

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

سنتز الکتروشیمیایی تعدادی از مشتقات لاکتون در حضور
مشتقات کتکول در محیط آبی

دانشجو: محسن عامری

اساتید راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

دکتر محمد باخرد

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور 1390

چکیده

مطالعات انجام شده در خصوص اکسایش الکتروشیمیایی کتکول و مشتقات آن بیانگر آن است که ارتوکینون حاصل از اکسایش کتکول‌ها ترکیب ناپایداری بوده و می‌تواند به عنوان پذیرنده مایکل تحت تاثیر حلال، الکترولیت حامل و مواد افزودنی قرار گرفته و در غالب واکنش افزایشی 1 و 4 مایکل به ترکیبات مختلفی تبدیل گردد. بر این اساس در این پایان‌نامه، ابتدا اکسایش الکتروشیمیایی کتکول، 3- متوکسی کتکول و 3- متیل کتکول در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. سپس رفتار الکتروشیمیایی کتکول‌های ذکر شده در حضور نوکلئوفیل 2- استیل گاما بوتیرولاکتون در شرایط مناسب در هر مورد ارزیابی گردید. بررسی‌های انجام گرفته نشان داد که کتکول‌های ذکر شده می‌توانند در حضور 2- استیل گاما بوتیرولاکتون در محلول بافر فسفات 0/15 مولار با $\text{pH}=6/8$ در آب/ اتانول به نسبت 10/90 طی مکانیسم EC مشتقات جدیدی از لاکتون‌ها را تولید کنند. در تمامی مراحل برای بهینه‌سازی شرایط الکترولیز و تعیین مکانیسم، از ولتامتری چرخه‌ای و کولومتری در پتانسیل کنترل شده، استفاده شد. محصولات نهایی پس از جداسازی، بوسیله روش‌های مختلفی همچون IR، HNMR، نقطه ذوب و TLC مورد شناسایی قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: کتکول - نوکلئوفیل - افزایش مایکل - ولتامتری چرخه‌ای

فهرست مطالب

1	فصل اول (مقدمه)
2	1-1- الکتروشیمی
2	1-1-1- واکنش های الکتروشیمیایی
4	1-1-2- فرآیندهای درگیر در یک واکنش الکتروشیمیایی
4	1-2-1-1- فرآیندهای انتقال جرم
4	1-1-2-1-1- مهاجرت
5	1-2-1-2-1- همرفت
5	1-2-1-3-1- انتشار
6	1-2-2-1-1- فرآیندهای انتقال الکترون
7	2-1- معرفی انواع مکانیسم ها
8	3-1- تکنیک های مختلف الکتروشیمیایی
8	1-3-1- الکترولیز
8	1-1-3-1- روش های الکترولیز
9	2-3-1- کولومتری
9	1-2-3-1- مزایای روش های کولومتری
10	2-2-3-1- انواع روش های کولومتری
10	3-3-1- ولتامتری
11	1-3-3-1- سیستم سه الکترودی
13	2-3-3-1- ولتامتری چرخه ای

- 16.....3-3-3-1- ولتاموگرام چند چرخه‌ای
- 17.....4-1- بررسی برگشت پذیری و برگشت ناپذیری با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای
- 17.....1-4-1- سیستم‌های برگشت پذیر
- 17.....2-4-1- سیستم‌های برگشت ناپذیر و شبه برگشت پذیر
- 18.....5-1- بررسی مکانیسم واکنش‌های الکترودی با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای
- 18.....1-5-1- مکانیسم CE
- 20.....2-5-1- مکانیسم EC
- 22.....3-5-1- مکانیسم ECE
- 25.....6-1- تاریخچه الکتروسنتر
- 26.....1-6-1- عوامل الکتروفعال اساسی در الکتروسنتر
- 29.....3-6-1- مروری بر مهمترین الکتروسنترهای انجام گرفته در سال‌های اخیر
- 35.....فصل دوم (کار تجربی)
- 36.....1-2- بخش تجربی
- 36.....1-1-2- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها
- 36.....2-1-2- تهیه محلول‌ها
- 37.....2-2- واکنش کلی الکتروسنتر انجام شده
- 38.....3-2- بررسی و بهینه سازی شرایط واکنش
- 38.....1-3-2- بهینه سازی محلول الکترولیت
- 38.....2-3-2- بهینه سازی pH
- 40.....3-3-2- بهینه سازی پتانسیل الکتروود

