

بِسْمِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی  
گروه شیمی تجزیه  
پایاننامه کارشناسی ارشد

عنوان

توسعه و ابداع الکترودهای آلومینیوم پالادیزه اصلاح شده با فرونیتروپروساید مبتنی بر شیوهی  
ترسیب غیر الکترولیزی و کاربرد الکتروتجزیه‌ای آنها

استاد راهنما

دکتر حسین داستانگو

استاد مشاور

دکتر محمد حسین پورنقی آذر

پژوهشگر

فاطمه پورعشقی

نام خانوادگی دانشجو: پورعشقی	نام: فاطمه
عنوان پایان‌نامه: توسعه و ابداع الکترودهای آلومینیوم پالادیزه‌ی اصلاح شده با فرونیتروپروساید مبتنی بر شیوه‌ی ترسیب غیرالکترولیزی و کاربرد الکتروتجزیه‌ای آنها	
استاد راهنما: دکتر حسین داستانگو	
استاد مشاور: دکتر محمد حسین پورنقی آذر	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: تجزیه	دانشگاه: تبریز
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۹	تعداد صفحه: ۱۲۰
کلید واژه‌ها: الکتروود اصلاح شده، الکتروود آلومینیوم پالادیزه، جذب سطحی چندباره، فرونیتروپروساید، آبی پروس، تحول فیلم اصلاحگر، ولتاژتری چرخه‌ای، اسپکتروسکوپی IR، الکتروکاتالیز، اسکوربیک اسید، هیدروژن پراکسید	
<p>آنیون پنتاسیانونیتروزیل فرات (PCNF) که معمولاً با نام نیتروپروساید بدان اشاره می‌شود، یکی از معرف‌های سیانومتالاتی به شمار می‌رود. نیتروپروسایدهای فلزی، دسته‌ای از ترکیبات فلزی با ظرفیت مختلط هستند که در بسیاری از موارد خواص مشابهی با هگزاسیانوفرات‌های فلزی نشان می‌دهند.</p> <p>در این کار پژوهشی، اصلاح الکتروود آلومینیوم پالادیزه (Pd-Al) با ترکیب آهن پنتاسیانونیتروزیل فرات (FePCNF) بر اساس یک فرآیند ترسیب ساده و غیرالکترولیزی مورد بررسی قرار گرفته است. ترسیب غیرالکتروشیمیایی پالادیم بر روی آلومینیوم، بستر مناسبی را برای ترسیب شیمیایی FePCNF فراهم می‌آورد. تهیه غیرالکترولیزی الکتروود آلومینیوم پالادیزه اصلاح شده با فرونیتروپروساید (FePCNF/Pd-Al) به دو شیوه‌ی متفاوت صورت گرفت که این روش‌ها عبارتند از: (i) ترسیب شیمیایی تک مرحله‌ای؛ به منظور تهیه الکتروود اصلاح شده FePCNF/Pd-Al به این شیوه، الکتروود Pd-Al در محلول حاوی <math>Fe^{3+}</math> و آنیون نیتروپروساید قرار می‌گیرد که به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی این محلول، ترکیب FePCNF بر روی بستر Pd-Al ترسیب می‌شود؛ (ii) ترسیب چند لایه‌های FePCNF بر اساس مکانیسم جذب سطحی چندباره؛ در این روش بستر الکتروودی Pd-Al به تناوب در محلول کاتیون (<math>Fe^{2+}</math>) و آنیون (نیتروپروساید) قرار می‌گیرد.</p> <p>الکتروود تازه تهیه شده در محدوده‌ی پتانسیل V/SCE (۰/۵)–(۰/۲)– فاقد فعالیت الکتروشیمیایی معین می‌باشد ولی پس از اعمال پتانسیل منفی یک زوج دماغه‌ی ردوکس مربوط به گذار <math>Fe^{III}/Fe^{II}</math> در پتانسیل ۰/۱۷ V/SCE ظاهر می‌شود. یافته‌ها نشان دادند که ترکیب شیمیایی FePCNF جذب سطحی شده بر سطح الکتروود در اثر اعمال پتانسیل منفی دچار تحول و دگرگونی می‌شود. بر اساس داده‌های بدست آمده از تکنیک‌های</p>	

FT-IR اسپکتروسکوپی و الکتروشیمیایی، مکانیسم ارائه شده برای وقوع این تحول، بر اساس تشکیل و تفکیک آنیون  $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{2-}$  (گونه احیایی برتر در محیط اسیدی) به گسست NO که احتمالاً به تشکیل رسوب‌هایی از نوع PB منتهی می‌شود استوار است. این فرضیه در طیف FT-IR با ناپدید شدن جذب‌های  $1936\text{ cm}^{-1}$  و  $2142\text{ cm}^{-1}$  متعلق به باندهای کششی NO و CN نیتروپروکساید و ظاهر شدن دماغه جذبی جدید در  $2078\text{ cm}^{-1}$  منسوب به باند کششی CN هگزااسیانوفرات تأیید می‌شود.

به عنوان بخش دیگری از کار پژوهشی حاضر، اثر pH الکتروولت زمینه روی رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای اصلاح شده با فیلم تحول یافته ( $\text{FePCNF}_{\text{con.}}/\text{Pd-Al}$ ) مورد بررسی قرار گرفت. ضرایب انتشار کاتیون پتاسیم (کاتیون الکتروولت زمینه) در فیلم، ضریب انتقال بار و ثابت سرعت انتقال الکترون تعیین شدند. همچنین فعالیت کاتالیتیکی الکتروود اصلاح شده  $\text{FePCNF}/\text{Pd-Al}$ ، در قبال اکسیداسیون و احیای به ترتیب اسکوربیک اسید (AA) و هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های الکتروشیمیایی نشان دادند که الکتروود  $\text{FePCNF}/\text{Pd-Al}$  می‌تواند به طور مؤثری سرعت انتقال الکترون بین آنالیت‌های مذکور و الکتروود را افزایش دهد و بنابراین باعث کاهش فوق پتانسیل اکسیداسیون AA و احیای هیدروژن پراکسید شود. مکانیسم واکنش اکسیداسیون و احیای کاتالیتیکی AA و هیدروژن پراکسید توسط ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آمپرومتری هیدرودینامیک نشان دادند که جریان اکسیداسیون کاتالیتیکی AA با ضریب همبستگی  $0/997$  در محدوده‌ی غلظتی  $10\mu\text{M}-3\text{mM}$  خطی است و حد تشخیص این روش  $3.25\mu\text{M}$  بدست آمد همچنین نتایج بدست آمده از آمپرومتری احیای کاتالیتیکی هیدروژن پراکسید حاکی از آنست که جریان احیایی هیدروژن پراکسید در محدوده‌ی غلظتی  $10\mu\text{M}-3\text{mM}$  خطی است و حد تشخیص این روش  $1.83\mu\text{M}$  بدست آمد.

