente interagenti, della supermolecola formata da donatore e accettore. Come tale la velocità del processo è data (vedi capitolo 3.2.2.2) da una espressione del tipo "regola aurea di Fermi" (*Fermi golden rule*) che, nel caso specifico assume la forma

$$k_{et} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{AB}^2 FCWD \quad (5.3.18)$$

dove *FCWD* (*Franck-Condon Weighted Density of States*) è una sommatoria di integrali di Franck-Condon sulle autofunzioni nucleari (vibrazionali e del solvente) di  $A.B$  e  $A^+.B^-$ , opportunamente

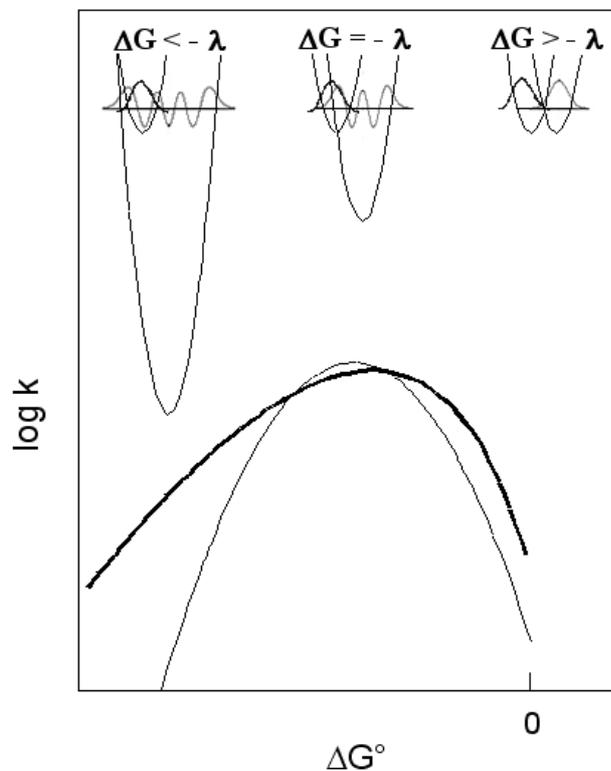
pesati per le rispettive popolazioni di Boltzmann. Per sistemi reali, *FCWD* assume ovviamente una forma assai complessa. Un'espressione molto semplificata, ottenuta nell'approssimazione in cui (i) i moti del solvente sono termicamente attivati e trattati classicamente e (ii) le vibrazioni interne sono "congelate" (al livello zero) nello stato di partenza e rappresentate da un unico oscillatore armonico di frequenza media  $\nu_i$  (*single-mode approximation*), è la seguente:

$$FCWD = \left( \frac{1}{4\pi\lambda_o k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_m S^m \frac{e^{-S}}{m!} \exp \left[ - \frac{(\Delta G^0 + \lambda_o + m h \nu_i)^2}{4\lambda_o k_B T} \right] \quad (5.3.19)$$

$$S = \frac{\lambda_i}{h \nu_i} \quad (5.3.20)$$

Nell'eq 5.3.19, la sommatoria si estende su  $m$ , il numero di quanti del modo di vibrazione interno nello stato dei prodotti,  $S$  è definito da eq 5.3.20, e  $\Delta G^0$ ,  $\lambda_i$ , e  $\lambda_o$  hanno i significati definiti in precedenza.

Ci si può chiedere come si comporti la velocità descritta in modo quantistico da eq 5.3.18, rispetto alle previsioni della teoria classica di Marcus, per quanto riguarda l'effetto delle variazioni di esoergonicità del processo. Se si calcola, ad es. usando 5.3.19-20 per *FCWD*, l'andamento  $k_{et}$  in funzione di  $\Delta G^0$ , il comportamento che si ricava è qualitativamente simile. In particolare, la previsione di una regione invertita a grandi valori di esoergonicità rimane. Il motivo può essere apprezzato da un'esame di Figura 3.5.8, in cui sono mostrate schematicamente tre situazioni tipiche



**Figura 3.5.8.** Rappresentazione schematica di curve di potenziale e relative sovrapposizioni vibrazionali per processi di trasferimento elettronico in tre situazioni tipiche di energia. Andamento previsto da eq 5.3.18-20 (curva più spessa) confrontato con quello previsto dalla teoria di Marcus.

di curve di energia potenziale, con le sovrapposizioni delle autofunzioni vibrazionali che determinano *FCWD*. Si vede chiaramente che per  $\Delta G^\circ = 0$  la sovrapposizione è piccola, e il sistema potrebbe trovare fattori di Franck-Condon più favorevoli soltanto popolando, per attivazione termica, livelli vibrazionali più alti. Questa situazione corrisponde alla regione “normale” di Marcus. Per  $\Delta G^\circ = -\lambda$ , si ha la situazione ideale per una veloce transizione non radiativa (capitolo 3.2.2.2): l'incrocio avviene al minimo della curva dei reagenti e il fattore di Franck-Condon è molto buono. Per  $\Delta G^\circ < -\lambda$ , si entra, dal punto di vista delle transizioni non radiative, in una situazione di curve “annidate” (*nested*), in cui il fattore di Franck-Condon è scarso e diminuisce fortemente all'aumentare della differenza di energia fra le curve (capitolo 3.2.2.2). Questa situazione corrisponde alla regione “invertita” di Marcus. L'unica differenza fra gli andamenti previsti dai due modelli è di tipo quantitativo (Figura 5.3.8): mentre per Marcus la relazione fra  $\log k_{et}$  e  $\Delta G^\circ$  è parabolica e simmetrica, quella che si ottiene dal modello quantomeccanico è asimmetrica e nella regione invertita tende a diventare lineare (è quella che per le transizioni non radiative prende il nome di *energy-gap law*).

