

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی تجزیه

دانشکده علوم

گروه علمی شیمی

عنوان پایان نامه :

بررسی الکتروشیمیایی اکسیداسیون کتکول و مشتقات آن در حضور نیترومتان

اساتید راهنما:

دکتر اسماعیل تماری

دکتر محمود پایه قدر

نگارش:

مرضیه احدی

اسفند ۱۳۸۷

چکیده

در این پایان نامه ، اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول و برخی از مشتقات آن در حضور نیترومتان به عنوان نوکلئوفیل بررسی شده است. روش ولتامتری چرخه ای و کولومتری در پتانسیل کنترل شده استفاده شده است. نتایج نشان می دهد که اکسیداسیون کتکول یا مشتقات آن در سطح الکتروود، گونه های الکتروفیل ارتوکینون ها را تولید می کند که در واکنش افزایشی مایکل به نیترومتان متصل شده و محصول نهایی را تولید می کنند. واکنش انجام شده ، تحت مکانیسم EC می باشد.

در مرحله بعد ، اثر حلال بر سرعت واکنش بررسی شده است .نتایج نشان می دهد ، افزایش سرعت واکنش متناسب با افزایش قطبیت حلال است. در نهایت ، ثابت سرعت مرحله شیمیایی مکانیسم EC ، با روش شبیه سازی دیجیتالی ولتامتری چرخه ای تخمین زده شد.

مقدمه.....أ

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱-الکتروستنز.....۱
- ۱-۱-۱-ولتامتری چرخه ای۲
- ۲-۱-معرفی انواع روش های الکتروشیمیایی۳
- ۱-۲-۱-پتانسیل سنجی۴
- ۲-۲-۱-پتانسیواستاتیک.....۴
- ۳-۱- معرفی سیستم های الکتروشیمیایی.....۴
- ۱-۳-۱- سیستم های برگشت پذیر.....۵
- ۲-۳-۱- سیستم های برگشت نا پذیر.....۶
- ۳-۳-۱- سیستم های شبه برگشت پذیر.....۶
- ۴-۱- واکنش های همگن همراه ۱-۴-۱- مکانیسم EC۷
- ۵-۱- برخی مزایای روش های الکتروشیمیایی در تهیه ترکیبات آلی (الکتروستنز)۱۰
- ۶-۱- برخی از عوامل موثر در یک سنتز الکتروشیمیایی با پتانسیل ثابت.....۱۱
- ۱-۶-۱- سل الکتروشیمیایی۱۱
- ۲-۶-۱-الکتروود ها۱۱
- ۳-۶-۱-حلال والکتروولیت حامل۱۲
- ۴-۶-۱-اثر دما۱۳
- ۷-۱- واکنش های نیتراسیون۱۴
- ۱-۷-۱- تقسیم بندی مکانیسم های نیتراسیون۱۵
- ۲-۷-۱- نیتراسیون هسته دوستی۱۵
- ۱-۲-۷-۱- جانشینی نیترو به جای هالوژن ها (Nitro-Dehalogenation)۱۵
- ۲-۲-۷-۱- جانشینی نیترو به جای دیازونیوم ها (Nitro-Deiazonation)۱۶
- ۳-۷-۱- نیتراسیون فنل ها۱۶
- ۸-۱- اهمیت سنتز ترکیبات نیترو۱۸

فصل دوم: بررسی منابع

۱-۲-۱- مروری بر پژوهش های انجام شده..... ۲۱

فصل سوم : مواد شیمیایی ، دستگاه ها و روش کار

۱-۳- مواد شیمیایی ۳۴

۲-۳- دستگاه ها..... ۳۴

۳-۳- تهیه محلول ها و بافرهای مورد استفاده ۳۶

فصل چهارم : بررسی های الکتروشیمیایی

۱-۴- مقدمه ۳۷

۲-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و غیاب نیترومتان ۳۷

۱-۲-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول و نیترومتان ۳۷

۲-۲-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول ، نیترومتان و کتکول - نیترومتان ۳۸

۳-۲-۴- بهینه سازی pH در حضور و غیاب حضور نیترومتان ۳۹

۴-۲-۴- بررسی رفتار اکسایش الکتروشیمیایی کتکول در غلظت های مختلف نوکلئوفیل ۴۴

۵-۲-۴- مطالعه اثر روبش مکرر بر ولتامتری چرخه ای کتکول در حضور نوکلئوفیل ۴۵

۶-۲-۴- مطالعه کولومتری کتکول در حضور نوکلئوفیل و الکترولیز در پتانسیل ثابت ۴۸

۷-۲-۴- مطالعه اثر روبش مکرر بر ولتامتری چرخه ای کتکول در حضور نوکلئوفیل ۵۰

۸-۲-۴- مکانیسم پیشنهادی واکنش الکتروشیمیایی اکسایش کتکول در حضور نیترومتان ۵۱

۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۴- ترشیو بوتیل کتکول در حضور و غیاب نیترومتان ۵۲

۱-۳-۴- بررسی اثر pH ۴- ترشیو بوتیل کتکول در حضور و غیاب نیترومتان ۵۲

۲-۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی اکسایش ۴- ترشیو بوتیل کتکول در غلظت های مختلف