آنچه بخواهی توانی بود  
در اندرون تو کسی است  
دنیایی است  
و تو را یاری خواهد داد که خواستن را به شدن بدل کنی  
و نیرویی نهفته که گامهایت را پیوسته به راه تواند برد  
پس خویشتن را آنگونه که می‌پسندی ترسیم کن  
و دست به کار آنچه باید  
و هر روز تنها گامی بردار آرام و پرتوان  
در امتداد آن رویایی دلپذیر  
آری گاه چنین شود که تداوم راه سخت و ناممکن آید  
رویاهایت را فرومگذار  
پس آنگاه سحرگاهی فرا خواهد رسید  
که چشم بگشایی و خویشتن را ببینی  
پایسته و پرتوان  
و آمیخته‌ی آنچه که می‌خواسته‌ای  
این کمترین پاداش شهادت است  
و ایمان به آنچه در توست و آویختن به رویاهایت  
رویاهایت را فرومگذار

«دونا لوین»

با تقدیر و تشکر:

- سپاس خداوند متعال که عمری به من اعطا نمود و فرصتی ایجاب نمود تا مقطعی از زندگیام را برای آموختن علم، دانش و تجربه در محضر اساتید بزرگوار و دوستان خوبم سپری کنم.

- با تشکر از جناب آقای دکتر داستانگو

- از استاد مشاور گرامی و بزرگوارم جناب آقای دکتر پورنقی آذر که افتخار شاگردی ایشان را داشته ام و همیشه با راهنماییهای ارزنده شان مرا یاری کرده اند و همواره مشوقم بوده‌اند صمیمانه تشکر و قدردانی میکنم.

- از جناب آقای دکتر علیپور که علاوه بر قبول زحمت داوری این پایان نامه همیشه از راهنماییهای علمی و اخلاقی ایشان بهره‌مند بودهام نهایت تشکر را دارم.

- از مدیریت محترم گروه شیمی تجزیه جناب آقای دکتر اسدپور نهایت تشکر را دارم.

- عاجزم از سپاسگزاری پدر و مادر عزیز و مهربانم به پاس محبت های سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که همیشه بهترین پشتیبان من بوده است.

## فهرست مطالب

## فصل اول

## بررسی منابع و پیشینه پژوهش حاضر

۱-۱- کلیات.....	۱
۲-۱- الکترودهای اصلاح شده با قابلیت الکتروکاتالیز.....	۱
۳-۱- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی توسط کمپلکس‌های فروسیانیدی عناصر واسطه.....	۲
۴-۱- آنیون پنتاسیانونیتروزیل فرات (نیتروپروساید).....	۴
۱-۴-۱- رفتار الکتروشیمیایی آنیون نیتروپروساید.....	۷
۲-۴-۱- رفتار الکتروشیمیایی آنیون نیتروپروساید در حلال‌های ناآبی.....	۱۶
۳-۴-۱- احیای شیمیایی آنیون نیتروپروساید.....	۱۹
۴-۴-۱- ترکیب فرونیتروپروساید $Fe[Fe(CN)_5NO]$ .....	۲۶
۵-۱- الکترودهای اصلاح شده با ترکیبات پنتاسیانونیتروزیل فرات فلزات واسطه.....	۲۷
۱-۵-۱- بستر الکترودی کربن شیشه‌ای و خمیر کربن.....	۲۷
۲-۵-۱- بستر الکترودی کربن سرامیک.....	۲۸
۳-۵-۱- بستر الکترودی آلومینیوم.....	۳۰
۶-۱- اسکورییک اسید و اندازه‌گیری آن.....	۳۰
۷-۱- هیدروژن پراکسید و اندازه‌گیری آن.....	۳۲
۸-۱- اهداف کار پژوهشی حاضر.....	۳۴

## فصل دوم

## مواد شیمیایی، لوازم و دستگاه‌های مورد استفاده در بخش تجربی و روش عمل

۱-۲- مواد شیمیایی و کاربرد هر یک از آنها.....	۳۶
۲-۲- وسایل و تجهیزات.....	۳۷
۱-۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده در تکنیک‌های الکتروشیمیایی.....	۳۷
۳-۲- الکترودها.....	۳۷
۴-۲- تکنیک‌های الکتروشیمیایی.....	۳۸
۱-۴-۲- تکنیک ولتامتری چرخه‌ای.....	۳۸

۳۸.....	۲-۴-۲- تکنیک آمپرومتری هیدرودینامیک.....
۳۸.....	۲-۵- تهیه محلول‌های مورد نیاز.....
۳۸.....	۲-۵-۱- تهیه محلول مادر اسکوربیک اسید.....
۳۸.....	۲-۵-۲- تهیه محلول مادر هیدروژن پراکسید.....
۳۹.....	۲-۵-۳- تهیه محلول آمونیاکی پالادیم کلراید.....
۳۹.....	۲-۵-۴- تهیه محلول پتاسیم نیترات.....
۳۹.....	۲-۶- روش تهیهی الکترودهای اصلاح شده بر پایه‌ی آلومینیوم پالادیزه.....
۳۹.....	۲-۶-۱- الکتروده آلومینیوم پالادیزه اصلاح شده با آبی پروس.....
۴۰.....	۲-۶-۲- الکتروده آلومینیوم اصلاح شده با فرونیتروپروساید.....
۴۰.....	۲-۶-۲-۱- روش اصلاح تک مرحله‌ای.....
۴۰.....	۲-۶-۲-۲- روش اصلاح براساس مکانیسم جذب سطحی چندباره.....
۴۱.....	۲-۶-۳- روش اصلاح الکتروشیمیایی.....
۴۱.....	۲-۷- بررسی اسپکتروسکوپی فیلم‌های اصلاحگر الکترودی به شیوه‌ی FT-IR.....

