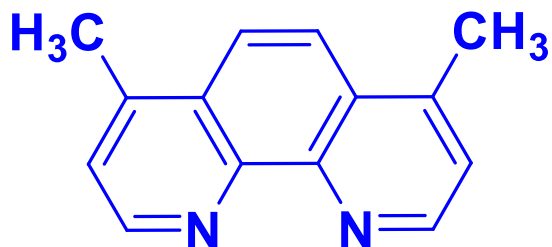
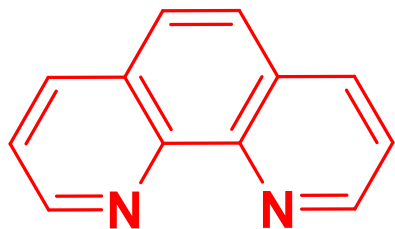
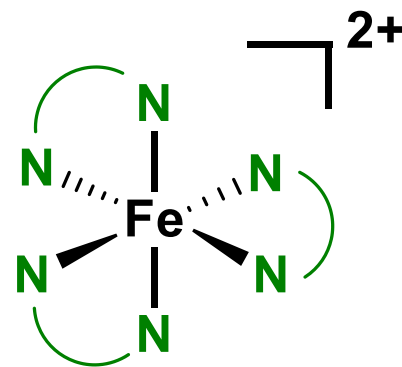
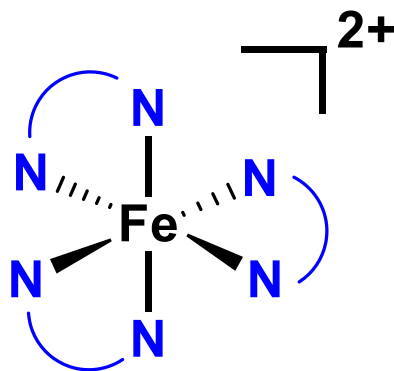
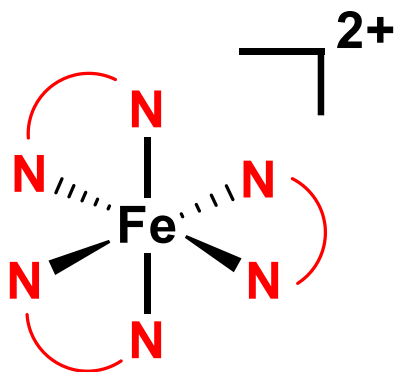


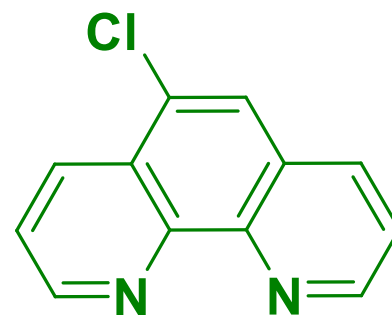
## ESPERIENZA 5

### Sintesi di complessi ottaedrici omolettici di ferro con leganti bidentati a base di 1,10-fenantrolina

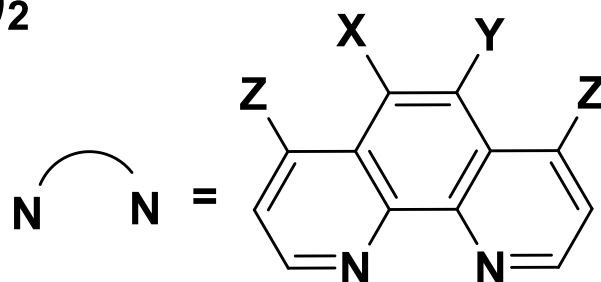
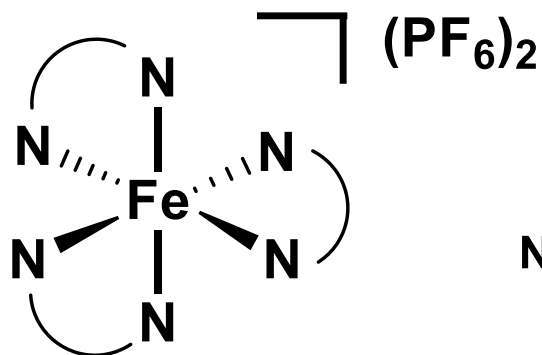
I complessi di **ferro** studiati:



Sostituito  
elettron-repulsore  
(EDG)



Sostituito  
elettron-accettore  
(EWG)



**Legante  $\pi$ -accettore**

**1,10-fenantrolina  
(X,Y,Z-phen)**

**X = Y = Z = -H**

**X = Y = H, Z = -CH<sub>3</sub>**

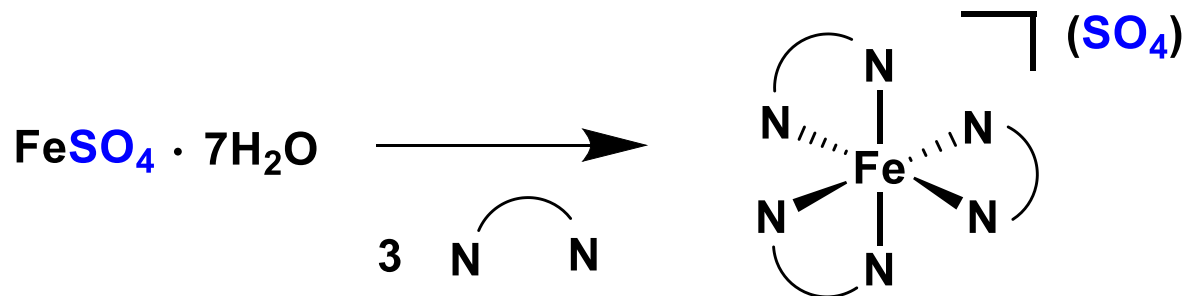
**X = -Cl, Y = Z = -H**

**$d^6$  Fe(II) basso spin      diamagnetico**

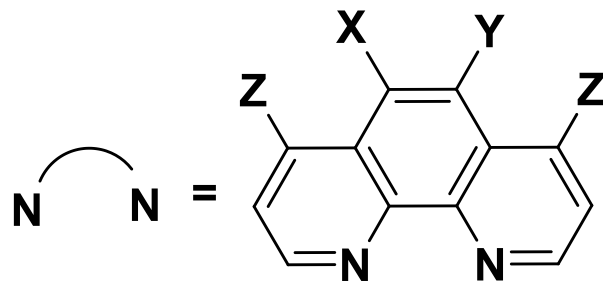
### **Complessi ottaedrici (omolettici)**

- **Effetto del controione sulla solubilità dei composti di coordinazione**
- **Spettroscopia NMR dei leganti liberi e dei complessi di Fe (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) in CD<sub>3</sub>CN**
- **Effetto elettronico dei sostituenti del legante sul potenziale redox Fe<sup>III/II</sup> tramite misure di voltammetria ciclica**

