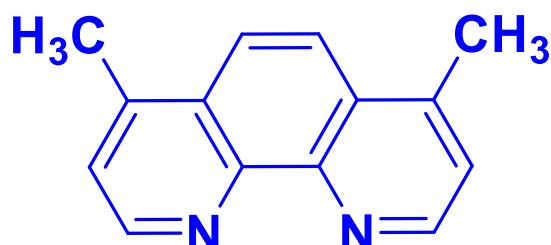
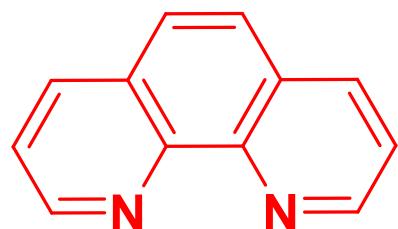
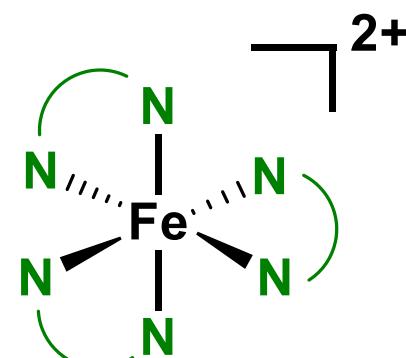
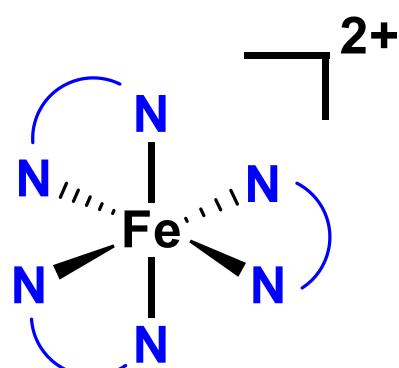
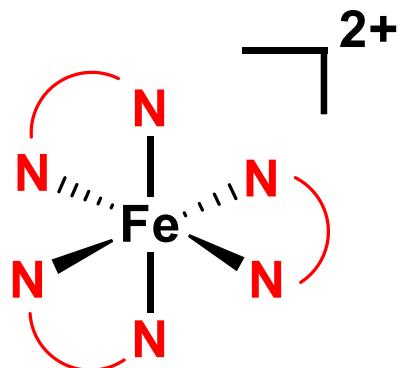


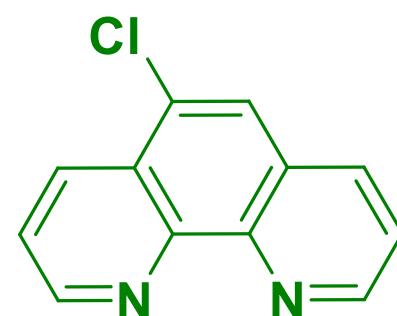
ESPERIENZA 5

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

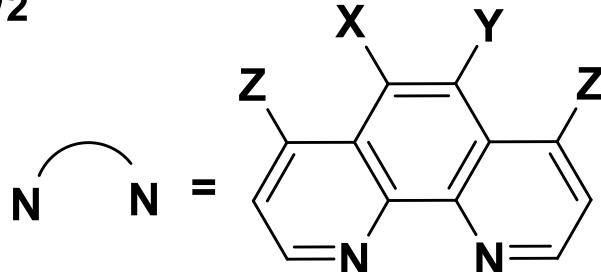
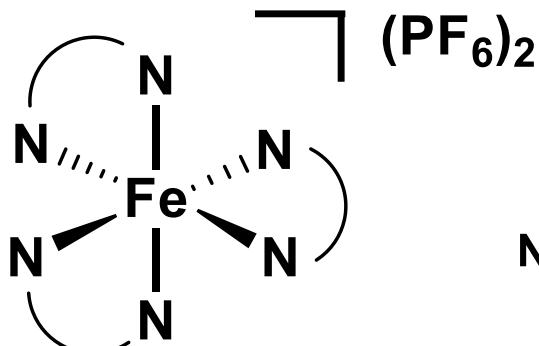
I complessi di **ferro** studiati:



**Sostituente
elettron-repulsore
(EDG)**



**Sostituente
elettron-accettore
(EWG)**



Legante π -accettore

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

X = Y = Z = -H

X = Y = H, Z = -CH₃

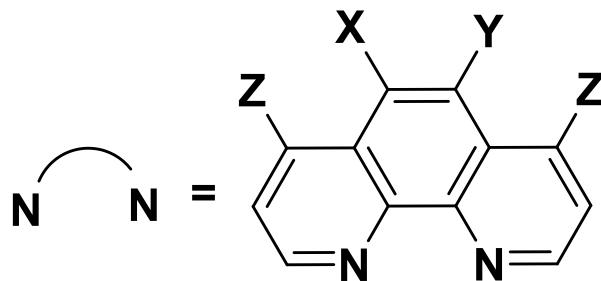
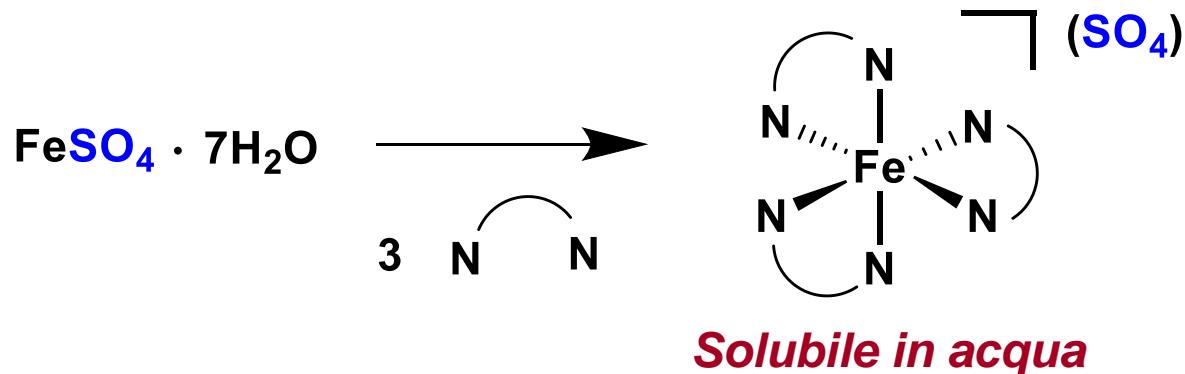
X = -Cl, Y = Z = -H

d^6 Fe(II) basso spin diamagnetico

Complessi ottaedrici (omolettici)

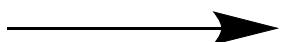
- Effetto del controione sulla solubilità dei composti di coordinazione
- Spettroscopia **NMR** dei leganti liberi e dei complessi di Fe (**¹H**, **¹³C**) in **CD₃CN**
- Effetto elettronico dei sostituenti del legante sul potenziale redox Fe^{III/II} tramite misure di **voltammetria ciclica**

SINTESI

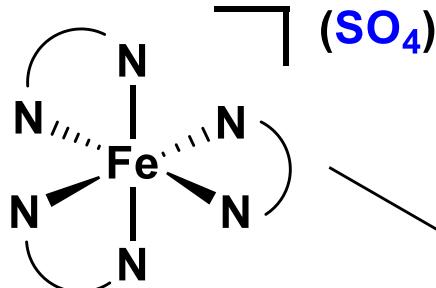


- Sciogliere completamente il legante (scaldare leggermente se necessario)

SINTESI

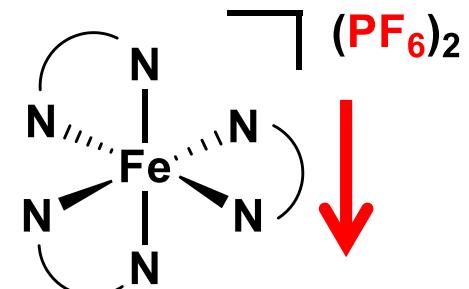
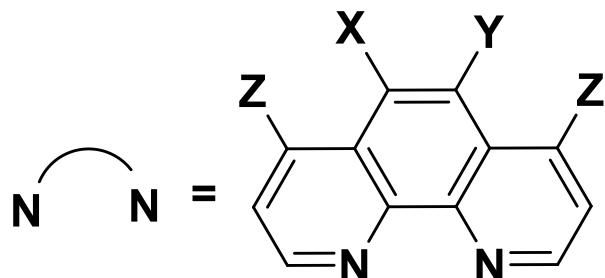