Si può dimostrare<sup>3</sup> che, nel limite di alta temperatura (quando cioè per tutti i modi  $h\nu < k_B T$ ), l'eq 5.3.19 si riduce a

$$FCWD = \left( \frac{1}{4\pi\lambda k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (5.3.21)$$

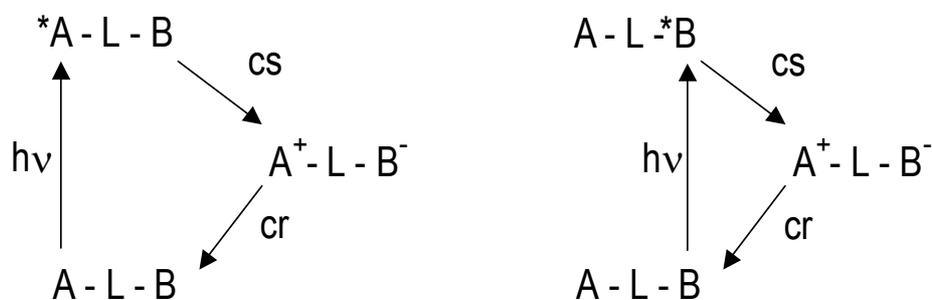
dove  $\lambda = \lambda_i + \lambda_o$ . Confrontando con le eq 5.3.18 e 5.3.21 con le eq 5.3.15 e 5.3.17, si vede chiaramente che il modello quantomeccanico coincide, nel limite di alta temperatura, con il modello classico di Marcus nel regime non-adiabatico.

### 5.3.3 Trasferimento elettronico fotoindotto

#### 5.3.3.1 Sistemi donatore-ponte-accettore

I modelli sopra esposti riguardano processi di trasferimento elettronico in senso generale. Valgono quindi per reazioni allo stato fondamentale come allo stato eccitato, naturalmente tenendo conto della diversa situazione energetica. In questa sezione, vengono messi in evidenza aspetti peculiari dei processi fotoindotti. I concetti teorici sviluppati nelle sezioni precedenti verranno applicati nella discussione di alcuni risultati sperimentali esemplari.

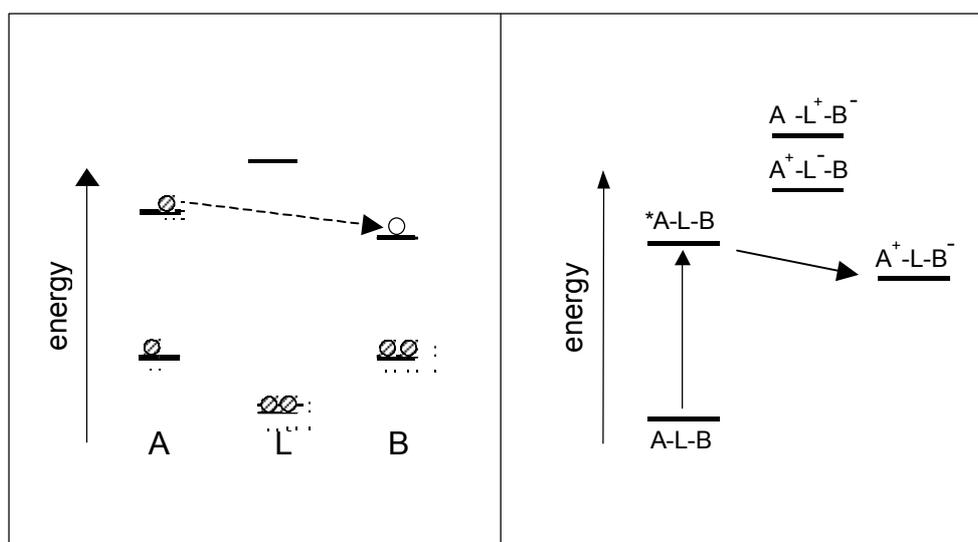
Per questo scopo, anziché sistemi bimolecolari veri e propri come quelli di eq 5.3.3 e 5.3.4, verranno scelti sistemi sperimentali in cui il donatore e l'accettore sono chimicamente legati attraverso un opportuno ponte (Figura 5.3.9).



**Figura 5.3.9.** Trasferimento elettronico fotoindotto in sistemi donatore-ponte-accettore (A = donatore, L = ponte, B = accettore)

Questi sistemi, spesso indicati con il nome di “diadi”, offrono il vantaggio (i) di eliminare dal processo osservato tutti i fenomeni diffusivi, che spesso mascherano il vero processo unimolecolare di trasferimento e (ii) di consentire, attraverso variazioni nel ponte, di sondare gli effetti della distanza donatore-accettore e della natura chimica del ponte stesso. I due schemi di Figura 5.3.9 differiscono per il componente molecolare che viene eccitato. Il caso di sinistra, in cui è il donatore a essere eccitato, si indica spesso come *quenching ossidativo* o *electron transfer*. Quello di destra, con l'accettore eccitato, come *quenching riduttivo* o *hole transfer*. Per tutti i trasferimenti elettronici allo stato eccitato è evidente che, se il processo è termodinamicamente proibito allo stato fondamentale, al processo fotoindotto deve per forza seguire un processo termico inverso che riporta il sistema allo stato fondamentale. In generale (anche se sarebbe strettamente corretto solo per specie scariche), il processo che parte dallo stato eccitato si indica come *separazione di carica* e quello secondario termico come *ricombinazione di carica* (cs in e cr, rispettivamente, in Figura 5.3.9).

