
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIUSEPPE CASALBORE, MARINA MASTRAGOSTINO,
SERGIO VALCHER

**Comportamento elettrochimico di alcuni composti
metallociclopentadiemlici**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 58 (1975), n.6, p. 929–934.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_58_6_929_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Comportamento elettrochimico di alcuni composti metallociclopentadienilici.* Nota di GIUSEPPE CASALBORE (*), MARINA MASTRAGOSTINO (**) e SERGIO VALCHER (*), presentata (***) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — The oxidation mechanism of TiC_5H_5 and NaC_5H_5 on copper and platinum electrodes in DMF has been investigated. Some steps of the electrochemical oxidation have been evidenced.

Nel presente lavoro sono riportati i risultati ottenuti nello studio del comportamento anodico del talliociclopentadienile e del sodio ciclopentadienuro, in Dimetilformamide, su elettrodi di platino e di rame. La scelta degli elettrodi è stata fatta, nel caso del Pt, per la sua inerzia chimica, mentre nel caso del rame, in considerazione della possibilità che si formassero composti rameciclopentadienilici come intermedi di ossidazione, anche se il solo composto rameciclopentadienilico conosciuto è il $\text{CuC}_5\text{H}_5\text{PEt}_3$ [1].

Tale lavoro è inquadrato in un programma di ricerche che studia [2], [3] appunto la possibilità della preparazione elettrochimica di complessi ciclopentadienilici per dissoluzione anodica di vari metalli.

Il comportamento polarografico di TiC_5H_5 [4] e di NaC_5H_5 [2] è stato studiato in DMF, ed inoltre alcune particolarità del comportamento elettrochimico del TiC_5H_5 sono state messe in evidenza in un lavoro [3] riguardante la preparazione elettrochimica del ferrocene.

Il TiC_5H_5 è stato preparato con il metodo descritto in [5]; per la preparazione di NaC_5H_5 e delle sue soluzioni si rimanda al lavoro [2].

Nelle misure voltammetriche il rinnovo dello strato di diffusione è stato ottenuto con il metodo descritto in [6] ed il microelettrodo di rame è stato preparato mediante deposizione elettrolitica su elettrodo di platino. Tutti i valori dei potenziali qui riportati sono riferiti all'elettrodo a calomelano saturo.

L' NaC_5H_5 ($2,8 \cdot 10^{-3}\text{M}$ in DMF con KClO_4 $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$) mostra un'onda voltammetrica anodica ben definita con $E_{1/2} = -0,360\text{V}$ su elettrodo di platino e con $E_{1/2} = -0,455\text{V}$ su elettrodo di rame.

La sensibilità di NaC_5H_5 agli agenti atmosferici e la passivazione dell'elettrodo durante le misure voltammetriche non hanno permesso una accurata determinazione dell'andamento corrente limite-concentrazione e lo studio

(*) Laboratorio di Polarografia ed Elettrochimica Preparativa del C.N.R.

(**) Istituto Chimico «G. Ciamician» dell'Università di Bologna.

(***) Nella seduta dell'11 giugno 1975.

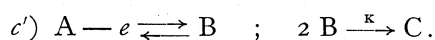
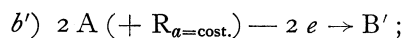
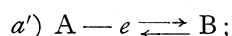
dell'influenza di altri parametri sulle correnti limite. Ciò nonostante le curve voltammetriche sono state analizzate, mediando i valori ottenuti con scansioni di potenziale dirette ed inverse, sulla base delle seguenti equazioni:

$$a) E = E_1 + 0.059 \log \frac{-i}{i - i_d};$$

$$b) E = E_2 + 0.0295 \log \frac{-i}{(i - i_d)^2};$$

$$c) E = E_3 + 0.059 \log \frac{-i^{2/3}}{i - i_d};$$

valide rispettivamente per processi elettrolici dei seguenti tipi:



Le pendenze e i coefficienti di correlazione delle rette di regressione, ottenute dai risultati derivanti dalle funzioni logaritmiche sopra riportate, sono mostrati nella Tabella I.

TABELLA I

	E _{1/2} (V)		Coefficiente di correlazione		Pendenza		
	Pt	Cu	Pt	Cu	Pt	Cu	Teor.
<i>a</i>			0,9917	0,9972	58	64	59
<i>b</i>	-0,360	-0,455	0,9933	0,9937	34	41	30
<i>c</i>			0,9892	0,9952	63	76	59

Nel caso dell'elettrodo di platino, l'equazione *a*) dà un valore della pendenza, in ottimo accordo con il valore teorico per il processo reversibile *a'*) (59 mV) e mostra altresì un buon coefficiente di correlazione (0.9917).

Perciò, su elettrodo di platino, il processo elettrochimico più probabile, implicato nell'ossidazione di NaC₅H₅, è:



in cui il prodotto della reazione elettrochimica, il radicale C₅H₅·, probabilmente dimerizza.

