

Gamba, Aldo; Oliva, Cesare; Barzaghi, Mario (1982) *Applicazione delle spettroscopie ERS ed ENDOR allo studio dei moti intra- ed intermolecolari relativi alle associazioni ioniche di substrati organici con metalli alcalini.* Bollettino della Società sarda di scienze naturali, Vol. 21 (1981), p. 79-101. ISSN 0392-6710.

<http://eprints.uniss.it/3333/>

ANNO XV - VOL. XXI

S. S. S. N.

1981

BOLLETTINO

della

SOCIETA' SARDA
DI SCIENZE NATURALI

La Società Sarda di Scienze Naturali ha lo scopo d'incoraggiare e stimolare l'interesse per gli studi naturalistici, promuovere e sostenere tutte le iniziative atte alla conservazione dell'ambiente e costituire infine un Museo Naturalistico Sardo.

S. S. S. N.
SOCIETÀ SARDA di SCIENZE NATURALI

Via Muroni, 25 - 07100 Sassari.

CONSIGLIO DIRETTIVO (1980-1982)

Presidente : Franca Valsecchi.

Segretario : Giovanni Cordella.

Consiglieri: Bruno Corrias, Franca Dalmasso, Umberto Giordano, Maria Pala, Gavino Vaira.

Collegio Probi Viri: Giovanni Manunta, Vico Mossa, Enzo Sanfilippo.

Consulenti Editoriali per il XXI Volume:

Prof. Pier Virgilio ARRIGONI
Prof. Jaume BAGUNA
Prof. Francesco CARIATI
Prof. Arturo CERUTI
Prof. Clara CIAMPI
Prof. Paolo Roberto FEDERICI
Prof. Giorgio FIORI
Prof. Nullo Glauco LEPORI
Prof. Fiorenzo MANCINI
Prof. Enio NARDI
Prof. Gianpiero PESCARMONA
Prof. Renzo STEFANI
Prof. Livia TONOLLI
Prof. Fosca VERONESI

Direttore Responsabile e Redattore
Prof. FRANCA VALSECCHI

Autorizzazione Tribunale di Sassari n. 70 del 29.V.1968

Applicazione delle spettroscopie ESR ed ENDOR allo studio dei moti intra- ed intermolecolari relativi alle associazioni ioniche di substrati organici con metalli alcalini.

ALDO GAMBA*, CESARE OLIVA ** e MARIO BARZAGHI ***

* Istituto di Chimica Fisica dell'Università
Via Vienna, 2 - 07100 Sassari.

** Istituto di Chimica Fisica dell'Università
Via Golgi, 19 - 20133 Milano.

*** Centro C.N.R. « Relazioni tra Struttura
e Reattività Chimica »
Via Golgi, 19 - 20133 Milano.

ESR and ENDOR Spectroscopies applied to the Study of inter and intramolecular Motions in the Ion Pairs formed by Organic Anion Radicals and alkali Cations.

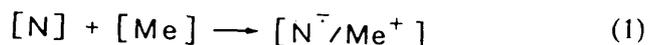
Following a previous review on the subject, the advanced spectroscopic techniques employed to investigate the intra and intermolecular motions in ion pairs are critically examined by considering the most important systems studied into the literature. In particular the application of ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) spectroscopy to investigate the dynamics of ion pairs is widely discussed.

KEY WORDS: Ion Pairs, Molecular Motions, ESR, ENDOR, ELDOR.

**1. LE COSTANTI DI ACCOPPIAMENTO IPERFINE
DEL CATIONE METALLICO NELLE COPPIE IONICHE**

Nel 1958 ADAM e WEISSMAN (ADAM, WEISSMAN, 1958) osservarono per la prima volta che in una coppia ionica formata da un radicale anione organico e da un catione metallico (per la definizione e la classificazione delle coppie ioniche vedere ad esempio GAMBA *et al.*, (BONU, LORENZETTI, GAMBA, 1979) la densità di carica dell'elettrone spaiato non è delocalizzata soltanto

sull'anione, ma, in parte, anche sul catione. Essi osservarono infatti che lo spettro di risonanza di spin elettronico (ESR) della coppia ionica benzofenone/sodio ha una struttura iperfine in cui è presente anche il tipico quartetto del metallo alcalino ($I(\text{Na}) = 3/2$). La formazione in soluzione della coppia ionica è dovuta alla riduzione del substrato organico (N) da parte del metallo alcalino ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) secondo la reazione:



TAKESHITA ed HIROTA (1969) e SYMONS (1969) hanno giustificato la presenza di densità di spin sul catione mediante un semplice meccanismo di trasferimento di carica. I modelli proposti in tempi successivi per interpretare la struttura delle coppie ioniche ed il meccanismo che induce densità di spin sul catione alcalino sono stati progressivamente migliorati ed hanno seguito parallelamente lo sviluppo della meccanica quantistica (GOLDBERG, BOLTON, 1970; CANTERS, CORVAJA, DE BOER, 1971; CORVAJA, BRUSTOLON, PASIMENI, 1972, 1974, 1975, 1978; SIMONETTA, 1981).

La variazione delle costanti di accoppiamento con la temperatura è stata spiegata mediante modelli diversi. CHANG, LATES e SZWARC (1966) ed HIROTA e KREILICK (1966) attribuiscono la diminuzione spesso rilevante della costante di accoppiamento del metallo alcalino al diminuire della temperatura agli equilibri tra coppie ioniche forti (o di contatto) e coppie ioniche deboli (o separate dal solvente). Secondo ATHERTON e WEISSMAN (1961) la variazione può altresì attribuirsi alle oscillazioni del catione alcalino nella buca di potenziale determinata dall'interazione elettrostatica tra i due ioni.

AONO e OHASHI (1963) hanno dato al modello basi più teoriche mediante calcoli quantomeccanici di tipo MO studiando le oscillazioni del catione sodio in presenza del potenziale generato dall'anione della naftalina.

La differenza tra i due modelli sopra proposti sta nel fatto che il primo è essenzialmente di natura intermolecolare, coinvolgendo diverse forme di solvatazione, mentre il secondo è di natura intramolecolare. In generale i due modelli possono contribuire contemporaneamente alla variazione delle costanti di accoppiamento iperfine. Ulteriori contributi possono inoltre derivare da

rotazioni interne, inversioni d'anello, ecc.

La possibilità di ricavare dati termodinamici essenziali rende attuale l'interesse per le ricerche in questo campo sia dal punto di vista sperimentale sia in merito all'elaborazione di modelli teorici sempre più affidabili.

2. I FENOMENI DINAMICI NELLE COPPIE IONICHE.

Se la dinamica dei moti descritti dai modelli precedentemente esposti è caratterizzata da una frequenza confrontabile con le variazioni delle costanti di accoppiamento iperfine ($10^6 - 10^9 \text{ sec}^{-1}$), tali moti influenzano anche la forma delle linee dello spettro ESR. I parametri cinetici e termodinamici relativi a tali moti possono essere ricavati da una accurata analisi degli spettri in funzione della temperatura. A questo scopo sono state elaborate accurate teorie (FREED, FRAENKEL, 1963, 1964, 1967), di cui una completa rassegna è disponibile in ATHERTON (1973). Alcuni dei risultati più significativi ottenuti negli ultimi anni mediante tali teorie sono schematizzati nelle Fig. 1-3 e verranno di seguito discussi.

Nelle coppie ioniche del radicale anione del nitrobenzene con metalli alcalini (LING, GENDELL, 1967; FRAENKEL, 1967; McDOWELL, NAKANO, 1971) il catione alcalino ha la sua posizione di equilibrio nel piano molecolare in prossimità del nitrogruppo e vibra lungo la direzione perpendicolare al piano molecolare stesso ma, a causa del forte potere elettronattrattore del gruppo nitrico non si verifica dissociazione (Fig. 1-5).

La vibrazione del catione induce una fluttuazione di carica sia nel nitrogruppo sia nei gruppi di protoni equivalenti nelle posizioni 2,6 e 3,4 dell'anello benzenico. Lo stesso fenomeno è stato osservato nelle coppie ioniche del radicale anione della 4-nitropiridina (CREMASCHI *et al.*, 1975, 1976) (Fig. 1-7) e della 4-nitropiridina-N-ossido (GAMBA *et al.*, 1975, 1976) con i metalli alcalini; la presenza nel radicale anione di un secondo gruppo debolmente attrattore ($-N=; \geq N \rightarrow O$) non riesce a modificare il meccanismo operante nel nitrobenzene.