## فصل سوم

### بحث و نتایج

۴۲.....	۳-۱- تهیه و بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروده آلومینیوم پالادیزه‌ی اصلاح شده با فیلم آهن پنتاسیانونیتروزیل فرات.....
۴۳.....	۳-۱-۱- ترسیب غیرالکترولیزی پالادیم فلزی بر سطح الکتروده آلومینیوم.....
۴۳.....	۳-۱-۲- اصلاح الکتروده Pd-Al با کمپلکس آهن پنتاسیانونیتروزیل فرات.....
۴۴.....	۳-۲- اصلاح بر اساس جذب سطحی چندباره (MSA).....
۴۶.....	۳-۲-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروده FePCNF <sub>con</sub> /Pd-Al به روش ولتامتری چرخه‌ای.....
۴۷.....	۳-۲-۱-۱- تأثیر سرعت روبش پتانسیل بر جریان دماغه‌های آندی و کاتدی.....
۵۰.....	۳-۲-۱-۲- تأثیر pH الکترولیت زمینه بر رفتار ولتامتری الکتروده FePCNF <sub>con</sub> /Pd-Al.....
۵۲.....	۳-۲-۱-۳- تأثیر الکترولیت حامل.....
۵۳.....	۳-۲-۱-۴- بررسی پایداری الکتروده اصلاح شده FePCNF <sub>con</sub> /Pd-Al.....
۵۶.....	۳-۲-۲- دینامیک انتقال بار فیلم FePCNF <sub>con</sub> /Pd-Al.....
۵۸.....	۳-۲-۳- سرعت انتقال بار در فیلم سطحی.....
۶۰.....	۳-۲-۴- مکانیسم فعالسازی الکتروشیمیایی الکتروده FePCNF/Pd-Al و تبیین ماهیت فیلم سطحی FePCNF <sub>con</sub> .....
۶۵.....	۳-۲-۵- فعالسازی شیمیایی الکتروده اصلاح شده FePCNF/Pd-Al.....



- ۳-۳-۳ اصلاح شیمیایی تک مرحله‌ای..... ۶۸
- ۳-۳-۳-۱ فعالسازی شیمیایی الکتروُد FePCNF/Pd-Al تهیه شده به روش تک مرحله‌ای..... ۷۱
- ۳-۳-۳-۲ بررسی ترکیب نهایی فیلم الکتروُد اصلاح شده FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al تهیه شده به روش شیمیایی تک مرحله‌ای با استفاده از تکنیک FT-IR..... ۷۳
- ۳-۳-۳-۳ بررسی های مبتنی بر ولتامتری چرخه‌ای..... ۷۸
- ۳-۳-۳-۱-۱ بررسی تکرارپذیری تهیه الکتروُد FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al به روش شیمیایی تک مرحله‌ای..... ۸۰
- ۳-۳-۳-۲-۱ بررسی پایداری الکتروُد FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al..... ۸۱
- ۳-۳-۳-۳-۳ نفوذپذیری فیلم FePCNF<sub>con</sub> الکتروُد اصلاح شده به روش تک مرحله‌ای..... ۸۱
- ۳-۳-۳-۴-۱ تهیه الکتروُد اصلاح شده FePCNF/Pd-Al به روش الکتروشیمیایی..... ۸۶
- ۳-۳-۳-۵-۱ بررسی قابلیت الکتروکاتالیزی الکتروُد اصلاح شده FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al در قبال احیا و اکسایش آنالیت‌ها با اهمیت تجزیه‌ای..... ۸۷
- ۳-۳-۳-۵-۱-۱ بررسی های مبتنی بر ولتامتری چرخه‌ای اکسیداسیون اسکوربیک اسید..... ۸۷
- ۳-۳-۳-۵-۲-۱ بررسی های مبتنی بر کروماتوآمپرومتری..... ۹۶
- ۳-۳-۳-۵-۳-۱ کاربرد الکتروُد اصلاح شده به عنوان حسگر آمپرومتری اسکوربیک اسید..... ۹۸
- ۳-۳-۳-۵-۴-۱ تعیین حد تشخیص روش آمپرومتری هیدرودینامیک..... ۱۰۰
- ۳-۳-۳-۵-۵-۱ بررسی احیای هیدروژن پراکسید مبتنی بر ولتامتری چرخه‌ای..... ۱۰۲
- ۳-۳-۳-۵-۶-۱ کاربرد الکتروُد اصلاح شده به عنوان حسگر آمپرومتری هیدروژن پراکسید..... ۱۰۴
- ۳-۳-۳-۵-۷-۱ تعیین حد تشخیص روش آمپرومتری هیدرودینامیک..... ۱۰۶
- نتیجه‌گیری کلی..... ۱۰۷
- پیشنهادهایی برای ادامه‌ی این کار پژوهشی..... ۱۰۸
- منابع..... ۱۰۹