L'NaC₅H₅, su elettrodo di rame, ha un potenziale di ossidazione meno positivo che su platino; questo fatto non può essere imputato ad una maggiore

reversibilità su elettrodo di rame che su elettrodo di platino dell'identico processo, in quanto già l'onda di ossidazione su platino è reversibile, e su elettrodo di rame la pendenza

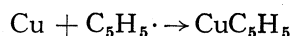
$$E/\log \frac{-i}{i-i_d} \quad \text{è maggiore che su platino}$$

Inoltre è poco credibile che il rame espliciti una azione catalitica nella reazione di dimerizzazione del $C_5H_5\cdot$.

Se tali differenze nei potenziali di semigradino e nelle pendenze delle curve voltammetriche non possono essere attribuite a differenti velocità di uno stesso processo, la sola spiegazione è che sui due elettrodi avvengano processi differenti.

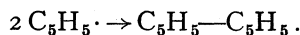
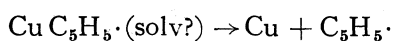
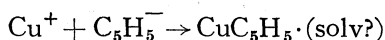
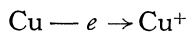
Tuttavia dall'analisi delle curve riportate nella Tabella I è impossibile mettere in evidenza la stechiometria globale del processo su elettrodo di rame, infatti, a causa dell'irreversibilità del processo stesso, solo l'analisi *a*) potrebbe essere teoricamente applicabile. Quindi, con il semplice studio delle curve voltammetriche solo delle ipotesi possono essere avanzate per spiegare il processo elettrodico.

Tra queste ipotesi la più probabile sembra essere un diretto intervento del metallo elettrodico nella reazione elettrochimica, con formazione di un composto rameciclopentadienilico. Tuttavia non è ragionevole ammettere che abbia luogo la seguente reazione:



poiché, nel caso di metalli elettronegativi, ha luogo la reazione inversa [2, 7].

Quindi nel caso considerato può essere proposto un meccanismo del tipo:



L'ossidazione: $Cu - 2e \rightarrow Cu^{2+}$ è da escludersi in quanto la pendenza della curva voltammetrica è in favore di un trasferimento mono-elettronico.

Nessun composto rameciclopentadienilico è stato da noi isolato dalle soluzioni di NaC_5H_5 elettrolizzate su anodo di rame, ad un potenziale corrispondente al plateau dell'onda di ossidazione dell' NaC_5H_5 ⁽¹⁾, ma a conferma di tale ipotesi vi è il fatto che in queste soluzioni si è trovato rame (prova dell'acido rubeanico).

(1) Le condizioni di tali elettrolisi erano le seguenti:

Concentrazione di NaC_5H_5 in DMF: $2,4 \cdot 10^{-3} M$.

Elettrolita supporto: $KClO_4$ $5 \cdot 10^{-1} M$.

Potenziale dell'elettrodo di lavoro: $-0,4 V$.

Potenzio stato: AMEL 557.

Inoltre il cambiamento di colore delle soluzioni durante l'elettrolisi (incolore-rosso-giallo), potrebbe essere un'indicazione della formazione di un composto intermedio instabile.

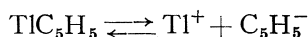
Il TIC_5H_5 ($1 \cdot 10^{-3}\text{M}$ in DMF con KClO_4 $5 \cdot 10^{-1}\text{M}$) mostra un'onda anodica ben definita con $E_{1/2} = +0,086\text{V}$ su elettrodo di Pt e con $E_{1/2} = 0,216\text{V}$ su elettrodo di rame. Anche di tali curve voltammetriche è stata eseguita l'analisi matematica sulla base delle tre equazioni prima riportate *a*), *b*), *c*).

I risultati sono riportati nella Tabella II.

TABELLA II

	E (V)		Coefficiente di correlazione		Pendenza		
	Pt	Cu	Pt	Cu	Pt	Cu	Teor.
<i>a</i>			0,9966	0,9960	102	99	59
<i>b</i>	+0,086	+0,216	0,9919	0,9908	65	59,9	30
<i>c</i>			0,9965	0,9929	120	111,6	59

Nel caso dell'ossidazione di TIC_5H_5 i potenziali di semigradino sono su entrambi gli elettrodi più positivi che nel caso di NaC_5H_5 . Questo slittamento nei potenziali è in accordo sia con l'ipotesi che la specie elettroattiva sia il C_5H_5^- , derivante dall'equilibrio:



fortemente spostato verso la forma indissociata, sia con l'ipotesi che la forma indissociata stessa, il TIC_5H_5 , sia la specie elettroattiva. Inoltre, nel caso esaminato, il potenziale di semigradino dell'onda voltammetrica è più positivo sull'elettrodo di rame che su quello di platino, mentre l'inverso si verificava nell'ossidazione di NaC_5H_5 .