## SINTESI

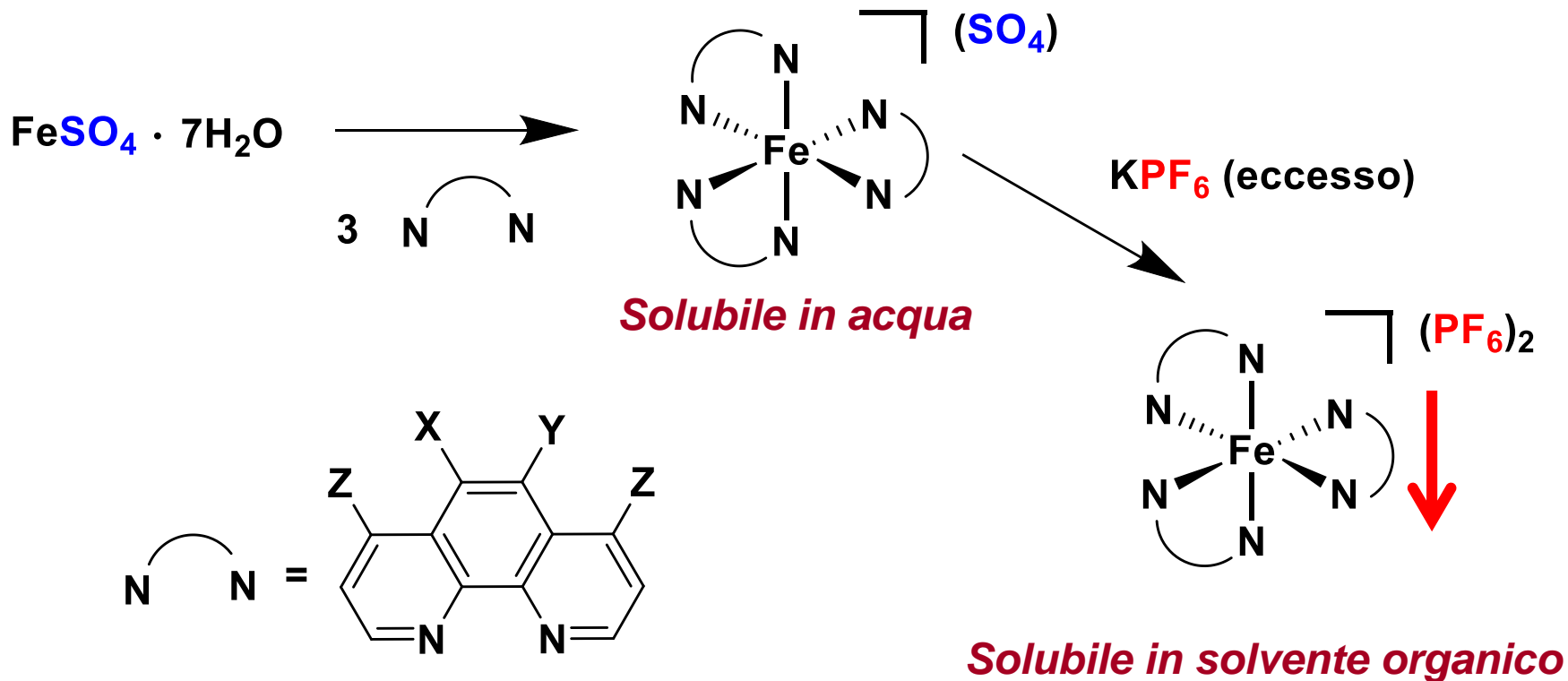


*Solubile in acqua*



- Sciogliere completamente il legante (scaldare leggermente se necessario)

## SINTESI



- Sciogliere completamente il legante (scaldare leggermente se necessario)
- Intercambio del controione influenza la solubilità del complesso
- Anidrifcazione del prodotto ottenuto ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Ciascun gruppo svolge la sintesi di **due** complessi di ferro



Monte - Mariotti

Marot - Zarabara

Sebastianutto - Zavagno

Feltrin - Soresi

Campolo - Kitzmüller

Brichese - Martorel

Cumero - Zaniol

Carini - Piani



Della Casa - Ognibene

Cosentino - Novello

Rodriguez - Cucinella

Miotto - Soldan

Rossetto - Panuccio

Fedrigo - Gerardi

Battilana - Piraino

# Organizzazione gruppi per le misure di **Voltammetria ciclica**

## Lunedì 1 Dicembre

### **1° gruppo**

Monte – Mariotti (4,7-Me<sub>2</sub>-phen)

Marot – Zarabara (phen)

Battilana – Piraino (5-Cl-phen)

## Martedì 2 Dicembre

### **1° gruppo**

Sebastianutto – Zavagno (phen)

Feltrin – Soresi (4,7-Me<sub>2</sub>-phen)

Fedrigo – Gerardi (5-Cl-phen)

### **2° gruppo**

Campolo – Kitzmüller (4,7-Me<sub>2</sub>-phen)

Della Casa – Ognibene (phen)

Cosentino – Novello (5-Cl-phen)

## Martedì 9 Dicembre

### **1° gruppo**

Brichese – Martorel (4,7-Me<sub>2</sub>-phen)

Carini – Piani (phen)

Miotto – Soldan (5-Cl-phen)