Nelle coppie ioniche del benzene (JONES, KUECHLER, 1977), in assenza quindi di gruppi elettronattrattori, il catione alcalino

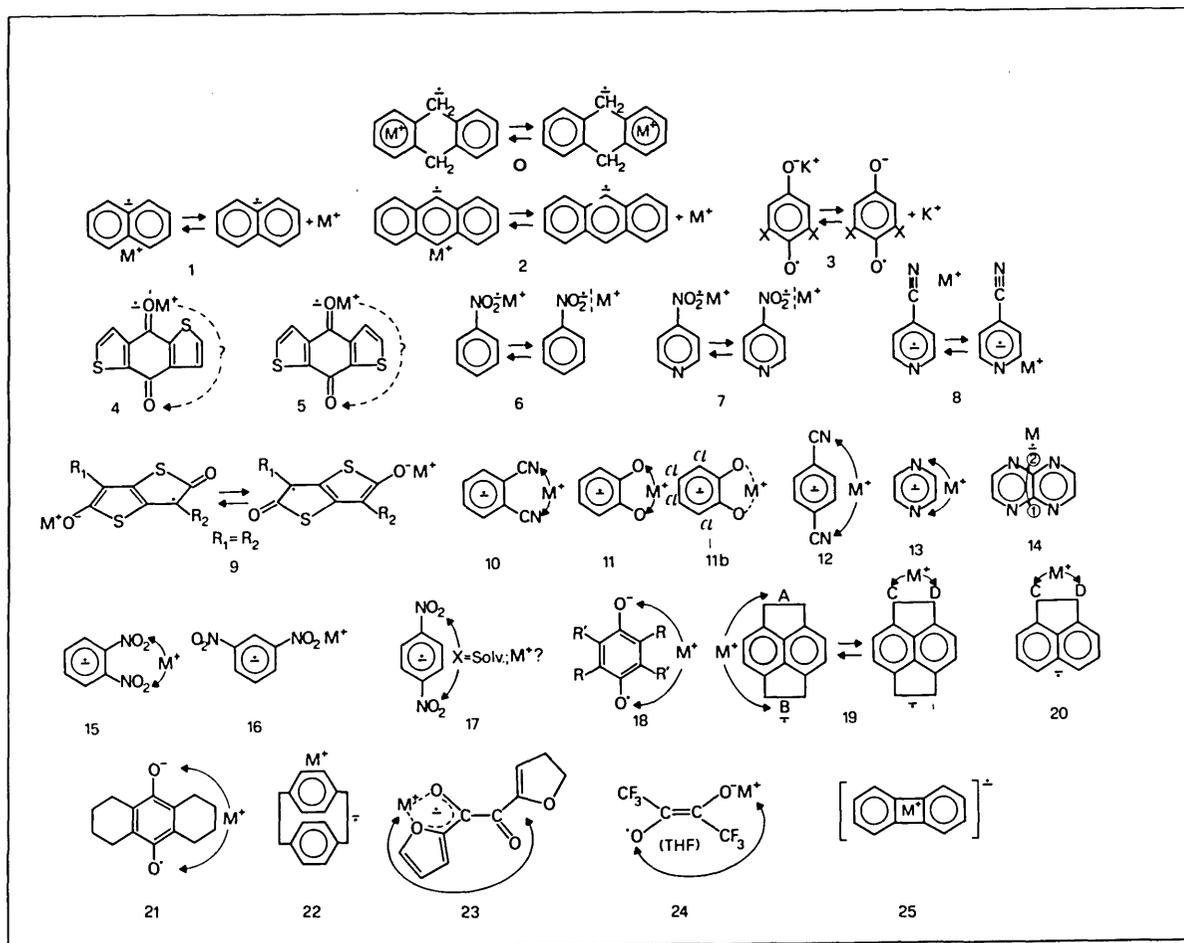


Fig. 1 - Struttura e fenomeni dinamici di coppie ioniche in soluzione.

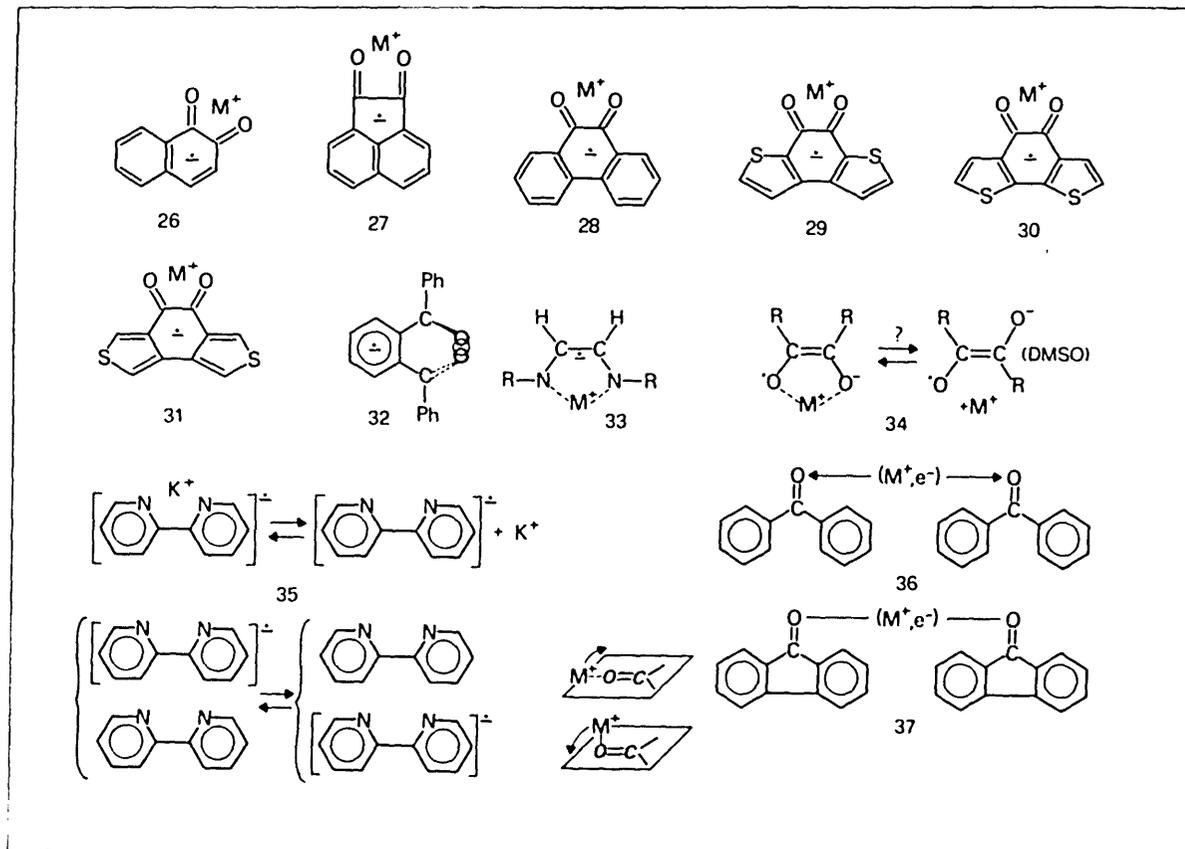


Fig. 2 - Struttura e fenomeni dinamici di coppie ioniche in soluzione.

si trova ad oscillare in un piano parallelo a quello dell'anione, in prossimità dell'asse di simmetria 6-volte degenere.

Nelle coppie ioniche di substrati organici in cui sono presenti due o più posizioni con forte densità di carica negativa, il catione può « saltare » tra queste posizioni inducendo nel radicale anione organico una fluttuazione di carica, che, all'aumentare su certi nuclei, diminuisce su altri, mediamente equivalenti ai primi (nuclei correlati fuori fase). Tale meccanismo viene solitamente interpretato come uno scambio chimico tra due o più specie, in ciascuna delle quali il catione è localizzato presso una delle posizioni ad alta densità di carica negativa. Fenomeni di questo tipo sono ad esempio lo scambio cationico tra due posizioni prossime all'ossigeno dei carbonili del benzofenone (ADAM e WEISSMAN, 1958; HIROTA e WEISSMAN, 1964; Fig. 2-36) e del fluorenone (CANTERS *et al.*, 1968; NAKAMURA e HIROTA, 1969; CHEN *et al.*, 1971; MAO *et al.*, 1974; LUBITZ *et al.*, 1979; Fig. 2-37).