- 43..... 2-3-4- تعیین تقدم و تاخر افزودن نوکلئوفیل
- 44..... 2-4- روش سنتز و جداسازی محصول
- 45..... 2-5- بررسی رفتار شبه برگشت پذیری کتکول و مشتقات آن
- 48..... 2-6- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور لاکتون
- 53..... 2-7- تعیین مکانیسم سنتزها
- 53..... 2-7-1- بررسی مکانیسم واکنش با استفاده از سرعت اسکن
- 58..... 2-7-2- بررسی کولومتری واکنش و شناسایی طیفی محصولات واکنش
- 58..... 2-7-2-1- واکنش کتکول با 2- استیل گاما بوتیرولاکتون
- 64..... 2-7-2-2- واکنش 3-متیل کتکول با 2- استیل گاما بوتیرولاکتون
- 69..... 2-7-2-3- واکنش 3-متوکسی کتکول با 2- استیل گاما بوتیرولاکتون
- 74..... فصل سوم (نتیجه گیری)
- 75..... 3-1- نتیجه بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و غیاب 2- استیل گاما بوتیرولاکتون در pHهای مختلف
- 75..... 3-2- نتیجه بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول، 3-متیل کتکول و 3-متوکسی کتکول در غیاب لاکتون
- 76..... 3-3- نتیجه بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول، 3-متیل کتکول و 3-متوکسی کتکول در حضور 2- استیل گاما بوتیرولاکتون

منابع

چکیده لاتین

فصل اول

مقدمه

1-1- الکتروشیمی¹:

شاخه‌ای از علم شیمی که ارتباط بین تاثیرات الکتریکی و شیمیایی مواد را بررسی می‌کند. بخش بزرگ این زمینه به تغییرات بوجود آمده به وسیله شاخص‌های الکتریکی و یا بدست آمدن انرژی الکتریکی بوسیله واکنش‌های شیمیایی می‌پردازد. در حقیقت الکتروشیمی شامل پدیده‌های مختلفی است که باعث شده دانشمندان سیستم‌های اندازه‌گیری الکتروشیمیایی مختلفی بسازند. آنها توانسته‌اند بوسیله این اندازه‌گیریها به اطلاعات زیادی در مورد چگونگی انجام این واکنش‌ها چه به لحاظ کمی و چه به لحاظ کیفی دست یابند. همچنین با استفاده از این روشها به اندازه‌گیری فلزات، گونه‌های معدنی و یا گونه‌های آلی پرداخته‌اند.

امروزه الکتروشیمی به عنوان یک شاخه از علم شیمی توانسته است خود را در تمامی گرایش‌های این علم به ویژه شیمی تجزیه و شیمی فیزیک به خوبی نشان دهد. همچنین ولتامتری چرخه‌ای به عنوان ابزاری قدرتمند در بررسی واکنش‌های شیمی آلی و معدنی توسط دانشمندان به کار برده شده است و الکتروسنتز به عنوان یک روش مناسب و تمیز برای سنتز ترکیبات آلی و معدنی پیشرفت قابل ملاحظه‌ای داشته است [1].

1-1-1- واکنش‌های الکتروشیمیایی

واکنش‌های الکتروشیمیایی به بخش عمده‌ای از فرآیندهای مبادله‌ی الکترون گفته می‌شوند که در سطح مشترک الکتروود و محلول انجام می‌گیرد. الکتروودها، اجزای رسانایی هستند که نقش دهنده یا گیرنده الکترون را در جریان واکنش‌های الکتروشیمیایی ایفا می‌کنند. هر الکتروودی که بتواند در نقش دهنده الکترون عمل کند در سطح آن واکنش احیاء یا کاهش انجام می‌گیرد. چنین الکتروودی را بنا به قرارداد کاتد می‌نامند. بر عکس الکتروودی که بتواند نقش گیرنده‌ی الکترون را ایفا کند جایگاه واکنش اکسیداسیون یا اکسایش بوده و آن‌د نام دارد.

¹.Electrochemistry



در معادلات بالا Ox و Red به ترتیب فرم‌های اکسیدی و احیایی را نشان می‌دهد. غالباً همین فرآیند اساسی توسط سایر تغییرات شیمیایی شکل پیچیده‌ای به خود می‌گیرد. با توجه به مفهوم واکنش‌های مبادله‌ی الکترون شیمیایی، می‌توان هر واکنش الکتروشیمیایی را همانند یک نیم واکنش مبادله‌ی الکترون شیمیایی در نظر گرفت. بطوری که از جمع کردن دو واکنش الکتروشیمیایی مناسب، یک واکنش مبادله الکترون شیمیایی کامل بوجود می‌آید. بدیهی است یکی از این دو واکنش الکتروشیمیایی آندی و دیگری کاتدی خواهد بود.