نوکلئوفیل ۵۵

۳-۳-۴- مقایسه ولتاموگرام کتکول و ۴- ترشیو بوتیل کتکول در حضور نیترومتان ۵۷

۴-۳-۴- اثر سرعت روبش پتانسیل بر ولتاموگرام چرخه ای ۴- ترشیو بوتیل کتکول در حضور نیترومتان	۵۸.....
۴-۳-۵- مطالعه کولومتری ۴- ترشیو بوتیل کتکول در حضور نیترومتان	۶۰.....
۴-۳-۶- مطالعه اثر روبش مکرر بر ولتامتری چرخه ای واکنش ۴- ترشیو بوتیل کتکول در حضور نیترومتان	۶۱.....
۴-۳-۷- مکانیسم پیشنهادی واکنش الکتروشیمیایی اکسایش ۴- ترشیو بوتیل کتکول در حضور نیترومتان	۶۳.....
۴-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳و۴- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور و غیاب نیترومتان	۶۴.....
۴-۴-۱- بررسی رفتار ۳و۴- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور و غیاب نیترومتان	۶۴.....
۴-۴-۲- بررسی اثر pH بر روی واکنش اکسیداسیون ۳و۴- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور نیترومتان	۶۶.....
۴-۴-۳- بررسی اثر غلظت نیترومتان در واکنش با ۳و۴- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید	۶۸.....
۴-۴-۴- بررسی اثر سرعت روبش بر ولتامتری چرخه ای ۳و۴- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور نیترومتان	۶۹.....
۴-۴-۵- مطالعه کولومتری ۳و۴- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور نیترومتان	۷۱.....
۴-۴-۶- مطالعه اثر روبش مکرر بر ولتامتری چرخه ای واکنش ۳و۴- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور نیترومتان	۷۳.....
۴-۴-۷- مکانیسم پیشنهادی واکنش الکتروشیمیایی اکسیداسیون ۳و۴- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور نیترومتان	۷۴.....
۴-۵-۵- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳- متیل کتکول در حضور و غیاب نیترومتان	۷۵.....
۴-۵-۱- بررسی رفتار ۳- متیل کتکول در حضور و غیاب نیترومتان	۷۵.....
۴-۵-۲- بررسی اثر pH بر اکسیداسیون الکتروشیمیایی ۳- متیل کتکول در حضور نیترومتان	۷۶.....
۴-۵-۳- بررسی اثر غلظت نیترومتان در واکنش با ۳- متیل کتکول	۷۸.....
۴-۵-۴- بررسی اثر سرعت روبش بر ولتامتری چرخه ای ۳- متیل کتکول در حضور نیترومتان	۷۹.....
۴-۵-۵- مطالعه کولومتری ۳- متیل کتکول در حضور نیترومتان	۸۱.....

۴-۵-۶- مطالعه اثر روبش مکرر بر ولتاژتری چرخه ای واکنش ۳-متیل کتکول در حضور نیترومتان	۸۳.....
۴-۵-۷- مکانیسم پیشنهادی واکنش الکتروشیمیایی اکسیداسیون ۳- متیل کتکول در حضور نیترومتان	۸۴.....
۴-۶- بررسی اثر حلال در واکنش کتکول با نیترومتان	۸۵.....
۴-۷-۷- بررسی سینتیکی	۹۳.....
۴-۷-۱- تعیین ثابت سرعت واکنش از روش مشابه سازی عددی	۹۳.....
۴-۷-۲- شبیه سازی دیجیتالی	۹۴.....
۴-۷-۳- تعیین سرعت واکنش از روش های تجربی	۹۴.....
۴-۸- مکانیسم EC	۹۶.....
۴-۹-۱- اثر پارامترهای شبیه سازی بر روی مکانیسم EC	۹۶.....
۴-۹-۱- اثر ثابت سرعت هموزن	۹۶.....
۴-۹-۲- اثر غلظت گونه ها (الکترواکتیو و غیر الکترواکتیو)	۹۸.....
۴-۹-۳- تأثیر سرعت روبش پتانسیل	۹۹.....
۴-۱۰- شبیه سازی ولتاموگرام های کتکول ، ۳- متیل کتکول ، ۳و۴ دی هیدروکسی بنزوئیک اسید و ۴- ترشیو بوتیل کتکول در حضور نیترومتان	۱۰۰.....
۴-۱۰-۱- ولتاموگرام تجربی و شبیه سازی شده کتکول	۱۰۰.....
۴-۱۰-۲- ولتاموگرام تجربی و شبیه سازی شده ۳- متیل کتکول	۱۰۱.....
۴-۱۰-۳- ولتاموگرام تجربی و شبیه سازی شده ۳و۴ دی هیدروکسی بنزوئیک اسید	۱۰۱.....
۴-۱۰-۴- ولتاموگرام تجربی و شبیه سازی شده ۴- ترشیو بوتیل کتکول	۱۰۲.....
۴-۱۱- بحث و نتیجه گیری	۱۰۵.....
منابع	۱۰۷.....
پیوست	۱۱۱.....