L'aggiunta alle soluzioni contenenti queste coppie ioniche della corrispondente molecola neutra dà luogo al cosiddetto « scambio atomico »: il catione passa alternativamente tra i due frammenti organici portandosi dietro l'elettrone, e lo spettro si riduce al quartetto del metallo alcalino (HIROTA e WEISSMAN, 1964).

Un altro caso complesso ed interessante di scambio chimico è quello del tetraidroantracene per il quale è stato proposto un meccanismo di scambio tra quattro siti, corrispondenti alle posizioni sopra e sotto i due anelli aromatici (IWAIZUMI e BOLTON, 1970; Fig. 1-0). Altri più semplici esempi di scambio chimico tra due siti equivalenti sono riportati nella Fig. 1-9 (PEDULLI *et al.*, 1976), nella Fig. 1-10 (NAKAMURA e DEGUCHI, 1967; NAKAMURA, 1967; NEIVA-CORREJA, 1967), nella Fig. 1-11 (BRUSTOLON *et al.*, 1975; PASIMENI, *et al.*, 1976) nella Fig. 1-12 (NEIVA-CORREJA, 1967; LORENZETTI, 1978), nella Fig. 1-13 (ATHERTON e GOGGINS, 1965, 1966; GOOIJER e BLEKEMOLEN, 1973; GOOIJER e McLEAN, 1974) nella Fig. 1-14 (PEDULLI e GUERRA, 1978), nella Fig. 1-15 (CLAXTON *et al.*, 1967; LING e GENDELL, 1967), nella Fig. 1-16 (CLAXTON *et al.*, 1967; LING e GENDELL, 1967; ADAMS e ATHERTON, 1969; BARZAGHI *et al.*, 1978), nella Fig. 1-17 (WARD, 1961; FREED e FRAENKEL, 1964; GROSS e SYMONS, 1967; CLAXTON *et al.*, 1967), nella Fig. 1-18 (WARHURST e WILDE, 1971; PASIMENI *et al.*, 1972; EASTMAN *et al.*, 1979; ATHERTON e KENNEDY, 1978;

DOI e KUWATA, 1979), nella Fig. 1-19 (DE BOER e MACKOR, 1963, 1964; DE BOER, 1965), nella Fig. 1-20 (IWAIZUMI *et al.*, 1967), nella Fig. 1-21 (CHEN *et al.*, 1973), nella Fig. 1-23 (CHEN e WAN, 1978) e nella Fig. 1-24 (RUSSELL *et al.*, 1978).

Lo scambio chimico può avvenire anche tra due siti non perfettamente equivalenti, come esemplificato nella fig. 1-3 (STEVENSON e ALEGRIA, 1976), nella Fig. 1-4,5 (PEDULLI *et al.*, 1974), nella Fig. 1-8 (ADAMS *et al.*, 1967; PASIMENI *et al.*, 1978).

D'altra parte non sempre la presenza di due centri ad alta densità di carica elettronica è motivo di scambio, in quanto il catione può rimanere « chelato » tra i due centri stessi come illustrato nella Fig. 1-11-b (PASIMENI *et al.*, 1976), nelle Figg. 2-26,27 (WARHURST e WILDE, 1969), nelle Figg. 2-28, 29, 30, 31 (PEDULLI *et al.*, 1974), nella Fig. 2-32 (PASIMENI *et al.*, 1974), nella Fig. 2-33 (PASIMENI e CORVAJA, 1978), nella Fig. 2-34 (BRUSTOLON *et al.*, 1973) e nella Fig. 2-35 (REYNOLDS, 1963; AONO e OHASHI, 1963; TAKESHITA e HIROTA, 1969, 1973; GOOIJER *et al.*, 1972; VAN VOORST *et al.*, 1967; BROWN *et al.*, 1965).

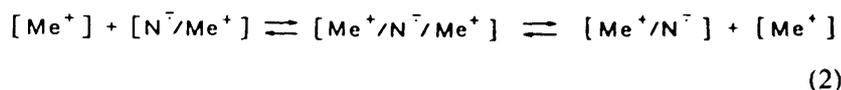
In altri casi, in presenza di due centri ad alta densità di carica elettrica, il catione può rimanere localizzato vicino ad uno di questi due centri per un tempo che risulta infinito nella scala dei tempi ESR, come è stato osservato nel caso del *p*-ciclofano (GERSON *et al.*, 1976; Fig. 1-22) o nel caso delle coppie ioniche ottenute per riduzione con Li, Na, o K del *m*-dinitrobenzene (ADAMS e ATHERTON, 1968, 1969; BARZAGHI *et al.*, 1978) (Fig. 1-16), della 3,5-dinitropiridina (BARZAGHI *et al.*, 1978), del 3,5-dinitrobenzotrile (BARZAGHI *et al.*, 1980) e del *sim*-trinitrobenzene (BARZAGHI *et al.*, 1981). Nel caso del *m*-dinitrobenzene si osserva però che quando il controione è Cs⁺ avviene uno scambio cationico intramolecolare tra i due nitrogruppi (ADAMS e ATHERTON, 1969), il che contribuisce a suggerire che i tipi di situazioni « statiche asimmetriche » sopramenzionate, altro non siano che situazioni di scambio lentissimo.

Infine, in certi sistemi si osserva che il catione resta immobile tra i due centri di alta densità di carica negativa come nell'esempio riportato nella Fig. 1-25 (GOLDBERG e BOLTON, 1970; CORVAJA e PASIMENI, 1973).

3. FORMAZIONE DELLE COPPIE IONICHE, DEGLI IONI TRIPLI, DEGLI IONI MULTIPLI E DEI DIANIONI DIAMAGNETICI.

La formazione delle coppie ioniche può essere favorita aggiungendo alla soluzione un sale dello stesso metallo, come è stato verificato aggiungendo CsClO₄, PbCl₂, CsCl alle coppie ioniche formate dal sale di Fremy con Cs (JONES *et al.*, 1979) e anche in altri lavori (STEVENSON *et al.*, 1972, 1973, 1974; ALEGRIA *et al.*, 1975, 1976).

Quando alla soluzione della coppia ionica è aggiunto un sale dello stesso metallo, un secondo catione può talvolta associarsi alla coppia ionica, dando luogo alla formazione di uno ione triplo secondo la reazione:



Esempi di reazioni di questo tipo sono schematizzati nella Fig. 3-38 (A' BALDAWI e GOUGH, 1971; GOUGH e HACKER, 1972; GOOIYER *et al.*, 1974, 1973) nella Fig. 3-39 (GOOIYER *et al.*, 1979), nella Fig. 3-40 (RUTTER e WARHURST, 1968; GOUGH e HINDLE, 1969; ADAMS *et al.*, 1970), nella Fig. 3-42 (RUTTER e WARHURST, 1968; GOUGH e HINDLE, 1970; CHEN e HIROTA, 1972), nella Fig. 3-44 (BAILEY *et al.*, 1973), nella Fig. 3-45 (ALBINI, 1977), nella Fig. 3-46 (OLIVA, 1982), nella Fig. 3-52 (ADAMS e ATHERTON, 1968, 1969; BARZAGHI *et al.*, 1978), nella Fig. 3-53 (BARZAGHI *et al.*, 1978), nella Fig. 3-54 (BARZAGHI *et al.*, 1980), e nella Fig. 3-55 (BARZAGHI *et al.*, 1981).

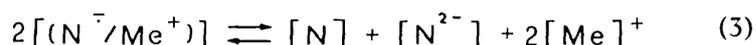
Se nel radicale anione che partecipa alla formazione delle coppie ioniche vi sono due o più centri ad alta densità di carica, possono talvolta verificarsi processi di scambio intramolecolare, come nei casi illustrati nelle Fig. 3-38, 39, o più comunemente di scambio intermolecolare tra il radicale anione organico e lo ione negativo del sale, come nei casi illustrati nelle Figg. 3-40-42, 52-55.