اهمیت یک واکنش اکسیداسیون و احیاء در مفهوم حاضر، به این واقعیت مربوط می‌شود که انتقال الکترون‌ها از احیاء کننده به اکسید کننده را می‌توان با ارتباط دو الکتروود به یک منبع جریان الکتریکی خارجی به وجود آورد (آند)، احیاء کننده یک یا چند الکترون به الکتروود فلزی منتقل نموده، در صورتی که برای حفظ موازنه الکتریکی در مجموع، تعداد برابری از الکترون‌ها باید الکتروود را ترک کنند و از درون مدار خارجی بگذرند. بطور هم زمان کاتد نیز تعداد مشابهی از الکترون‌ها را به اکسید کننده واگذار می‌کند. همه اینها، یک مدار الکتریکی کامل را بوجود می‌آورند و وسعت فرآیند اکسایش و کاهش را می‌توان به کمک عملیات الکترونیکی در قسمت بیرونی مدار، گسترش داده و یا محدود کرد لذا امکان کنترل وسعت و جهت یک واکنش با استفاده از وسایل الکتریکی باعث ایجاد اهمیتی منحصر به فرد برای الکتروشیمی شده است. به منظور بررسی یک واکنش، لازم است که از ارتباط مستقیم اکسیدکننده و احیاء کننده با یکدیگر جلوگیری شود برای این منظور استفاده از ظرف مخصوصی که مجهز به یک غشا یا دیواره باشد، ضروری می‌باشد.

تفاوت واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی در منابع مختلف الکترون‌ها می‌باشد. در واکنش‌های شیمیایی منبع الکترون ترکیب اکسید شونده می‌باشد ولی در واکنش‌های الکتروشیمیایی الکترون از یک منبع خارجی مانند پیل تامین می‌گردد.

1-1-2- فرآیندهای درگیر در یک واکنش الکتروشیمیایی

در یک واکنش الکتروشیمیایی ساده فرآیندهای مختلفی درگیر می‌باشند که می‌تواند شامل انتقال الکترون و انتقال جرم¹ باشد.

1-1-2-1- فرآیندهای انتقال جرم

در بررسی واکنش‌های مبادله الکترون در الکترودها اصولاً با لایه‌ای از محلول که بسیار نزدیک به سطح الکتروده می‌باشد سروکار داریم. باید توجه داشت که یک اکسید کننده و یا احیاء کننده در محلول به منظور انجام انتقال الکترون مجبور است به هر طریقی خود را به نزدیکی الکتروده برساند. راه‌های متعددی از جمله مهاجرت²، همرفت³ و انتشار⁴ برای انجام این کار وجود دارد.

1-1-2-1-1- مهاجرت

مهاجرت، حرکت اجسام باردار تحت میدان الکتریکی می‌باشد. میزان انتقال مواد به طریق مهاجرت، حتی اگر جسم تبدیل شونده دارای بار الکتریکی باشد ممکن است در بعضی شرایط قابل ملاحظه نباشد.

¹-Mass transfer

²-Migration

³-Convection

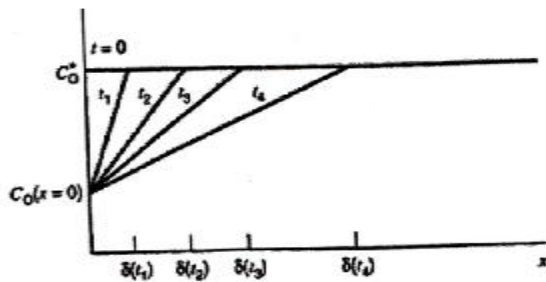
⁴-Diffusion

1-1-2-1-2- همرفت

همرفت، انتقال مواد تحت تاثیر نیروهای مکانیکی است و زمانی که محلول توسط یک همزن به هم زده می‌شود و یا محلول الکترولیت از درون ظرف الکترولیز عبور داده می‌شود ایجاد می‌گردد.