مقدمه

یکی از زمینه های موجود در الکتروشیمی استفاده از این علم برای سنتز ترکیبات مختلف خصوصاً ترکیبات آلی است که تحت عنوان سنتز الکتروشیمیایی شناخته می شود. امروزه روش های مستقیم و یا غیر مستقیم الکتروشیمیایی در سنتز ترکیبات آلی جایگزین بسیاری از روش های شیمیایی شده اند که منجر به تولید محصول هایی با درجه خلوص بالا می شوند و همچنین مراحل انجام آزمایش به یک یا دو مرحله کاهش می یابد.

امروزه الکتروشیمی کاربرد وسیعی در زمینه صنعت پیدا کرده است که از آن جمله می توان به پوشش دهی سطوح، تولید فلزات از طریق استخراج، تخلیص، تصفیه محلول الکترولیت ها به منظور استفاده مجدد، تصفیه فاضلاب ها، ساخت باتری ها و پیل های سوختی و غیره اشاره کرد. در سال های اخیر مطالعه واکنش بین کینون های حاصل از اکسیداسیون کتکول و نوکلئوفیل ها به دلیل اهمیت مکانیسمی و سنتزی این واکنش ها، رشد وسیعی یافته است. تعداد زیادی از این کینون ها با ساختارهای متنوع توسط طبیعت تولید شده و حتی بسیاری از این ترکیبات نقش مهمی را در انتقال الکترون در سیستم های حلقوی زنده ایفا می کنند [۱-۲].

کتکول ها به طور گسترده در محیط زیست، به خصوص به عنوان سازندگان اصلی گیاهان خوراکی استفاده می شوند، همچنین کتکول ها به طور گسترده در عکاسی، رنگ کردن خز، تولید لاستیک و پلاستیک و در صنعت داروسازی مورد استفاده قرار می گیرند [۳]. همچنین کتکول و مشتقاتش نقش مهمی نیز در فرایندهای سوخت و ساز پستانداران ایفا می کنند [۴].

در این پایان نامه در فصل اول اهمیت الکترو سنتز بررسی شده است. و لتامتری چرخه ای به عنوان یک روش پتانسیو استاتیک بررسی شده است و چگونگی استفاده از ولتامتری چرخه ای برای بررسی واکنش های شیمیایی همراه با واکنش های الکتروشیمیایی توضیح داده شده است. در ادامه اهمیت سنتز ترکیبات حاوی نیترو و الکتروشیمی آنها بیان شده است.

در فصل دوم مروری بر واکنش های الکتروشیمیایی کتکول ها صورت گرفته است.

در فصل سوم به طور مختصر به مواد شیمیایی و دستگاه های مورد نیاز اشاره شده است.

در فصل چهارم نیز رفتار الکتروشیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور نیترومتان به عنوان نوکلئوفیل مورد بررسی قرار گرفته است. رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حلال های مختلف و همچنین شبیه سازی کامپیوتری ولتاموگرام ها از دیگر مطالب این فصل است.

۱-۱- الکترو سنتز

الکترو سنتز یک روش شناخته شده است و دانش قابل توجهی در مورد انواع واکنش هایی که در کاتد و آند اتفاق می افتد وجود دارد. از یک دیدگاه روش های الکتروشیمیایی برای سنتز مولکول های آلی یک روش غیر گرمایی و منحصر به فرد است، نظر به اینکه سرعت واکنش ها معمولاً با افزایش پتانسیل الکتروود افزایش می یابد، و این برای انجام واکنش هایی با انرژی فعال سازی بالا، در درجه حرارت کم امکان پذیر است. در واقع در بیشتر موارد محصول های واکنش های شیمیایی الکتروشیمیایی شبیه یکدیگر هستند، البته اگر معرف های شیمیایی شبیه الکترو عمل کرده و مراحل انتقال الکترون مجزا را بدون انتقال اتم انجام دهند. یک مزیت ویژه الکترو سنتز، کنترل پتانسیل الکترو است و همچنین می توان از اکسیداسیون بیشتر محصول های تولید شده (به طریق شیمیایی) جلوگیری کرد.

با کاربرد روش های الکترو تجزیه ای^۱ مختلف می توان مکانیسم فرایندهای ردوکس را با جزئیات مطالعه کرد و از جمله روش های آموزنده در الکتروشیمی تجزیه ای روش ولتامتری چرخه ای است [۵].

از دیگر مزایای الکترو سنتز تولید غلظت های مفید از رادیکال آنیون ها یا رادیکال کاتیون ها است که از روش شیمیایی به آسانی امکان پذیر نیست و همچنین آلودگی مربوط به محصول های جانبی حذف و یا کم می شوند. مراحل سنتز به یک یا دو مرحله ساده می شوند و امکان دستیابی به محصولهایی با خلوص زیاد نیز وجود دارد [۶].

روش های الکتروشیمیایی تجزیه (تأثیر متقابل شیمی و الکتروسیسته) یعنی اندازه گیری کمیت های الکتریکی، مانند پتانسیل و بار و ارتباط آنها با پارامترهای شیمیایی را شامل می شوند.