Negli esempi che verranno discussi, a meno che non venga esplicitamente notato, il ruolo del ponte è prevalentemente (anche se non unicamente, vedi capitolo 5.3.3.3) strutturale. Infatti i suoi orbitali HOMO e LUMO sono lontani in energia da quelli di donatore e accettore, come mostrato in Figura 5.3.10, relativa a un processo di quenching ossidativo. Il ponte non può quindi



**Figura 5.3.10.** Rappresentazione schematica, in un diagramma di orbitali (sinistra) e di stati (destra), della situazione energetica per il trasferimento elettronico (quenching ossidativo) in un sistema donatore-ponte-accettore.

giocare il ruolo di stazione intermedia, e il trasferimento avviene in un solo stadio direttamente da donatore a accettore.

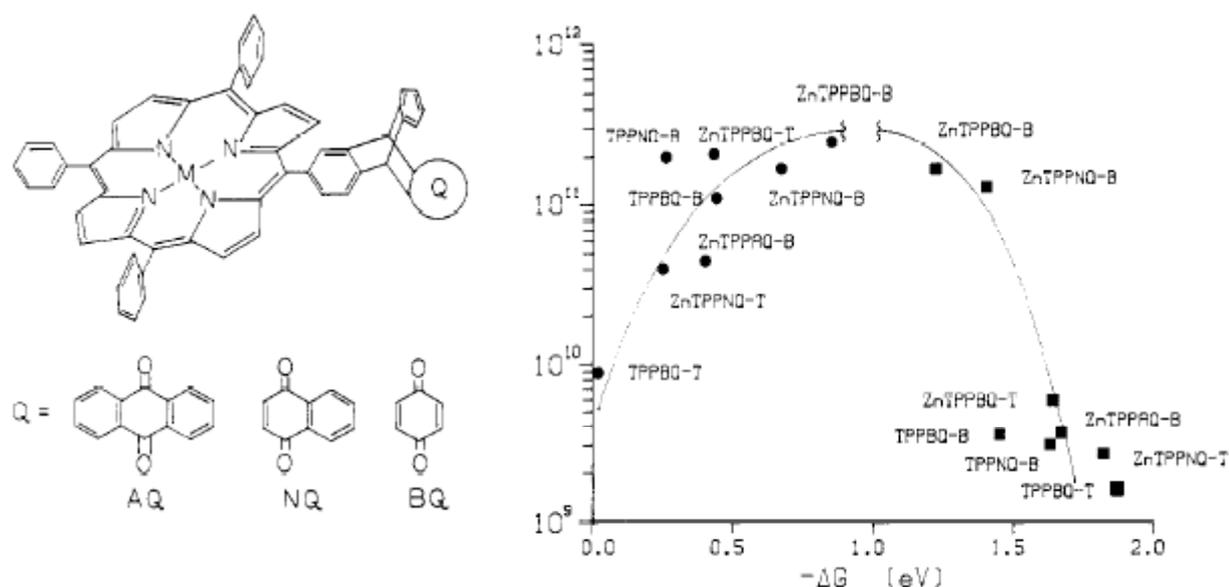
### 5.3.3.2 Relazioni di energia libera

Il problema di verificare sperimentalmente la esistenza della regione invertita di Marcus ha impegnato per parecchio tempo gli sforzi di molti i ricercatori nel campo. Il problema non è banale in quanto, per ottenere andamenti come quello di Figura 3.5.5, bisognerebbe poter misurare la velocità di una serie di reazioni di trasferimento elettronico con  $\Delta G^\circ$  variabile in un ampio intervallo, ma costante  $\lambda$ . Questo è difficile da fare poiché per variare  $\Delta G^\circ$  si devono cambiare i reagenti e questo, in linea di principio, fa automaticamente variare  $\lambda$  (attraverso la componente

interna, eq 5.3.14). Da un punto di vista sperimentale inoltre, dato che la zona più interessante (dove si può manifestare l'inversione) è quella delle velocità massime, oltre alla già citata necessità di evitare fenomeni diffusionali, bisogna disporre di metodi sperimentali particolarmente veloci, sia nel mezzo con cui il processo è provocato, che nel metodo con cui viene seguito.

I primi studi coronati da successo in questo settore hanno utilizzato diadi covalentemente legate donatore-ponte-accettore. I sistemi erano progettati in modo da poter variare, per sintesi, donatore e/o accettore entro famiglie relativamente omogenee, per ottenere buone variazioni di  $\Delta G^\circ$  pur contenendo al minimo le variazioni di  $\lambda$ . Come metodi veloci, particolarmente indicati si sono rivelati quelli fotochimici, potendosi usare impulsi laser di durata molto corta (pico- o sub-picosecondi) sia per l'induzione che per l'osservazione del processo. Si deve anche notare che per ogni esperimento di trasferimento elettronico fotoindotto (Figura 5.3.9) si possono misurare due velocità di trasferimento elettronico, di separazione e di ricombinazione di carica.