1-1-2-1-3- انتشار [3و2]

فرآیند اکسیداسیون - احیاء در سطح الکتروود در یک محلول بی‌حرکت، موجب اتمام یکی از تشکیل دهنده‌های محلول مثلاً گونه Ox و تراکم غلظت گونه Red می‌گردد. در نتیجه انتشار می‌تواند برای انتقال گونه Ox به سوی الکتروود و گونه Red از سطح الکتروود به سمت محلول به کار برود. نیروی محرکه انتشار اختلاف موجود بین غلظت‌های محلول و سطح الکتروود است. چنین وضعیتی در شکل (1-1) نمایش داده شده است [4].



شکل (1-1) چگونگی تغییرات گونه Ox در سطح الکتروود بر حسب زمان [4]. بایشرفت زمان، از شیب پروفایل‌های¹ غلظتی کاسته می‌شود و این سرعت انتشار را تحت تاثیر خود قرار می‌دهد.

براساس قانون فیک²، شار ماده مستقیماً با گرادیان غلظت متناسب است [5و6]

$$\frac{\bar{i}(s)}{nFA} = Do \left[\frac{\partial \bar{C}o(x,s)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (4-1)$$

در این رابطه Do ضریب انتشار، i جریان، F عدد فاراد، A سطح الکتروود، n اکی والان بر مول و C غلظت گونه Ox می‌باشد. این رابطه همچنین برای گونه Red صادق می‌باشد.

¹ -Concentration profiles

² -Fick law

هنگامی که تبعیت شار انتشار از گرادیان غلظت را به حساب آوریم، ملاحظه می‌شود که شار متناسب با زمان کاهش می‌یابد. با استفاده از آن می‌توان جریان رادر شرایط کاترلی¹ یعنی در شرایطی که انتقال ماده از سطح الکتروود به داخل محلول و برعکس آن فقط تابع انتشار است، به دست آورد [4].

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{p^{1/2}t^{1/2}} \quad (5-1)$$

1-2-2- فرآیندهای انتقال الکترون



معادله (6-1) ساده‌ترین واکنش الکتروودی تبدیل گونه‌های Ox، Red به یکدیگر در سطح الکتروود می‌باشد. برای آنکه واکنش الکتروودی فوق انجام گیرد، واکنش‌گر باید از چندین مرحله عبور کند. برای ایجاد جریان باید واکنش‌گر به سطح الکتروود رسیده و انتقال الکترون صورت گیرد و سپس محصول به توده محلول باز گردد. واکنش‌های الکتروودی عمدتاً ساده نیستند و ضمن انتقال چندین الکترون ممکن است حداقل شامل سه مرحله اساسی دیگر نیز باشد:

الف) واکنش‌های شیمیایی همراه:² گونه‌های تشکیل شده به وسیله انتقال الکترون ممکن است در محیط الکتروولیز پایدار نباشند و فقط حد واسطی باشند که با تغییر شیمیایی به محصول نهایی تبدیل می‌شوند.

ب) جذب سطحی: جذب سطحی نقش مهمی در الکتروشیمی صنعتی دارد و ممکن است برای پیشرفت واکنش لازم باشد که واکنش‌گرها، حد واسط‌های محصولات روی سطح الکتروود جذب سطحی شوند. زیرا حضور آنها در سطح الکتروود مسیر دیگری با انرژی کمتر را بوجود می‌آورد.

ج) تشکیل فاز: واکنش الکتروودی ممکن است شامل تشکیل فاز جدید باشد. تشکیل فاز جدید شامل فرآیند چند مرحله‌ای هسته‌زایی و رشد است.

¹-Catreli condition

².Coupled chemical reaction

1-2- معرفی انواع مکانیسم‌ها

همانطور که گفته شد واکنش‌های شیمیایی همراه که قبل و یا بعد از واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌توانند انجام بگیرند باعث ایجاد انواع مختلفی از مکانیسم‌ها می‌گردند که این مکانیسم‌ها عبارتند از: ECECE , ECEC , ECE , CE , EC , که مکانیسم‌های یاد شده نسبت به بقیه کاربردهای بیشتری را دارا می‌باشند که در اینجا ما به بیان برخی از آنها می‌پردازیم.

مکانیسم EC

مکانیسم یاد شده یکی از مکانیسم‌های بسیار مهم در سنتزهای الکتروشیمیایی محسوب می‌شود که در این مکانیسم ابتدا یک واکنش الکتروشیمیایی شامل انتقال الکترون صورت می‌پذیرد که حرف E نشانگر همین واکنش می‌باشد. پس از انجام واکنش الکتروشیمیایی حد واسطی تولید می‌گردد که این حد واسط تحت تأثیر یک واکنش شیمیایی همراه قرار می‌گیرد و ایجاد محصول می‌کند. حرف C نشانگر واکنش شیمیایی همراه می‌باشد.