چنین استفاده ای از اندازه گیری های الکتریکی برای هدف تجزیه ای، گستره وسیعی از کاربردها را بوجود می آورد که بررسی های زیست محیطی، کنترل کیفیت صنعتی و تجزیه های زیست پزشکی را در بر می گیرد. پیشرفت ها در سال های ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۰، شامل توسعه الکترودهای بسیار ریز، طراحی سطوح تماس مناسب و تک لایه های مولکول، تلفیق اجزای زیستی با انتقال دهنده های الکتروشیمیایی، ابداع روش های ولتامتری برای مقادیر بسیار کم، کاوشگرهای میکروسکوپی با توان

جداسازی بالا و تهیه ابزارهای مولکولی و آشکارسازهای جریانی کارآمد، به افزایش قابل توجه در فراگیر شدن روش های الکتروشیمیایی تجزیه و گسترش در قلمروهای جدید منتهی شده است. درحقیقت، کاوشگرهای الکتروشیمیایی نقش قابل توجهی در توسعه حسگرهای شیمیایی دارند [۷].

۱-۱-۱- ولتامتری چرخه ای

ولتامتری چرخه ای، روشی است که بیشترین کاربرد را در دریافت اطلاعات کیفی درباره واکنش های الکتروشیمیایی دارد. قدرت ولتامتری چرخه ای از توانایی آن در تأمین سریع اطلاعات چشمگیر درباره ترمودینامیک فرایندهای ردوکس و سینتیک واکنش های انتقال الکترون ناهمگن و نیز در مورد واکنش های شیمیایی و فرایندهای جذب سطحی همراه حاصل می شود. ولتامتری چرخه ای غالباً اولین آزمایش انجام گرفته در یک بررسی الکتروشیمی تجزیه ای است. به ویژه این روش تعیین محل سریع پتانسیل های ردوکس گونه های فعال الکتریکی و ارزیابی مناسب تأثیر محیط برفریند ردوکس را ارائه می کند. ولتامتری چرخه ای شامل روبش خطی الکتروود کار^۱ ساکن (در یک محلول بی حرکت) با استفاده از یک برنامه پتانسیل مثلثی است، بسته به اطلاعات مورد نیاز یک یا چندین چرخه می تواند به کار رود. در طول روبش پتانسیل پتانسیواستات^۲ جریان حاصل از پتانسیل اعمال شده را اندازه می گیرد. نمودار شدت جریان بر حسب پتانسیل به دست آمده، یک ولتاموگرام چرخه ای نامیده می شود. ولتاموگرام چرخه ای تابعی پیچیده و وابسته به زمان تعداد زیادی از پارامترهای فیزیکی و شیمیایی است.

ساده ترین روش روبش پتانسیل، ولتامتری با روبش خطی (LSV) است که روبش پتانسیل الکتروود بین دوحد E_1 و E_2 با سرعت معین (V) است. روش مفید و پرکاربرد دیگر، ولتامتری چرخه ای (CV) است. شکل موج در ابتدا مشابه LSV است، اما به محض رسیدن به پتانسیل E_2 ، روبش در جهت معکوس انجام می شود. هنگامی که برای اولین بار ولتامتری چرخه ای برای مطالعات سیستمی به کار برده می شود، معمولاً با آزمایش های کیفی شروع می شود تا اطلاعات اولیه، قبل از انجام بررسی های نیمه کیفی و کمی برای محاسبه عامل های سینتیکی، برای سیستم به دست آید.

در یک مطالعه کیفی، ولتاموگرام‌ها برای مقادیر مختلف E_1 و E_2 و E_3 در محدوده وسیعی از سرعت‌های روبش ثبت می‌شود. معمولاً پیک‌های متعددی ظاهر می‌شود که با مشاهده چگونگی پیدایش و زوال پیک‌ها به هنگام تغییر سرعت روبش و محدود شدن گستره پتانسیل، و نیز با توجه به تفاوت بین چرخه‌های اول و چرخه‌های بعدی غالباً اطلاعات مکانیسمی مفیدی به دست می‌آید. همچنین از روی وابستگی سرعت روبش به دامنه پیک‌ها می‌توان از نقش انتشار، جذب سطحی و واکنش شیمیایی همراه آگاه شد.

روش‌های پلاروگرافی و یا ولتامتری چرخه‌ای مشابه با پلاروگرافی پیمایش خطی سریع است. تفاوت بین این دو در نحوه پیمایش ولتاژ است. در ولتامتری چرخه‌ای، پیمایش شکل مثلثی به خود می‌گیرد، یعنی ابتدا پتانسیل به طور خطی تا یک پیک افزایش می‌یابد و سپس با همان سرعت به نقطه آغازی خود کاهش داده می‌شود.

در ساده‌ترین واکنش‌های الکترودی‌و در یک سیستم سه الکترودی بدون غشاء الکترودی جامد مسطح است که واکنش اصلی در روی آن انجام می‌شود. الکترودی شاهد^۱ یک الکترودی غیر قطبیده با پتانسیل ثابت و الکترودی سوم الکترودی مخالف^۲ است که واکنش مخالف سطح الکترودی کار، روی سطح آن انجام می‌شود [۷].

۱-۲- معرفی انواع روش‌های الکتروشیمیایی

تمایز بین روش‌های مختلف الکتروشیمیایی به نوع سیگنال الکتریکی مورد استفاده برای اندازه‌گیری مربوط می‌شود. دونوع اصلی از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی تجزیه، شامل روش‌های پتانسیل‌سنجی و پتانسیو استایی است که هر دونوع حداقل احتیاج به دو الکترودی (هادی) و یک محلول در تماس با الکترودها (الکترولیت) دارند که پیل الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهند. بنابراین سطح الکترودی محل ارتباط یک هادی یونی^۳ و یک هادی الکترونی^۴ است. یکی از این دو الکترودی به آنالیت (یا آنالیت‌های) هدف جواب می‌دهد و بنابراین به نام الکترودی شناساگر (یا کار) نامیده می‌شود دارای پتانسیل ثابت (مستقل از خواص محلول) است [۷].