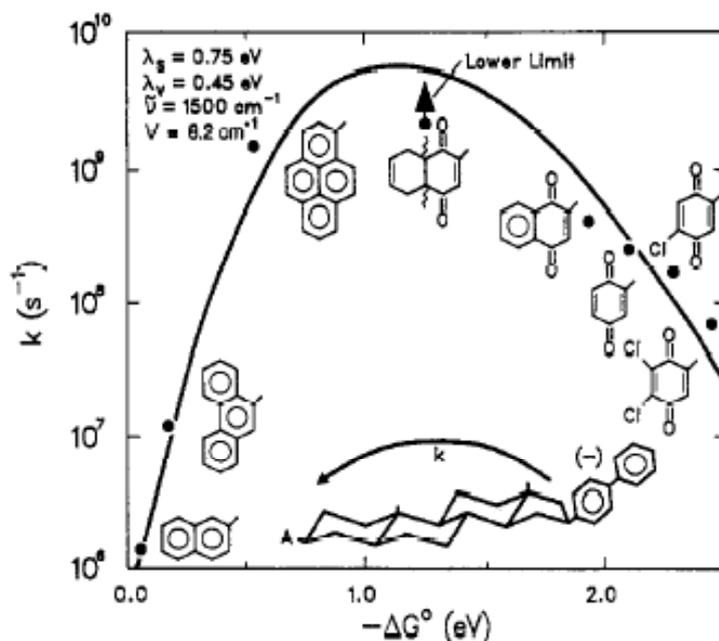
Uno dei primi esempi di studio di questo genere è quello effettuato da Wasielewski nel 1984<sup>5</sup> e riportato in Figura 5.3.11. I dati si riferiscono a una serie di sistemi donatore-ponte-



**Figura 5.3.11.** Sistemi covalentemente legati porfirina-chinone e dipendenza delle velocità di trasferimento separazione (tondi) e ricombinazione (quadrati) di carica in funzione della esoergonicità.

accettore la cui struttura generale è mostrata nella parte sinistra della figura, in cui il ponte di tipo *meso* -triphenyltriptycylene assicura una connessione saturata ma rigida, e in cui la porfirina (donatore) può essere cambiata da *free-base* ( $M = H_2$ ) a Zinco-porfirina ( $M = Zn$ ) e il gruppo Q (accettore) può essere cambiato nella serie dei chinoni indicati. Lo schema è quello di eccitazione del donatore seguito da quenching ossidativo (Figura 5.3.9, sinistra) e le velocità misurate attraverso spettroscopia al picosecondo sono sia di separazione che di ricombinazione di carica. I risultati sono diagrammati nella parte destra della figura in funzione del  $\Delta G^\circ$  calcolato da dati elettrochimici e spettroscopici (eq 5.3.3 e 5.3.4). E' evidente la forma a campana della curva sperimentale, con un massimo intorno a -1 eV e una chiara diminuzione, come previsto per la regione invertita, a esoergonicità maggiori.

Un altro esempio molto chiaro è quello riportato da Closs e Miller,<sup>6</sup> e riassunto in Figura 5.3.12.. E' sempre ottenuto su sistemi donatore-ponte-accettore in cui al ponte rigido di tipo steroideo sono legati un bifenile quale donatore e un chinone, variabile nella serie illustrata, come



**Figura 5.3.12.** Diadi bifenile-chinone con ponti di tipo steroideo. Dipendenza delle velocità di trasferimento elettronico intramolecolare in funzione del grado di esoergonicità, e fit secondo le eq 5.3.18-5.3.20.

accettore. La tecnica di induzione è in questo caso diversa dalla fotolisi ad impulsi, e consiste nella “radiolisi pulsata”, che genera diadi ridotte in modo indifferenziato al donatore o all’accettore. Il rilassamento verso l’equilibrio termodinamico avviene con trasferimento dell’elettrone all’interno della diade dal donatore ridotto all’accettore, e viene seguito con tecniche spettroscopiche veloci. La figura mostra i dati sperimentali, un loro fit secondo le eq 5.3.18-5.3.20, e i parametri utilizzati per tale fit. Come si vede, l’accordo con la teoria (in questo caso quantistica) è più che buono. Uno studio degli stessi sistemi in funzione del solvente ha mostrato come la curva a campana sposti il suo massimo verso valori di  $\Delta G^\circ$  più negativi all’aumentare della polarità del solvente, in accordo con la relazione fra il punto di massimo e  $\lambda$  (Figure 5.3.5 e 5.3.8) e con l’effetto della polarità del solvente su questa grandezza (eq 5.3.12, 5.3.13).