Tuttavia fenomeni di scambio cationico intermolecolare con il sale aggiunto sono stati osservati anche in presenza di un solo

centro ad alta densità di carica (Fig. 3-44), mentre la presenza di tre di tali centri disposti simmetricamente (Fig. 3-55) non dà luogo comunque alla formazione di ioni quadrupli, almeno alle concentrazioni di solito impiegate negli esperimenti ESR. Tali tipi di ioni multipli sono invece stati osservati nel caso illustrato nella Fig. 3-51 (BAULD *et al.*, 1973) in assenza di sale con ione comune. Sempre in assenza di tale tipo di sale sono stati ottenuti anche gli ioni tripli di Fig. 3-43 (RUSSELL *et al.*, 1978), di Fig. 3-49 (GAMBA *et al.*, 1975, 1976), di Fig. 3-38 (GOOIJER *et al.*, 1974) e di Fig. 3-50 (BURLAMACCHI *et al.*, 1973; ROMANELLI e BURLAMACCHI, 1976; PASIMENI *et al.*, 1979). In quest'ultimo caso i due elettroni risultano accoppiati in stato di tripletto.

Stati di tripletto possono anche essere ottenuti congelando soluzioni di coppie ioniche del nitrobenzene e del *m*-dinitrobenzene (ADAMS e ATHERTON, 1968) e del dipiridile (VAN VOORST *et al.*, 1967). In altri casi stati di tripletto risultano dalla chelazione di un catione bivalente da parte di due radicali anioni, come nel caso del 2,2-dipiridile e della 1,10-fenantrolina (BROWN *et al.*, 1965), e in casi analoghi (CORVAJA *et al.*, 1976). Esistono anche aggregati ionici in stato di tripletto costituiti da un solo dianione aromatico e da due cationi alcalini, come nel caso della *sim*-trifeniltriazina, del *sim*-trifenilbenzene, e di altri sistemi analoghi (VAN BROCKHEVEN *et al.*, 1971; KIESELE e ZIMMERMANN, 1973).

In altri casi la coppia ionica assume un secondo elettrone che si accoppia al primo e si disproporziona in un dianione diamagnetico e nel sistema neutro di partenza, secondo la reazione:



Se l'equilibrio è sufficientemente rapido il segnale ESR consiste in una sola riga (OLIVA, 1980) dalla forma della quale, in linea di principio, è possibile ricavare la costante di velocità della reazione (KATZ *et al.*, 1967). Recentemente (BARZAGHI *et al.*, 1980) è apparso in letteratura uno studio ESR sulle reazioni secondarie degli ioni tripli in soluzione contenente tetrafenilborato di sodio.

4. EFFETTO DELL'AGGIUNTA DI ETERI CORONA O DI ALTRI COMPLESSANTI CATIONICI ALLE SOLUZIONI DI COPPIE IONICHE.

Gli eteri corona, e più ancora i criptanti, grazie alle loro capacità di chelare i cationi metallici, influiscono a volte drasticamente nei fenomeni chimico-fisici che interessano le coppie ioniche.

Così tra il 1973 e il 1976 sono apparsi diversi studi (WATTS *et al.*, 1973; OGASAWARA *et al.*, 1974; EASTMAN *et al.*, 1976) sugli effetti di questi ed altri complessanti cationici nel caso delle coppie ioniche formate da tetracianoetilene, e in particolare è stato osservato che eteri corona e criptanti inibiscono la dimerizzazione di queste coppie ioniche.

Analogo effetto si è ottenuto (GAMBA *et al.*, 1975, 1976) aggiungendo alle soluzioni di clusters tipo Fig. 3-49 alcune gocce di dimetilsolfossido e osservando così spettri di normali coppie ioniche. L'aggiunta di eteri corona o di altri complessanti del catione influisce anche sulle barriere di rotazione degli anelli aromatici dei radicali anioni che partecipano alle coppie ioniche (NOORDIK *et al.*, 1978) e sulla stabilità di queste ultime (GOLDBERG BOLTON, 1970; PEDULLI e ALBERTI, 1976; BRUSTOLON *et al.*, 1973).

Anche le reazioni chimiche che coinvolgono coppie ioniche possono essere influenzate dalla presenza di eteri corona. Poiché la velocità di protonazione dipende dal grado di localizzazione della carica, che aumenta drasticamente nelle coppie ioniche, nei clusters e nei dianioni, l'aggiunta a questi di eteri corona, che chelano i cationi producendo una diminuzione nella localizzazione della carica sul frammento organico, determina anche una diminuzione nella velocità di protonazione.

È quanto è stato verificato (Fig. 1-0) (PAPADAKIS e DYE, 1978) per la reazione di protonazione della coppia ionica formata dall'antracene con il potassio in tetraidrofurano da parte dell'etanolo. Anche lo scambio cationico intramolecolare può subire una notevole influenza da parte degli eteri corona, come è stato osservato EASTMAN *et al.*, 1979) per la coppia ionica durosemichinone/sodio. A seconda dell'etere corona aggiunto l'energia di attivazione del processo e la sua frequenza possono variare notevol-

mente, e il processo di scambio può addirittura non avere più luogo.

I complessanti cationici sono stati impiegati anche per studiare le coppie ioniche allo stato solido, come per la coppia ionica bifenile⁺/tetraglima/K⁺ (NOORDIK *et al.*, 1978) e per le coppie ioniche formate da diversi idrocarburi (mesitilene, m-xylene, toluene, benzene, bifenile, pirene, coronene) con il potassio complessato dall'etere corona 18-6 (BELSER *et al.*, 1978).

In quest'ultimo lavoro gli autori hanno studiato anche miscele di coppie ioniche formate da due idrocarburi diversi confrontandone così le affinità elettroniche.

5. ALTRE TECNICHE SPETTROSCOPICHE DI RISONANZA MAGNETICA NELLO STUDIO DELLE COPPIE (NMR, ELDOR, ENDOR).

Per determinare il segno delle costanti hfs del catione si è fatto ampio ricorso alla spettroscopia NMR (TAKESHITA, *et al.*, 1969, 1973). La principale differenza tra lo studio delle coppie ioniche eseguite mediante NMR ed ESR consiste in genere nella diversa concentrazione dei campioni, richiesta nei due casi. Infatti in NMR si richiedono campioni a concentrazioni più elevate (0,5M) rispetto a quelli ottimali per la spettroscopia ESR (10^{-3} - 10^{-4} M). Rassegne aggiornate sullo studio delle coppie ioniche mediante ESR ed altre tecniche esistono in letteratura (SZWARC, 1972, 1974) e sono anche reperibili aggiornamenti periodici (ADAMS, 1973, 1976, 1977; ADAMS e FOSTER 1974; SULLIVAN e BOLTON, 1974; SULLIVAN e MENGER, 1977).

La spettroscopia NMR è stata anche impiegata per affrontare problemi più specificatamente connessi al comportamento delle coppie ioniche ad alte concentrazioni, quali i meccanismi di dimezzazione (VAES *et al.*, 1978). In questo caso, i sistemi differiscono notevolmente, a causa dell'elevata concentrazione, da quelli studiati mediante ESR. Pertanto l'impiego della spettroscopia NMR non risolve i problemi lasciati insoluti o solo parzialmente risolti dagli studi ESR, problemi legati essenzialmente ai fenomeni dinamici lenti in coppie ioniche in soluzioni diluite, dove le interazioni con il solvente o altri agenti complessanti hanno un'im-

portanza determinante (WARD, 1961; FREED e FRAENKEL, 1964; GROSS e SYMONS, 1967; CLAXTON *et al.*, 1967; AL-BADAWY e GOUGH *e al.*, 1972; BRUSTOLON *et al.*, 1973; GOOIJER *et al.*, 1974, 1975; GAMBA *et al.*, 1976; ALBINI, 1977).

In tali condizioni non soltanto si deve abbandonare il modello semplificato proposto da REDFIELD (1957) ed adottare il metodo della matrice densità più generale e costoso, ma gli stessi spettri sperimentali risultano poco sensibili alle variazioni di velocità dei processi dinamici, così che le grandezze ottenute per confronto tra spettri sperimentali e simulati, possono risultare poco attendibili.

Alcuni di questi problemi sono stati recentemente affrontati con tecniche ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance), ELDOR (Electron Double Resonance) o TRIPLE (risonanza tripla) (FREED, 1972; ATHERTON, 1973; KEVAN e KISPERT, 1976; SLICHTER, 1978; DORIO e FREED, 1979).

