

## Ηλεκτροχημεία

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των Μεταλλοϊόντων μετάπτωσης είναι ότι έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια στα d τροχιακά τους και μπορούν να έχουν περισσότερες από μία σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις. Αυτό μπορεί να φανεί χρήσιμο τόσο σε διάφορα Βιολογικά συστήματα τα οποία χρησιμοποιούν μεταλλοϊόντα για διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων (παραδείγματα) όσο και στην επιστήμη υλικών όπου διάφορες ενώσεις με απλή μεταβολή της οξειδωτικής βαθμίδας ενός μεταλλοϊόντος που συμμετέχει σε μια ένωση αλλάζουν οι φυσικές τους ιδιότητες.

### ➤ Υπάρχει ανάγκη να γνωρίζουμε πόσο εύκολα μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί μία ένωση

(Ουσιαστικούς λόγους που έχουν να κάνουν με τη δυνατότητα χρήσης της ένωσης σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Για παράδειγμα μία ένωση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε σύστημα στο οποίο υπάρχει δυναμικό  $\chi$ , θα ήταν σταθερή?

Πρακτικούς, εάν είναι δυνατή η σύνθεση της, τη σταθερότητά της, την ευκολία ή τη δυσκολία απομόνωσης των προϊόντων οξείδωσης ή αναγωγής της, κλπ.

Πριν ασχοληθούμε με τις βασικές τεχνικές με τις οποίες μπορεί να διερευνηθεί η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των διαφόρων ενώσεων να αναφερθούμε σε κάποιες βασικές αρχές της ηλεκτροχημείας (συμβάσεις και στην θερμοδυναμική των δυναμικών των ηλεκτροδίων και των ημιαντιδράσεων) για τις οποίες είχαμε μιλήσει και σε προπτυχιακό επίπεδο.

## Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

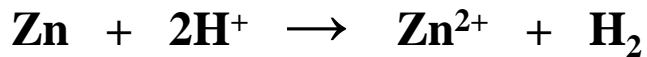
1. Το δυναμικό του κανονικού ηλεκτροδίου του υδρογόνου ( $\alpha_{\text{H}^+} = 1.00$ ) έχει αυθερέτως οριστεί ότι είναι 0.00 V.
2. Εάν κατασκευάσουμε ένα στοιχείο που αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο υδρογόνου κι ένα δεύτερο ηλεκτρόδιο ( $\text{M}^{\text{n}+}/\text{M}$ ) ενός μετάλλου M εμβαπτισμένο σε διάλυμα του  $\text{M}^{\text{n}+}$  με ενεργότητα = 1, μπορούμε να μετρήσουμε το δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων στο στοιχείο. Δεδομένου ότι το δυναμικό του ηλεκτροδίου υδρογόνου θεωρείται = 0.00 V το δυναμικό του ηλεκτροδίου  $\text{M}^{\text{n}+} / \text{M}$  είναι εξ' ορισμού το ίδιο με το μετρούμενο δυναμικό του στοιχείου. Εάν το μεταλλικό ηλεκτρόδιο είναι θετικά φορτισμένο σε σχέση με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου (πχ  $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ ), το δυναμικό του ηλεκτροδίου του μετάλλου ορίζεται ως θετικό ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.337 \text{ V}$ ). Εάν το μέταλλο τείνει να χάσει ηλεκτρόνια ευκολότερα από το υδρογόνο και συνεπώς το μεταλλικό ηλεκτρόδιο αποκτά αρνητικό φορτίο (πχ  $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ ), το ηλεκτρόδιο ορίζεται ότι έχει αρνητικό δυναμικό ( $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V}$ ). Αυτή η σύμβαση είναι χρήσιμη διότι έχει ως αποτέλεσμα μία απλή, αμετάβλητη ποσότητα για το δυναμικό ηλεκτροδίου για κάθε ηλεκτρόδιο. Οι περισσότεροι φυσικοχημικοί, αλλά και οι ανόργανοι χημικοί ενδιαφέρονται περισσότερο για τη θερμοδυναμική των ημιαντιδράσεων παρά για το ηλεκτροστατικό δυναμικό του ως προς το κανονικό ηλεκτρόδιο υδρογόνου. Η σύμβαση που σχετίζεται με τη θερμοδυναμική μπορεί να αποκαλεστεί *θερμοδυναμική σύμβαση*. Αυτή η σύμβαση ορίζει στην ηλεκτροκινητήρια δύναμη ένα πρόσημο ώστε

$$\Delta G = -nFE$$

$\Delta G$  είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $n$  ο αριθμός των ισοδυνάμων που αντιδρούν,  $F$  η σταθερά Faraday, 96485 C/ισοδύναμο. Είναι σημαντικό να ορίσουμε την κατεύθυνση προς την οποία η αντίδραση λαμβάνει χώρα.

## Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

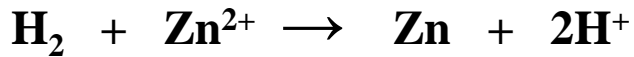
Έτσι, αν θεωρήσουμε την αντίδραση:



και βρούμε ότι για την αντίδραση όπως είναι γραμμένη,  $\Delta G < 0$ , τότε (αφού  $H^+ / H_2$  ορίζεται ως 0.00 V):



Για τη μη αυθόρμητη αντίδραση:



$\Delta G > 0$  κι έτσι για την ημιαντίδραση:

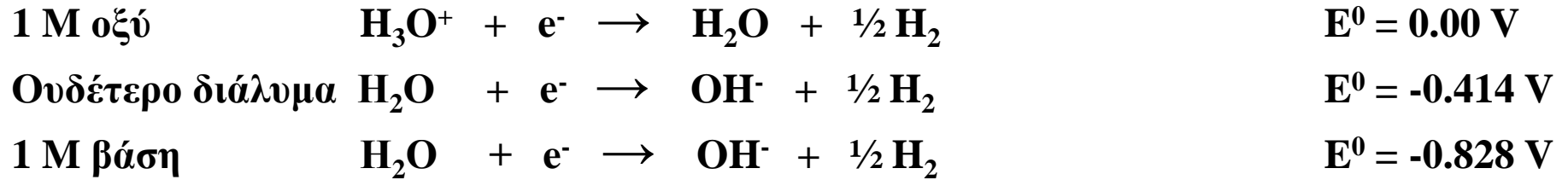


Παρόμοια, το πρόσημο της ηλεκτρεγερτικής δύναμης κάθε ημιαντίδρασης ('ηλεκτροδίου') ή της συνολικής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης εξαρτάται από την κατεύθυνση προς την οποία η εξίσωση της αντίδρασης είναι γραμμένη (όπως άλλωστε συμβαίνει και με κάθε θερμοδυναμική ποσότητα όπως η ενθαλπία, εντροπία και ελεύθερη ενέργεια). Το πρόσημο του ηλεκτροδίου αναγωγής είναι πάντα αλγεβρικός το ίδιο με αυτό του ηλεκτροστατικού δυναμικού.

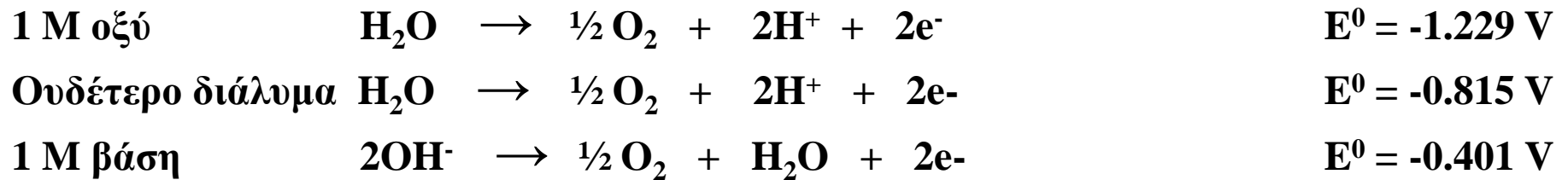
3. Αντιδράσεις οι οποίες έχουν σαν αποτέλεσμα ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας ( $\Delta G < 0$ ) είναι αυθόρμητες. Αυτό προκύπτει από το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Συνεπώς οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις στις οποίες  $E > 0$  είναι αυθόρμητες.

## Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

Σε υδατικά διαλύματα οι δύο ημιαντιδράσεις είναι 'ειδικής' σημασίας: a) Αναγωγή του υδρογόνου του νερού ή του  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



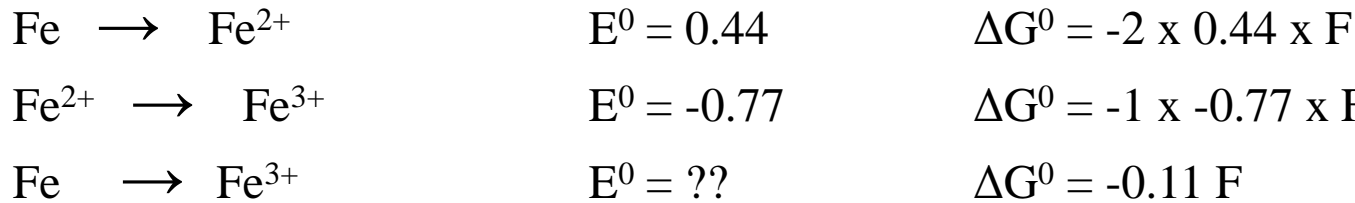
Και b) οξείδωση του οξυγόνου του νερού ή ιόντων  $\text{OH}^-$ :



Αυτές οι αντιδράσεις περιορίζουν τη θερμοδυναμική σταθερότητα των ενώσεων σε υδατικό διάλυμα.

## Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

6. Στον υπολογισμό της ‘παραλειπόμενο βήμα ΗΕΔ’ για μία πολυσθενή ένωση, είναι απαραίτητο να λάβουμε υπόψη το συνολικό φορτίο στην ελεύθερη ενέργεια. Ας υποθέσουμε ότι γνωρίζουμε τις ΗΕΔ για την οξείδωση του Fe σε Fe<sup>2+</sup> και του Fe<sup>2+</sup> σε Fe<sup>3+</sup> και θέλουμε να υπολογίσουμε την ‘παραλειπόμενο βήμα’ ΗΕΔ για την οξείδωση του Fe σε Fe<sup>3+</sup>:



$$E^0 = -\Delta G/nF = 0.11/3 = 0.037 \text{ V}$$

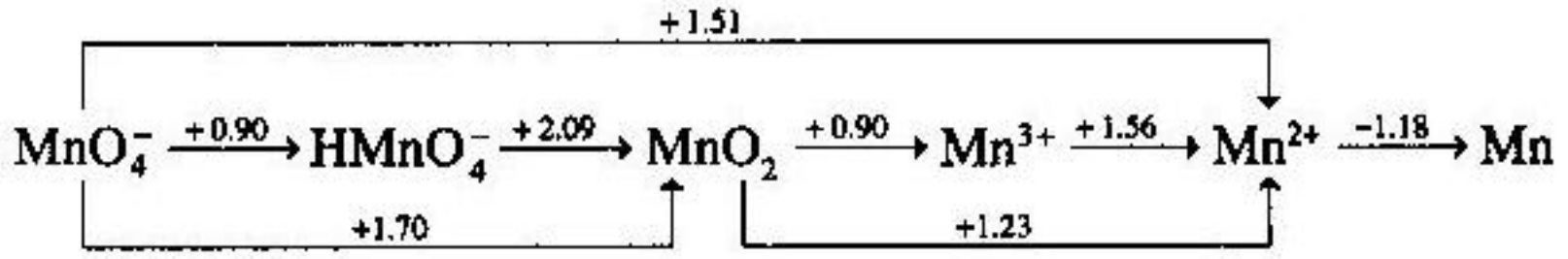
Παρά το γεγονός ότι οι ΗΕΔ δεν είναι προσθετικές, οι ελεύθερες ενέργειες είναι, επιτρέποντας απλούς υπολογισμούς της συνολικής ΗΕΔ για το φορτίο των τριών ηλεκτρονίων.

## Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

Τα διαγράμματα Latimer είναι χρήσιμα καθώς περιέχουν περιληπτικά μια σημαντική ποσότητα θερμοδυναμικών πληροφοριών για τις οξειδωτικές βαθμίδες των μετάλλων με ένα βολικό τρόπο. Για παράδειγμα, οι ακόλουθες ημιαντιδράσεις έχουν ξεσηκωθεί από τους 'κατάλληλους πίνακες'.

$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	$E^0 = -1.18 \text{ V}$
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	$E^0 = + 1.56 \text{ V}$
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = + 0.90 \text{ V}$
$\text{HMnO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = + 2.09 \text{ V}$
$\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{HMnO}_4^-$	$E^0 = + 0.90 \text{ V}$
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = + 1.23 \text{ V}$
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = + 1.70 \text{ V}$
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = + 1.51 \text{ V}$

Εξαλείφοντας τα  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ , και  $\text{OH}^-$ , όλες οι παραπάνω πληροφορίες μπορούν να συμπυκνωθούν στο παρακάτω διάγραμμα:



## Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

Η υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα τοποθετείται στα αριστερά και οι ΗΕΔ αναγωγής τοποθετούνται μεταξύ κάθε ένωσης και της επόμενης ανηγμένης δομής με τη χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα να βρίσκεται στα δεξιά.

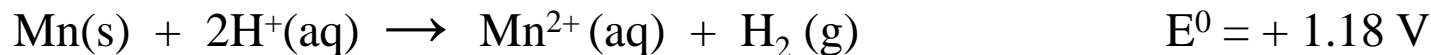
Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα διαγράμματα Latimer προκειμένου να προβλέψουμε εάν μια συγκεκριμένη κατάσταση ενός στοιχείου είναι σταθερή σε διάλυμα ή υφίσταται αντιδράσεις αυτοοξειδοαναγωγής. Ας δούμε το διάγραμμα Latimer. Εάν το δυναμικό πηγαίνοντας προς τα δεξιά είναι πιο θετικό από το δυναμικό όταν πηγαίνουμε προς τα αριστερά, οι ενώσεις είναι ασταθείς και θα υποστούν αργά, ή γρήγορα αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής. Το διάγραμμα Latimer δε θα μας πει εάν η αυτοοξειδοαναγωγή είναι αργή ή γρήγορη, κάτι που έχει να κάνει με την κινητική.

## Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

Υπάρχουν τρεις πηγές θερμοδυναμικής αστάθειας για μια συγκεκριμένη οξειδωτική βαθμίδα ενός στοιχείου σε υδατικό διάλυμα:

- (1) Το στοιχείο μπορεί να ανάγει το υδρογόνο του νερού ή ιόντα  $\text{H}_3\text{O}^+$ .**
- (2) Μπορεί να οξειδώσει το οξυγόνο του νερού ή ιόντα υδροξειδίου.**
- (3) Μπορεί να αυτοοξειδοαναχθεί.**

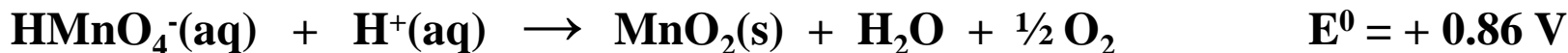
Οι ΗΕΔ για αναγωγή του υδρογόνου του νερού δόθηκαν προηγούμενα. Αυτές ορίζουν τις ελάχιστες τιμές ΗΕΔ οξείδωσης που είναι απαραίτητες για μια ένωση προκειμένου να ανάγουν το υδρογόνο του νερού: 1 M οξύ,  $E^0 > 0.000 \text{ V}$ , ουδέτερο διάλυμα  $E > + 0.414 \text{ V}$ , βασικό διάλυμα (1 M βάση),  $E^0 > + 0.828 \text{ V}$ . Για το Mn η μόνη οξειδωτική βαθμίδα που είναι ασταθής με αυτή τη λογική είναι το Mn(0), το οποίο αντιδρά εύκολα με οξύ.



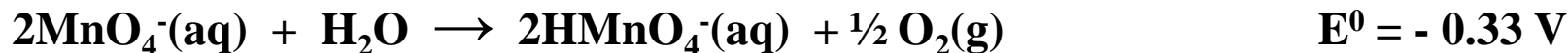
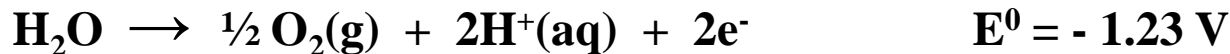
Οι τιμές της ΗΕΔ για την οξείδωση του οξυγόνου του νερού ορίζουν τις ελάχιστες ΗΕΔ αναγωγής, που είναι απαραίτητο να έχει μια ένωση προκειμένου να οξειδώσει το O του νερού: 1 M οξύ,  $E^0 > + 1.229 \text{ V}$ , ουδέτερο διάλυμα,  $E > + 0.815$ , 1 M βάση,  $E^0 > + 0.401 \text{ V}$ . Υπάρχουν αρκετές οξειδωτικές βαθμίδες του Mn οι οποίες ανάγονται από το νερό, αλλά το  $\text{HMnO}_4^-$  είναι μια τυπική περίπτωση.



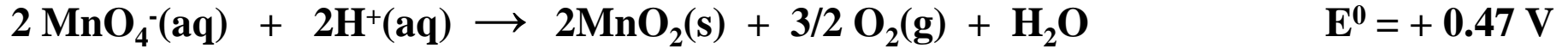
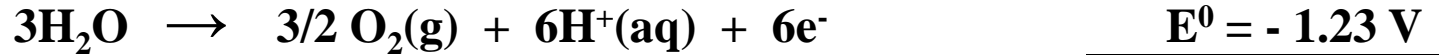
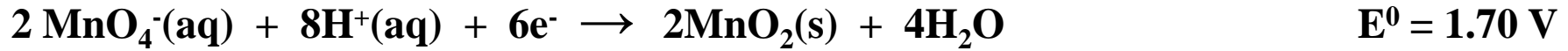
## Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία



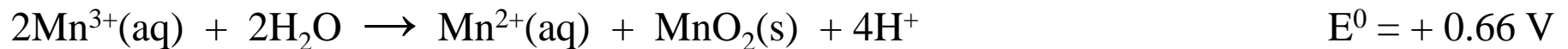
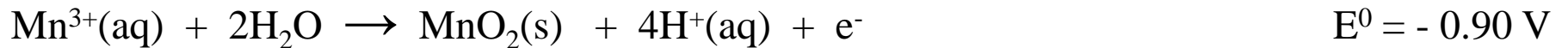
Ενώσεις οι οποίες ανάγουν ή οξειδώνουν το νερό μπορούν να εντοπιστούν εύκολα, σε διαγράμματα ΗΕΔ (διαγράμματα Latimer), όπως αυτό που δόθηκε για το Mn προηγούμενα. Για παράδειγμα, σε όξινο διάλυμα όλες οι αρνητικές ΗΕΔ οδηγούν σε αναγωγή του ιόντος  $\text{H}^+$  από τις ενώσεις δεξιά της τιμής αυτής. Όλες οι τιμές που είναι  $> +1.23 \text{ V}$  οδηγούν σε οξείδωση του νερού από τις ενώσεις που είναι αριστερά από αυτή την τιμή. Εξετάζοντας το διάγραμμα του Mn για όξινο διάλυμα διαπιστώνουμε ότι οι παρακάτω ενώσεις είναι ασταθείς:  $\text{Mn}^0$  (οξειδώνεται σε  $\text{Mn}^{2+}$ ),  $\text{Mn}^{3+}$  (ανάγεται σε  $\text{Mn}^{2+}$ ), και  $\text{MnO}_4^-$  (ανάγεται σε  $\text{MnO}_2$ ). Επίσης θα πρέπει να εξεταστούν οι ΗΕΔ των παραλειπόμενων βημάτων, για πιθανές αντιδράσεις που οδηγούν σε αστάθεια. Έτσι, παρά το γεγονός ότι το νερό δε θα ανάγει το  $\text{MnO}_4^-$  σε  $\text{HMnO}_4^-$ , το παραλειπόμενο βήμα ΗΕΔ για αναγωγή  $\text{MnO}_4^-$  σε  $\text{MnO}_2$  (+ 1.70 V) είναι αρκετά μεγάλη για να κάνει την αντίδραση να προχωρήσει:



## Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία



Από την άλλη πλευρά ενώσεις επιδεικτικές αυτοοξειδοαναγωγής μπορούν να εντοπιστούν εύκολα στα διαγράμματα Latimer. Η φυσιολογική συμπεριφορά ενός στοιχείου (όταν δεν περιπλέκεται από αυτοοξειδοαναγωγή) είναι οι ΗΕΔ τιμές να ελαττώνονται από τα σταθερά προς τα δεξιά. Οι καλοί αναγωγικοί παράγοντες βρίσκονται από τη δεξιά πλευρά, ενώ οι καλοί οξειδωτικοί παράγοντες βρίσκονται από τα αριστερά. Τέλος οι σταθερές ενώσεις βρίσκονται κάπου στη μέση. Όταν αυτή η βαθμιαία μεταβολή από πιο θετικά σε πιο αρνητικά σπάει, αυτοοξειδοαναγωγή μπορεί να λάβει χώρα. Για όξινα διαλύματα του Mn τέτοια ‘σπασίματα’ λαμβάνουν χώρα σε δύο ενώσεις:  $\text{Mn}^{3+}$  και  $\text{HMnO}_4^-$ . Όπως αποδुकνύεται και τα δύο ιόντα είναι επιπλέον ασταθή γιατί ανάγονται από το νερό. Ακόμη κι αν ήταν σταθερά από αυτή την άποψη θα ήταν ασταθή ως αποτέλεσμα αντιδράσεων αυτοοξειδοαναγωγής:



# Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

Φυσικά, διαγράμματα Latimer υπάρχουν για αρκετά μεταλλοϊόντα, όμως το γεγονός ότι γνωρίζουμε τα διάφορα δυναμικά οξειδοαναγωγής δε σημαίνει ότι γνωρίζουμε την οξειδοαναγωγική συμπεριφορά των μεταλλοϊόντων στις διάφορες ενώσεις.

## Γιατι?

1. Οι τιμές στα διαγράμματα Latimer αναφέρονται σε υδατικά διαλύματα και σε θερμοκρασία 25 °C
2. Στις ενώσεις τα μεταλλοϊόντα έχουν ενωθεί με τους διάφορους υποκαταστάτες με αποτέλεσμα να έχουμε δραματικές αλλαγές στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες τους.

Οι δύο βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων είναι η πολαρογραφία και η κυκλική βολταμετρία. Και οι δύο αυτές τεχνικές στηρίζονται στο φαινόμενο της ηλεκτρόλυσης.

Τι είναι ηλεκτρόλυση?

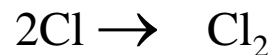
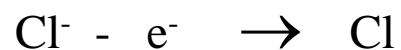
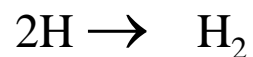
## Ηλεκτρόλυση

Αν εμβαπτίσουμε δύο ηλεκτρόδια σ' ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα και εφαρμόσουμε μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων μια συνεχή τάση μερικών Volt θα παρατηρήσουμε στα ηλεκτρόδια και στην περιοχή γύρω απ' αυτά την τέλεση ηλεκτροχημικών δράσεων. Το φαινόμενο αυτό το ονομάζουμε ηλεκτρόλυση.

Το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με το θετικό πόλο της πηγής καλείται **άνοδος**, ενώ το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τον αρνητικό πόλο της πηγής καλείται **κάθοδος**.

Με την εφαρμογή της τάσης στο σύστημά μας, τα εν διαστάσει ευρισκόμενα ιόντα που προϋπάρχουν ήδη στο διάλυμα, οδεύουν, ανάλογα με το φορτίο τους, προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια όπου και αποφορτίζονται. Έτσι τα **κατιόντα** οδεύουν προς την **κάθοδο** και τα **ανιόντα** στην **άνοδο** (ΚΚΑ = Κάθοδος, Κατιόντα, Αρνητικός πόλος, ΑΑΘ, Άνοδος, Ανιόντα, Θετικός πόλος).

Έστω για παράδειγμα η ηλεκτρόλυση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια είναι:



## Ηλεκτρόλυση

Με την επίδραση του ηλεκτρικού ρεύματος τελείται δηλαδή η αντίδραση:



Επειδή στην κάθοδο γίνονται γενικά προσλήψεις ηλεκτρονίων ενώ στην άνοδο αποβολή ηλεκτρονίων έπεται, ότι στην κάθοδο γίνονται αναγωγές και στην άνοδο οξειδώσεις. Θεωρούμε επομένως ότι η κάθοδος είναι αναγωγική και η άνοδος οξειδωτική.

### Συσκευές, Όργανα, Συνθήκες Ηλεκτρολύσεως

- Δοχείο Ηλεκτρολύσεως
- Ηλεκτρόδια
- Πηγή συνεχούς ρεύματος

Οι κύριες συνθήκες της ηλεκτρολύσεως καθορίζονται από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο διάλυμα, την απαιτούμενη τάση, την απαιτούμενη πυκνότητα του ρεύματος, δηλαδή την ένταση του ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου, τη θερμοκρασία που θα γίνει η ηλεκτρόλυση, την κατανάλωση ρεύματος (kWh/kg προϊόντος).

Πέρα από τις βασικές αυτές συνθήκες θα πρέπει να γνωρίζουμε επίσης κατά πόσο απαιτείται ανάδευση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ή όχι, αν κατά την ηλεκτρόλυση εκλύονται αέρια, κλπ.

## Ηλεκτροχημικές Τεχνικές

Η κινητική συμπεριφορά των ηλεκτροχημικών συστημάτων επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους που θα μπορούσαν να κωδικοποιηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

- α) Παράμετροι **εξωτερικών συνθηκών**, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος.
- β) Παράμετροι **μεταφοράς μάζας** προς και από το ηλεκτρόδιο (ένταση ηλεκτρικού πεδίου, τα διάφορα είδη και η εξαναγκασμένη διάχυση, η προσρόφηση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η επιφανειακή συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών συστατικών, κλπ)
- γ) Παράμετροι **ηλεκτρολυτικού διαλύματος**, όπως η συγκέντρωση της ένωσης και του ηλεκτρολύτη, η φύση και οι ιδιότητες του διαλύτη, η ιονική ισχύς και το pH του διαλύματος, κλπ
- δ) Παράμετροι **ηλεκτροδίου** (φύση, γεωμετρία, κατάσταση της επιφάνειάς του).
- ε) Παράμετροι του **εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού καθεστώτος**, (δυναμικό, ρεύμα, ποσότητα διερχόμενου φορτίου, κλπ).

Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- α) **Τεχνικές ελεγχόμενου δυναμικού** (controlled potential techniques). Σ' αυτές, στο ηλεκτρόδιο εφαρμόζεται ένα σταθερό δυναμικό και καταγράφεται η μεταβολή του ρεύματος με το χρόνο ( $I - t$ ) – και πολύ σπανιότερα του φορτίου με το χρόνο ( $q - t$ ) – ή μεταβάλλεται ελεγχόμενα το δυναμικό και καταγράφονται καμπύλες  $I - E$ .
- β) **Τεχνικές ελεγχόμενου ρεύματος** (controlled-current techniques). Εδώ στο ηλεκτροχημικό σύστημα διατηρείται σταθερό το ρεύμα και καταγράφονται καμπύλες  $E - t$  ή μεταβάλλεται ελεγχόμενα το ρεύμα και λαμβάνονται καμπύλες  $E - I$ .
- γ) **Τεχνικές ελεγχόμενου φορτίου** (controlled charge techniques). Σ' αυτές διατηρείται σταθερό το διερχόμενο φορτίο και καταγράφονται καμπύλες  $E - t$ .

Ηλεκτροχημικές Τεχνικές

ΠΙΝΑΚΑΣ ΧΙ. Κατάταξη των κυριότερων ηλεκτροχημικών τεχνικών

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΟΥ ΡΕΥΜΑΤΟΣ (Η ΦΟΡΤΙΟΥ)

ΣΤΑΤΙΚΕΣ

ΜΗ-ΣΤΑΤΙΚΕΣ

ΣΤΑΤΙΚΕΣ

ΜΗ-ΣΤΑΤΙΚΕΣ

ΒΗΜΑΤΟΣ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

ΣΑΡΩΣΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

1. Αμπερομετρία	1. Χρονοαμπερομετρία	1. Βολταμμετρία απλής	1. Ποτενσιομετρία	1. Χρονοποτενσιομετρία
2. Αμπερομετρία λεπτής σιβάδας	(απλού ή διπλού παλμού) 2. Πολαρογραφία συνεχούς	σάρωσης	2. Ποτενσιομετρία λεπτής σιβάδας	(απλού ή διπλού παλμού)
3. Περιστρεφόμενου δίσκου	(dc) ή εναλλασσόμενου (ac) ρεύματος	2. Κυκλική βολταμμετρία (απλή, επαναλαμβανόμενη, stripping)	3. Μέθοδος διακοπής (interraptor)	2. Κουλομετρική μέθοδος
4. Περιστρεφόμενου δίσκου-δακτυλίου	3. Πολαρογραφία παλμών			
	4. Χρονοκουλομετρία			

Ένας δεύτερος διαχωρισμός των ηλεκτροχημικών τεχνικών είναι σε στατικές όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό μένει μόνιμα σταθερό και μη στατικές όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό μεταβάλλεται ελεγχόμενα κατά βήματα ή συνεχώς με ορισμένο ρυθμό.