1-Reference Electrode
3-Ionic Conductor

2-counter electrode
4-Electronic Conductor

۱-۲-۱- پتانسیل سنجی

پتانسیو متری اهمیت کاربردی زیادی دارد و یک روش ایستا است که از اندازه گیری پتانسیل در میان غشا اطلاعاتی درباره ترمودینامیک نمونه بدست می آید. انواع مختلفی از مواد به عنوان غشا استفاده می شوند که هر کدام بر اساس فرایندهای مختلف تشخیص یون عمل کرده و در نهایت انتخابگری بالایی را ایجاد می کنند [۷].

۲-۲-۱- پتانسیو استاتیک

روش های پتانسیل کنترل شده وابسته به مطالعه فرایندهای بار در حد فاصل محلول و الکتروود هستند. نقش پتانسیل در اینجا شبیه به طول موج در اندازه گیری های نوری است و مثل یک پارامتر قابل کنترل در نظر گرفته می شود و به صورت فشار الکترون (نیروی که گونه های شیمیایی برای بدست آوردن یا از دست دادن الکترون دارند) تعریف می شود. بنابراین جریان حاصل نشان دهنده سرعتی است که در آن الکترون ها در حد فاصل محلول الکتروود حرکت می کنند. بنابراین روش های پتانسیو استاتیک می توانند گونه های شیمیایی را که الکتروفعال هستند (می توانند احیا یا اکسید شوند) اندازه گیری کنند. البته ترکیبات غیر الکتروفعال^۱ به صورت غیر مستقیم مثلاً^۲ با فرایندهای مشتق سازی شناسایی می شوند.

برخی مزایای روش های با پتانسیل کنترل شده شامل: حساسیت بالا، انتخابگری نسبت به گونه های الکتروفعال، گستره خطی بالا، ابزارهای ارزان و در دسترس و کاربرد گسترده وسیعی از الکتروودها هستند. حد تشخیص های کم حتی با به کار بردن حجم های خیلی کم نمونه (۵ تا ۲۰ μl) بدست می آید و بنابراین همین خصوصیت اجازه اندازه گیری مقادیر^{۱۳-} تا^{۱۵-} مول آنالیت رامی دهد. انتخابگری بیشتر با جفت شدن روش پتانسیل کنترل شده با روش های کروماتوگرافی یا نوری بدست می آید [۷].

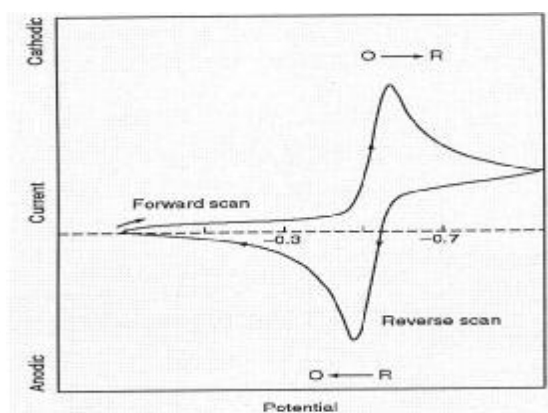
۳-۱- معرفی سیستم های الکتروشیمیایی

در این بخش به بررسی انواع سیستم های الکتروشیمیایی و روش های تشخیصی انواع

مکانیسم ها اشاره می شود:

۱-۳-۱ - سیستم های برگشت پذیر

در طی روبش پتانسیل، پتانسیواستات جریان را گزارش می کند و منحنی جریان - پتانسیل یک ولتاموگرام چرخه ای نام دارد. ولتاموگرام های چرخه ای تابعی از زمان و یک سری عوامل فیزیکی و شیمیایی هستند. شکل ۱-۱ پاسخ قابل انتظار از یک زوج ردوکس برگشت پذیر در یک چرخه پتانسیل تکی را نشان می دهد. فرض شده که در ابتدا فقط فرم O وجود دارد، بنابراین در این مرحله یک روبش پتانسیل منفی برای نیم سیکل اول انتخاب می شود. یک جریان کاتدی شروع می شود، سپس افزایش یافته تا اینکه به شکل یک پیک می شود، سپس جهت روبش پتانسیل عکس شده و مولکول های R تولید شده و نزدیک سطح دوباره به O اکسید شده و در نتیجه یک پیک آنودی دیده می شود.