In conclusione, sono ora disponibili molti dati che dimostrano come la teoria, sia a livello classico che quantomeccanico, è fondata ed in grado di interpretare bene i risultati sperimentali sulla dipendenza delle velocità dal gradiente termodinamico. Allo stesso modo, la teoria può essere usata per progettare sistemi che abbiano caratteristiche volute. Se per esempio, per convertire l’energia luminosa in energia chimica (fotosintesi artificiale) servono sistemi in cui lo stato a cariche separate venga raggiunto velocemente ma viva a lungo prima di ricombinarsi, bisognerà progettare l’energetica del sistema in modo tale che (i) la separazione di carica si avvicini più possibile alla condizione ideale  $\Delta G^\circ = -\lambda$  (velocità massima del processo, per competere efficacemente con le disattivazioni dello stato eccitato) e (ii) la ricombinazione di carica si trovi a  $\Delta G^\circ < -\lambda$  ampiamente nella regione invertita. Ovviamente, i due requisiti sono legati attraverso l’energia dello stato eccitato (che è la somma dei  $\Delta G^\circ$  dei due processi, Figura 5.3.9), e più piccolo è  $\lambda$  e più facile sarà riuscire a osservarli. Per agire su  $\lambda$  si può usare il solvente, e sarà quindi più conveniente usare un solvente poco polare che uno più polare. È interessante notare che nei sistemi fotosintetici naturali, i processi di trasferimento elettronico fotoindotto obbediscono esattamente a

questi principi, sia per quanto riguarda l'energetica che il "solvente" (in quel caso la matrice proteica).

### 5.3.3.3 Effetti di distanza e natura del ponte

Sia nell'espressione classica (regime non-adiabatico, eq 5.3.17) che in quella quantistica (eq 5.3.18), la velocità di trasferimento elettronico è determinata, oltre che dai termini nucleari, dall'accoppiamento elettronico  $H_{AB}$ . In questo capitolo, cercheremo di mettere a fuoco i principali fattori da cui dipende  $H_{AB}$ .

Essendo  $H_{AB}$  un elemento di matrice che contiene le autofunzioni di A e di B, la distanza fra i reagenti, attraverso la sovrapposizione di orbitali, sarà certamente uno dei fattori determinanti. Un fattore sicuramente importante è la distanza. Per un paio donatore-accettore idealmente collocati a una certa distanza nel vuoto, il decadimento esponenziale delle code degli orbitali molecolari fa prevedere una diminuzione esponenziale di  $H_{AB}$  con la distanza

$$H_{AB} = H_{AB}(0) \exp\left[-\frac{\beta}{2}(r_{AB} - r_0)\right] \quad (5.3.22)$$

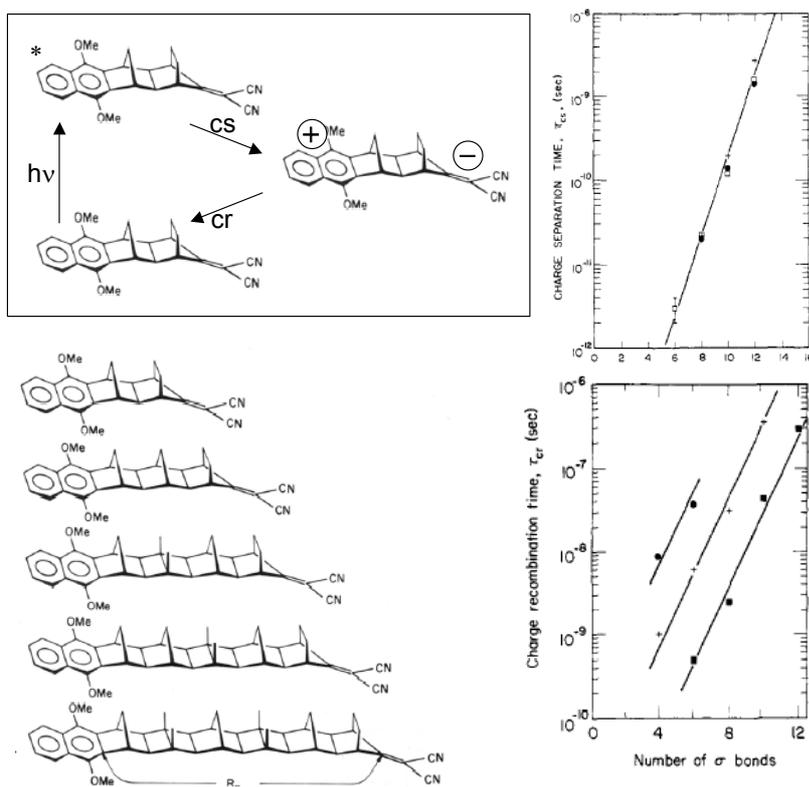
dove  $r_{AB}$  è la distanza donatore-accettore,  $H_{AB}(0)$  è l'interazione elettronica alla distanza "di contatto"  $r_0$ , e  $\beta$  è un opportuno parametro di attenuazione. Trascurando eventuali effetti della distanza sui fattori nucleari (introdotti, ad es., da  $w_{A^+B^-} - w_{AB}$  in eq 5.3.8 e da  $\lambda_0$  in eq 5.3.13), l'eq 5.3.22 si tradurrebbe in una diminuzione esponenziale della costante di velocità con la distanza

$$k_{el} = k_{el}(0) \exp[-\beta(r_{AB} - r_0)] \quad (5.3.23)$$

I primi tentativi di indagine sperimentale su effetti di distanza in trasferimento elettronico sono stati condotti con A e B "intrappolati" in un solvente congelato a bassa temperatura.<sup>7</sup> Analizzando i dati con complessi modelli che tengono conto della distribuzione statistica delle distanze, si sono ottenute dipendenze esponenziali come quella descritta da eq 5.3.23.