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) ولتاموگرام چرخه‌ای محلول نیتروپروساید به غلظت  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  ( $\text{pH}=5/5$ ) ..... ۱۱
- شکل (۲-۱) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول نیتروپروساید به غلظت  $1/3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  ..... ۱۲
- شکل (۳-۱) ولتاموگرام چرخه‌ای بدست آمده از احیای  $10^{-3} \text{ M}$  نیتروپروساید ..... ۱۳
- شکل (۴-۱) (a) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای بدست آمده حاصل از اکسیداسیون  $1 \times 10^{-4}$  مولار  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ..... ۱۵
- شکل (۵-۱) پلاروگرام  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$  در  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  ..... ۱۷
- شکل (۶-۱) ولتاموگرام چرخه‌ای  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$  در  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  ..... ۱۷
- شکل (۷-۱) طیف IR ثبت شده در زمانهای مختلف برای تلاشی محصولات احیایی نیتروپروساید ..... ۲۲
- شکل (۸-۱) کروئوآمپروگرام‌های حاصل از رهاسازی NO پس از افزودن سدیم دی تیونیت ..... ۲۴
- شکل (۹-۱) طیف FT-IR ترکیب SnPCNF ترسیب یافته بر سطح الکتروود کربن سرامیک ..... ۲۸
- شکل (۱۰-۱) طیف FT-IR ترکیب FePCNF ترسیب یافته بر سطح الکتروود کربن سرامیک ..... ۲۹
- شکل (۱۱-۱) طیف FT-IR ترکیب PbPCNF ترسیب یافته بر سطح الکتروود کربن سرامیک ..... ۲۹
- شکل (۱-۳) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده FePCNF/Pd-Al تهیه شده به روش MSA (a) قبل از فعالسازی (b) پس از روبش مکرر پتانسیل در محدوده  $\text{V/SCE} (-0/8) - (-0/2)$  (بلافاصله پس از تهیه) ..... ۴۶
- شکل (۲-۳) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده FePCNF/Pd-Al تهیه شده به روش MSA در الکتروولیت زمینه‌ی پتاسیم نیترات ۰/۵، ( $\text{pH}=3$ ) مولار با سرعت روبش پتانسیل  $20 \text{ mV/s}$  ..... ۴۶
- شکل (۳-۳) (A) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al تهیه شده به روش MSA در محلول پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار با سرعت روبش پتانسیل (۱-۵)  $20-100 \text{ mV/s}$  (با فواصل  $20 \text{ mV/s}$ ) و (۶-۱۴)  $200-1000 \text{ mV/s}$  (با فواصل  $100 \text{ mV/s}$ ) (B) نمودار وابستگی جریان دماغه‌های (a) آندی و (b) کاتدی به سرعت روبش پتانسیل برای مقادیر کمتر از  $200 \text{ mV/s}$  بر اساس ولتاموگرام شکل A ..... ۴۹

شکل (۳-۴) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده‌ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al در الکترولیت زمینه‌ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار در محدوده‌ی pH های ۳-۹، سرعت روبش پتانسیل ۲۰ mV/s ..... ۵۰

شکل (۳-۵) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده‌ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al در الکترولیت زمینه‌ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار برای ۴ الکتروود تهیه شده تحت شرایط یکسان (ترکیب محلول اصلاحگر و تعداد چرخه جهت تشکیل شیمیایی لایه اصلاحگر بر روی Pd-Al، فعالسازی الکتروود) سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ mV/s ..... ۵۱

شکل (۳-۶) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده‌ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al به روش MSA با سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ mV/s در ۰/۵ مولار الکترولیت زمینه‌ی (a) پتاسیم نیترات (b) سدیم نیترات ..... ۵۲

شکل (۳-۷) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده‌ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al و تهیه شده به روش MSA طی ۱۰۰ روبش متوالی در الکترولیت زمینه‌ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار با pH=۳ و سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ mV/s ..... ۵۲

شکل (۳-۸) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده‌ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al و تهیه شده به روش MSA در الکترولیت زمینه‌ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار با pH=۳ در محدوده‌ی روبش پتانسیل V/SCE (۱) - (۰/۲) و سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ mV/s ..... ۵۴

شکل (۳-۹) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده‌ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al در الکترولیت زمینه‌ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار و pH=۳ با سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ mV/s (a) بلافاصله پس از تهیه-فعالسازی (b) پس از گذشت ۲۴ ساعت از زمان تهیه ..... ۵۵

شکل (۳-۱۰) نمودارهای تغییرات I<sub>p</sub> بر حسب  $v^{1/2}$  مبتنی بر ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروودهای اصلاح شده‌ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al برای پوشش‌های سطحی (A)  $2/5 \times 10^{-8}$  (B)  $3/8 \times 10^{-8}$  (C)  $6/1 \times 10^{-8}$  در حضور الکترولیت زمینه‌ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار (pH = ۳)، برای دماغه‌های (a) آندی (b) کاتدی ..... ۵۷

شکل (۳-۱۱) نمودارهای تغییرات E<sub>p</sub> بر حسب log v برای ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروودهای اصلاح شده‌ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al با پوشش‌های سطحی در حضور الکترولیت پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار برای دماغه‌های (a) آندی (b) کاتدی ..... ۵۹

شکل (۳-۱۲) ولتاموگرام های چرخه ای روبش اول تا پنجم (a-e) الکتروُد FePCNF/Pd-Al در محدوده ی پتانسیل  $V/SCE$  (-۱) - (۰/۵) در الکترولیت زمینه ۰/۵ مولار پتاسیم نیترات (pH=۳) و با سرعت روبش پتانسیل  $mV/s$  ۵۰..... ۶۰

شکل (۳-۱۳) طیف FT-IR فیلم الکتروُد FePCNF/Pd-Al تهیه شده به روش MSA قبل از فعالسازی..... ۶۱

شکل (۳-۱۴) طیف FT-IR حاصل از فیلم الکتروُد FePCNF/Pd-Al پس از فعالسازی کامل در اثر روبش پتانسیل..... ۶۲

شکل (۳-۱۵) طیف FT-IR فیلم الکتروُد اصلاح شده PB/Pd-Al..... ۶۳

شکل (۳-۱۶) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروُد FePCNF/Pd-Al تهیه شده به روش MSA در الکترولیت زمینه ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار با pH=۳ (a) بلافاصله پس از تهیه و بعد از قرار گیری در محلول ۰/۱ مولار آمونیوم کلراید به مدت (b) ۸ (c) ۴ (d) ۱۶ (e) ۱۲ دقیقه..... ۶۶

شکل (۳-۱۷) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروُد FePCNF/Pd-Al تهیه شده به روش MSA در الکترولیت زمینه ی پتاسیم نیترات با pH=۳ (a) بلافاصله پس از تهیه و بعد از قرار گیری به مدت ۱۲ دقیقه در محلول آمونیوم کلراید به غلظت (b) ۰/۰۱ (c) ۰/۵ (d) ۰/۲۵ (e) ۰/۱ (f) ۰/۰۵ مولار..... ۶۷