## Κυκλική Βολταμετρία

Ανάμεσα στις ποτενσιομετρικές τεχνικές, η κυκλική βολταμετρία έχει μια εξέχουσα θέση. Η ιδιαίτερη σημασία της **κυκλικής βολταμετρίας γραμμικής σάρωσης** (cyclic linear sweep voltammetry) όπως πιο σωστά λέγεται, οφείλεται στο γεγονός ότι αυτή η μέθοδος είναι **η πιο κατάλληλη για να πρωτοερευνηθεί μια ηλεκτροχημική αντίδραση σ' ένα σταθερό ηλεκτρόδιο από ποιοτική κυρίως και από ημιποσοτική πλευρά.**

Η κυκλική βολταμετρία είναι η κατεξοχή 'διαγνωστική' μέθοδος για τη μελέτη του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί κανείς να διαπιστώσει: α) αν μια ηλεκτροχημική αντίδραση είναι αντιστρεπτή ή όχι, β) αν διεξάγεται σε περισσότερα από ένα στάδια, γ) αν παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα, δ) αν συμβαίνουν φαινόμενα κατάλυσης ή παρεμπόδισης, κλπ.

Η κυκλική βολταμετρία μπορεί να δώσει πολύ χρήσιμες πληροφορίες όταν συνδυαστεί με άλλες φυσικοχημικές τεχνικές, πχ φασματοσκοπία ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR-ESR) οπότε μπορεί να ανιχνευθούν ασταθή ενδιάμεσα της ηλεκτροδιακής δράσης.



## Κυκλική Βολταμετρία – Αρχή Μεθόδου

Στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιείται κυψέλη τριών ηλεκτροδίων (σε αντίθεση με την κλασική ηλεκτρόλυση, και την πολαρογραφία), ενώ το βασικό χαρακτηριστικό της μεθόδου είναι η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου και η καταγραφή της αντίστοιχης καμπύλης I-E. Η γραμμική σάρωση του δυναμικού γίνεται ανάμεσα σε δυο ακραίες τιμές, οι οποίες τις πιο πολλές φορές ορίζονται από τα δυναμικά αναδικής έκλυσης του  $O_2$  και καθοδικής έκλυσης του  $H_2$  (για υδατικά διαλύματα) ή τις τιμές που οξειδώνεται/ανάγεται ο διαλύτης (για μη υδατικά

διαλύματα). Η σάρωση είναι συνεχής και κάθε φορά που το δυναμικό του ηλεκτροδίου φτάνει στα οριακά αυτά σημεία, η σάρωση αλλάζει φορά. Με τον τρόπο αυτό αναγεννιέται κι ενεργοποιείται συνεχώς η ηλεκτροδιακή επιφάνεια.

Στο σχήμα δίνεται διαγραμματικά η γραμμική μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας με το χρόνο για ένα κύκλο σάρωσης του δυναμικού. Εξαιτίας της τριγωνικής μορφής της καμπύλης E – t η μέθοδος αυτή λέγεται και **ποτενσιοστατική μέθοδος τριγωνικής τάσης** (potentiostatic triangular voltage method).

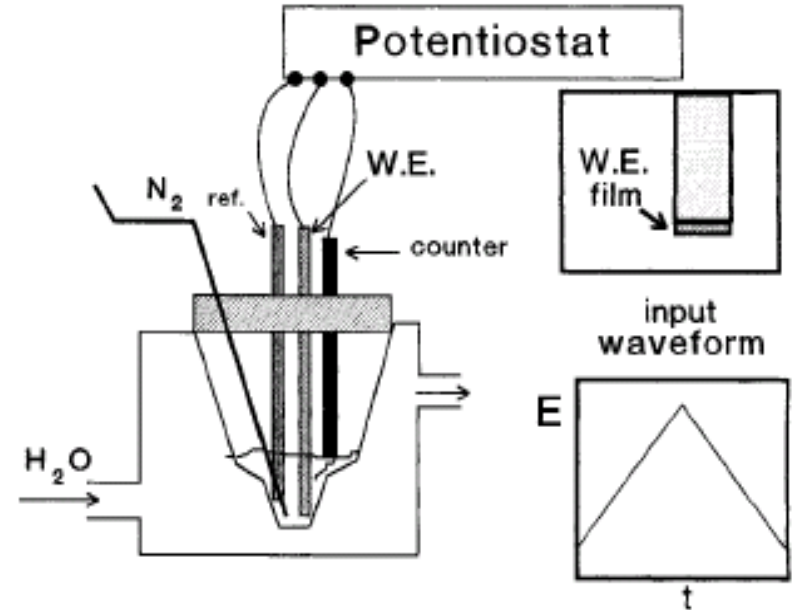


Fig. 1. A modern three electrode cell applicable to studies of materials. Insets depict a film-coated working electrode and the cyclic voltammetric waveform.

## Κυκλική Βολταμετρία – Αρχή Μεθόδου

Το ανερχόμενο τμήμα του κύκλου (αύξηση δυναμικού) αντιστοιχεί σε **ανοδική σάρωση** (anodic sweep) ενώ το κατερχόμενο τμήμα (ελάττωση δυναμικού) αντιστοιχεί σε **καθοδική σάρωση** (cathodic sweep) δυναμικού του ηλεκτροδίου και διαδέχονται η μία την άλλη.

Κατά τις ανοδικές σαρώσεις πάνω στο ηλεκτρόδιο διεξάγονται οξειδωτικές δράσεις, ενώ οι καθοδικές σαρώσεις συνοδεύονται από αναγωγικές δράσεις.

Επειδή εξάλλου η **ταχύτητα σάρωσης δυναμικού** (potential scanning or sweep rate), δηλαδή η παράγωγος  $dE/dt = u$  ( $V \cdot s^{-1}$  or  $mV \cdot s^{-1}$ ), πρέπει να είναι σταθερή, είναι φανερό ότι η πυκνότητα ρεύματος που διέρχεται από τη μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου είναι επίσης συνάρτηση της ταχύτητας σάρωσης ή του χρόνου.

Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού μπορεί να έχει τιμές από λίγα  $mV \cdot s^{-1}$  έως και  $10^6 V \cdot s^{-1}$ .

Η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη ταχύτητα σάρωσης είναι  $100 mV \cdot s^{-1}$

Η εφαρμοζόμενη στο ηλεκτρόδιο εργασίας τριγωνική τάση παρέχεται από μια **γεννήτρια κυμάτων τριγωνικής τάσης** (triangular potential wave generator).

Οι καμπύλες ρεύματος – δυναμικού, που καταγράφονται με τη διάταξη που περιγράφηκε λέγονται **κυκλικά βολταμμογραφήματα** (cyclic voltammograms) ή απλώς **βολταμμογραφήματα**.

## Κυκλική Βολταμετρία – Πειραματικές Παράμετροι Μελετών

Κατά την πραγματοποίηση ενός πειράματος Κυκλικής Βολταμετρίας υπάρχουν μια σειρά από παράμετροι που παίζουν σημαντικό ρόλο. Οι σημαντικότερες από αυτές αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω και θα περιγραφούν αναλυτικότερα παρακάτω.

- 1. Ηλεκτρόδια.** Στα πειράματα Κυκλικής Βολταμετρίας χρησιμοποιούνται τρία ηλεκτρόδια, ένα ηλεκτρόδιο εργασίας, ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς κι ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο.
- 2. Ο διαλύτης** στον οποίο λαμβάνει χώρα το πείραμα.
- 3. Ο φέρων ηλεκτρολύτης** (supporting electrolyte)
- 4. Ταχύτητα σάρωσης** του δυναμικού (αναφέρθηκε προηγούμενα).

Κυκλική Βολταμετρία – Πειραματικές Παράμετροι Μελετών

Ηλεκτρόδια

Στα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιούνται τρία ηλεκτρόδια. Το **ηλεκτρόδιο εργασίας**, το **ηλεκτρόδιο αναφοράς** και το **βοηθητικό ηλεκτρόδιο**. Το καθεστώς ηλεκτρόλυσης αποκαθίσταται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας (**WE**) και στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (**AE**- Auxiliary Electrode) ενώ με το ηλεκτρόδιο αναφοράς (**RE**, Reference Electrode) μετρείται ποτενσιομετρικώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας.

Το **ηλεκτρόδιο εργασίας** πρέπει να μπορεί να λειτουργήσει σε σχετικά μεγάλη περιοχή δυναμικών (σε μεγάλο **παράθυρο δυναμικών**). Γι' αυτό το ηλεκτρόδιο εργασίας πρέπει να είναι ανθεκτικό στη διάβρωση, δηλαδή να έχει απομακρυσμένο δυναμικό ηλεκτροδιάλυσης του ηλεκτροδιακού υλικού. Γι' αυτό το λόγο ως ηλεκτρόδια εργασίας στην κυκλική βολταμετρία χρησιμοποιούνται συνήθως ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων με πιο διαδεδομένο να είναι το ηλεκτρόδιο Pt.

Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο σε πειράματα κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιείται συνήθως σύρμα Pt.

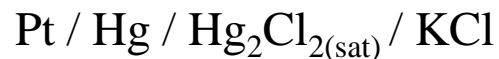
Όπως είναι γνωστό ως **ηλεκτρόδιο αναφοράς** έχει οριστεί από την IUPAC το KHY (Κανονικό Ηλεκτρόδιο Υδρογόνου), όμως η χρήση αυτού του ηλεκτροδίου είναι δύσκολη και αποφεύγεται για μετρήσεις ρουτίνας. Συνήθως ως ηλεκτρόδια αναφοράς χρησιμοποιούνται τα γνωστά ηλεκτρόδια καλομέμανα, Ag/AgCl, κλπ.

## Κυκλική Βολταμετρία – Πειραματικές Παράμετροι Μελετών

### Ηλεκτρόδια

**Ηλεκτρόδιο Ag/AgCl:** Το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου Ag/AgCl στους 25 °C, είναι 0.2224 V, ενώ στην πράξη ως ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl χρησιμοποιείται αυτό που έχει συγκέντρωση KCl 0.1 M και δυναμικό 0.3736 V στους 25 °C.