### **2° gruppo**

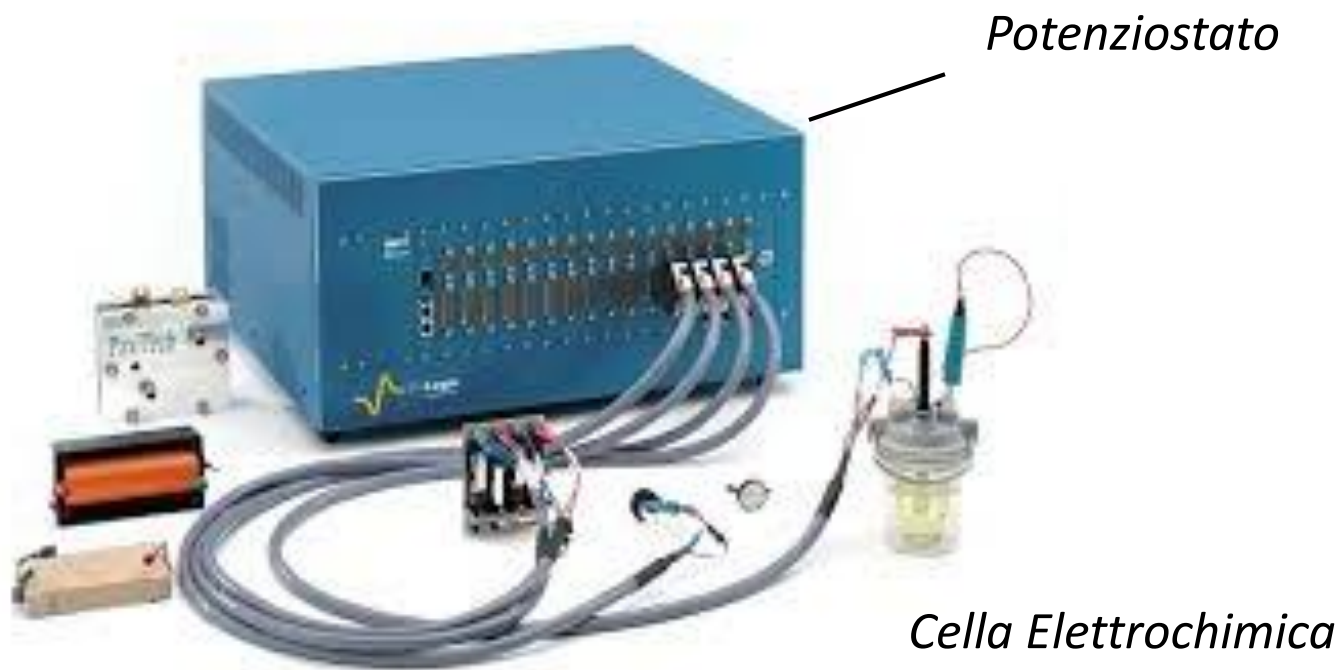
Rossetto – Panuccio (phen)

Rodriguez – Cucinella (5-Cl-phen)

Cumero – Zaniol (4,7-Me<sub>2</sub>-phen)

# VOLTAMMETRIA CICLICA

Tecnica che consente di studiare il comportamento elettrochimico di una **specie elettroattiva** (redox-active), fornendo informazioni dirette sui **processi di ossidazione / riduzione** di una specie molecolare (es. reversibilità di un processo, stabilità/reattività dei prodotti di riduzione/ossidazione, potenziale redox, numero di elettroni, ecc. )