مکانیسم ECE

این نوع مکانیسم نیز یکی از مکانیسم‌های مهم در روش‌های الکتروشیمیایی محسوب می‌گردد. در اینجا یک انتقال بار وجود دارد. پس از تشکیل حدواسط، یک واکنش شیمیایی همراه انجام شده و پس از آن مجدداً یک واکنش انتقال الکترون رخ می‌دهد. به این ترتیب این واکنش طی سه مرحله انجام می‌پذیرد.

مکانیسم CE

آخرین مکانیسمی که در اینجا به آن اشاره می‌شود CE می‌باشد. در این نوع مکانیسم ابتدا یک واکنش شیمیایی انجام می‌شود و سپس به دنبال آن یک واکنش شامل انتقال الکترون صورت می‌پذیرد. تفاوت این مکانیسم با مکانیسم EC در ترتیب رخ دادن واکنش شیمیایی و واکنش الکتروشیمیایی می‌باشد.

1-3-3- تکنیک‌های مختلف الکتروشیمیایی

در الکتروشیمی با تکنیک‌های متفاوتی سروکار داریم که هر کدام از این تکنیک‌ها کاربردهای خاصی را دارا می‌باشند. تکنیک‌های پتانسیومتری، آمپرومتری، کولومتری، ولتامتری، کروئوپتانسیومتری، کروئوآمپرومتری و الکترولیز از جمله مهمترین روش‌هایی هستند که در علم الکتروشیمی کاربردهای گسترده‌تری را نسبت به سایر روش‌ها دارا می‌باشند. تکنیک‌های مورد استفاده در این پایان‌نامه عبارتند از الکترولیز، کولومتری و ولتامتری که به همین منظور به توضیح این سه تکنیک یاد شده بسنده می‌شود.

1-3-1- الکترولیز

انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در مقیاس وسیع با بکارگیری انرژی از یک منبع خارجی را الکترولیز می‌نامند. در جریان الکترولیز غلظت ترکیب الکترولیز شونده با گذشت زمان کاهش و بر مقدار محصول واکنش الکترودی افزوده می‌شود و الکترولیز تا مصرف کامل ترکیب الکترولیز شونده ادامه خواهد داشت.

1-3-1-1- روش‌های الکترولیز

الکترولیز عمدتاً به سه طریق انجام می‌شود:

- الکترولیز در چگالی جریان ثابت (که چگالی جریان معیاری از سرعت الکترولیز است) در این روش از شدت جریان ثابت برای انجام واکنش‌های الکترودی بهره می‌گیرند.
- الکترولیز در پتانسیل ثابت: در این روش طی الکترولیز پتانسیل اعمال شده بر سیستم در مقدار مشخص ثابت نگه داشته می‌شود.
- الکترولیز در پتانسیل کنترل شده: در این روش پتانسیل الکتروود کار نسبت به الکتروود مرجع که در آن محلول معلوم و ثابت است، اندازه‌گیری می‌شود. که در این صورت پتانسیل اعمال شده بین الکتروود کار و الکتروود مقابل آن را طوری می‌توان تنظیم کرد که پتانسیل مورد نظر

را به کاتد(یا آند) نسبت به الکتروود مرجع بدهد. تا چندی پیش منحصرأ الکتروولیز در جریان ثابت به دلیل سادگی استفاده می‌شد. در این روش جریان ثابتی برقرار می‌شود و برای این کار از یک منبع تغذیه با ولتاژ متغیر که با سل موردنظر سری می‌شود، استفاده می‌گردد. در روش پتانسیل ثابت، پتانسیل اعمال شده به سیستم در مقدار مشخص ثابت نگه داشته می‌شود و جریان با تولید محصول به تدریج کاهش می‌یابد و در پایان الکتروولیز جریان به حدود صفر می‌رسد. هم چنین با کاهش جریان که به صورت نمایی می باشد میزان انجام واکنش نیز کمتر شده و در نتیجه زمان انجام الکتروولیز طولانی‌تر می‌گردد.