شکل ۱-۱: نمونه ای از ولتاموگرام چرخه ای برای یک فرایند ردوکس برگشت پذیر

آزمون های تشخیصی برای ولتاموگرام های چرخه ای فرایندهای برگشت پذیر در ۲۵ درجه سانتیگراد عبارتند از:

$$1. \Delta E = E_{pa} = E_{pc} = (59/n) \text{ mv}$$

$$2. |E_p - E_{p/2}| = (28/n) \text{ mv}$$

$$3. |I_{pa}/I_{pc}| = 1$$

$$4. E_p \text{ مستقل از } n \text{ است.}$$

$$5. \text{ در پتانسیل های بیشتر از } E_p, I \text{ متناسب با } t^{-1/2} \text{ است.}$$

۱-۳-۲- سیستم های برگشت نا پذیر

بارزترین خصوصیت سیستم های برگشت نا پذیر کند بودن واکنش مبادله الکترون یا به عبارتی کوچک بودن k° سیستم هاست. در یک فرایند برگشت نا پذیر ملاحظه می شود که علاوه بر افزایش فاصله دو پیک بر اثر افزایش سرعت روبش، ارتفاع پیک نیز نسبت به سیستم برگشت پذیر اندکی کاهش می یابد. احتمالاً "خصوصیت بارز و لتاموگرامهای چرخه ای برای سیستم برگشت نا پذیر، ظاهر نشدن پیک برگشت است، اما این خصوصیت به تنهایی لزوماً دلیلی بر وجود فرایند انتقال الکترون برگشت نا پذیر نیست، شاید مربوط به واکنش شیمیایی مؤخر سریع باشد. بنابراین سایر آزمون ها نیز برای تشخیص باید انجام شود این آزمون ها شامل موارد ذیل است:

۱. پیک برگشت مشاهده نمی شود.
۲. I_{pc} متناسب با $n^{1/2}$ است.
۳. E_{pc} به اندازه $(\alpha_c n_\alpha) / 30$ میلی ولت به ازای هر ده برابر افزایش در n ، جابه جا می شود.

$$|E_p - E_{p/2}| = 48 / (\alpha_c n_\alpha) \text{ mv} \quad ۴$$

۱-۳-۳- سیستم های شبه برگشت پذیر

این نوع سیستم ها حد واسط سیستم های برگشت پذیر و برگشت نا پذیر هستند. پیک ها به مقدار زیادی از هم فاصله می گیرند و جریان با هر دو عامل انتقال جرم و انتقال بار کنترل می شود در ناحیه شبه برگشت پذیر هر دو واکنش رفت و برگشت در جریان مشاهده شده سهیم هستند. آزمون های تشخیصی برای این نوع سیستم ها عبارتند از:

۱. $|I_p|$ با $n^{1/2}$ افزایش می یابد، ولی متناسب با آن نیست.
۲. $|I_{pa}/I_{pc}| = 1$ مشروط بر این که $\alpha_c = \alpha_a = 0.5$
۳. ΔE_p بزرگتر از $59/n$ میلی ولت است و با افزایش n افزایش می یابد.
۴. E_{pc} با افزایش n در جهت منفی جابه جا می شود.

۱-۴- واکنش های همگن همراه

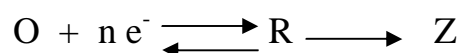
ولتامتری چرخه ای شاید قوی ترین روش برای بررسی واکنش های شیمیایی همراه باشد. با این که روش های دیگری مانند الکتروود صفحه چرخان برای بدست آوردن داده های سینتیکی مناسب است، ولتامتری چرخه ای این مزیت را دارد که برای مطالعات اولیه مکانیسمی چون تشخیص و شناسایی حدواسط های واکنش نیز مطلوب است.

ولتاموگرام های چرخه ای را باید در گستره وسیعی از شرایط ممکن قبل از هرگونه کوشش برای تفسیر داده ها ثبت کرد و بویژه باید مقیاس زمانی آزمایش (با به کار گیری گستره ای از سرعت های روبش) و محدوده پتانسیل را برای آگاهی از وجود فرایند دیگری به همراه فرایند مورد نظر تغییر داد. همچنین ثبت کردن ولتاموگرام های چرخه ای متوالی ضروری است و همچنین داده های حاصل از چرخه اول را برای به دست آوردن پارامترهای سینتیکی باید تحلیل کرد. روبشهای بعدی بخوبی می تواند پیکی را نشان دهد که در روبش اول ظاهر نشده است، مشروط بر آنکه گونه های فعال الکتریکی به وسیله واکنش های شیمیایی تشکیل شود و در نتیجه چرخه n ام اطلاعات مهمی درباره مکانیسم به دست دهد. گستره سرعت روبش مفید برای ولتامتری چرخه ای حدود 1 mV s^{-1} تا چند صد Vs^{-1} است. این محدوده امکان تعیین ثابت های سرعت مرتبه اول را در گستره 10^{-1} تا 10^4 s^{-1} فراهم می کند، در مورد فرایندهای مرتبه دوم با انتخاب دقیق شرایط می توان به مطالعه واکنش های با سرعت های نزدیک به حد کنترل شده با انتشار پرداخت [۸].