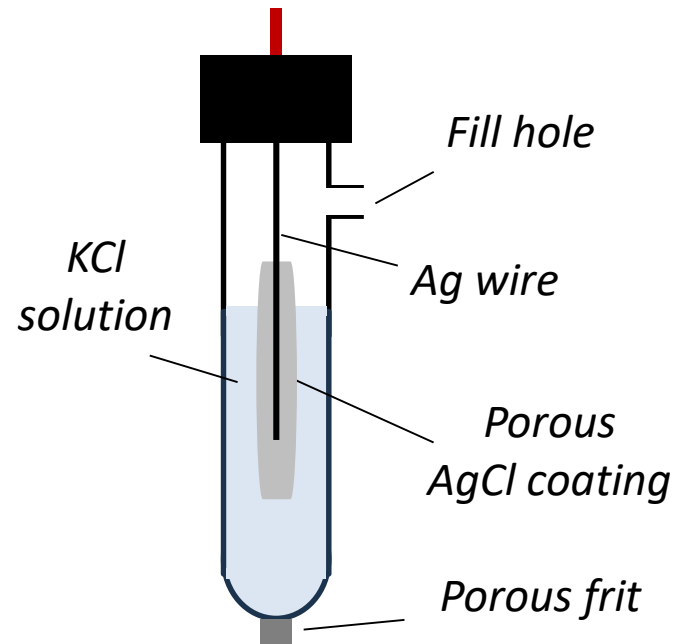


*Setup a tre elettrodi*

# CELLA ELETTROCHIMICA

**Elettrodo di Riferimento (RE)**

*Ag/AgCl Electrode*

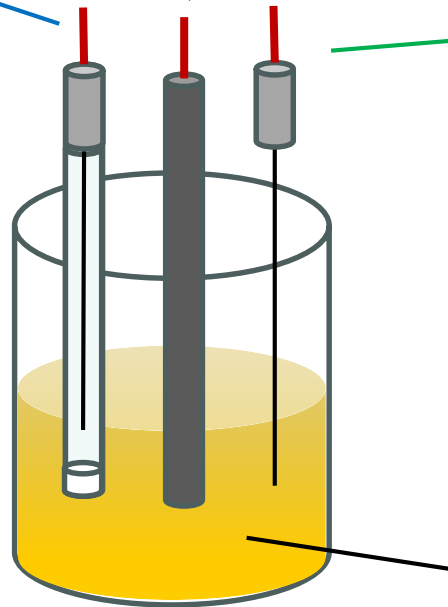


**Elettrodo di Lavoro (WE)**

*Disco di glassy carbon (d = 3 mm)*

**Controelettrodo (CE)**

*Filo di Pt*



Soluzione contenente:

- **Solvente**
- **Elettrolita di supporto**
- **Specie elettroattiva**



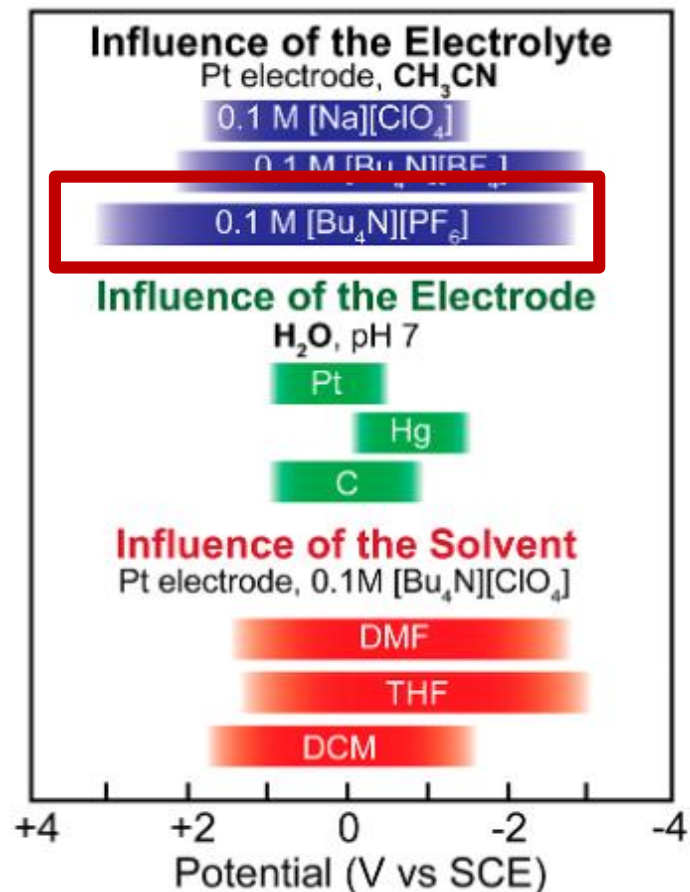


## ELETTROLITA DI SUPPORTO

- Presente in **elevate concentrazioni (0.1 M)**
- Aumenta la conducibilità della soluzione
- Chimicamente ed elettrochimicamente inerte nella finestra di potenziale in studio
- Vengono usati dei **Sali di tetraalchilammonio (TBAPF<sub>6</sub>)** solubili in comuni solventi organici

## SOLVENTE

- Solubilità della specie elettroattiva
- Bassa viscosità
- Ampia finestra di potenziale
- Inerte nei confronti della specie elettroattiva
- Nella prova viene usato **acetonitrile**