3 N N



KPF₆ (eccesso)

Solubile in acqua



Solubile in solvente organico

- Sciogliere completamente il legante (scaldare leggermente se necessario)
- Intercambio del controione influenza la solubilità del complesso
- Anidrificazione del prodotto ottenuto (Na_2SO_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-Me₂-phen)

Marot – Zarabara (phen)

Battilana – Piraino (5-Cl-phen)

Martedì 2 Dicembre

1° gruppo

Sebastianutto – Zavagno (phen)

Feltrin – Soresi (4,7-Me₂-phen)

Fedrigo – Gerardi (5-Cl-phen)

2° gruppo

Campolo – Kitzmüller (4,7-Me₂-phen)

Della Casa – Ognibene (phen)

Cosentino – Novello (5-Cl-phen)

Martedì 9 Dicembre

1° gruppo

Bricchese – Martorel (4,7-Me₂-phen)

Carini – Piani (phen)

Miotto – Soldan (5-Cl-phen)

2° gruppo

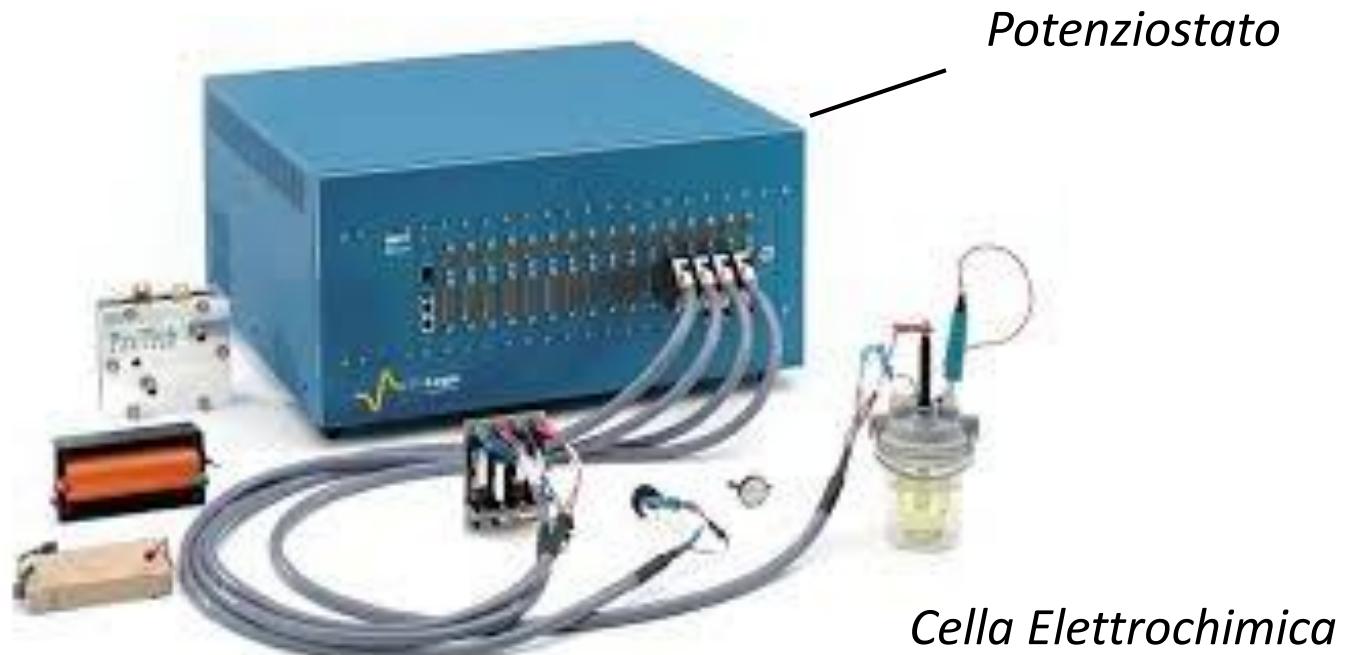
Rossetto – Panuccio (phen)

Rodriguez – Cucinella (5-Cl-phen)

Cumero – Zaniol (4,7-Me₂-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.)