Evidenze molto più dirette si possono ottenere, in linea di principio, con esperimenti su diadi donatore-ponte accettore con ponti di lunghezza variabile. Numerosi studi sono stati condotti su trasferimento elettronico fotoindotto in diadi A-L-B in cui è stata variata in modo regolare la lunghezza di L, generalmente scegliendo ponti con strutture modulari e variando il numero di moduli. Complessivamente, questi studi hanno mostrato che si ottengono andamenti in accordo con eq 5.3.23. A titolo di esempio, si può citare lo studio effettuato di Paddon-Row e Verhoeven nel 1988<sup>8</sup> con una notevole serie di diadi contenenti un dimetossinaftalene come donatore fotoeccitabile, un gruppo cianovinile come accettore e ponti modulari saturi e rigidi di tipo norbornilico (Figura 5.3.13). Variando il numero di moduli, si passa da 4 a 12 legami  $\sigma$  nel ponte, e da 4.6 a 14.2 Å di distanza donatore-accettore. La misura delle velocità di separazione e ricombinazione di carica in ognuno di questi sistemi ha permesso di ottenere le dipendenze esponenziali mostrate a destra in Figura 5.3.13. La pendenza delle rette ottenute corrispondono a fattori di attenuazione  $\beta$  in eq 5.3.23 dell'ordine di 0.8-1.1 Å<sup>-1</sup>. Le diverse rette ottenute per la ricombinazione di carica in diversi solventi riflettono la natura "invertita" (nel senso di Marcus) del processo, con maggiore o minore grado di inversione a seconda della polarità del solvente (che determina  $\lambda$  attraverso eq 5.3.13).

E' interessante a questo punto analizzare il significato del coefficiente di attenuazione  $\beta$  in eq 5.3.23, e discutere i fattori che ne determinano il valore. Nel vuoto, la diminuzione della sovrapposizione degli orbitali all'aumentare della distanza fa stimare<sup>4d</sup> valori di  $\beta$  dell'ordine di 3-5 Å<sup>-1</sup>. Come si vede, nelle diadi di Figura 5.3.13 il valore di  $\beta$  è molto più basso, il che significa che



**Figura 5.3.13.** Trasferimento di elettroni fotoindotto in una serie di diadi con ponti modulari norbornilici di lunghezza variabile. Diagrammi delle costanti di tempo per la separazione (sopra) e ricombinazione (sotto) di carica, in diversi solventi, in funzione del numero di legami  $\sigma$  del ponte.

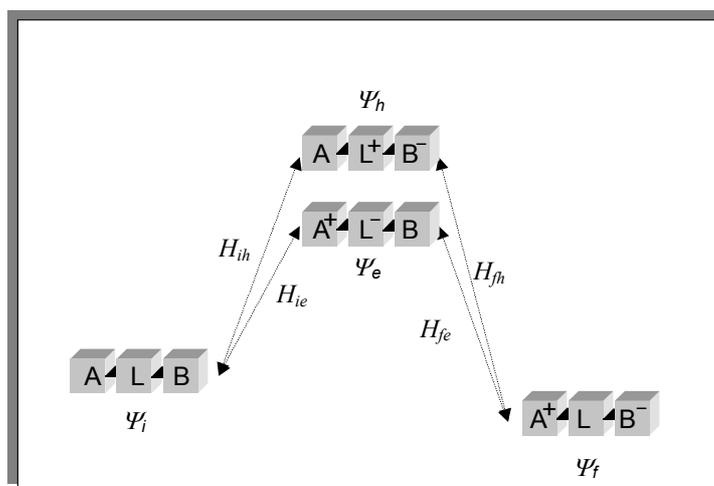
la presenza del ponte in qualche modo contribuisce a estendere l'interazione  $H_{AB}$  a distanze superiori a quelle che si avrebbero in sua assenza. In effetti, studi sistematici su diadi con diversi

Ponte	$\beta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )
	1.2
	0.80
	0.77
	0.50
	0.40
	0.1-0.2

**Figura 5.3.14.** Valori rappresentativi del parametro di attenuazione  $\beta$  (eq 5.3.23) per ponti di diversa struttura chimica.

tipi di ponti<sup>9</sup> hanno mostrato che il valore di  $\beta$  è fortemente dipendente dalla *natura chimica* del ponte, come riassunto schematicamente in Figura 5.3.14. Si può osservare come il valore di  $\beta$  diminuisca da ponti saturi a ponti insaturi e, per questi, all'aumentare del grado di coniugazione. Il ponte mostra quindi chiaramente un ruolo attivo come “connettore” per il processo di trasferimento elettronico, e il processo viene detto avvenire con un meccanismo “attraverso i legami” (*through-bond mechanism*). Da questo punto di vista, la capacità intrinseca del ponte di trasmettere a distanza l'interazione elettronica, quantificata da  $\beta$ , può essere associata in modo colloquiale (ma non corretto, vedi sotto) alla “conducibilità” del ponte.

Un modo conveniente per rappresentare il meccanismo through-bond è usando il concetto di “superscambio” (*superexchange*),<sup>7,10</sup> Il concetto può essere illustrato (per semplicità, per un generico processo allo stato fondamentale) con riferimento alla Figura 5.3.15. La constatazione di



**Figura 5.3.15.** Diagramma di stati che illustra l'interazione di superscambio fra un donatore (A) e un accettore (B) attraverso un ponte semplice (L). Per le definizioni dei simboli, vedi testo.