شکل (۳-۱۸) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروُد FePCNF/Pd-Al تهیه شده به روش MSA در الکترولیت زمینه ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار با pH=۳، فعال شده به روش (a) شیمیایی (b) الکتروشیمیایی به صورت پتانسیواستاتیک..... ۶۷

شکل (۳-۱۹) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروُد اصلاح شده ی FePCNF/Pd-Al تهیه شده به روش تک مرحله ای در الکترولیت زمینه ی پتاسیم نیترات ۰/۵ با pH=۳ مولار با سرعت روبش پتانسیل  $100 mV/s$  الکتروُد (a) عدم مشاهده ی گذار ردوکس (b) مشاهده ی گذار ردوکس (فعال شده به صورت خودبخودی)..... ۷۰

شکل (۳-۲۰) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروُد اصلاح شده ی FePCNF/Pd-Al تهیه شده به روش تک مرحله ای طی فعالسازی الکتروشیمیایی در الکترولیت زمینه ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار (pH=۳) با سرعت روبش پتانسیل  $100 mV/s$ ..... ۷۱

شکل (۳-۲۱) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکاتالیزور FePCNF/Pd-Al در الکترولیت زمینی ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s قبل (a) و پس از شناورسازی در محلول ۱۰ mM سدیم دی تیونیت pH=۳ به مدت (b) ۱ (c) ۲ (d) ۳ (f) ۴ دقیقه..... ۷۲

شکل (۳-۲۲) طیف FT-IR الکتروکاتالیزور تازه تهیه شده ی FePCNF/Pd-Al به روش شیمیایی تک مرحله ای قبل از فعالسازی..... ۷۴

شکل (۳-۲۳) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکاتالیزور FePCNF/Pd-Al پس از فعال شدن خودبخودی در الکترولیت زمینی ی پتاسیم نیترات ۰/۵ (pH=۳) مولار با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s..... ۷۵

شکل (۳-۲۴) طیف FT-IR الکتروکاتالیزور تازه تهیه شده ی FePCNF/Pd-Al به روش تک مرحله ای و فعال شده به صورت خودبخودی پس از گذشت ۱ روز از زمان تهیه..... ۷۶

شکل (۳-۲۵) طیف FT-IR الکتروکاتالیزور تازه تهیه شده ی FePCNF/Pd-Al به روش تک مرحله ای و فعال شده به صورت خودبخودی پس از گذشت ۳۰ روز از زمان تهیه..... ۷۶

شکل (۳-۲۶) طیف FT-IR الکتروکاتالیزور تازه تهیه شده ی FePCNF/Pd-Al به روش تک مرحله ای پس از فعالسازی با اعمال پتانسیل منفی..... ۷۷

شکل (۳-۲۷) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکاتالیزور FePCNF/Pd-Al پس از فعالسازی کامل در الکترولیت زمینی ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s..... ۷۸

شکل (۳-۲۸) (A) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکاتالیزور اصلاح شده ی FePCNF/Pd-Al در محلول پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار با سرعت روبش پتانسیل مختلف (B) نمودار وابستگی جریان دماغه های آندی (a) و کاتدی (b) به سرعت روبش کمتر از ۲۰۰ mV/s براساس ولتاموگرام شکل (۳-۲۴)..... ۷۹

شکل (۳-۲۹) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکاتالیزور اصلاح شده ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al تهیه شده به روش شیمیایی تک مرحله ای در الکترولیت زمینی ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار با pH=۳ برای ۴ الکتروکاتالیزور آماده شده تحت شرایط یکسان، سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ mV/s..... ۸۱

شکل (۳-۳۰) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروکاتالیزور اصلاح شده ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al در الکترولیت زمینی ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار (pH=۳) چرخه های اول تا دویست و پنجاهم (با فواصل ۲۵ چرخه)، سرعت روبش پتانسیل mV/s..... ۸۱

شکل (۳۱-۳) نمودارهای تغییرات  $I_p$  بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل مبتنی بر ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای اصلاح شده  $FePCNF_{con}/Pd-Al$  برای پوشش‌های سطحی (A)  $1/57 \times 10^{-8}$ ، (B)  $7/47 \times 10^{-8}$ ، (C)  $1/11 \times 10^{-7}$  در حضور الکترولیت زمینه‌ی پتاسیم‌نیترات ۰/۵ مولار (pH=۳)، برای دماغه‌های (a) آندی (b) کاتدی

۸۳.....

شکل (۳۲-۳) نمودارهای تغییرات  $E_p$  بر حسب  $\log v$  برای ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای اصلاح شده  $FePCNF_{con}/Pd-Al$  با پوشش‌های سطحی مختلف در حضور الکترولیت پتاسیم‌نیترات ۰/۵ مولار برای دماغه‌های (a) آندی (b) کاتدی

۸۴.....

شکل (۳۳-۳) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای (a)  $PB/Pd-Al$  (b)  $FePCNF_{con}/Pd-Al$  در محلول الکترولیت زمینه‌ی پتاسیم‌نیترات ۰/۵ مولار (pH=۳) با سرعت روبش پتانسیل  $100 \text{ mV/s}$

۸۵.....

شکل (۳۴-۳) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای اول تا پنجم مربوط به مشتق‌سازی الکترودهای  $Fe/Pd-Al$  در محدوده پتانسیلی  $0/8 - 0/8 \text{ V/SCE}$  در محلول ۰/۱ مولار نیتروپروساید حاوی ۰/۵ مولار پتاسیم‌نیترات با سرعت روبش پتانسیل  $\text{mV/s}$

۵۰..... ۸۶.....

شکل (۳۵-۳) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای اصلاح شده  $FePCNF_{con}/Pd-Al$  در غیاب اسکوربیک اسید و در حضور غلظت‌های مختلف اسکوربیک اسید

۸۹.....

شکل (۳۶-۳) نمودار تغییرات جریان دماغه ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای اصلاح شده  $FePCNF_{con}/Pd-Al$  بر حسب غلظت اسکوربیک‌اسید، بر اساس ولتاموگرام‌های شکل (۳۶-۳)

۸۹.....

شکل (۳۷-۳) (A) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای  $Pd-Al$  در غیاب اسکوربیک اسید و در حضور غلظت‌های مختلف اسکوربیک اسید (B) نمودار تغییرات جریان دماغه ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای  $Pd-Al$  بر حسب غلظت اسکوربیک اسید، بر اساس ولتاموگرام‌های شکل (A)

۹۲.....