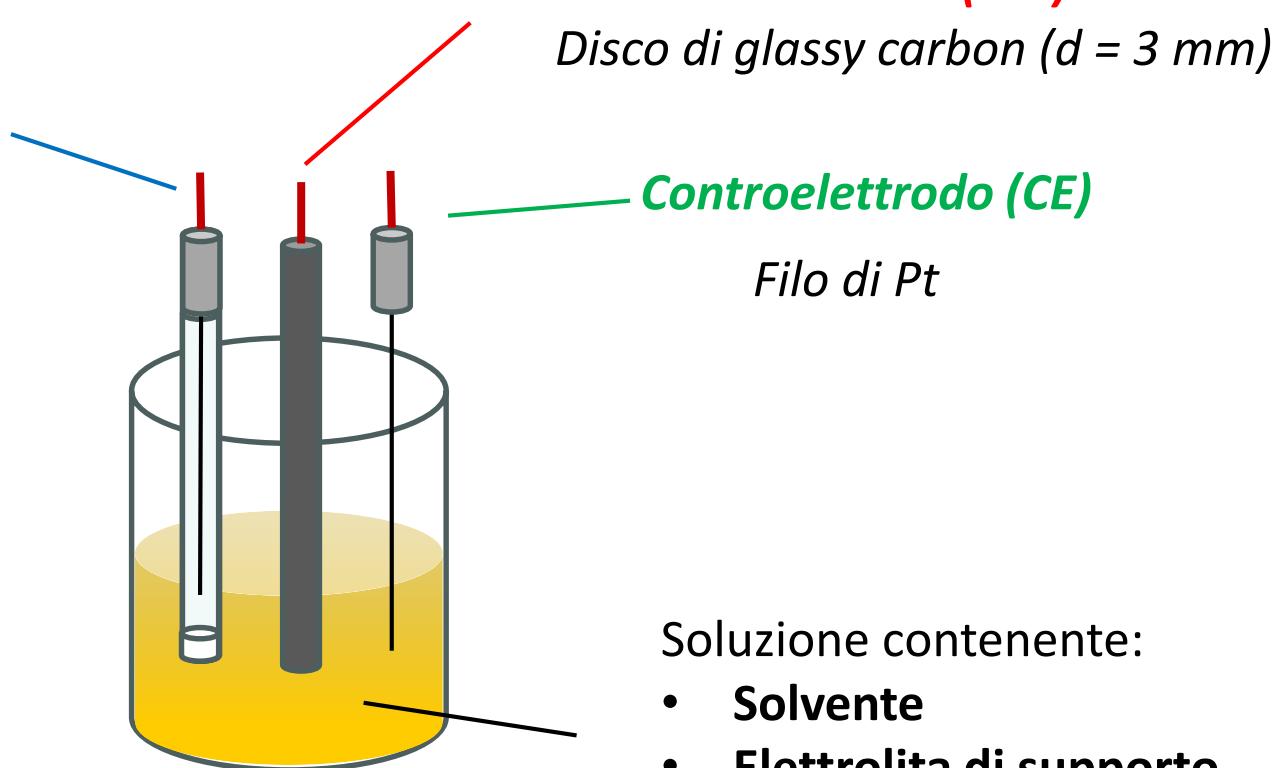
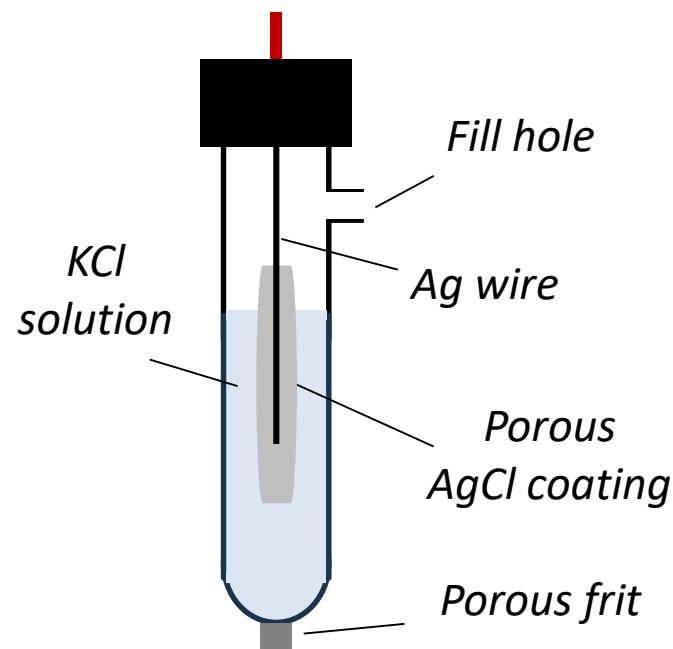