Nella spettroscopia ELDOR il campione viene irraggiato contemporaneamente con due microonde di frequenza poco diversa. In ELDOR si osserva essenzialmente una transizione ESR mentre

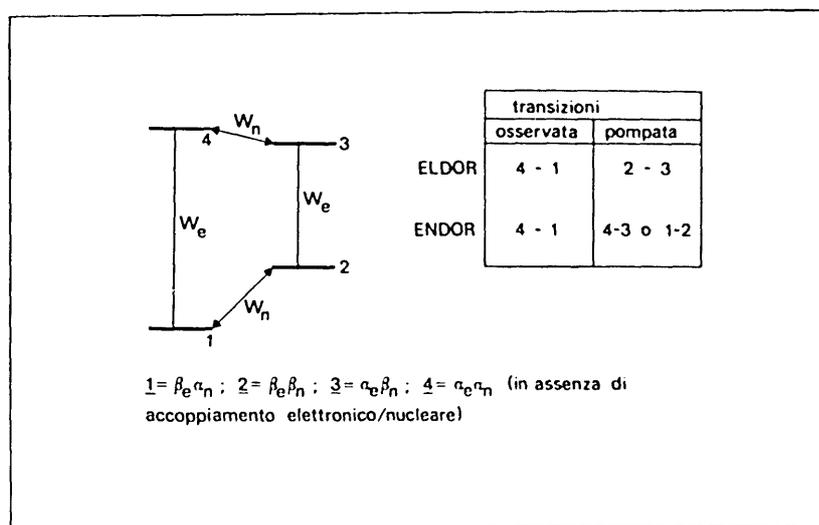


Fig. 4 - Livelli energetici di un sistema ($S = 1/2$ e $I = 1/2$) e transizioni « osservate » e « pompate » ENDOR e ELDOR. W_e ed w_n rappresentano i rilassamenti nucleari ed elettronici.

un'altra transizione viene « pompata » dalla seconda frequenza di microonde. Ad esempio nella Fig. 4 la transizione 4-1 può essere osservata mentre viene pompata la transizione 2-3. L'eventuale variazione della popolazione dei livelli 1 o 4, causata da spin-flip nucleari spontanei a seguito del pompaggio della transizione 2-3, determina una modificazione del segnale ESR. Questa modificazione di intensità costituisce la risposta ELDOR. Si noti che in ELDOR non vi sono livelli energetici in comune tra la transizione osservata e quella pompata. L'ELDOR permette talvolta di studiare fenomeni dinamici nella zona dello scampio lento dove lo spettro ESR è poco sensibile. Ad esempio è stato possibile studiare lo scambio cationico intramolecolare del 2,5-di-*t*-butil-*p*-benzosemichinone radicale anione (DOI e KUWATA, 1979) alle basse temperature, dove il fenomeno di scambio è caratterizzato da una costante di velocità compresa nell'intervallo $10^{+7} \text{ sec}^{-1} < k < 10^{+4} \text{ sec}^{-1}$. In questo sistema è presente un meccanismo di scambio intramolecolare tra due protoni mediamente equivalenti correlati fuori fase. Alle basse temperature dove lo scambio è più lento, lo spettro ESR è costituito soltanto da quattro segnali, dei quali i più esterni sono più stretti e quindi più intensi di quelli interni. La saturazione viene effettuata sui due segnali interni dello spettro che sono gli unici che subiscono l'influenza del fenomeno dinamico. Se si satura il segnale a campi bassi mediante uno dei due fasci di microonde disponibili e se si osserva a potenza normale il segnale a campi alti, si nota che quest'ultima ha subito l'allargamento causato dalla saturazione. Le due transizioni in esame sono state mescolate dallo scambio cationico ed è avvenuto così il trasferimento della saturazione dalla prima riga alla seconda. Ciò rende possibile lo studio accurato del fenomeno dinamico di interesse.

A differenza degli spettri ELDOR, gli spettri ENDOR risultano, rispetto a quelli ESR, notevolmente semplificati. Nella figura 5 sono illustrati i livelli energetici di un semplice sistema contenente un elettrone spaiato ($S = 1/2$) ed uno spin nucleare ($I = 1/2$), quale ad esempio un atomo di idrogeno. Quattro sono i livelli energetici definiti in base all'orientazione degli spin elettronici e nucleari rispetto al campo magnetico: α_e e β_e sono le due autofunzioni di spin elettronico, α_n e β_n sono le due autofunzioni di spin nucleare. In base alle regole di selezione ($\Delta m_s = \pm 1$; $\Delta m_I = 0$) le transizioni ESR sono rispettivamente la 1-4 e la 2-3. Le

intensità uguali delle due transizioni dipendono dalla differenza di popolazione dei livelli energetici implicati nelle transizioni. Focalizziamo ora l'attenzione sulla transizione 1-4 ed applichiamo al sistema una radiofrequenza corrispondente o alla differenza di energia tra i livelli 4 e 3 o a quella tra i livelli 2 ed 1. Ciò induce un'inversione di spin nucleare che produce una variazione della popolazione dei livelli 1 e 4, che a sua volta dà luogo ad una variazione di intensità del segnale ESR sotto osservazione. Questa variazione di intensità è definita risposta ENDOR. Si noti che in ENDOR vi è un livello energetico in comune tra le due transizioni ESR e la transizione NMR pompata.

Nella Fig. 5 (a,b,c) sono illustrati i livelli energetici dell'atomo di idrogeno in presenza di interazione iperfine ($a < 0$) nei due casi: a) $\nu_n > |a|/2$ e b) $\nu_n < |a|/2$. L'ordine dei livelli dipende dal segno di a e dalle grandezze relative di ν_n e $|a|/2$. È applicata l'approssimazione cosiddetta dei campi alti secondo la quale le interazioni magnetiche sul piano XY sono trascurabili rispetto a quelle che avvengono nella direzione Z lungo la quale è applicato il campo magnetico statico; pertanto m_s ed m_I sono gli unici numeri quantici da prendere in considerazione. Quest'approssimazione ignora i termini iperfini del secondo ordine e pertanto i livelli energetici (in hertz) risultano così definiti:

$$E(m_s, m_I)/h = (g\beta H m_s)/h - (g_n \beta_n H m_I)/h + a m_s m_I = \nu_e m_s - \nu_n m_I + a m_s m_I \quad (9)$$

$$\text{dove } \nu_e = g\beta H/h; \nu_n = g_n \beta_n H/h$$

Dalla (9), risulta evidente che le transizioni ENDOR, per le quali $\Delta m_I = +1$, dipendono anche dall'interazione Zeeman nucleare. In assenza di saturazione della transizione ESR 1-4, le popolazioni dei quattro livelli energetici, 1, 2, 4, 3 di Fig. 5-a saranno approssimativamente date, nell'ordine, da $(1+\delta)$ $(1+\delta)$ $(1-\delta)$ $(1-\delta)$ (unità arbitrarie).

La transizione ENDOR è ottenuta saturando la transizione ESR 1-4. Ciò porta (nel caso limite) all'uguaglianza delle popolazioni dei livelli 1 e 4 che diventano approssimativamente entrambi unitarie (nelle unità arbitrarie impiegate). In queste condizioni quindi il livello 2 sarà più popolato di δ rispetto al sotto-