**Ηλεκτρόδιο Καλομέλανα:** Ένα από τα σπουδαιότερα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι το ηλεκτρόδιο καλομέλανα.



Στο ηλεκτρόδιο καλομέλανα, μια σχετικά μεγάλη ποσότητα υδραργύρου καλύπτεται από ειδική 'πάστα' που παρασκευάζεται σε γουδί με 1-2 σταγόνες Hg, μικρή ποσότητα (0.02 g) καλομέλανα (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) και 2-3 σταγόνες διαλύματος KCl. Πάνω από την πάστα υπάρχει διάλυμα KCl ορισμένης συγκέντρωσης, ενώ ο αποδέκτης του ηλεκτροδίου είναι σύρμα Pt βυθισμένο στον υδράργυρο.

Το κανονικό δυναμικό του ηλεκτροδίου καλομέλανα στους 25 °C είναι 0.2680 V.

Σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιείται ως αναφορά σε πειράματα κυκλικής βολταμετρίας μία ένωση της οποίας η τιμή του E<sub>1/2</sub> είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία και βρίσκονται οι διάφορες τιμές δυναμικού για την υπό μελέτη ένωση ως προς αυτή την ένωση η οποία ονομάζεται **ένωση αναφοράς**. Αφού βρεθούν οι διάφορες τιμές δυναμικού ως προς αυτή την ένωση αναφοράς στη συνέχεια μετατρέπονται ως προς KHY. Η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη ένωση αναφοράς είναι το Fe(cp)<sub>2</sub> με E<sub>1/2</sub> ~ 0.65 V ως προς KHY.

## Κυκλική Βολταμετρία – Πειραματικές Παράμετροι Μελετών

### Διαλύτης

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται θα πρέπει να έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

- α) Θα πρέπει να είναι ηλεκτροχημικά ανενεργός και να έχει όσο το δυνατό μεγαλύτερο 'παράθυρο' δυναμικών στο οποίο παραμένει σταθερός.
- β) Να είναι διαλυτή σε αυτόν η ένωση την οποία πρόκειται να μελετήσουμε.
- γ) Να είναι υψηλής καθαρότητας για να αποφεύγεται η εμπλοκή των προσμίξεών τους στην πορεία της ηλεκτροχημικής αντίδρασης.
- δ) Να διατηρούν την υγρή κατάσταση και τις φυσικές τους ιδιότητες στην περιοχή θερμοκρασιών που χρησιμοποιούνται.
- ε) Να διαθέτουν την πρωτικότητα και τη διηλεκτρική σταθερά που απαιτούνται για το σύστημα που μελετάται.
- στ) Να μη μεταβάλλεται σε αυτόν η δομή της υπό μελέτη ένωσης (να μην είναι δηλαδή δραστικός και εντάσσεται στο μεταλλοϊόν και να μη διασπάται σε αυτόν η ένωση)

## Κυκλική Βολταμετρία – Πειραματικές Παράμετροι Μελετών

### Ταχύτητα σάρωσης

Για ταχύτητες σάρωσης ως  $5 \text{ mVs}^{-1}$  η αντίδραση διεξάγεται κάτω από ημι-στατικές συνθήκες, γιατί το δυναμικό του ηλεκτροδίου παραμένει σχεδόν σταθερό για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Για ταχύτητες όμως πάνω από  $10 \text{ mVs}^{-1}$  στο σύστημα πια επικρατούν μη στατικές συνθήκες. Γενικά η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού που χρησιμοποιείται συνήθως στα πειράματα κυκλικής βολταμετρίας είναι  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

## Κυκλική Βολταμετρία – Πειραματικές Παράμετροι Μελετών

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι πριν τη διεξαγωγή πειραμάτων κυκλικής βολταμετρίας είναι απαραίτητο να γίνει απαερίωση του διαλύματος προκειμένου να απομακρυνθεί το διαλυμένο στο διάλυμα  $O_2$  που είναι ένα ηλεκτρενεργό συστατικό. Η απαερίωση αυτή γίνεται με διαβίβαση μέσα από το διάλυμα πολύ καθαρού (99.99%) αδρανούς αερίου ( $N_2$ , Ar).

Όμως και κατά τη διάρκεια του πειράματος πρέπει να διαβιβάζεται αδρανές αέριο από την ελεύθερη επιφάνεια του διαλύματος, για να παρεμποδίζεται η επαφή του με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.



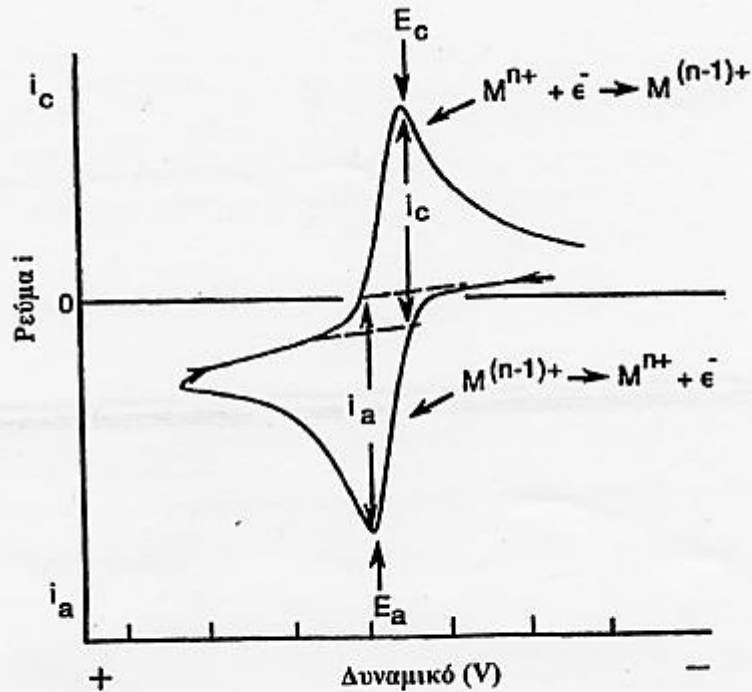
# Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

ΠΙΝΑΚΑΣ XII. Σύσταση και βασικές ιδιότητες συστημάτων ηλεκτροδίου/ηλεκτρολυτικού διαλύματος που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροχημική κινητική.

Διαλύτης	Περιοχή °C διατήρησης υγρής κατάστ.	Διηλεκτρική σταθερά (25°C)	Ιξώδες (25°C) (cp)	Φέροντας ηλεκτρολύτης	Παράθυρο δυναμικού (V)	Ηλεκτρόδιο εργασίας
H <sub>2</sub> O	0 - (+100)	78,5	0,89	NaNO <sub>3</sub>	(+0,3)-(-1,8)	Hg
Ακετονιτρίλιο	(-5) - (+182)	36,0	0,33	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>4</sub>	(+0,6)-(-2,8)	Hg
					(+2,5)-(-2,0)	Pt
Διμεθυλοφορμαμίδιο	(-61) - (+153)	37,0	0,80	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	(+0,5)-(-2,8)	Hg
					(+1,5)-(-2,8)	Pt
Διμεθυλοσουλφοξείδιο	(+18) - (+189)	47,0	1,99	>>	(+0,3)-(-2,8)	Hg
				KClO <sub>4</sub>	(+0,2)-(-1,9)	Hg
Τετραύδροφουράνιο	(-108) - (+66)	7,6	0,55	Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	(+1,3)-(-2,4)	Pt
					(+0,8)-(-2,9)	Hg
Διχλωρομεθάνιο	(-95) - (+40)	8,9	0,39	>>	(+2,0)-(-2,0)	Pt
					(+1,9)-(-2,0)	Hg
Ακετόνη	(-95) - (+56)	21,0	0,32	>>	(+0,6)-(-2,5)	Hg
					(+1,4)-(-2,1)	Pt

## Παράμετροι που εξάγονται από ένα Κυκλικό Βολταμμογράφημα

Στην περίπτωση αντιστρεπτής οξειδοαναγωγικής αντίδρασης μιας ένωσης το κυκλικό βολταμμογράφημα έχει το σχήμα που φαίνεται παρακάτω



Σχήμα 2. Ένα τυπικό βολταμμογράφημα που δείχνει μια αντιστρεπτή μεταφορά ηλεκτρονίου. Τα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα ( $i_a$ ,  $i_c$ ) και τα δυναμικά ( $E_a$ ,  $E_c$ ) φαίνονται επίσης.

Ας παρακολουθήσουμε τις μεταβολές του ρεύματος στη διάρκεια του πρώτου κύκλου σάρωσης του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας, υποθέτοντας ότι αρχικά στο διάλυμα υπάρχει μόνο η ανηγμένη μορφή της ένωσης.