Setup a tre elettrodi

CELLA ELETROCHIMICA

Elettrodo di Riferimento (RE)

Ag/AgCl Electrode



Soluzione contenente:

- Solvente
- Elettrolita di supporto
- Specie elettroattiva

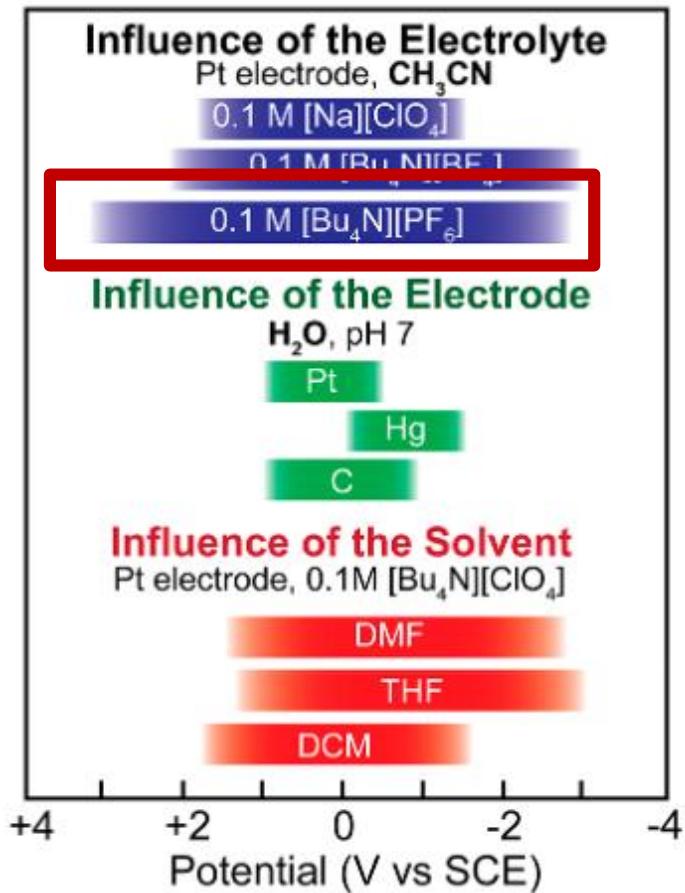


ELETTROLITA DI SUPPORTO

- 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 (TBAPF₆)** 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**