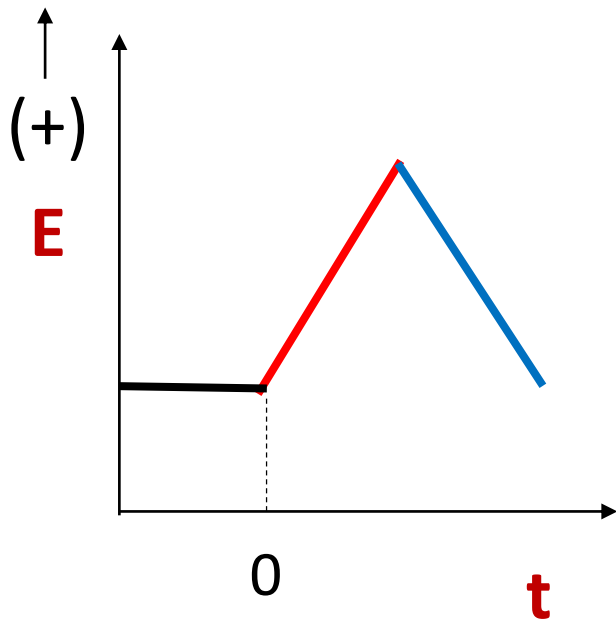


N. Elgrishi et al. , *J.Chem.Educ.*  
**2018**, 95, 197–206

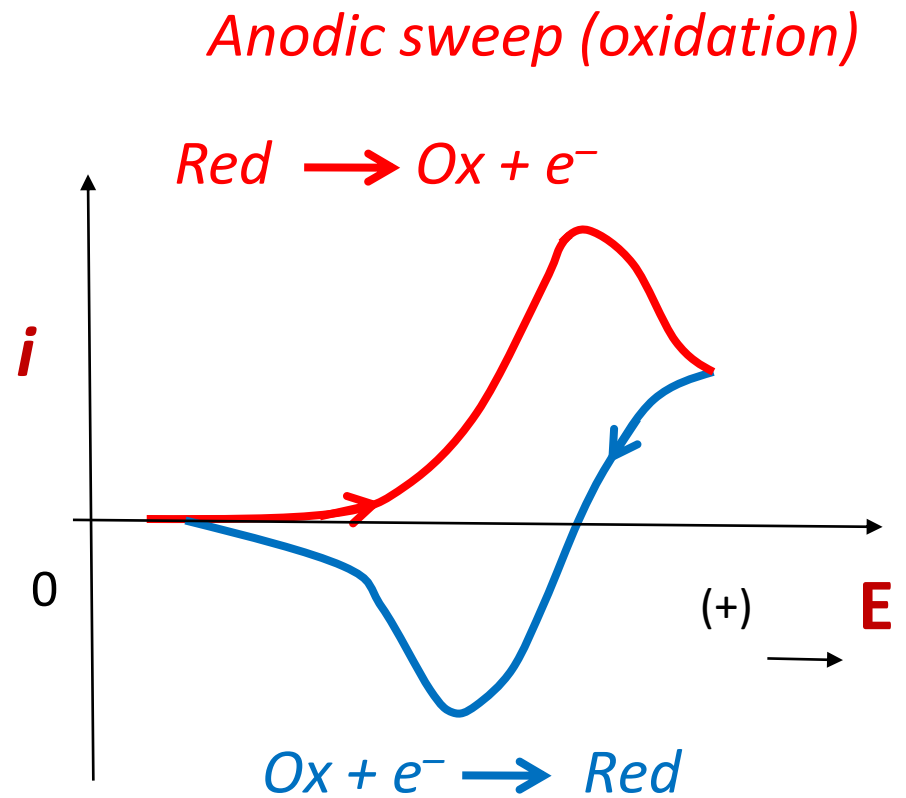
# CURVE CORRENTE (i) – POTENZIALE (E) (VOLTAMMOGRAMMI)

$$v = \frac{dE(t)}{dt}$$

Scan rate (V/s)



IUPAC convention



Cathodic sweep (reduction)

(A  $T = 25^\circ\text{C}$ )

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

$n$  = number of electrons

$A$  = electrode area [ $\text{cm}^2$ ]

$v$  = scan rate [ $\text{V/s}$ ]