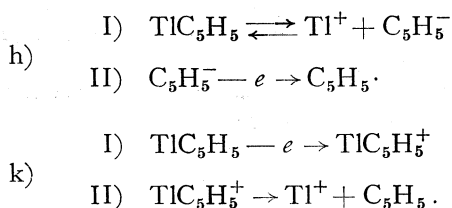
Poiché, nel caso di TIC_5H_5 i processi sono totalmente irreversibili (e ciò è confermato dalla voltammetrica ciclica), l'applicazione delle equazioni *b*), *c*) non è teoricamente valida, e nessuna modificazione dell'onda sarebbe osservata anche nel caso di una cinetica di dimerizzazione o di qualche altro processo successivo ad un iniziale trasferimento elettronico lento.

Non è perciò possibile dai dati voltammetrici trarre delle informazioni sul meccanismo di ossidazione del TIC_5H_5 su elettrodi di platino e di rame. Risulta solamente chiaro che il processo iniziale è un transfer elettronico lento del C_5H_5^- o del TIC_5H_5 ; inoltre nel caso dell'elettrodo di rame la forma dell'onda, tipica dei processi irreversibili, esclude un meccanismo basato sull'ossidazione del metallo elettrodico.

Per ottenere ulteriori informazioni sul processo di ossidazione di TIC_5H_5 sono state eseguite alcune elettrolisi a potenziale controllato ⁽²⁾ sia su elettrodo di platino che di rame.

Nessuna differenza è apparsa evidente nelle elettrolisi effettuate sui due elettrodi; il colore delle soluzioni non cambiava significativamente durante le elettrolisi. La piccolissima quantità di rame contenuta nelle soluzioni elettrolizzate su elettrodo di tale metallo può essere probabilmente attribuita alla diretta ossidazione del metallo elettrodico; infatti la scarica del rame ha luogo ad un potenziale molto vicino a quello dell'onda anodica del TIC_5H_5 .

Due ipotesi possono quindi essere fatte sulla natura del processo elettrodico primario:



tuttavia se, su elettrodo di rame, la formazione di C_5H_5^- fosse significativa, l'ossidazione anodica dovrebbe seguire lo stesso meccanismo che nel caso dell'ossidazione di NaC_5H_5 , anche se a potenziale più positivo. Poiché, al contrario, su elettrodo di rame, il meccanismo di ossidazione del sodio-ciclopentadienuro e del tallio-ciclopentadiene sono differenti, lo schema h) può essere escluso.

Viene perciò proposto lo schema k) implicante il TIC_5H_5 come specie elettroattiva su entrambi gli elettrodi.

CONCLUSIONI

Dalle esperienze precedentemente descritte sembra che un eventuale composto rame-ciclopentadienilico si formi in DMF su elettrodo di rame, come intermedio nelle elettrolisi partendo dal sodiociclopentadienuro. La possibilità, però, di evitare una sua decomposizione, eventualmente causata dagli ioni C_5H_5^- [2], partendo da un composto covalente [7], quale il TIC_5H_5 ,

(2) Le esperienze sono state eseguite a differenti temperature

(da 25°C a -10°C) ed a differenti concentrazioni di TIC_5H_5 ;

(da $1,27 \cdot 10^{-2}$ a $1,27 \cdot 10^{-4}$) in DMF.

L'elettrolita supporto era KClO_4 saturo. Gli elettrodi di lavoro erano costituiti da reti di platino o di rame. Il potenziale dell'elettrodo di lavoro veniva mantenuto, nel caso del rame, ad un valore leggermente più positivo (0,220 V) di quello corrispondente all' $E_{1/2}$ dell'onda anodica. Il potenziale dell'elettrodo di lavoro era, su elettrodo di platino, +0,1 V.

non può essere presa in considerazione, in quanto su elettrodo di rame l'ossidazione del TiC_5H_5 non sembra avvenire tramite un intermedio rame-ciclopentadienilico.

Ringraziamenti. Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano per le utili discussioni nel corso del presente lavoro.

Ringraziano altresì la sig.ra A. R. Randi del CNR.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. WILKINSON e T. S. PIPER (1956) – « J. Inorg. Nucl. Chem. », 2, 32.
- [2] M. MASTRAGOSTINO e S. VALCHER (1966) – « Ric. Sci. », 36, 1144.
- [3] S. VALCHER e E. ALUNNI (1968) – « Ric. Sci. », 38, 527.
- [4] L. D. GAVRILEVA e S. I. ZHDANOV (1967) – « Coll. Czech. Chem. Commun. », 32, 2215.
- [5] H. MEISTER (1957) – « Angew. Chem. », 69, 533.
- [6] S. VALCHER, L. AMATI e R. ZACCHIROLI (1974) – « Gazz. Chim. It. », 104, 941.
- [7] S. VALCHER e G. CASALBORE (1969) – « Annual Meeting », 25.