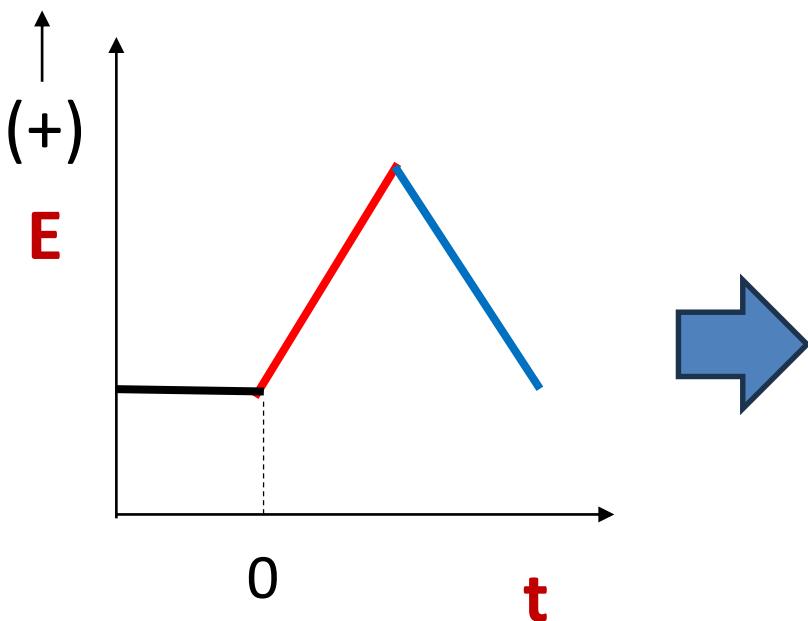


N. Elgrishi et al. , *J.Chem.Educ.*
2018, 95, 197–206

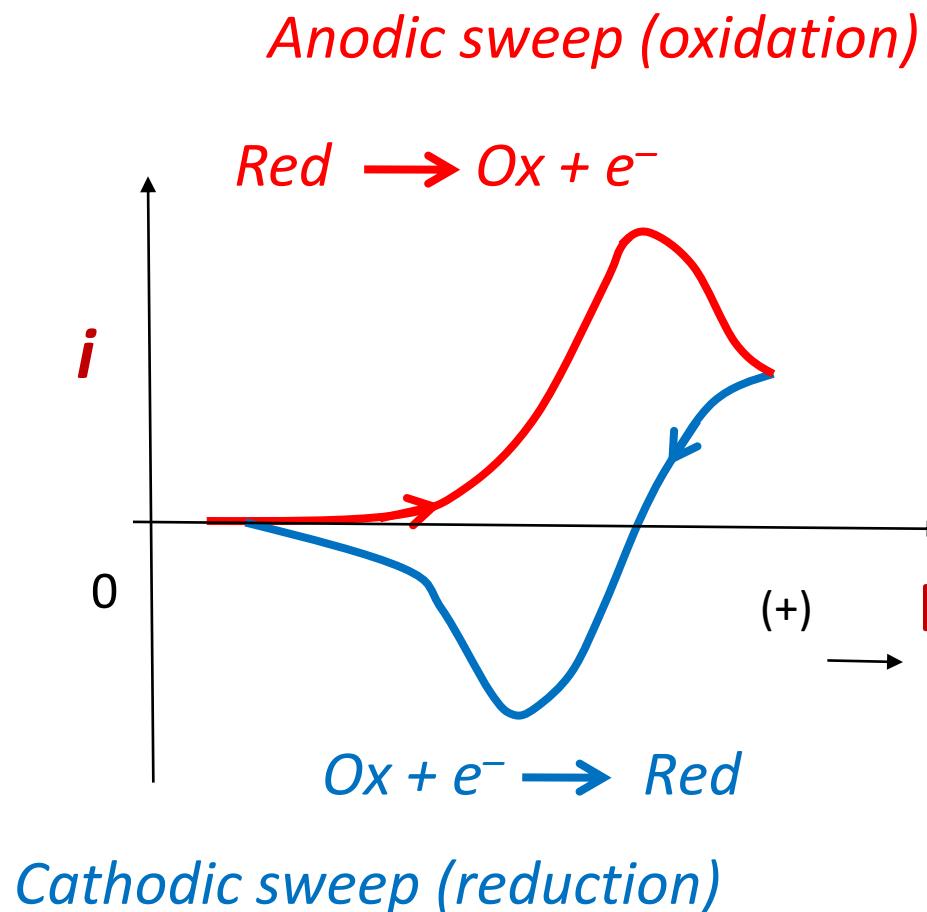
CURVE CORRENTE (i) – POTENZIALE (E) (VOLTAMMOGRAMMI)