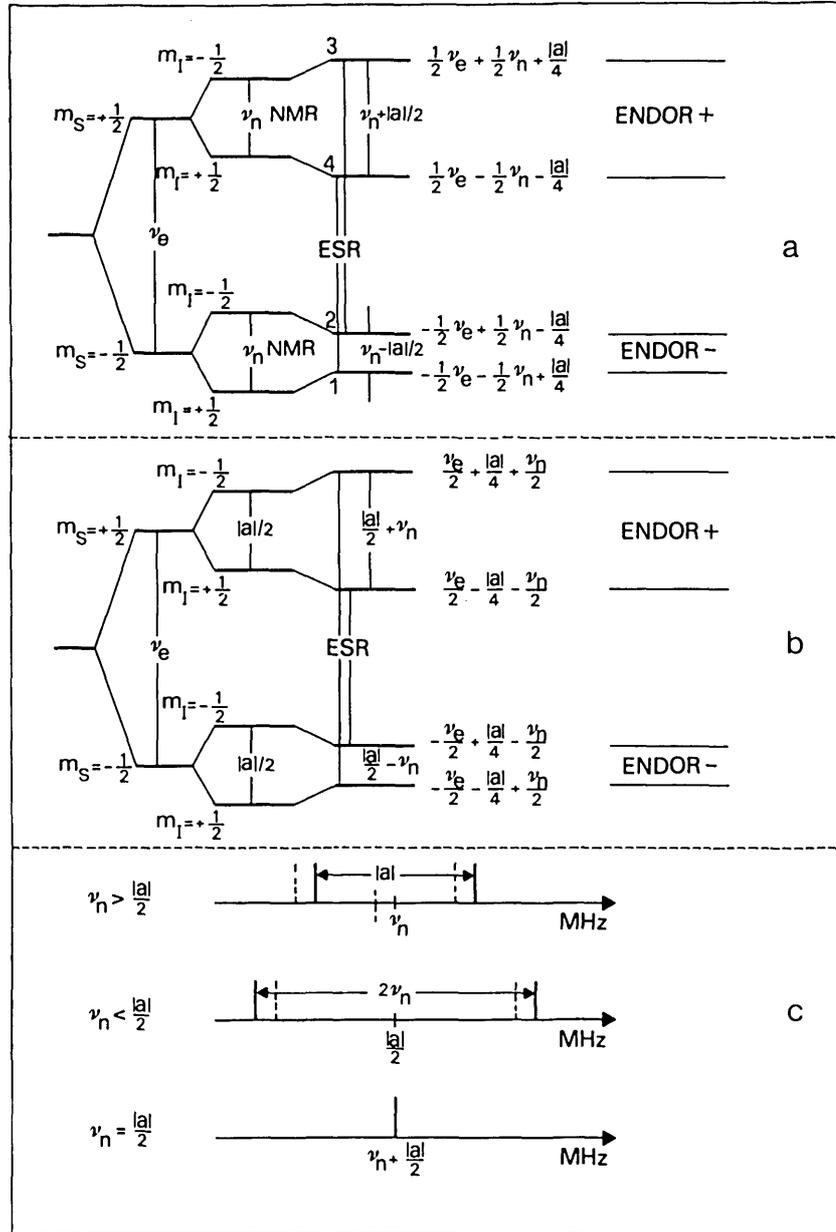


Fig. 5 - Livelli energetici ENDOR (H.) per un sistema con $S = 1/2$; $I = 1/2$; $\nu_n = (g_n\beta_n H)/h \geq |a|/2$; $a < 0$; $g_n > 0$.

stante livello 1 (e tra i due livelli potrà avvenire emissione NMR) mentre il livello 3 sarà meno popolato di δ rispetto al sottostante livello 4 (e tra i due livelli potrà avvenire assorbimento NMR). Modulando il campo magnetostatico con un campo a radiofrequenza regolabile, tale da indurre tali transizioni NMR, e continuando a registrare l'assorbimento di microonde, quando la frequenza delle radioonde è tale da indurre la transizione NMR $2 \rightarrow 1$ e $4 \rightarrow 3$ si tornerà ad avere differenza di popolazione tra i livelli 1 e 4 e si potrà così osservare di nuovo un segnale di assorbimento di microonde. Nella Fig. 5-a si osservano le due linee ENDOR ai due valori di radiofrequenza:

$$\nu^- = \nu_n - |a|/2 \quad : \quad \text{ENDOR}(-); \quad \nu^+ = \nu_n + |a|/2 \quad : \quad \text{ENDOR}(+) \quad (10)$$

La situazione illustrata è quella comune per i protoni per i quali in generale $\nu_n > |a|/2$. Quando invece $\nu_n < |a|/2$ (Fig. 5-b) le due transizioni ENDOR cadono rispettivamente a:

$$\nu^- = |a|/2 - \nu_n \quad : \quad \text{ENDOR}(-); \quad \nu^+ = |a|/2 + \nu_n \quad : \quad \text{ENDOR}(+) \quad (11)$$

Se $\nu_n = |a|/2$ si osserverà soltanto una linea ENDOR a $\nu_n + |a|/2$.

Nella Fig. 5-c, sono schematicamente illustrati gli spettri ENDOR nel caso $\nu_n \leq |a|/2$. In entrambi i casi le linee a tratto pieno sono quelle dello spettro ENDOR quando è sotto osservazione la linea ESR a campi alti, mentre le linee tratteggiate si riferiscono allo spettro ENDOR quando è osservata la linea ESR a campi bassi.

Nel caso più comune (5-a) la separazione dei due segnali fornisce la misura (assoluta) della costante di accoppiamento, mentre la media tra le due frequenze permette di riconoscere il tipo di nucleo paramagnetico (^1H , ^{13}C , ^{14}N , etc.) cui attribuire tale costante.

Tutti i nuclei dello stesso tipo generano quindi coppie di righe spettrali aventi la stessa media di frequenza radioonde. Se nel radicale sono presenti più nuclei equivalenti il corrispondente numero di linee iperfini non è quello definito dal binomio di Newton, come negli spettri ESR, ma è sempre uguale a due: il numero di nuclei equivalenti fa aumentare soltanto l'intensità del segnale ENDOR.

Occorre osservare che la possibilità di ottenere lo spettro ENDOR è limitata, soprattutto in soluzione, dalla condizione che i tempi di rilassamento nucleari ed elettronici siano comparabili (ATHERTON, 1973; KEVAN e KISPERT, 1976).

D'altra parte, lo spettro ENDOR, una volta ottenuto, risulta notevolmente più semplice del corrispondente spettro ESR, e questo vantaggio aumenta all'aumentare del numero dei nuclei paramagnetici, poiché la densità spettrale ENDOR aumenta solamente in modo additivo. Ciò permette in generale di osservare spettri ENDOR assai ben risolti, spesso senza sovrapposizione di righe. Ciò porta ad una maggiore facilità di interpretazione e, soprattutto, ad una maggior sensibilità della forma delle righe ai fenomeni dinamici presenti nel composto paramagnetico. Le difficoltà sperimentali però sono tali che fino ad oggi sono apparsi pochi lavori sugli effetti dinamici nelle coppie ioniche. (IWAIZUMI *et al.*, 1977; LUBITZ *et al.*, 1977, 1979; ATHERTON e KENNEDY, 1978). Il fenomeno dinamico può essere rivelato in due modi: osservando l'allargamento delle righe ENDOR, in analogia a quanto fatto in campo ESR, oppure osservando la variazione dell'intensità del segnale ENDOR ottenuto saturando diverse righe ESR (ATHERTON, KENNEDY, 1978). Il lavoro di MOBIUS e coll. (LUBITZ *et al.*, 1979) è uno accurato studio ENDOR degli andamenti delle costanti di accoppiamento (anche di ^{13}C e ^{17}O) dal quale è possibile confrontare le ipotesi precedentemente formulate in base alle informazioni fornite dalla spettroscopia ESR.

Alle nuove tecniche spettroscopiche brevemente descritte se ne stanno affiancando altre quali la TRIPLE (vedere ad esempio MOBIUS *et al.*, (1979) e quella di trasferimento di saturazione applicata alla spettroscopia ESR. Quest'ultima è stata finora impiegata quasi soltanto allo studio di fenomeni dinamici diversi da quelli trattati in questa rassegna, e solo recentemente si sono verificati tentativi di applicare tale tecnica anche al fenomeno di scambio cationico intramolecolare lento (C. OLIVA, 1981). Tuttavia le evoluzioni in questo campo sono rapide e non mancheranno di riservarci interessanti sviluppi nel futuro.

RIASSUNTO

Facendo seguito ad una nota precedente sull'argomento, in questa Rassegna vengono esaminate criticamente, nel campo delle risonanze magnetiche, le tecniche spettroscopiche più avanzate impiegate nello studio di fenomeni dinamici intra ed intermolecolari nelle coppie ioniche. I lavori più significativi apparsi in letteratura sono discussi criticamente. Sono trattate in dettaglio particolare le applicazioni della spettroscopia ENDOR (Risonanza Doppia Nucleo Elettrone) allo studio dei fenomeni dinamici delle coppie ioniche in soluzione.