Ξεκινώντας την ανοδική σάρωση του κύκλου από ένα δυναμικό αρκετά πιο αρνητικό από το κανονικό δυναμικό  $E^0$  του αντιστρεπτού συστήματος



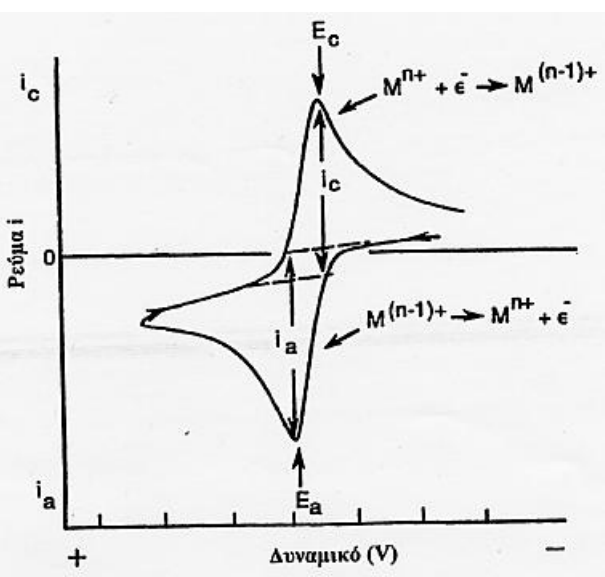
το ρεύμα είναι μηδενικό. Όταν η σάρωση φτάσει στο δυναμικό οξείδωσης του

**Ανηγμ.**, αρχίζει να αυξάνεται το ανοδικό

ρεύμα, ενώ η συγκέντρωση του **Ανηγμ.** στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου συνεχώς ελαττώνεται. Τότε αρχίζει να διαχέεται **Ανηγμ.** από το διάλυμα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου με συνεχώς αυξανόμενη ταχύτητα. Όταν το δυναμικό περάσει το  $E^0$ , η επιφανειακή συγκέντρωση του **Ανηγμ.** τείνει στο μηδέν, ενώ η επιφανειακή συγκέντρωση του **Οξειδ.** τείνει να γίνει ίση με

## Παράμετροι που εξάγονται από ένα Κυκλικό Βολταμμογράφημα

την αρχική συγκέντρωση του **Ανηγμ.** στο διάλυμα. Αν τώρα αντιστρέψουμε τη φορά σάρωσης προς την καθοδική κατεύθυνση του κύκλου, δηλαδή προς πιο αρνητικά, ή λιγότερο θετικά



δυναμικά, τότε πάνω στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια θα είναι  $C_R(0, t) = 0$  και  $C_{Oxid}(0, t) = C_R^*$ . Η οξειδωμένη μορφή τώρα αρχίζει να ανάγεται και το καθοδικό ρεύμα να αυξάνεται. Όταν το δυναμικό περάσει το  $E^0$  εμφανίζεται η κορυφή του καθοδικού ρεύματος διάχυσης ενώ το καθοδικό τμήμα του βολταμμογραφήματος έχει σχήμα που μοιάζει με το αντίστοιχο ανοδικό.

Στο βολταμμογράφημα του σχήματος δίνονται και οι χαρακτηριστικές του παράμετροι που είναι:

Το ανοδικό  $I_a$  και το καθοδικό  $I_c$  ρεύμα κορυφής (peak current), το ανοδικό  $E_a$  και καθοδικό  $E_c$  δυναμικό κορυφής (peak potential).

Από τις παραμέτρους που προαναφέραμε, προκύπτουν οι τιμές του λόγου  $I_c / I_a$  και της διαφοράς  $E_c - E_a$  καθώς και η τιμή του  $E_{1/2}$  [ $E_{1/2} = 1/2(E_c + E_a)$ ] που είναι **χαρακτηριστικές για τις διάφορες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις** που μελετούνται από την κυκλική βολταμμετρία καθώς και για τη **διαπίστωση των μηχανισμών των αντιδράσεων αυτών.**

**Παράμετροι που εξάγονται από ένα Κυκλικό Βολταμμογράφημα**

Η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού γενικά αυξάνει τα ρεύματα στο βολταμμογράφημα. Στις αντιστρεπτές αντιδράσεις η ταχύτητα σάρωσης δυναμικού δεν επηρεάζει τις τιμές των  $E_p$ , ενώ το  $I_p$  είναι ανάλογο του  $v^{1/2}$ .

## Κυκλική Βολταμετρία – Πειραματικές Παράμετροι Μελετών

### Φέρων Ηλεκτρολύτης

Προστίθεται στο διάλυμα για να αυξήσει την αγωγιμότητα, αλλά και να ρυθμίσει την ιονική του ισχύ σε συγκεντρώσεις, που είναι  $10^2 - 10^4$  φορές μεγαλύτερες από τη συγκέντρωση της ηλεκτρενεργής ουσίας. Συνήθως οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται είναι 1 mM (ένωση), και 0.1 M (φέρων ηλεκτρολύτης).

Οι φέροντες ηλεκτρολύτες πρέπει επομένως να διαθέτουν ιόντα μεγάλης ευκινησίας, να δίστανται πλήρως και να εμφανίζουν μεγάλη διαλυτότητα στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Σε υδατικά διαλύματα ως φέροντες ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται κυρίως άλατα ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ , κλπ). Σε άπολους οργανικούς διαλύτες χρησιμοποιούνται κυρίως άλατα του τεταρτοταγούς αμμωνίου ( $\text{R}_4\text{NX}$ ) τα οποία εμφανίζουν σημαντική διαλυτότητα.

## Κυκλική Βολταμετρία – Κριτήρια Αντιστρεπτότητας

Το βολταμμογράφημα του προηγούμενου σχήματος αντιστοιχεί σε αντιστρεπτή ηλεκτροχημική μεταβολή του τύπου



Βρέθηκε, ότι για το ρεύμα κορυφής αντιστρεπτών μεταβολών ισχύει η σχέση:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{2/3} D^{1/2} C^* u^{1/2}$$

$I_p$  = ρεύμα κορυφής ( $A \text{ cm}^{-2}$ ),  $D$  = Συντελεστής Διάχυσης ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C^*$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $n$  = αριθμός ηλεκτρονίων.

Η παραπάνω σχέση λέγεται εξίσωση ρεύματος κορυφής στην κυκλική βολταμετρία ή και εξίσωση Randles – Sevcik και ισχύει για επίπεδα ηλεκτρόδια.

**Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι για σταθερή συγκέντρωση της ένωσης που μελετάται, το ρεύμα κορυφής είναι γραμμική εξάρτηση της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας σάρωσης δυναμικού.**

## Κυκλική Βολταμετρία – Κριτήρια Αντιστρεπτότητας

Για μια ηλεκτροχημική μεταβολή του τύπου



τα κριτήρια αντιστρεπτότητας είναι:

1.  $\Delta E_p = |E_{PA} - E_{PC}| = 59/n \text{ mV.}$

$\Delta E_p$  ανεξάρτητο από τη  $u$

2.  $E_p$  ανεξάρτητο από τη  $u$

3.  $I_p$  ανάλογο της  $u^{1/2}$

4.  $I_{PC}/I_{PA} = 1$

5. Το σχήμα του βολταμμογραφήματος είναι ανεξάρτητο της ταχύτητας σάρωσης του δυναμικού

## Κυκλική Βολταμετρία – Ημιαντιστρεπτές Μεταβολές

Μια άλλη περίπτωση είναι ένα ζεύγος κορυφών που φαίνεται αντιστρεπτό, αλλά δεν πληρεί τα διάφορα κριτήρια αντιστρεπτότητας να αντιστοιχεί σε μια ημιαντιστρεπή μεταβολή.

### Διαγνωστικές Μέθοδοι για τη διαπίστωση ημιαντιστρεπτότητας

1. Το  $I_p$  αυξάνεται με το  $v^{1/2}$  αλλά όχι ανάλογα με αυτό.
2. Ο λόγος  $I_{pA}/I_{pC} \neq 1$ .
3. Το  $\Delta E_p > 59 / n$  mV και αυξάνει αυξανόμενου του  $v$ .



## Κυκλική Βολταμετρία – Μη-αντιστρεπτές Μεταβολές

Προφανώς το πιο εμφανές χαρακτηριστικό ενός κυκλικού βολταμμογραφήματος μιας μη-αντιστρεπτής μεταβολής είναι η απουσία του αντιστρεπτού ζεύγους κορυφών. Παρόλα αυτά, το χαρακτηριστικό αυτό από μόνο του δεν αποτελεί απόδειξη ότι μια μεταβολή είναι μη-αντιστρεπτή, αλλά μπορεί να οφείλεται σε μια μεταβολή η οποία ακολουθεί αμέσως μετά.

Έτσι λοιπόν προκειμένου να διαπιστωθεί με βεβαιότητα ότι μια μεταβολή είναι αντιστρεπτή θα πρέπει να γίνουν και άλλοι διαγνωστικοί έλεγχοι.

Έτσι λοιπόν ενώ στις αντιστρεπτές μεταβολές η τιμή του  $E_p^c$  είναι ανεξάρτητη από την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού, για τις μη-αντιστρεπτές μεταβολές η τιμή του  $E_p^c$  μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού με βάση την παρακάτω σχέση:

$$E_p^c = K - 2.3 RT \log v / 2a_c n_a F$$

Όπου

$$K = E_e^0 - RT/a_c n_a F (0.78 - 1.15 \log(a_c n_a F D / K^0{}^2 RT))$$

$v$  = ταχύτητα σάρωσης

$F$  = σταθερά Faraday

$n$  = αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται

$a_c$  = συντελεστής μεταφοράς

Δηλαδή στους 25 °C μετατοπίζεται κατά 30 /  $a_c n_a$  mV για κάθε δεκάδα όπου μεταβάλλεται η τιμή του  $v$  (μετατοπίζεται προς την αρνητική κατεύθυνση όσο αυξάνει το  $v$ ).

## Κυκλική Βολταμετρία – Μη-αντιστρεπτές Μεταβολές

Επίσης για μη-αντιστρεπτές μεταβολές ισχύει η σχέση:

$$I_p = -2.99 \times 10^5 n(a_c n_a)^{1/2} C_0 D_0^{1/2} \nu^{1/2}$$

$\nu$  = ταχύτητα σάρωσης

$n$  = αριθμός ηλεκτρονίων που μεταφέρονται

$a_c$  = συντελεστής μεταφοράς

$D_0$  = συντελεστής διάχυσης

Άρα το  $I_p$  είναι ανάλογο του  $\nu^{1/2}$

Άρα λοιπόν οι διαγνωστικοί έλεγχοι που μπορούν να γίνουν προκειμένου να διαπιστωθεί η μη αντιστρεπτότητα μίας μεταβολής περιλαμβάνουν:

- 1) Τη μη ύπαρξη ζεύγους κορυφών, αλλά μόνο μίας κορυφής.
- 2) Το  $I_p$  είναι ανάλογο του  $\nu^{1/2}$
- 3) Στους 25 °C το  $E_p^C$  μετατοπίζεται κατά 30 /  $a_c n_a$  mV για δεκαπλασιασμό του  $\nu$ .