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

Scan rate (V/s)



IUPAC convention



(A T = 25°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 [cm²]

v = scan rate [V/s]

D = diffusion coefficient [cm²/s]

C = concentration of electroactive species [mol/cm³]

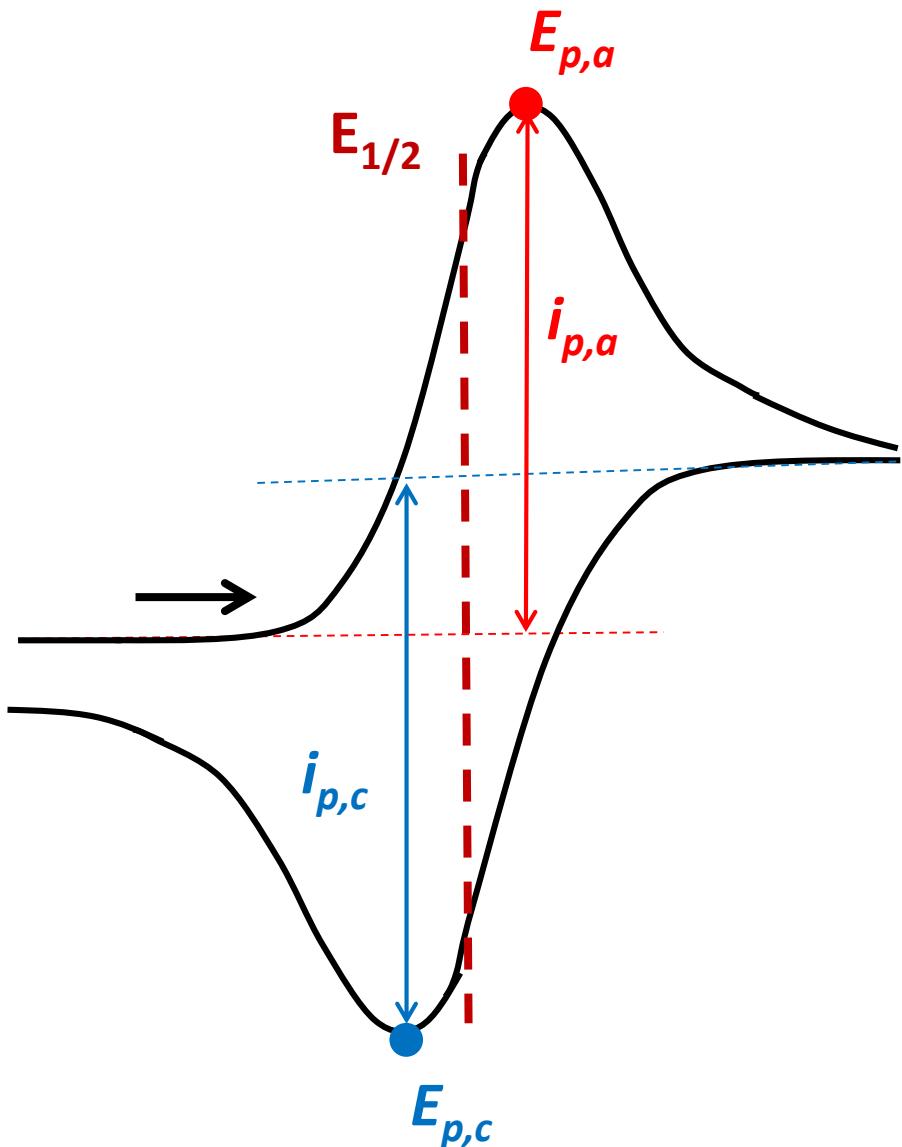
$$E^{0'} \approx E_{1/2} = \frac{1}{2} (E_{p,c} + E_{p,a})$$