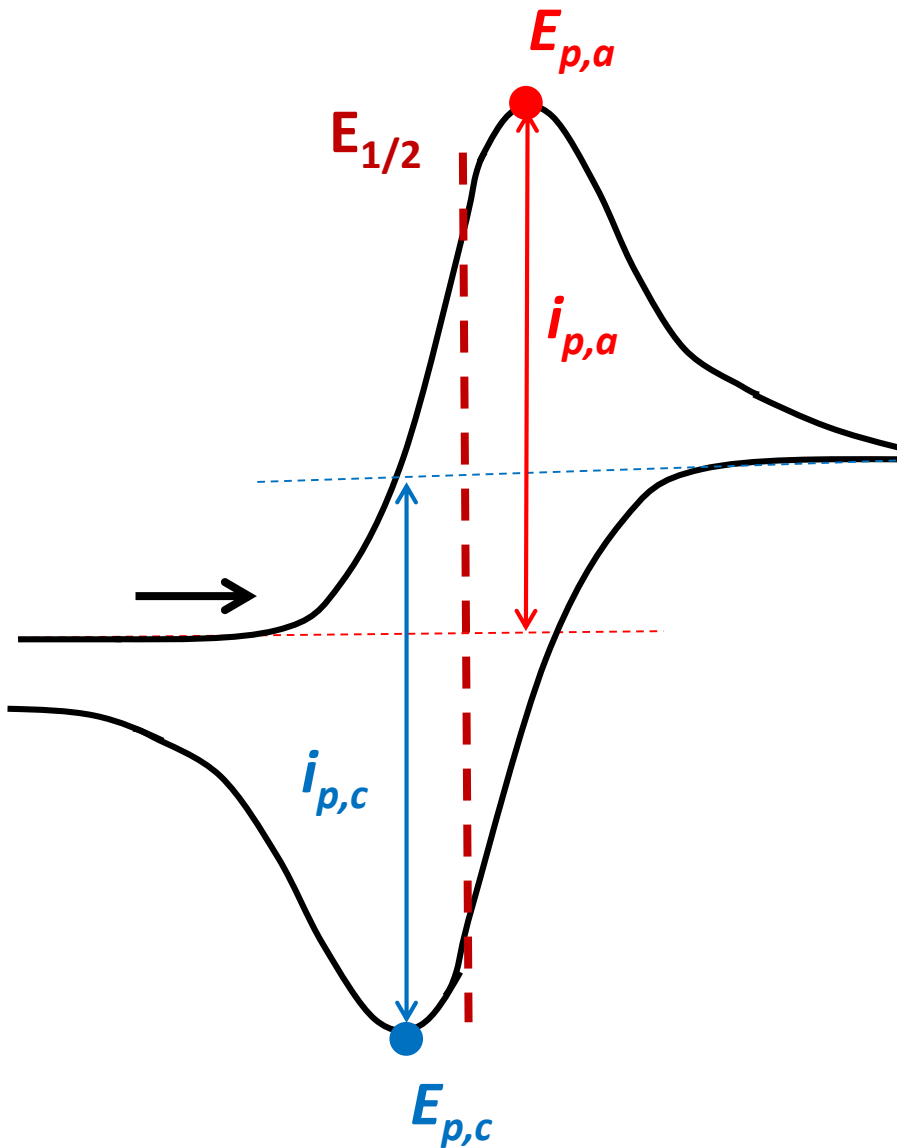
$D$  = diffusion coefficient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

$C$  = concentration of electroactive species [ $\text{mol/cm}^3$ ]

$$E^{0'} \approx E_{1/2} = \frac{1}{2} (E_{p,c} + E_{p,a})$$

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} \approx \frac{59}{n} \text{ mV}$$