1-3-2- کولومتری

کولومتری روشی است که با استفاده از آن می‌توان اطلاعات زیادی درباره فرآیندهای الکتروودی و شیمیایی، همراه با هم بدست آورد. مثلاً می‌توان غلظت و یا تعداد الکترون‌های درگیر در واکنش مورد نظر را بدست آورد یا اینکه مکانیسم فرآیندهای الکتروودی را با استفاده از آن تعیین نمود [7]. در این روش با استفاده از مقدار کولن مصرفی منحنی‌های مختلفی رسم می‌شود که هر کدام کارایی خاص خود را داراست. با استفاده از منحنی جریان بر حسب زمان در کولومتری می‌توان مقدار الکتریسیته مصرفی را بدست آورد و سپس با استفاده از یک سری روابط می‌توان غلظت را تعیین نمود ولی در این پایان نامه هدف بیشتر به دست آوردن تعداد الکترون‌ها و اثبات مکانیسم مورد نظر با استفاده از این روش است.

1-3-2-1 مزایای روش‌های کولومتری

- 1) صحت روش‌های کولومتری غالباً به اندازه صحت روش‌های وزنی و حجمی است
- 2) روش‌های کولومتری معمولاً سریعتر و راحتتر از روش‌های وزنی و حجمی است
- 3) روش کولومتری را به سهولت می‌توان با دستگاه خودکار انجام داد.

1-3-2-2- انواع روش‌های کولومتری

تجزیه‌های کولومتری به یکی از دو روش زیر انجام می‌شوند :

1) روش اول شامل نگاه داشتن پتانسیل الکتروود کار در سطحی ثابت توسط یک پتانسیل پای است به نحوی که اکسایش یا کاهش کمی آنالیت بدون درگیری گونه‌های کمتر واکنش پذیر موجود در نمونه حلال صورت گیرد. در این حالت جریان در آغاز زیاد است و همچنان که آنالیت از محلول خارج می‌شود جریان به سرعت کم می‌شود و به صفر می‌رسد. مقدار الکتریسیته مورد نیاز بوسیله انتگرال‌گیری از منحنی جریان - زمان اندازه‌گیری می‌شود .

2) روش دوم از یک جریان ثابت استفاده می‌شود و الکترولیز تا زمانی ادامه می‌یابد که یک شناساگر کامل شدن واکنش را نشان دهد. سپس مقدار الکتریسیته مورد نیاز برای رسیدن به نقطه‌ی پایانی را از روی جریان و زمان انجام بدست می‌آوریم. روش اخیر کاربرد وسیعتری از روش قبلی دارد و تیتراسیون کولومتری نامیده می‌شود. لازمه تمام روش‌های کولومتری این است که گونه‌های مورد اندازه‌گیری باید با راندمان 100% واکنش بدهند، یعنی هر فاراد الکتریسیته باید یک تغییر شیمیایی مطابق با یک هم ارز آنالیت را به وجود آورد. البته این شرط دلالت بر این ندارد که آنالیت باید لزوماً به طور مستقیم در فرآیند انتقال الکترون در سطح الکتروود شرکت کند.

1-3-3- ولتامتری¹

یکی از روش‌های اعمال پتانسیل ولتامتری می‌باشد که همان اندازه‌گیری شدت جریان در حین تغییر پتانسیل است. شرایط لازم برای انجام ولتامتری این است که پتانسیل الکتروود در محدوده مناسب اعمال شود و همچنین به طور مداوم ماده از درون محلول به سطح الکتروود انتقال یابد. ولتامتری به دو صورت روش‌های وابسته و یا ناوابسته به سرعت روبش پتانسیل انجام می‌شود. روش مورد مطالعه در این پایان‌نامه ولتامتری چرخه‌ای² است که از دسته‌ی روش‌هایی است که جریان به

¹-Voltammetry

²-Cyclic voltammetry

دست آمده وابسته به سرعت روبش پتانسیل می‌باشد. علت استفاده از این روش توانایی بالای آن در تعیین و بررسی مکانیسم واکنش مورد نظر می‌باشد که در ادامه به توضیح بیشتر روش ولتامتری چرخه‌ای پرداخته می‌شود. دستگاه‌های اساسی مورد نیاز برای آزمایش‌های پتانسیل کنترل شده نسبتاً ارزان بوده و به طور تجاری کاملاً در دسترس می‌باشند. نیازهای اساسی شامل یک ظرف آزمایشی (با یک سیستم سه الکترودی)، یک تجزیه کننده ولتامتری که شامل یک پتانسیل پای و یک ثبات می‌باشد.