شکل (۳۸-۳) (A) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای اصلاح شده  $FePCNF_{con}/Pd-Al$  و تهیه شده به روش شیمیایی تک مرحله‌ای حاوی اسکوربیک اسید به غلظت  $5 \text{ mM}$  با سرعت روبش پتانسیل مختلف (B) نمودار تغییرات جریان مربوط به دماغه اکسیداسیون اسکوربیک اسید بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل، بر اساس ولتاموگرام‌های شکل (A)

۹۳.....

شکل (۳-۳۹) تغییرات پتانسیل دماغه ی اکسیداسیون آندی اسکورییک اسید بر روی الکتروُد FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al بر حسب لگاریتم سرعت روبش پتانسیل..... ۹۴

شکل (۳-۴۰) (A) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروُد اصلاح شده ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al در محلول الکترولیت زمینه ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار (a) در غیاب و در حضور (b) ۳ mM و (c) ۵ mM از اسکورییک اسید (B) نمودارهای تافل مبتنی بر منحنی های جریان-پتانسیل برای اکسایش ۵ میلی مولار اسکورییک اسید، بر روی الکتروُد FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al، بر اساس ولتاموگرام شکل (A)..... ۹۶

شکل (۳-۴۱) (A) کرونوآمپروگرام حاصل از اعمال پله پتانسیلی برابر با ۰/۵V به الکتروُد اصلاح شده ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al در حضور ۷ mM اسکورییک اسید (B) وابستگی جریان به عکس جذر زمان ( $t^{-1/2}$ ) برای غلظت ۷ mM از اسکورییک اسید، بر اساس کرونوآمپروگرام شکل (A)..... ۹۸

شکل (۳-۴۲) نمودار تغییرات  $I_c/I_d$  بر حسب  $t^{1/2}$  در محدوده ی زمانی (۱-۰/۱ ثانیه)..... ۹۹

شکل (۳-۴۳) (A) پاسخ های آمپرومتری هیدرودینامیک الکتروُد اصلاح شده ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al پتانسیل تثبیت شده در ۰/۵V نسبت به افزایش پیمانه های غلظتی اسکورییک اسید ۱۰ تا ۴۵۰ میکرومولار (B) نمودار معیارگیری مبتنی بر پاسخ های آمپرومتری شکل A..... ۹۹

شکل (۳-۴۴) (A) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروُد اصلاح شده ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al در محلول الکترولیت زمینه ی ۰/۵ مولار پتاسیم نیترات در غیاب هیدروژن پراکسید و در حضور غلظت های مختلف (B) نمودار کالیبراسیون احیای هیدروژن پراکسید بر اساس ولتاموگرام های شکل (B)..... ۱۰۱

شکل (۳-۴۵) (A) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروُد اصلاح شده ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al در الکترولیت زمینه ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار حاوی هیدروژن پراکسید به غلظت ۳ mM با سرعت روبش پتانسیل مختلف (B) نمودار تغییرات جریان مربوط به دماغه ی احیایی هیدروژن پراکسید بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل..... ۱۰۲

شکل (۳-۴۶) (A) پاسخ های آمپرومتری هیدرودینامیک الکتروُد اصلاح شده ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al پتانسیل تثبیت شده در ۰/۱V- نسبت به افزایش پیمانه های غلظتی هیدروژن پراکسید ۱۰ تا ۴۵۰ میکرومولار (B) نمودار معیارگیری مبتنی بر پاسخ های آمپرومتری شکل A..... ۱۰۵

## فهرست جداول

- جدول (۱-۱) داده‌های سینتیکی بدست آمده در نتیجه‌ی تلاشی مخلوط  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$  و  $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{3-}$  به عنوان تابعی از pH..... ۲۳
- جدول (۱-۲) مواد شیمیایی مورد استفاده در بخش تجربی..... ۳۶
- جدول (۱-۳) شیب نمودارهای تغییرات جریان ( $\mu\text{A}$ ) بر حسب سرعت روبش پتانسیل ( $\text{mV/s}$ ) و جذر سرعت روبش پتانسیل  $(\text{mV/s})^{1/2}$  بر اساس ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای FePCNF/Pd-Al تهیه شده با پوشش‌های سطحی مختلف..... ۴۹
- جدول (۲-۳) مقادیر جریان دماغه کاتدی و بار الکتریکی زیر سطح کاتدی ولتاموگرام‌های شکل (۳-۱۳)..... ۵۱
- جدول (۳-۳) پارامترهای سینتیکی الکترود FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al در الکترولیت زمینه‌ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار pH=۳ با پوشش‌های سطحی مختلف..... ۵۹
- جدول (۴-۳) شیب نمودارهای تغییرات جریان ولتامتری چرخه‌ای ( $\mu\text{A}$ ) بر حسب سرعت روبش پتانسیل ( $\text{mV/S}$ ) و جذر سرعت روبش پتانسیل  $(\text{mV/s})^{1/2}$  برای الکترودهای FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al تهیه شده به روش شیمیایی تک مرحله‌ای با پوشش‌های سطحی متفاوت..... ۷۹
- جدول (۵-۳) مقادیر جریان و بار زیر سطح هر ولتاموگرام، بر اساس ولتاموگرام‌های شکل (۳-۲۹)..... ۸۰
- جدول (۶-۳) پارامترهای سینتیکی الکترودهای اصلاح شده ی FePCNF<sub>con</sub>/Pd-Al در الکترولیت زمینه‌ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار برای پوشش‌های سطحی مختلف مشتق سازی مختلف..... ۸۴
- جدول (۷-۳) پارامترهای سینتیکی الکترودهای اصلاح شده ی PB/Pd-Al در الکترولیت زمینه‌ی پتاسیم نیترات ۰/۵ مولار برای پوشش‌های سطحی مختلف مشتق سازی مختلف..... ۸۵
- جدول (۸-۳) داده‌های جریان-غلظت حاصل از اجرای روش ولتامتری چرخه‌ای بر اساس ولتاموگرام‌های شکل (۳-۳۵)..... ۹۱
- جدول (۹-۳) داده‌های جریان-غلظت حاصل از اجرای روش آمپرومتری هیدرودینامیک بر اساس آمپروگرام‌های شکل (۳-۴۳)..... ۱۰۰
- جدول (۱۰-۳) داده‌های جریان-غلظت حاصل از اجرای روش آمپرومتری هیدرودینامیک بر اساس آمپروگرام‌های شکل (۳-۴۶)..... ۱۰۶