BIBLIOGRAFIA

- ADAM F.C., WEISSMAN S.I., 1958 — *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 1518.
 ADAMS R.F., ATHERTON N.M., GOGGINS A.E., GOULD C.M., 1967 — *Chem. Phys. Lett.*, 1: 48.
 ADAMS R.F., ATHERTON N.M., 1968 — *Trans. Faraday Soc.*, 64: 7; 1969, *Trans. Faraday Soc.*, 65: 649.
 ADAMS R.F., STAPLES T.L., SZWARC M., 1970 — *Chem. Phys. Lett.*, 5: 474.
 ADAMS R.F., 1973, 1976, 1977 — « *Electron Spin Resonance* » *Specialistic Periodical Reports*: 1: (chap. 5); 3 (chap. 5); 4 (chap. 9).
 ADAMS R.F., FOSTER W.E.J., 1974 — « *Electron Spin Resonance* » *Specialistic Periodical Reports*: 2 (chap. 5).
 AL-BADAWI S.A., GOUGH T.E., 1970 — *Can J. Chem.*, 48: 2798; 1971, *Can J. Chem.*, 49: 2059.
 ALBINI E., 1977 — *P.D. Thesis*, Milano.
 ALEGRIA A.E., CONCEPTION R., STEVENSON G.R., 1975 — *J. Phys. Chem.*, 79: 361.
 ALEGRIA A.E., FONTANEZ F., STEVENSON G.R., 1976 — *J. Phys. Chem.*, 80: 1113.
 AONO S., OHASHI K., 1963 — *Progr. Theoret. Phys.*, 30: 162.
 ATHERTON N.M., WEISSMAN S.I., 1961 — *J. Am. Chem. Soc.*, 83: 1330.
 ATHERTON N.M., GOGGINS A.E., 1965 — *Transac. Faraday Soc.*, 61: 1399; 1966, *Transac. Faraday Soc.*, 62: 1702.
 ATHERTON N.M., 1973 — « *Electron Spin Resonance* », Ellis Horwood Lim. Chichester.
 ATHERTON N.M., KENNEDY P., 1978 — *J.C.S. Faraday II*, 74: 67.
 BAILEY J.C., COLAN P.R., WARHURST E., 1975 — *J.C.S. Faraday I*, 69: 570.
 BARZAGHI M., CREMASCHI P., GAMBA A., MOROSI G., OLIVA C., SIMONETTA M., 1978 — *J. Am. Chem. Soc.*, 100: 3152.
 BARZAGHI M., OLIVA C., GAMBA A., SABA A., 1980 — *J.C.S. Perkin*, 2: 1617.
 BARZAGHI M., OLIVA C., SIMONETTA M., 1980 — *J. Phys. Chem.*, 84: 1717.
 BARZAGHI M., OLIVA C., SIMONETTA M., 1980 — *J. Phys. Chem.*, 84: 1959.

- BARZAGHI M., OLIVA C., SIMONETTA M., 1980 — *J. Phys. Chem.*, 85: 1799.
- BAULD N.L., CHANG G.S., EILART, 1973 — *Tetrahedron Lett.*: 153.
- BELSER P., DESHOLLES G., OCHSENBEIN V., VON ZELEWSKY A., 1978 — *Helv. Chim. Acta*, 63: 523.
- BONU S., LORENZETTI M.L., GAMBA A., 1978 — *Boll. Soc. Sarda Sci. Nat.*, 18: 121.
- VAN BROECKHOVEN J.A.M., SOMMERDITJK J.L., DE BOER E., 1971 — *Mol. Phys.*, 20: 993.
- BROWN I.M., WEISSMAN S.I., SNYDER L.C., 1965 — *J. Chem. Phys.*, 42: 1105.
- BRUSTOLON M., CORVAJA C., PASIMENI L., 1973 — *J.C.S. Faraday II*, 69: 403.
- BRUSTOLON M., PASIMENI L., CORVAJA C., 1975 — *J.C.S. Faraday II*, 71: 193.
- BURLAMACCHI L. MARTINI G. ROMANELLI M., 1973 — *J. Chem. Phys.*, 59: 3008.
- CANTERS G.W., DE BOER E., HENDRIKS B.M.P., WILLIGEN H., 1968 — *Chem. Phys. Lett.*, 1: 627.
- CANTERS G.W., CORVAJA C., DE BOER E., 1971 — *J. Chem. Phys.*, 54: 3026.
- CHANG P., SLATES R.V., SZWARC M., 1966 — *J. Phys. Chem.*, 70: 3180.
- CHEN K.S., MAO S.W., NAKAMURA K., HIROTA N., 1971 — *J. Am. Chem. Soc.*, 93: 6004.
- CHEN K.S., HIROTA N., 1972 — *J. Am. Chem. Soc.*, 94: 5550.
- CHEN K.S., TAKESHITA T., NAKAMURA K., HIROTA N., 1973 — *J. Phys. Chem.*, 77: 708.
- CHEN K.S., WAN J.K.S., 1978 — *J. Am. Chem. Soc.*, 100: 6051; *Chem. Phys. Lett.*, 57: 285.
- CLAXTON T.A., FOX W.M., SYMONS M.C.R., 1967 — *Transac. Faraday Soc.*, 63: 2570.
- CORVAJA C., PASIMENI L., 1973 — *J.C.S. Faraday II*, 69: 625.
- CREMASCHI P., GAMBA A., MOROSI G., OLIVA C., SIMONETTA M., 1975 — *J.C.S. Faraday II*: 1829.
- CROWLEY A., HIROTA N., KREILICK R., 1967 — *J. Chem. Phys.*, 46: 4815.
- DE BOER E., MACKOR E.L., 1963 — *Proc. Chem. Soc.*: 23.
- DE BOER E., MACKOR E.L., 1964 — *J. Am. Chem. Soc.*, 86: 1513.
- DE BOER E., 1965 — *Rec. Trav. Chim.*, 84: 609.
- DOI Y., KUWATA K., 1979 — *Mol. Phys.*, 37: 1159.
- DORIO M.M., FREED J.H., 1979 — « *Multiple Electron Resonance Spectroscopy* », Plenu Press, New York.
- EASTMAN M.P., RAMIREZ D.A., JAGER C.D., WATTS M.T., 1976 — *J. Phys. Chem.*, 80: 182.
- EASTMAN M.P., BRUNO G.V., Mc GUYER G.A. GUTIERREZ A.R., SHANNON J.M., 1979 — *J. Phys. Chem.*, 83: 2523.
- EVANS A.G., EVANS J.C., JAMES C.L., PONNERY P.J., 1971 — *J.C.S. B*: 1484.
- FRAENKEL G.K., 1967 — *J. Phys. Chem.*, 71: 139.
- FREED J.H., FRAENKEL G.K., 1963 — *J. Chem. Phys.*, 39: 326.

- FREED J.H., FRAENKEL G.K., 1964 — *J. Chem. Phys.*, 40: 1815; 41: 699, 3623.
- FREED J.H., 1972 — «ESR in Liquids», *Muus L.T. Atkins P.W.* Eds., Plenum Press, New York.
- GAMBA A., OLIVA C., SIMONETTA M., 1975 — *Chem. Phys. Lett.*, 36: 88.
- GAMBA A., CREMASCHI P., MOROSI G., OLIVA C., SIMONETTA M., 1976 — *Gazz. Chim. It.*, 106: 357.
- GERSON F., WILLIAM W.B., PR. WYDLER Ch., 1976 — *Helv. Chim. Acta*, 59: 1365.
- GLARUM S.H., MARSHALL J.H., 1964 — *J. Phys. Chem.*, 41: 2182.
- GOLDBERG I.B., BOLTON R.J., 1970 — *J. Phys. Chem.*, 74: 1965.
- GOOIJER C., VELTHORST N.H., MAC LEAN C., 1972 — *Mol. Phys.*, 24: 1361.
- GOOIJER C., BLEKEMOLEN T.G.J.J., 1973 — *Chem. Phys. Lett.*, 18: 280; 19: 284.
- GOOIJER C., MAC LEAN C., 1974 — *Mol. Phys.* 27: 105.
- GOOIJER C., OOSTERBCEK W., VELTHORST N.H., MAC LEAN C., 1974 — *Org. Magn. Res.*, 6: 448.
- GOOIJER C., DE LEEUW D.M., MAC LEAN C., 1975 — *J. Magn. Res.*, 71: 46.
- GOUGH T.E., HINDLE P.R., 1969 — *Can J. Chem.*, 47: 1698; 3393.
- GOUGH T.E., HINDLE P.R., 1970 — *Trans. Faraday Soc.*, 66: 2420.
- GOUGH T.E., HACKER R.G., 1972 — *J. Magn. Res.*, 6: 129.
- GROSS J.M., SYMONS M.C.R., 1967 — *Trans. Faraday Soc.*, 63: 2117.
- HIROTA N., WEISSMAN S.I., 1962 — *Mol. Phys.*, 5: 557.
- HIROTA N., WEISSMAN S.I., 1964 — *J. Am. Chem. Soc.*, 86: 2537.
- HIROTA N., KREILICK R., 1966 — *J. Am. Chem. Soc.*, 88: 614.
- HIROTA N., 1967 — *P. Phys. Chem.*, 71: 127.
- HIROTA N., 1967 — *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 32.
- HIROTA N., CARRAWAY R., SCHOOK W., 1968 — *J. Am. Chem. Soc.*, 90: 3611.
- HIROTA N., 1968 — *J. Am. Chem. Soc.*, 90: 3603.
- HIROTA N., 1968 — «Radical Ions», Kaiser E.T. e Kevan L. Eds., Interscience Publ., New York.
- KATZ T.J., STRAUSS H.L., 1960 — *J. Chem. Phys.*, 32: 1875.
- KEVAN L., KISPERS L.D., 1976 — «*Electron Spin Double Resonance Spectroscopy*», J. Wiley Ed., New York.
- KIESELE H., ZIMMERMANN H., 1973 — *Tetrahedron*, 29: 3043.
- IWAIZUMI M., SUZUKI T., ISOBE T., AZUMI H., 1967 — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40: 1325; 2754.
- IWAIZUMI M., KITA S., ISOBE T., KOHNO M., YAMAMOTO T., HORITA H., OTSUBO T., MISUMI S., 1977 — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50: 2074.
- IWAIZUMI M., BOLTON J.R., 1970 — *J. Magn. Res.*, 2: 278.
- JACHIMOWICZ F., WANG H.C., LEVIN G., SZWARC M., 1978 — *J. Phys. Chem.*, 82: 1371.
- JONES M.T., METZ S., KUECHLER T.C., 1977 — *Mol. Phys.*, 33: 717.
- JONES M.T., KUECHLER T.C., 1977 — *J. Phys. Chem.*, 81: 360.
- JONES M.T., AHMED D.R., KASTRUP R., RAPINI V., 1979 — *J. Phys. Chem.*, 83: 1327.