1-3-3-1- سیستم سه الکترودی

1-3-3-1-1- الکترودهای کار¹

الکترودهای کار طرح‌های گوناگونی دارند که متداول‌ترین آن‌ها در آزمایش‌های مربوط به مطالعه مکانیسم و سینتیک در آزمایشگاه، شامل الکترود کار به صورت کره کوچک، قرص کوچک یا میله کوتاه است. نکته مهم این است که الکترود نباید به طور شیمیایی با حلال یا تشکیل دهنده‌های محتوی وارد واکنش شود. از طرفی تعیین محدوده کاری مفید دشوار است زیرا این محدوده از فرآیندهای مختلفی مانند تشکیل اکسید یا کمپلکس، تولید هیدروژن یا اکسیژن و یا تخریب حلال و نیز از واکنش‌گرها و محصولات سیستم مورد مطالعه متاثر می‌شود. اصولاً الکترودها می‌توانند بزرگ یا کوچک باشند ولی عموماً به دلیل تجربی مساحت الکترودها باید نسبتاً کوچک (0/25 سانتی متر مربع) و سطح آن باید ترجیحاً صاف باشد زیرا در این صورت از نظر هندسی و انتقال ماده بهتر توصیف می‌شوند. گستره وسیعی از مواد جامد به منزله الکترود به کار می‌رود ولی متداول‌ترین الکترودهای جامد بی اثر شامل سرب، کربن شیشه‌ای، طلا و پلاتین می‌باشد.

¹ -Working electrode

2-1-3-3-1-1-3-1-2 الکتروود مخالف¹

استفاده از الکتروود مخالف، فراهم ساختن جریان مورد نیاز برای الکتروود کار است بدون آنکه پاسخ اندازه‌گیری شده سل را دچار محدودیت کند. برای یک فرآیند سنتز الکتروشیمیایی باید به محصولات واکنش الکتروود مخالف همیشه توجه کرد زیرا نباید با واکنش مورد مطالعه تداخل نماید. این امر به ویژه در محیط‌های بدون پروتون مسئله دشواری است که در آن‌ها واکنش الکتروود مخالف غالباً به تخریب حلال و پیدایش مخلوط پیچیده‌ای از گونه‌ها در محلول منجر می‌شود. در عمل چنین تداخلی شاید با جداسازی آنولیت و کاتولیت با یک شیشه گذاخته یا غشای مبادله کننده‌ی یون به خوبی تقلیل یابد. بدین ترتیب هدایت یونی حفظ می‌شود ولی از اختلاط محلولهای مربوط جلوگیری می‌گردد. چنان که در بالا یادآوری شد الکتروود مخالف هیچ گونه تاثیری را نباید روی داده‌های اندازه‌گیری شده اعمال کند و در نتیجه باید مساحت بزرگی در مقایسه با الکتروود کار داشته باشد. همچنین شکل و موقعیت آن نیز حائز اهمیت است زیرا این‌ها معین می‌کند که الکتروود کار دارای یک سطح هم پتانسیل است.

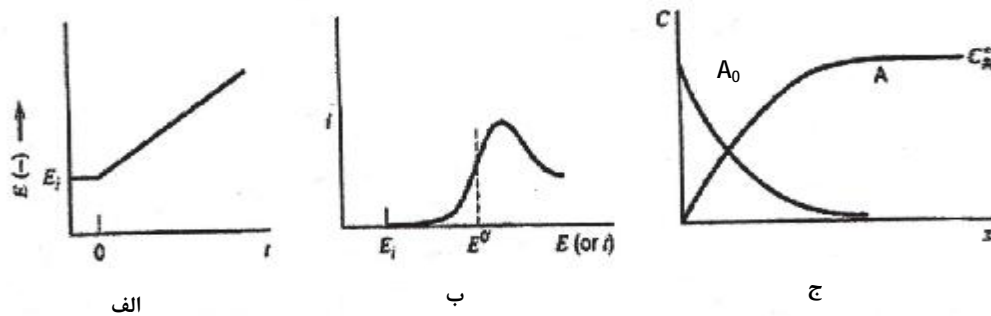
3-1-3-3-1-3 الکتروودهای شاهد یا مرجع

نقش الکتروود شاهد فراهم ساختن پتانسیل ثابتی است که در طول آزمایش تغییر نکند. الکتروود شاهد برای دو منظور فرآیند ساختن یک مرجع ترمودینامیکی و نیز جداسازی الکتروود کار به عنوان سیستم تحت بررسی به کار می‌رود. با این حال در عمل هر وسیله اندازه‌گیری باید جریان را از خود عبور دهد تا بتواند اندازه‌گیری کند. بنابراین یک الکتروود شاهد خوب باید قادر باشد پتانسیل ثابت را حتی در صورت عبور چند میکروآمپر جریان از خلال سطح آن حفظ نماید.