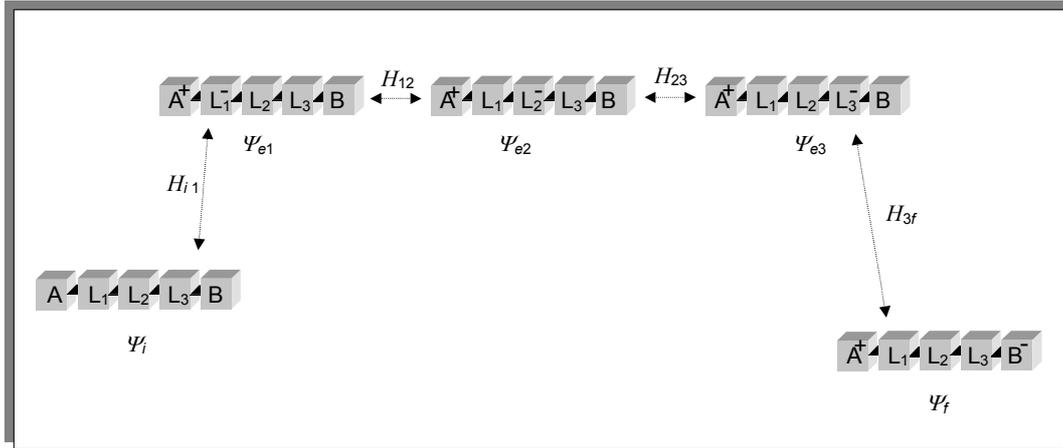
partenza è che, in una diade A-L-B, l'interazione diretta fra donatore e accettore (cioè quella che si avrebbe fra donatore e accettore alla stessa distanza ma in assenza di ponte) è trascurabile. L'interazione avviene invece indirettamente per mescolamento degli orbitali del donatore e dell'accettore con quelli del ponte<sup>10b</sup> o, in termini di stati elettronici, per mescolamento dello stato iniziale A-L-B e finale A<sup>+</sup>-L-B<sup>-</sup> con stati di trasferimento di carica ad alta energia che coinvolgono il ponte<sup>10a,c,d</sup> (Figura 5.3.15). In linea di principio, questi stati (spesso chiamati “stati virtuali”) possono essere di due tipi, di trasferimento di carica al ponte (A<sup>+</sup>-L<sup>-</sup>B, *electron transfer*) o dal ponte (A-L<sup>+</sup>-B<sup>-</sup>, *hole transfer*). Usando la teoria delle perturbazioni al secondo ordine, l'interazione di superscambio è data da

$$H_{if} = \frac{H_{ie} H_{fe}}{\Delta E_e} + \frac{H_{ih} H_{fh}}{\Delta E_h} \quad (5.3.24)$$

dove  $H_{ie}$ ,  $H_{fe}$ ,  $H_{ih}$ ,  $H_{fh}$ , sono gli appropriati accoppiamenti donatore-ponte e ponte-accettore (Figura 5.3.15) e  $\Delta E_e$  e  $\Delta E_h$  sono le energie degli stati virtuali e gli stati iniziale o finale (prese alla geometria di intersezione, dove lo stato iniziale e finale hanno la stessa energia). In questa espressione, i parametri più importanti per determinare le proprietà di mediazione elettronica del ponte sono le energie al denominatore. E' evidente che ponti facilmente riducibili (con LUMO di energia relativamente bassa) e/o facilmente ossidabili (con HOMO di energia relativamente alta) sono buoni mediatori per superscambio. La correlazione con il grado di insaturazione o di

coniugazione del ponte è ovvia.

Il quadro fin qui delineato, che coinvolge un singolo stato virtuale (di electron o hole-transfer) è strettamente appropriato solo per ponti semplici, costituiti da un unico sistema elettronico. In molte diadi, tuttavia, i ponti hanno una struttura modulare, e cioè contengono una sequenza di unità identiche (moduli) che costituiscono sottosistemi elettronici debolmente accoppiati. In questo caso, non solo la struttura elettronica ma anche la lunghezza del ponte assume un ruolo importante nel determinarne le caratteristiche come mediatre di superscambio. Questo può essere visto estendendo il modello a coinvolgere stati virtuali di trasferimento di carica localizzati sulle singole sottounità del ponte, come mostrato schematicamente in Figura 5.3.16 (dove è mostrato un ponte a tre moduli e, per semplicità, sono considerati solo stati di electron transfer)



**Figura 5.3.16.** Daigramma di stati che illustra l'interazione di superscambio fra un donatore (A) e un accettore (B) attraverso un ponte modulare. Per le definizioni dei simboli, vedi testo.