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

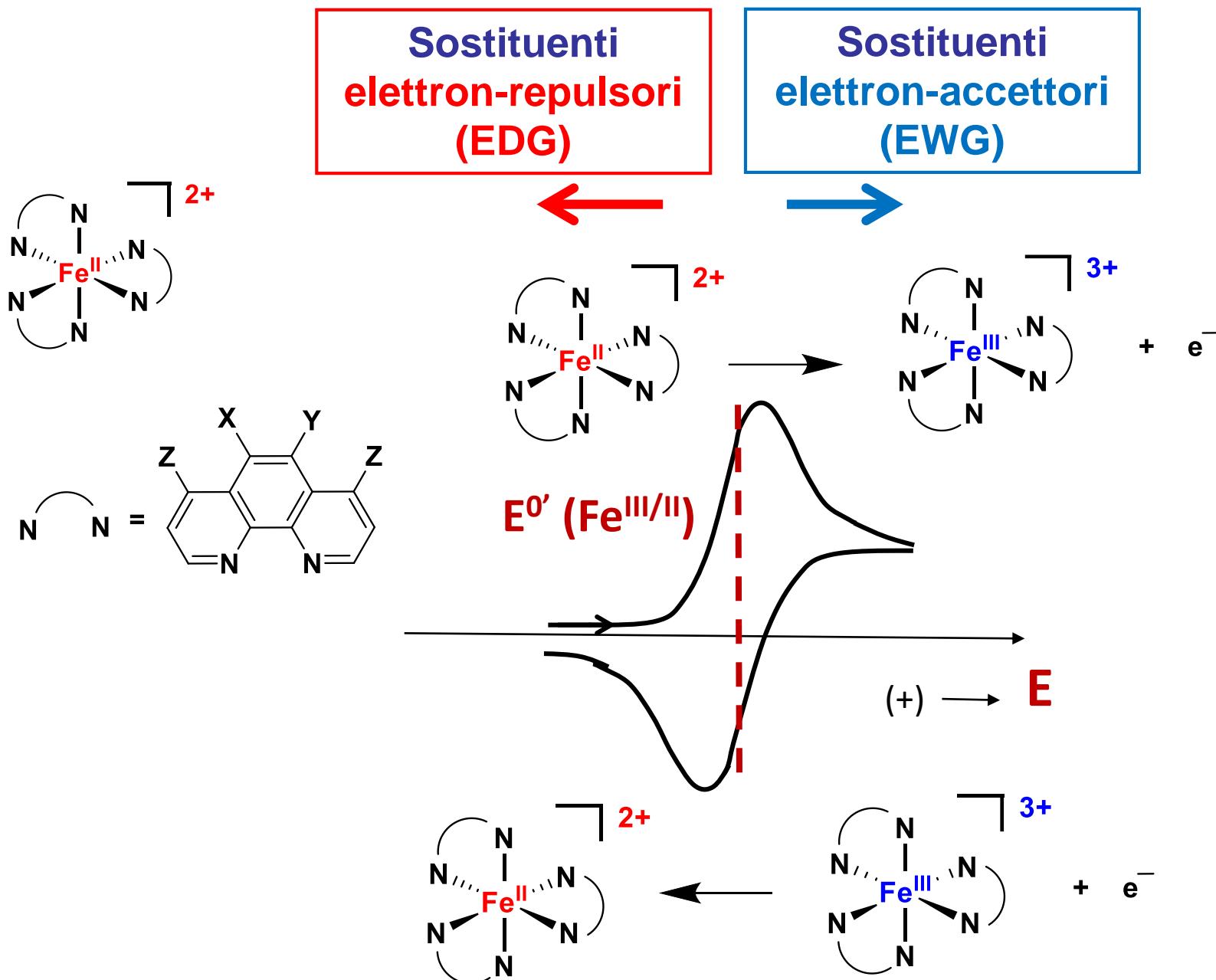
$$i_{p,a} / i_{p,c} \approx 1$$

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 TBAPF₆ 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 TBAPF₆ 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)