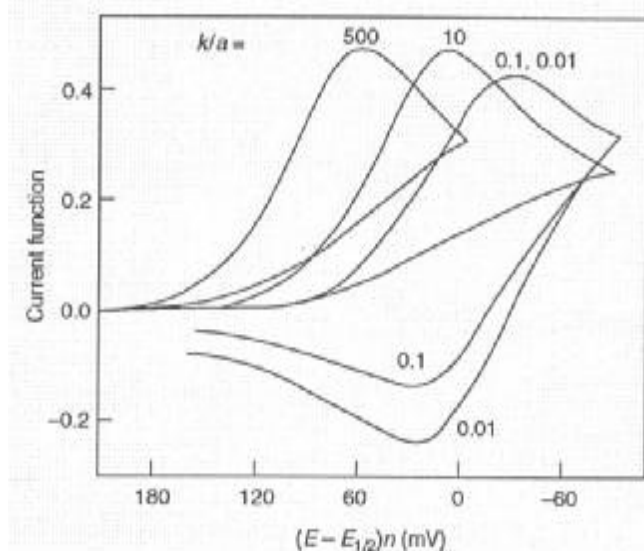
۱-۴-۱- مکانیسم EC

یکی از مهمترین کاربردهای ولتامتری چرخه ای تشخیص کیفی واکنش های شیمیایی است که نسبت به واکنش های ردوکس مقدم یا مؤخر هستند. مکانیسم اینگونه واکنش های الکتروشیمیایی، معمولاً با استفاده از حروف E و C (به ترتیب برای مراحل ردوکس و شیمیایی) و به ترتیب مراحل در طرح واکنش، طبقه بندی می شوند. وقوع اینگونه واکنش های شیمیایی، که مستقیماً غلظت سطحی موجود گونه الکتروفعال را تحت تأثیر قرار می دهند، در فرایندهای ردوکس بسیاری از ترکیبات آلی و معدنی مهم متداول است. تغییر در شکل ولتاموگرام ها که نتیجه رقابت شیمیایی برای واکنشگر یا محصول واکنش الکتروشیمیایی است، می تواند برای توضیح مسیر واکنش ها و فراهم کردن اطلاعات شیمیایی قابل اعتماد درباره حدواسط های فعال بسیار مفید باشد.

برای مثال زمانیکه سیستم ردوکس با یک واکنش شیمیایی دنبال می شود، از آن بانام مکانیسم EC یاد می شود.



ولتاموگرام چرخه ای یک پیک برگشت کوچک را نمایش می دهد (زیرا R به طور شیمیایی از سطح الکتروود خارج می شود) و نسبت پیک $i_{p,r} / i_{p,f}$ کوچکتر از واحد است و مقدار صحیح نسبت پیک می تواند برای برآورد ثابت سرعت مرحله شیمیایی به کار رود. در حالت نهایی، واکنش شیمیایی ممکن است خیلی سریع باشد و همه R تبدیل به Z شود و هیچ پیک برگشتی مشاهده نشود. اطلاعات اضافی درباره سرعت این واکنش های شیمیایی همراه را از روی تغییر سرعت روبش می توان بدست آورد. در شکل ۱-۲ نسبت ثابت سرعت مرحله شیمیایی به سرعت روبش نشان داده شده است که نسبت پیک برگشت به رفت را کنترل می کنند. بیشتر اطلاعات مفید زمانی بدست می آید که زمان لازم برای انجام واکنش در درون مقیاس زمانی آزمایش باشد. برای سرعت های روبش ۰/۰۲ تا ۲۰۰ ولت بر ثانیه مقیاس زمانی قابل حصول در حدود ۰/۱ تا ۱۰۰ میلی ثانیه است [۷].



شکل ۱-۲: ولتاموگرام های چرخه ای برای انتقال الکترون برگشت پذیر همراه با یک مرحله شیمیایی برگشت ناپذیر مؤخر برای نسبت های متفاوت ثابت سرعت شیمیایی بر سرعت روبش k/a ، که در آن $a = nFn / RT$ است.

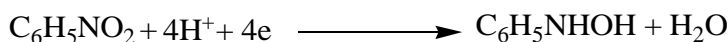
از جمله آزمونهای تشخیصی برای واکنش های EC موارد زیر است:

۱. $|I_{pA} / I_{pC}|$ کمتر از یک است، اما با افزایش v به سمت یک میل می کند.
۲. $I_{pC} / v^{1/2}$ با افزایش v اندکی کاهش می یابد.
۳. مقدار E_p^C نسبت به حالت برگشت پذیر مثبت تر است.
۴. E_p^C با افزایش v به سمت منفی جا به جا می شود و در ناحیه سینتیکی محض به ازای هر ده برابر افزایش v به اندازه $30/n$ میلی ولت جا به جا می شود (این تغییرات برای واکنش مرتبه دوم $19/n$ میلی ولت است [۸]).

۱-۵- برخی مزایای روش های الکتروشیمیایی در تهیه ترکیبات آلی (الکتروسنتز)

روش های الکتروشیمیایی در مقایسه با واکنش های شیمیایی دارای مزیت های ویژه ای هستند که به برخی از این عوامل اشاره می شود:

۱- روش الکتروشیمیایی انتخابی است. در انجام فرایند الکترولیز با اعمال یک پتانسیل معین به الکتروود مورد نظر می توان واکنش اکسایش و یا کاهش را تا مرحله مورد نظر پیش برد. این در حالی است که در واکنش های شیمیایی یافتن یک اکسنده و یا کاهنده خاصی که دارای نقش انتخابی باشد و بتواند واکنش اکسیداسیون و یا احیا را تا مرحله خاصی پیش ببرد مشکل است. به عنوان مثال با اعمال پتانسیل $E = -0.25 \text{ V}$ در محیط اسیدی و در سطح کاتد جیوه می توان نیتروبنزن را به فنل هیدروکسیل آمین تبدیل کرد.