In Figura 5.3.16,  $\Psi_{e1}$ ,  $\Psi_{e2}$  e  $\Psi_{e3}$  sono stati virtuali localizzati, e  $H_{i1}$  e  $H_{3f}$  sono gli accoppiamenti fra donatore e prima unità del ponte e fra ultima unità del ponte e accettore, e  $H_{12}$  e  $H_{23}$  sono gli accoppiamenti fra moduli adiacenti del ponte. In questo caso, l'espressione per l'accoppiamento di superscambio fra stato iniziale e finale diventa

$$H_{if} = \frac{H_{i1}}{\Delta E_{i1}} \frac{H_{12}}{\Delta E_{i2}} \frac{H_{23}}{\Delta E_{i3}} H_{3f} \quad (5.3.25)$$

dove i termini  $\Delta E$  hanno il significato precedentemente definito, relativo ai singoli stati virtuali localizzati. Estendendo a un ponte con  $n$  unità modulari identiche, l'accoppiamento di superscambio può essere espresso come

$$H_{if} = \frac{H_{i1} H_{nf}}{\Delta E} \left( \frac{H_{12}}{\Delta E} \right)^{n-1} \quad (5.3.26)$$

Si può vedere da eq 5.3.18 e 5.3.26 che il meccanismo di superscambio prevede una dipendenza esponenziale dal numero di moduli nel ponte, e quindi per ponti lineari dalla distanza donatore accettore. Quindi, la semplice equazione 5.3.22 può essere usata, in senso fenomenologico, per descrivere la dipendenza dalla distanza dell'accoppiamento elettronico nei processi di trasferimento elettronico. Il significato dei vari termini dell'eq 5.3.22 può essere visto per confronto con eq 5.3.26). In particolare,  $r(0)$  e  $H_{ij}(0) = (H_{i1}H_{nf})/\Delta E$  rappresentano, rispettivamente, la distanza e

l'accoppiamento donatore-accettore in presenza di un singolo modulo. Il parametro di attenuazione  $\beta = 2 \ln(H_{12}/\Delta E)$  è un fattore specifico del ponte, che dipende da (i) l'entità dell'accoppiamento fra moduli adiacenti e (ii) l'energia degli stati virtuali localizzati su ogni modulo..

Questo semplice modello rende conto in modo soddisfacente della dipendenza dalla distanza donatore-accettore e dalla natura del ponte (o in generale di sistemi chimici interposti, vedi nota sotto) nei processi di trasferimento elettronico, fotoindotti e non. Le conferme sperimentali di questo modello sono molteplici, ottenute in particolare attraverso l'osservazione delle conseguenze cinetiche di specifiche modificazioni chimiche tese a (i) alterare le energie degli stati virtuali del ponte o (ii) variare il grado di accoppiamento fra moduli. Va infine sottolineato che il ruolo del ponte nel mediare l'interazione elettronica donatore-accettore non va in alcun modo confuso con una partecipazione diretta del ponte al processo in un meccanismo sequenziale (*hopping*): nel meccanismo di superscambio gli stati virtuali rimangono tali (cioè sono energeticamente inaccessibili), e il trasferimento avviene direttamente dal donatore all'accettore in un singolo step coerente.

#### **Nota su trasferimento di elettroni in sistemi biologici.**

Casi particolarmente importanti di trasferimento elettronico *through-bond* sono quelli che si verificano nei sistemi biologici, fra un donatore e un accettore immersi in una matrice proteica (H. B. Gray, J. R. Winkler In: *Electron Transfer in Chemistry*, V. Balzani, Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 2001. Volume III, Part 1, Chapter 1, p. 3). Anche se apparentemente assai diversi, i processi di trasferimento elettronico in sistemi biologici possono essere descritti con concetti e equazioni formalmente analoghi a quelli qui esposti per diadi donatore-ponte-accettore. Rimangono in particolare valide le considerazioni sui fattori nucleari (effetto di  $\Delta G^\circ$  e  $\lambda$ , regioni normale e invertita), con la matrice proteica che gioca il ruolo del "solvente". Rimangono anche valide le considerazioni sulla dipendenza esponenziale delle velocità dalla distanza, e l'interpretazione dei parametri  $\beta$  osservati attraverso modelli sostanzialmente analoghi al superscambio (sebbene la semplice nozione di "ponte" debba essere sostituita da un quadro più elaborato, in cui la proteina può fornire una molteplicità di "canali" di superscambio diversi per il trasferimento dell'elettrone)

<sup>1</sup> V. Balzani (Ed.) *Electron Transfer in Chemistry*, Volumes III-V; Wiley-VCH, Weinheim, 2001.

<sup>2</sup> (a) Marcus, R. A. *Annu Rev Phys Chem* **1964**, *15*, 155 ; (b) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim Biophys Acta* **1985**, *811*, 265.

<sup>3</sup> N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 441.

<sup>4</sup> (a) J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4860; (b) J. Ulstrup, *Charge Transfer Processes in Condensed Media*, Springer Verlag, Berlin, **1979**; (c) J. R. Miller, J. V. Beitz, R. K. Huddleston *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5057; (d) M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767; (e) M. Bixon, J. Jortner. *Adv. Chem. Phys.* **1999**, *106*, 35-203.

<sup>5</sup> M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5043

<sup>6</sup> Miller, J. R.; Calcaterra, L. T.; Closs, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047.

<sup>7</sup> J. R. Miller, J. V. Beitz, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6746.

---

<sup>8</sup> M. N. Paddon-Row, A. M. Oliver, J. M. Warman, K. J. Smit, M. P. de Haas, H. Oevering, J. W. Verhoeven *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6958.

<sup>9</sup> Paddon-Row, M. N. In: *Electron Transfer in Chemistry*, V. Balzani, Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 2001. Volume III, Part 2, Chapter 1, p. 179.

<sup>10</sup> (a) J. Halpern, L. E. Orgel, *Disc. Faraday Soc.* **1960**, *29*, 32. (b) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 508. (c) B. Mayoh, P. Day, *J. Chem. Soc. Dalton* **1974**, 846 (d) D. E. Richardson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 40.