- LING C.Y., GENDELL J., 1967 — *J. Chem. Phys.*, 47: 3475.
LORENZETTI M.L., 1978 — *P. D. Thesis*, Sassari.
LUBITZ W., BIEHL R., MÖBIUS K., 1977 — *J. Magn. Res.*, 27: 411.
LUBITZ W., PLATO M., MÖBIUS K., BIEHL R., 1979 — *J. Phys. Chem.*, 83: 3402.
LUCKHURST G.R., 1965 — *Mol. Phys.*, 9: 179.
MAO S.W., NAKAMURA K., HIROTA N., 1974 — *J. Am. Chem. Soc.*, 96: 5341.
MC DOWELL C.A., NAKANO F., 1971 — *J. Phys. Chem.*, 75: 1205.
NAKAMURA K., DEGUCHI Y., 1967 — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40: 705; 1019.
NAKAMURA K., HIROTA N., 1969 — *Chem. Phys. Lett.*, 3: 137.
NEIVA-CORREJA A.F., 1967 — *P.D. Thesis*, Amsterdam.
NOORDIK J.H., SCHREN J., GOULD R.O., MOOIJ J.J., DE BOER E., 1978 — *J. Phys. Chem.*, 82: 1105.
OGASAWARA M., INEBA S., YOSHIDA H., HAYASHI K., 1974 — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47: 1611.
OLIVA C., 1981 — *J. Magn. Res.*, 44: 562.
OLIVA C., 1982 — *Spectrochim. Acta*, in corso di stampa.
PAPADAKIE N., DYE J.L., 1978 — *J. Phys. Chem.*, 82: 1111.
PASIMENI L., BRUSTOLON M., CORVAJA C., 1972 — *J.C.S. Faraday Transac.*, 68: 223.
PASIMENI L., BRUSTOLON M., CORVOJA C., 1974 — *J.C.S. Faraday II*, 70: 734.
PASIMENI L., BRUSTOLON M., CORVAJA C., 1976 — *J. Magn. Res.*, 21: 259.
PASIMENI L., CORVAJA C., 1978 — *J.C.S. Faraday II*, 74: 380.
PASIMENI L., CORVAJA C., GHIO C., 1978 — *Chem. Phys.*, 31: 31.
PASIMENI L., BORTOLOTTI F., CORVAJA C., 1979 — *Chem. Phys.*, 38: 199.
PEDULLI G.F., ALBERTI A., TESTAFERRI L., TIECCO M., 1974 — *J.C.S. Perkin II*, 2: 1701.
PEDULLI G.F., ALBERTI A., 1976 — *J.C.S. Perkin II*: 137.
PEDULLI G.F., ZANIRETO P., ALBERTI A., GUERRA M., TIECCO M., 1976 — *J.C.S. Perkin II*: 946.
PEDULLI G.F., GUERRA M., 1978 — *J. Magn. Res.*, 32: 243.
REDDOCH A.H., 1965 — *J. Chem. Phys.*, 43: 3411.
REDFIELD A.G., 1957 — *IBM J. Res. Develop.*, 1: 19; 1965, « *Advances in Magnetic Resonance* », Vol. I, Waugh J.S. Ed., Academic Press, New York, London.
REYNOLDS W.L., 1963 — *J. Phys. Chem.*, 67: 2866.
RIEKE R.D., BALES S.E., 1972 — *Chem. Phys. Lett.*, 12: 631.
ROMANELLI M., BURLAMACCHI L., 1976 — *Mol. Phys.*, 31: 115.
RUSSELL G.A., WELLROFF G., GERLOCK J.L., 1978 *J. Phys. Chem.*, 82: 1161.
RUTTER W., WARHURST E., 1968 — *Transac. Faraday Soc.*, 64: 2338; 1970, *Transac. Faraday Soc.*, 66: 1866.
SIMONETTA M., 1981 — *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1: 31.
SLICHTER C.P., 1978 — « *Principles of Magnetic Resonance* », Springer Verlag; Berlin-Heidelberg-New York, chap. 7.
SMENTOWSKY F.J., STEVENSON G.R., 1967 — *J. Am. Chem. Soc.*, 89: 5120.

- STEVENSON G.R., ECHEGOYEN L., LIZARDI L.R., 1972 — *J. Phys. Chem.*, 76: 1459; 2058; 1973, *J. Phys. Chem.*, 77: 2539.
- STEVENSON G.R., CONCEPTION R., 1974 — *J. Am. Chem. Soc.*, 96: 4696.
- STEVENSON G.R., ALEGRIA A.E., 1974 — *J. Phys. Chem.*, 78: 1771.
- STEVENSON G.R., COCEPTION R., OCASIO I., 1976 — *J. Phys. Chem.*, 80: 861.
- SULLIVAN P.D., BOLTON J.R., 1970 — « *Advances in Magnetic Resonance* », V. 4, Waugh J.S. Ed., Academic Press, New York, London.
- SULLIVAN P.D., MENDER E.M., 1977 — « *Advances in Magnetic Resonance* », V. 9, Waugh J.S. Ed. Academic Press, New York, London.
- SZWARC M., 1972 — « *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions* », V. 1; 1974, V. 2; J.Wiley, New York.
- SYMONS M.C.R., 1969 — *Nature*, 224: 685.
- TAKESHITA T., HIROTA N., 1969 — *Chem. Phys. Lett.*, 4: 369.
- TAKESHITA T., HIROTA N., 1973 — *J. Chem. Phys.*, 58: 3745.
- VAES J., CHABANEL M., MARTIN M.L., 1978 — *J. Phys. Chem.*, 82: 2420.
- VAN BROCHOVEN J.A.M., SOMMERDIJK J.L., DE BOER E., 1971 — *Mol. Phys.*, 20: 993.
- VAN VOORST J.D.W., ZIJLSTRA W.C., SITTER R., 1967 — *Chem. Phys. Lett.*, 1: 321.
- WANG H.C., LEVIN G., SZWARC M., 1977 — *J. Am. Chem. Soc.*, 99: 5056.
- WARD R.L., 1961 — *J. Am. Chem. Soc.*, 83: 1296.
- WARHURST E., WILDE A.M., 1969 — *Transac. Faraday Soc.*, 65: 413; 1971, *Transac. Faraday Soc.*, 67: 605.
- WATTS M.T., LU M.L., CHEN R.C., EASTMAN M.P., 1973 — *J. Phys. Chem.*, 77: 2959.