¹-Counter electrode

1-3-3-2- ولتامتری چرخه‌ای

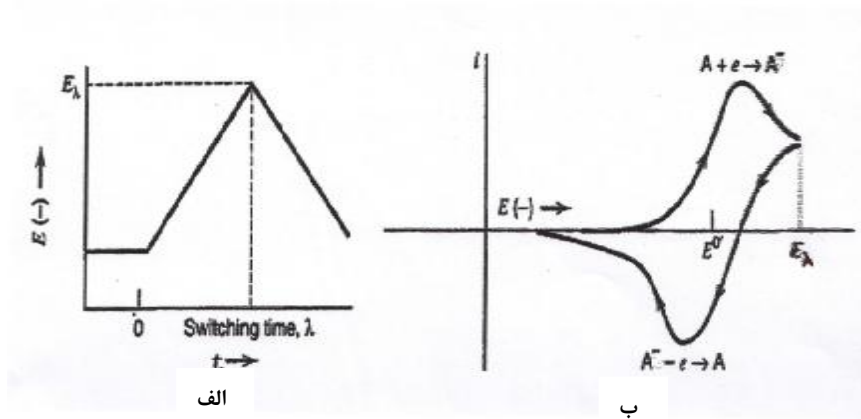
در ولتامتری روبش خطی¹ طبق برنامه‌ای خاص پتانسیل با زمان افزایش یا کاهش می‌یابد که در آن گونه یا گونه‌های خاص اکسید یا احیاء می‌شوند و همزمان با این اکسید و احیاء شدن، شدت جریان افزایش می‌یابد و این روند ادامه پیدا می‌کند تا این که جریان به یک مقدار ماکسیمم می‌رسد که به جریان در این نقطه جریان پیک² گفته می‌شود که با I_p نشان داده می‌شود و به پتانسیل در این نقطه پتانسیل پیک گفته می‌شود که با E_p نشان داده می‌شود و پس از آن دوباره شدت جریان کاهش پیدا می‌کند شکل (2-1).



شکل (2-1) (الف) منحنی پتانسیل بر حسب زمان برای انجام فرآیند مورد نظر. (ب) منحنی جریان بر حسب پتانسیل (ج) چگونگی تغییر پروفایل‌های غلظتی برای فرآیند مورد نظر [4]

حال با سوئیچ کردن پتانسیل در پتانسیل انتهایی ولتاموگرام روبش خطی برگشت به دست می‌آید. اگر واکنش برگشت پذیر باشد ولتاموگرام روبش خطی تقریباً مشابه حالت رفت بوجود خواهد آمد که نمونه‌ای از آن در شکل (3-1) آمده است.

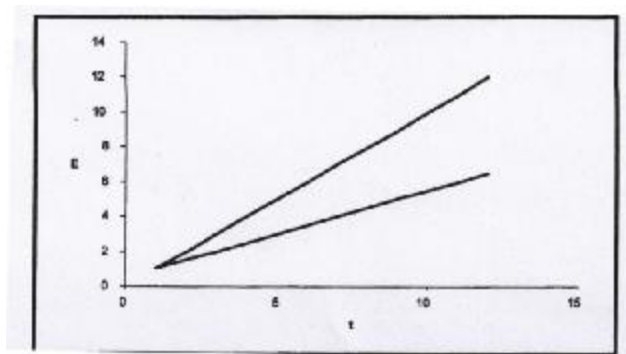
¹ - Linear sweep voltammetry
² - Pick current



شکل (3-1) (الف) منحنی پتانسیل - زمان. (ب) ولتاموگرام چرخه‌ای برای گونه A که دارای یک واکنش اکسیداسیون - احیاء کاملاً برگشت پذیر می‌باشد [4].

در ولتامتری پارامتری به نام سرعت روبش¹ پتانسیل وجود دارد که بیان می‌کند پتانسیل با چه سرعتی از پتانسیل اولیه به پتانسیل انتهایی روبش می‌شود. همان طور که در شکل (4-1) ملاحظه می‌شود یک رابطه خطی بین پتانسیل و زمان برقرار است که شیب این خط بیانگر سرعت روبش پتانسیل می‌باشد.

$$E(t) = E_i - vt \quad (8-1)$$



شکل (4-1) منحنی پتانسیل بر حسب زمان برای نمایش سرعت روبش پتانسیل در 2 سرعت روبش مختلف [4]

¹.Scan rate