حال آنکه اگر کاهش نیتروبنزن به طریقی شیمیایی عملی شود محصول واکنش آنیلین خواهد بود.

۲- محصول های واکنش های الکتروشیمیایی اغلب خالص ترند و بنابراین نیاز کمتری به انجام مراحل خالص سازی دارند [۹].

۳- انتخاب یک محیط مناسب برای انجام الکترولیز خیلی آسان تر از روش های شیمیایی است به دلیل اینکه با استفاده از اکسید کننده ها و یا کاهنده ها به عنوان شناساگر در روش های شیمیایی مشکل انحلال این موارد در محیط نیز مطرح می شود [۹ و ۱۰].

۴- از نقطه نظر زیست محیطی، واکنش های الکتروشیمیایی تحت شرایط ملایم نظیر دمای اتاق و فشار اتمسفر و با استفاده از جریان الکتریکی انجام می شوند [۱۰].

قبل از آنکه یک سنتز الکتروشیمیایی انجام شود باید مشخص شود که تحت چه شرایطی از لحاظ ماهیت و مشخصه هندسی الکترودها، حلال و الکترولیت حامل، پتانسیل اعمال شده، درجه حرارت و غلظت مواد، سنتز مورد نظر انجام می شود. در زیر اثر برخی از عوامل تجربی در انجام یک فرایند الکترولیز آورده شده است.

۱-۶-۱- برخی از عوامل موثر در یک سنتز الکتروشیمیایی با پتانسیل ثابت

۱-۶-۱- سل الکتروشیمیایی

به منظور انجام یک سنتز الکتروشیمیایی آلی موفق ابتدا از یک سلول الکتروشیمیایی استفاده می شود. سل های مورد استفاده برای یک سنتز الکتروشیمیایی شامل دو نوع اصلی هستند: سل های تک خانه ای: که در آن الکترودهای کار، کمکی و شاهد در یک محلول قرار می گیرد.

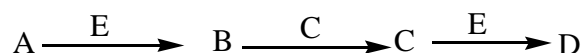
سل های دو خانه ای: که در آن یک غشای نیمه تراوا بین کاتد و آند قرار می گیرد. یک غشای ایده آل باید از نظر شیمیایی خنثی باشد. از طرفی بوسیله حلال، واکنشگرها و محصول ها نفوذناپذیر باشد، اما در عین حال به یون ها اجازه تردد دهد. این در حالی است که حداقل محلول باید از غشا عبور کند [۱۱].

۱-۶-۲- الکترودها

الکترودها بکار رفته در یک سنتز الکتروشیمیایی اثر مهمی بر واکنش دارد به نحوی که با تغییر پتانسیل الکترودها کار نوع واکنش الکترودی و در نهایت طبیعت محصول ها نیز تغییر می کند. فلزات بی اثری مثل پلاتین و طلا به طور وسیعی به عنوان آند در محیط های آلی (به علت پایداری آنها در برابر اکسایش) استفاده می شوند. کربن و گرافیت نیز به طور گسترده ای به عنوان آند بکار گرفته شده اند.

الکترودهای کار می توانند از فلزات یا سایر مواد هادی به شکل های صفحه ای^۱، سیمی^۲، ورقه ای^۳ و غیره تهیه شوند.

فرایندهای الکتروشیمیایی با توجه به ویژگی سطح الکتروود بسیار ویژه اند. این ویژگی اساساً به علت خواص کاتالیزوری و جذبی در فلزات مختلف است. نوع محصول بدست آمده حتی می تواند بر حسب اینکه الکتروود بکار رفته مسطح (دوبعدی) و یا متخلخل (سه بعدی) دارد، تفاوت کند. این امر به خصوص زمانی اهمیت بیشتری پیدا می کند که واکنش اولیه انجام شده در سطح الکتروود موجب تولید جسمی شود (B) که مستعد برای تبدیل به ماده الکترواکتیو (C) باشد. (مکانیسم (ECE) در این صورت تنها جسم D که محصول اکسیداسیون و یا احیای جسم B روی الکتروود مسطح است، بدست می آید).



به عکس در سطح الکتروود های متخلخل با به گردش در آوردن محلول در اطراف الکتروود ممکن است که با تغییر مقدار سرعت و کاهش زمان تماس محلول- الکتروود بتوان جسم B را با راندمان مناسبی بدست آورد [۹ و ۱۱].

۱-۶-۳- حلال و الکتروولیت حامل

واکنش الکتروشیمیایی می تواند فقط در یک فاز مایع که جریان الکتریکی را هدایت می کند رخ دهد. این مایع شامل یون هایی است که جریان را عبور می دهند. بنابراین حلال انتخاب شده برای محیط واکنش الکتروشیمیایی باید مواد اولیه را، علاوه بر حل کردن الکتروولیت در خود حل کند (لازم به حل شدن محصول نیست). همچنین ضریب دی الکتریک آن به اندازه کافی زیاد باشد تا یونیزه شدن به خوبی انجام شود و کل محیط به صورت یک هادی در بیاید.

آب به عنوان یک حلال با ثابت دی الکتریک بالا در مطالعه های ولتامتری و واکنش های

-
- 1-Plates
 - 2-wires
 - 3-sheets