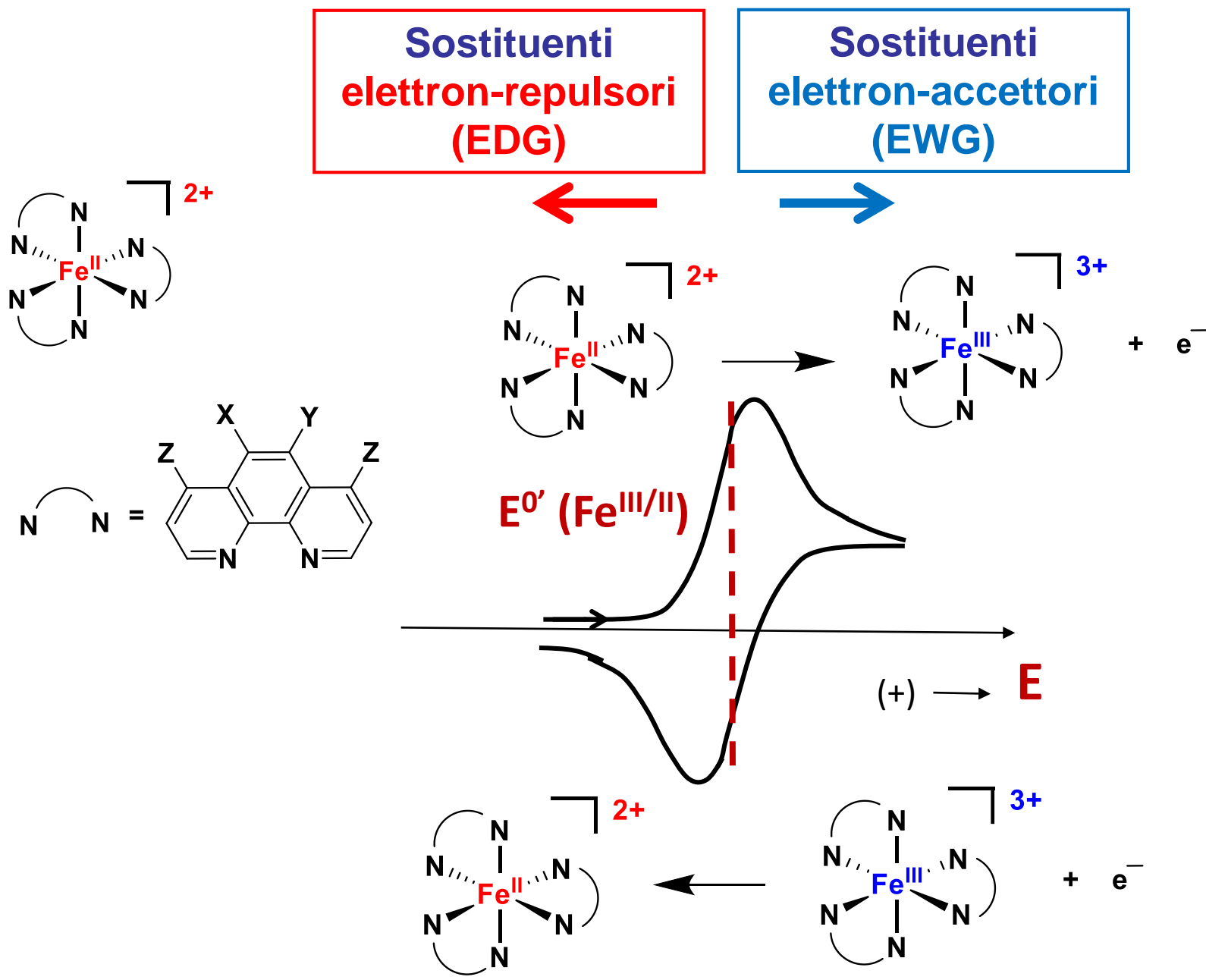
$$i_{p,a} / i_{p,c} \approx 1$$



**Anodic peak current/potential**

**Cathodic peak current/potential**

# EFFETTO ELETTRONICO DEI SOSTITUENTI SUL POTENZIALE REDOX



## PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER MISURE DI VOLTAMMETRIA CICLICA

- Preparare 10 mL di una soluzione 0.1 M di TBAPF<sub>6</sub> in acetonitrile (**elettrolita**)
- Preparare in un vial 1 mL di una soluzione **10 mM di complesso di Fe(II)** in una miscela 0.1 M di TBAPF<sub>6</sub> in acetonitrile (**campione**)

## MISURE DI VOLTAMMETRIA CICLICA

- Aggiungere 2 mL di soluzione elettrolitica alla cella elettrochimica e registrare il voltammogramma del **bianco** (scan rate = 0.1 V/s)
- Aggiungere 0.5 mL di soluzione contenente il **complesso di Fe(II)** alla soluzione elettrolitica e registrare il voltammogramma (scan rate = 0.1 V/s)