## ۱-۱- کلیات

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی به عنوان نگرشی جدید به سیستمهای الکترودی به قرار دادن یک معرف بر روی سطح با هدف استفاده از رفتار آن معرف در سطح اصلاح شده مربوط می‌شوند. چنین تعویض هدفمند سطوح الکترودی، می‌تواند بسیاری از مشکلات الکتروشیمی تجزیه ای را از میان بردارد و پایه ای را برای کاربردهای جدید تجزیه‌ای و تهیه وسایل حسگری مختلف فراهم سازد. عامل دار کردن سطح الکترودها با معرفهای مولکولی دارای کاربردهای دیگری است که شامل تبدیل انرژی، سنتزهای الکتروشیمیایی و ابزارهای میکروالکترونیک می‌باشند [۱].

به طرق مختلف الکترودهای اصلاح شده می‌تواند کاربردهای مفید تجزیه ای داشته باشند. از آن جمله تسریع واکنشهای انتقال الکترون، تجمع ترجیحی و تراوایی انتخابی غشا می‌باشند. چنین مراحل می‌توانند برگزیدگی و حساسیت بالا و پایداری در ابزارهای الکتروشیمیایی را به وجود آورند. این نوع کاربردهای تجزیه ای و پیشرفتهای انجام گرفته به طور گسترده مورد بررسی و مرور قرار گرفته‌اند [۳-۱]. کاربردهای مهم و زیاد دیگری از جمله وسایل نمایش الکتروکرمیک، رهاسازی کنترل شده داروها، الکتروستتر و محافظت از خوردگی نیز از طراحی منطقی سطوح الکترودی بهره می‌گیرند.

## ۱-۲- الکترودهای اصلاح شده با قابلیت الکتروکاتالیز

غالباً واکنشهای ردوکس مورد نظر بر روی یک الکتروود برهنه دارای سینتیک انتقال الکترونی کند می‌باشند و فقط در پتانسیل های بالاتر از پتانسیل ردوکس ترمودینامیکی با سرعتی قابل توجه انجام می‌گیرند. این واکنشها با اتصال یک واسطه<sup>۱</sup> انتقال الکترونی مناسب به سطح الکتروود می‌توانند کاتالیز شوند. واکنشهای الکتروکاتالیزی نقش اساسی را در الکتروشیمی ایفا می‌کنند و دارای نقش حیاتی در کاربردهای وابسته به انرژی و شناسایی مواد می‌باشند. اطلاعات مربوط به سینتیک در محلول همگن اغلب برای انتخاب کاتالیزور متصل به سطح مورد استفاده قرار می‌گیرد. عملکرد واسطه، تسهیل انتقال

---

<sup>۱</sup> -mediator

بار بین آنالیت و الکتروود است. در بیشتر موارد روند فعالیت واسطه (برای مثال در یک فرآیند احیا) می‌تواند به صورت واکنش (۱-۱) و (۲-۱) توصیف شود.



که در آن،  $M$  نماینده واسطه و  $A$  آنالیت می‌باشد. بنابراین انتقال الکترون بین الکتروود و واسطه و نه مستقیماً بین الکتروود و آنالیت، انجام می‌گیرد و شکل فعال کاتالیست مجدداً به طور الکتروشیمیایی تولید می‌شود. نتایج کلی این انتقال الکترونی شامل کاهش پتانسیل اضافی به پتانسیل فرمال واسطه و افزایش در چگالی جریان است. کارائی فرآیندهای الکتروکاتالیزی به فاصله واقعی موجود بین محل ردوکس واسطه پیوند خورده و سطح بستگی دارد (چون سرعت انتقال الکترون با افزایش فاصله تونل زنی الکترونی، به طور نمایی کاهش می‌یابد) [۴،۵].

### ۱-۳- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی توسط کمپلکس‌های فروسیانیدی عناصر واسطه

در طول سالهای اخیر الکترودهای اصلاح شده با فیلم‌های معدنی به علت کاربردهای تکنیکی وسیع توجه زیادی را به خود معطوف داشته‌اند. مواد معدنی و آلی فلزی متعددی از جمله، ژئولیت‌ها [۶]، اکسیدهای فلزی [۷]، فتالوسیانین‌های فلزی [۸]، پورفیرین‌های فلزی [۹]، پلی اکسومتالات‌ها [۱۰] و سیانیدهای فلزات واسطه چند هسته‌ای [۱۱-۱۳] به طور وسیعی به عنوان اصلاحگرهای<sup>۱</sup> سطوح الکتروودی کاربرد پیدا کرده‌اند. در میان تمامی این اصلاحگرها، سیانیدهای فلزات واسطه چند هسته‌ای، به علت تنوع زیاد این ترکیبات، قابلیت تهیه آسان از واکنشگرهای معدنی ارزان قیمت و قابل دسترس و امکان ترسیب بر روی بسترهای گوناگون از اهمیت بسزایی برخوردار هستند. علاوه بر این ساختار شبه ژئولیتی این ترکیبات، امکان فهم و توجیه دقیق تر و بهتر چگونگی فرآیند انتقال الکترونی را در مقایسه با فیلم‌های پلیمری آلی، فراهم می‌کند [۱۴].

<sup>1</sup> - modifiers

دسته مهمی از ترکیبات سیانیدی فلزات واسطه، کمپلکس‌های هگزاسیانومتالات فلزات واسطه بوده که جزء ترکیبات نامحلول با ظرفیت مختلط<sup>۱</sup> می‌باشند. این ترکیبات را می‌توان با فرمول کلی  $M_K^A[M^B(CN)_6]$  نشان داد. که در آن  $M^A, M^B$  فلزات واسطه با درجه‌های اکسیداسیون متفاوت و  $k$  نشانگر ضریب استوکیومتری می‌باشند. این ترکیبات ممکن است حاوی فلزات دیگر و یا مقادیر متفاوتی از آب باشند. شیمی این ترکیبات به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۵، ۱۶].

یکی از قدیمی‌ترین و مهم‌ترین ترکیبات از دسته‌ی هگزاسیانومتالات فلزات واسطه ترکیب آبی پروس (آهن (III) هگزاسیانوفرات (II)) می‌باشد. از زمان کشف آبی پروس تا سال ۱۹۷۸، بخش عمده‌ای از تحقیقات علمی، تنها به کاربرد این ترکیب به عنوان رنگدانه در صنایع و برخی کاربردهای پزشکی اختصاص داشت. در سال ۱۹۷۸، Neff و همکارانش [۱۷] برای اولین بار، روشی را برای تهیه و تثبیت فیلم نازک الکتروفعالی از آبی پروس روی بسترهای الکترودی مختلف گزارش کردند. پس از آن مقالات دیگری نیز در رابطه با آبی پروس منتشر شده‌اند که از آن جمله می‌توان به بررسی رفتار الکتروشیمی آن [۱۸]، دوپه کردن پیرول با آبی پروس [۱۹]، تثبیت آبی پروس روی  $ITO^{2}$  [۲۰]، بررسی مکانیسم احیای هیدروژن پراکسید روی الکتروود اصلاح شده آبی پروس [۲۱] و نیز بررسی الکتروود اصلاح شده با آبی پروس به عنوان حسگر هیدروژن پراکسید اشاره نمود [۲۲].

کمپلکس‌های تک استخلاف شده هگزاسیانوفرات (II) و (III)، شناسایی شده‌اند که قسمت عمده این ترکیبات به دسته ترکیبات سیانیدی آهن (II) تعلق دارند. ترکیبات سیانیدی آهن (III) تک استخلاف شده از اکسیداسیون ترکیبات متناظر آهن (II) بدست می‌آیند. تمامی گونه‌های شناسایی شده آهن (II) تحت شرایط معمولی دیامغناطیس می‌باشند. به عنوان دسته مهمی از ترکیبات تک استخلافی سیانیدهای آهن (II) می‌توان به ترکیبات پنتاسیانوفرات  $[Fe^{II}(CN)_5L]^{n-}$  اشاره کرد که  $L$  می‌تواند  $NH_3$ ،  $NO^+$ ،  $NO_2^-$  و... باشد [۲۳]. آنیون پنتاسیانونیتروزیل فرات (نیتروپروساید) را شاید بتوان قدیمی‌ترین کمپلکس

<sup>1</sup> - Mixed Valence

<sup>2</sup> - Indium Tin Oxide

نیتروزیل فلز شناخته شده دانست. سدیم نیتروپروساید یک ترکیب شیمیایی با فرمول  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$  می‌باشد که در سالهای اخیر از آن در اصلاح شیمیایی بسترهای مختلف، بهره گرفته شده است.

### ۱-۴- آنیون پنتاسیانونیتروزیل فرات (II) (نیتروپروساید)

تا سال ۱۹۷۵ ترکیبات مونوکسید نیتروژن ( $\text{NO}$ ) و دیگر گونه های فعال اکسید نیتروژن تنها از جنبه سمی بودن آنها و به عنوان یکی از اجزای تشکیل دهنده آلاینده های هوا، مورد توجه بودند اما امروزه به دلیل شناخت نقش اساسی  $\text{NO}$  در محیط بیولوژیکی، در پزشکی کاربرد وسیعی پیدا کرده‌اند [۲۴،۲۵]. واکنش پذیری مونوکسید نیتروژن ( $\text{NO}$ ) پیوند شده به یک فلز واسطه در ترکیبات حاوی فلز واسطه مرکزی، همیشه یکی از موارد مورد بحث در ترکیبات کئوردیناسیونی بوده است. زمانی که توانایی  $\text{NO}$  در اتصال و گسسته شدن از یک فلز واسطه مورد بررسی قرار می‌گیرد، پیش از همه چیز باید حالت اکسایش  $\text{NO}$  در کمپلکس مربوطه تعیین شود [۲۶]. کمپلکسهای نیتروزیل فلزات واسطه به علت متفاوت بودن آرایش الکترونی فلزات مرکزی و در نتیجه بر همکنش های متفاوت  $\text{M-NO}$  دارای اعداد کئوردیناسیون<sup>۱</sup> متعدد و خواص الکترونی متنوعی می‌باشند. گونه های حاوی لیگند نیتروزیل بدون در نظر گرفتن لیگندهای همراه به صورت  $\{\text{MNO}\}^n$  نشان داده می‌شوند که  $n$  نماینده تعداد الکترونها در اربیتال های  $d$  فلز واسطه  $\text{M}$  و  $\pi^*$  لیگند  $\text{NO}$  می‌باشد. معمولاً کمپلکسهای با عدد کئوردیناسیون ۶ و با  $n = 6, 7, 8$  رایج ترین شکل این کمپلکس ها می‌باشند. جهت سهولت و درک بهتر کمپلکس های حاوی  $\text{NO}$  با  $n$  معادل ۶، ۷، ۸ به ترتیب به صورت  $\text{NO}^+$ ،  $\text{NO}^\bullet$ ،  $\text{NO}^-$  نشان داده می‌شوند [۲۷].

تبادل درونی الکترون در گونه های  $\text{M-NO}$  منجر به پیدایش گونه هایی با درجه اکسیداسیون متفاوت از قبیل  $\text{M}(\text{NO}^-)$ ،  $\text{M}(\text{NO})$ ،  $\text{M}(\text{NO}^+)$  می‌شود. ساختمان الکترونی این ترکیبات را می‌توان توسط ابزارهای اسپکتروسکوپی مانند طیف سنجی مادون قرمز (IR) و  $\text{EPR}^2$  شناسایی کرد و یا با محاسبات تئوری مورد بررسی قرار داد [۲۷]. در سال ۱۹۸۱ مطالعات گسترده ای در مورد شناسایی

<sup>1</sup>- Coordination number

<sup>2</sup>- Electron paramagnetic resonanse