## Κυκλική Βολταμετρία

### Κυκλοβολταμετρική Μελέτη Μηχανισμών Ηλεκτροχημικών Αντιδράσεων

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια πολύ χρήσιμη τεχνική για τη μελέτη του μηχανισμού χημικών αντιδράσεων. Στη συνέχεια θα συζητηθούν τα κυκλικά βολταμμογράμματα για διάφορων ειδών χημικές αντιδράσεις καθώς και οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να χρησιμοποιηθεί η κυκλική βολταμετρία προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για τέτοια συστήματα. Έτσι η κυκλική βολταμετρία, εκτός από τη διαπίστωση του βαθμού αντιστρεπτότητας μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης που εξετάσαμε μπορεί να δώσει απαντήσεις για το αν:

- α) Αυτή διεξάγεται σε ένα ή περισσότερα στάδια,
- β) Αν η υπό μελέτη ένωση διαθέτει περισσότερες από μία ηλεκτρενεργές ομάδες
- γ) Αν το υπό μελέτη σύστημα περιέχει περισσότερες από μία ενώσεις
- δ) Αν η αντίδραση μεταφοράς φορτίου συνοδεύεται από ομογενείς χημικές αντιδράσεις.

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε σε ποιοτική βάση κάποια παραδείγματα.

## Κυκλική Βολταμετρία

### Κυκλοβολταμετρική Μελέτη Μηχανισμών Ηλεκτροχημικών Αντιδράσεων

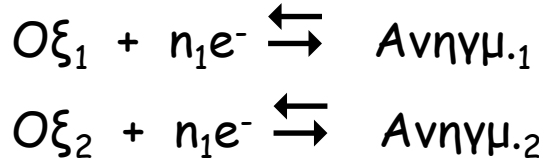
Πριν συζητηθούν τέτοιοι μηχανισμοί αντιδράσεων, θα πρέπει να τονιστεί ότι τα κυκλικά βολταμογράμματα θα πρέπει να καταγράφονται σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών πριν γίνει προσπάθεια ερμηνείας των δεδομένων. Συγκεκριμένα, θα πρέπει να μεταβάλλονται οι κλίμακες χρόνου των πειραμάτων, μεταβάλλοντας την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού καθώς και τα όρια των δυναμικών προκειμένου να διαπιστωθεί εάν υπάρχουν άλλες αντιδράσεις που να συζεύγνυνται με την υπό μελέτη αντίδραση. Επίσης, θα πρέπει να καταγράφονται περισσότεροι από έναν κύκλοι, καθώς είναι δυνατό να παράγονται ηλεκτροενεργές ενώσεις, από αντιδράσεις που ακολουθούν την υπό-μελέτη, και στη συνέχεια ο νιοστός κύκλος μπορεί να μας παρέχει σημαντικές πληροφορίες για το μηχανισμό μιας αντίδρασης.

# Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

## Κυκλοβολταμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών συστημάτων με πολλές ηλεκτροχημικώς ενεργές ενώσεις ή με μία ηλεκτροχημικώς ενεργή ένωση με πολλές ηλεκτροχημικώς ενεργές ομάδες

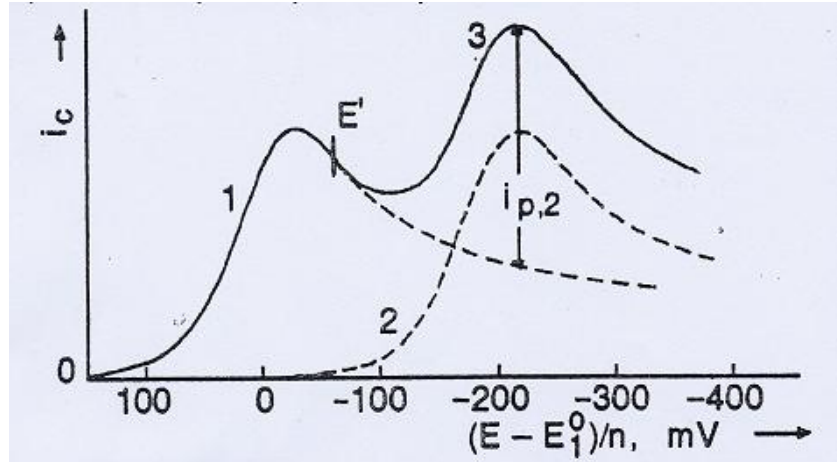
Όταν σ' ένα ηλεκτροχημικό σύστημα διεξάγονται περισσότερες από μία ηλεκτροδιακές αντιδράσεις είτε γιατί υπάρχουν περισσότερες από μία ηλεκτροχημικώς ενεργές ενώσεις, είτε γιατί υπάρχει μία ηλεκτροχημικώς ενεργή ένωση με περισσότερες από μία ηλεκτροχημικώς ενεργές ομάδες, τότε τα αντίστοιχα κυκλικά βολταμμογραφήματα είναι πιο περίπλοκα.

A) Αν στο διάλυμα υπάρχουν λόγω χάρη δύο ηλεκτροχημικώς ενεργές ενώσεις που ανάγονται αντιστρεπτά στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια



$E_1^0$   
 $E_2^0$

και που διαχέονται προς αυτή ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο, τότε η ροή προς το ηλεκτρόδιο είναι αθροιστική και τα ρεύματα των κυκλοβολταμετρικών καμπύλων  $I - E$  είναι το άθροισμα των ρευμάτων των επιμέρους καμπυλών αναγωγής των δύο ηλεκτροχημικώς ενεργών ενώσεων.



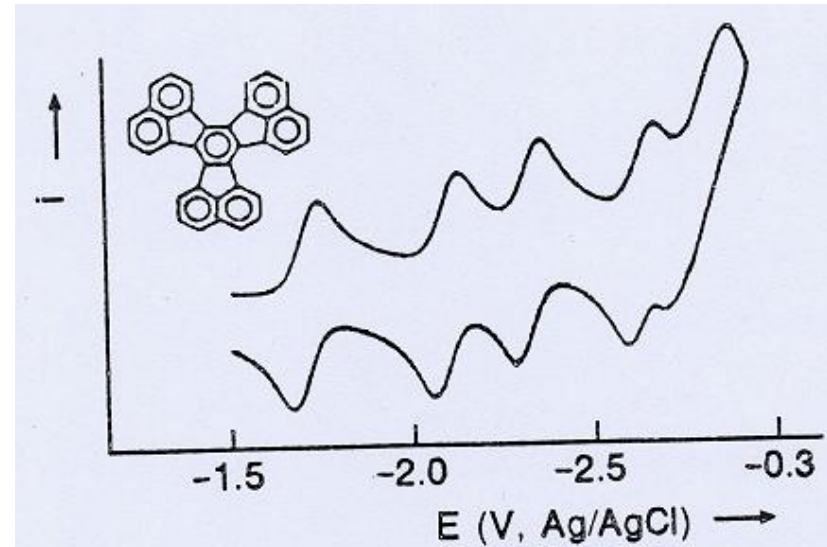
Σχ.V.32. Βολταμμογραφήματα ηλεκτροαναγωγής (1) μόνον του  $Ox_1$ , (2) μόνον του  $Ox_2$ , (3) μίγματος  $Ox_1$  και  $Ox_2$  ( $n_1 = n_2$ ,  $C_{O,1}^* = C_{O,2}^*$ ,  $D_{O,1} = D_{O,2}$ ).

# Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

Κυκλοβολταμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών συστημάτων με πολλές ηλεκτροχημικώς ενεργές ενώσεις ή με μία ηλεκτροχημικώς ενεργή ένωση με πολλές ηλεκτροχημικώς ενεργές ομάδες

Β) Αν στο διάλυμα υπάρχει μία μόνο ηλεκτροχημικώς ενεργή ένωση που έχει πολλές ηλεκτροενεργές ομάδες με σχετικά απομακρυσμένα  $E^0$ , τότε το βολταμογράφημα αποτελείται από διαδοχικά κύματα.

Για παράδειγμα η αντιστρεπτή ηλεκτροαναγωγή του δεκακυκλενίου σε διαλύτη THF με φέροντα ηλεκτρολύτη τετραφαίνυλοβορικό νάτριο ( $\text{NaBPh}_4$ ) διεξάγεται σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $-10^\circ\text{C}$ ) σε πέντε διαδοχικά αντιστρεπτά μονοηλεκτρονικά κύματα (βλέπε σχήμα) που αντιστοιχούν στη διαδοχική αναγωγή πέντε ενεργών κέντρων του μορίου του δεκακυκλενίου προς τις αντίστοιχες ανιονικές ρίζες.



Σχ. V.33. Κυκλοβολταμμογράφημα αντιστρεπτής αναγωγής του δεκακυκλενίου σε THF/ $\text{NaBPh}_4$  ( $-10^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

# Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

Κυκλοβολταμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων πολλαπλών σταδίων.

EE - Μηχανισμός

Όταν η ηλεκτροχημικώς ενεργή μορφή ανάγεται ή οξειδώνεται σε περισσότερα από ένα στάδια, τότε η όλη μορφολογία του βολταμμογραφήματος και ο πιθανός διαχωρισμός των κυμάτων καθενός σταδίου μεταφοράς φορτίου εξαρτάται από τις τιμές των κανονικών τους δυναμικών  $E^0$  καθώς και τις σχετικές διαφορές τους.

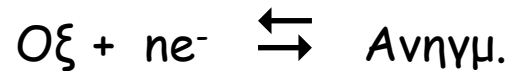
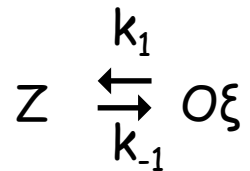
Σημείωση: Τα E στους μηχανισμούς σημαίνουν ηλεκτροχημική (electrochemical) μεταβολή, ενώ τα C σημαίνουν χημική (chemical) μεταβολή.

# Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

## Κυκλοβολταμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που ακολουθούν CE - Μηχανισμό

Τέτοιου τύπου ηλεκτροχημικές αντιδράσεις έχουμε όταν πριν από τη ετερογενή αντίδραση μεταφοράς φορτίου προηγείται ομογενής χημική αντίδραση.

Για παράδειγμα:



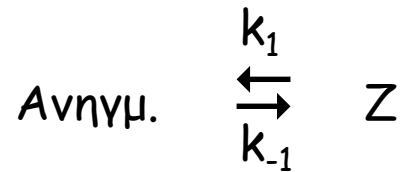
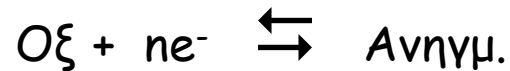


# Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

## Κυκλοβολταμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που ακολουθούν EC - Μηχανισμό

Τέτοιου τύπου ηλεκτροχημικές αντιδράσεις έχουμε όταν μετά από τη ετερογενή αντίδραση μεταφοράς φορτίου προηγείται ομογενής χημική αντίδραση.

Για παράδειγμα:

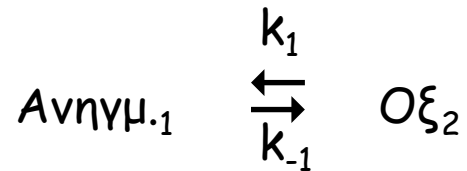
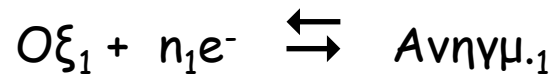


# Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

## Κυκλοβολταμετρική συμπεριφορά ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που ακολουθούν ECE - Μηχανισμό

Σε πολλές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οργανικών κυρίως ενώσεων, το προϊόν της ομογενούς χημικής αντίδρασης, που ακολουθεί την πρώτη αντιστρεπτή αντίδραση μεταφοράς φορτίου, είναι και αυτό ηλεκτρενεργό με συνέπεια το σύστημα να ακολουθεί ECE - Μηχανισμό

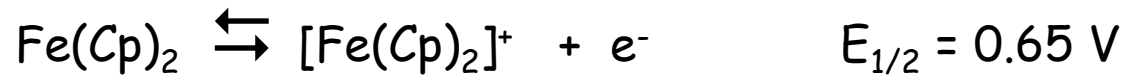
Για παράδειγμα:



## Παραδείγματα

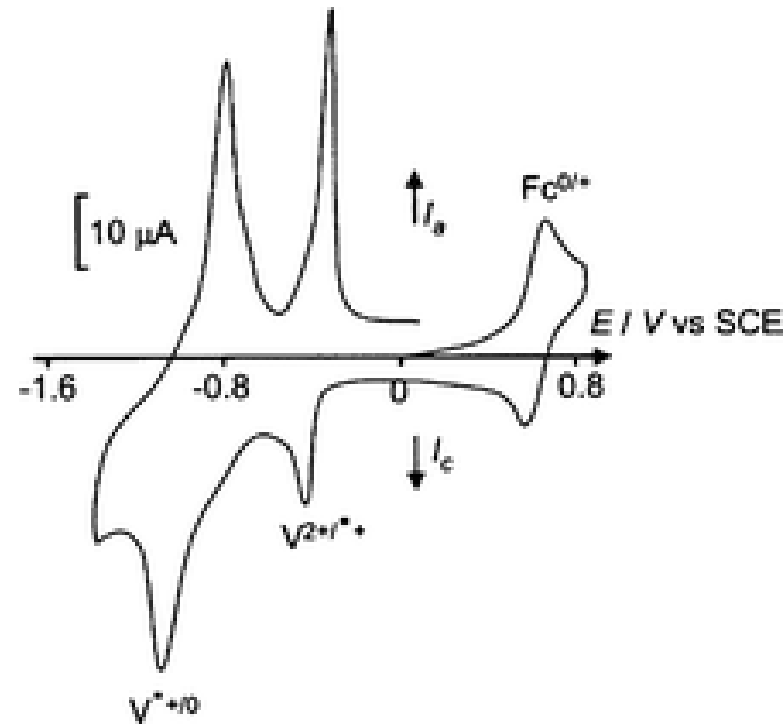
Όπως προαναφέρθηκε σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιούμε εσωτερική αναφορά. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ως ένωση αναφοράς το φεροκένιο,  $\text{Fe}(\text{cp})_2$  το οποίο δίνει ένα αντιστρεπτό ζεύγος κορυφών το οποίο αντιστοιχεί σε οξείδωση στα  $\sim 0.65 \text{ V}$  ως προς  $\text{KHY}$  ή  $\sim 0.400 \text{ V}$  ως προς  $\text{Ag} / \text{AgCl}$ .

Η αντίδραση στην οποία αντιστοιχεί η μεταβολή αυτή είναι η:



Δηλαδή το δυναμικό οξειδοαναγωγής για την οξείδωση του  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  σε  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  είναι  $0.65 \text{ V}$ , δηλαδή το δυναμικό οξείδωσης για τη συγκεκριμένη αντίδραση είναι  $-0.65 \text{ V}$ , δηλαδή το  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο σε σχέση με το  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$ .

Αυτό μπορεί να εκλογικευτεί? Ναι, καθώς ο  $\text{Fe}$  στο  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  φαίνεται να έχει 18 ηλεκτρόνια (ακολουθεί τον κανόνα των 18 ηλεκτρονίων καθώς ο  $\text{Fe}$  προσφέρει 8 ηλεκτρόνια και η κάθε κυκλοπενταδιένυλ- ομάδα από πέντε με βάση τη μέθοδο του ουδέτερου ατόμου και αναμένεται να είναι πιο σταθερός από το  $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]^+$  όπου έχει 17 ηλεκτρόνια με βάση τη μέθοδο του ουδέτερου ατόμου.



## Παραδείγματα

Δυστυχώς, όμως έχει προκληθεί μια τεράστια σύγχυση στην ερευνητική κοινότητα από αυτή τη χρήση του  $\text{Fe}(\text{Cr})_2$  ως ένωση αναφοράς.

Γιατί?

Υπήρξαν κάποια άρθρα που ανέφεραν ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής για την οξείδωση του  $\text{Fe}(\text{Cr})_2$  είχε την τιμή  $\sim 0.4 \text{ V}$  ως προς  $\text{KHY}$  που είναι η τιμή ως προς  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Έτσι λοιπόν μερικοί ερευνητές μετέτρεπαν την τιμή των δυναμικών οξειδοαναγωγής θεωρώντας ότι το  $E_{1/2}$  για το  $\text{Fe}(\text{Cr})_2$  είναι  $\sim 0.4 \text{ V}$  και κάποιοι άλλοι θεωρώντας ότι το  $E_{1/2}$  για το  $\text{Fe}(\text{Cr})_2$  είναι  $\sim 0.65 \text{ V}$  (που είναι και το σωστό).

Τέλος, αρκετοί ερευνητές, προκειμένου να αποφύγουν αυτή τη σύγχυση που είχε δημιουργηθεί, ανέφεραν τις τιμές των δυναμικών οξειδοαναγωγής ως προς το δυναμικό οξειδοαναγωγής του  $\text{Fe}(\text{Cr})_2$ .

## Παραδείγματα

Ας δούμε μερικές ακόμη σημαντικές έννοιες της κυκλικής βολταμετρίας πριν προχωρήσουμε σε παραδείγματα  
Ανοδική Σάρωση: Όταν κατά τη σάρωση δυναμικού πηγαίνουμε από τις μικρότερες τιμές δυναμικού στις μεγαλύτερες (δηλαδή έχουμε αύξηση του δυναμικού) τότε η σάρωση αυτή λέγεται ανοδική.

Καθοδική Σάρωση: Όταν κατά τη σάρωση δυναμικού πηγαίνουμε από τις μεγαλύτερες τιμές δυναμικού στις μικρότερες (δηλαδή έχουμε ελάττωση του δυναμικού) τότε η σάρωση αυτή λέγεται καθοδική.

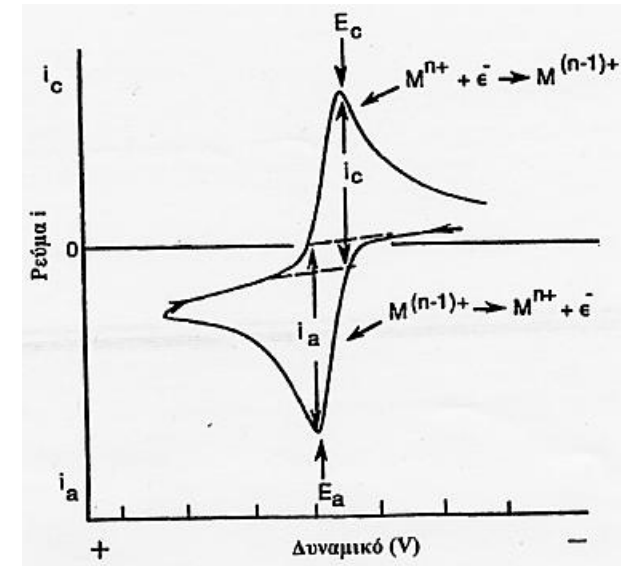
Ανοδική Κορυφή: Οι κορυφές που συναντάμε όταν πραγματοποιούμε τις ανοδικές σαρώσεις, ονομάζονται ανοδικές κορυφές (αντιστοιχούν σε οξειδώσεις).

Καθοδική Κορυφή: Οι κορυφές που συναντάμε όταν πραγματοποιούμε τις καθοδικές σαρώσεις, ονομάζονται καθοδικές κορυφές (αντιστοιχούν σε αναγωγές).

Σημείωση: Για το ίδιο ζεύγος κορυφών, η ανοδική κορυφή έχει μεγαλύτερη τιμή ενώ η καθοδική έχει τη μικρότερη τιμή.

Ανοδικό Ρεύμα: Το ρεύμα σε ανοδική κορυφή.

Καθοδικό Ρεύμα: Το ρεύμα σε καθοδική κορυφή.



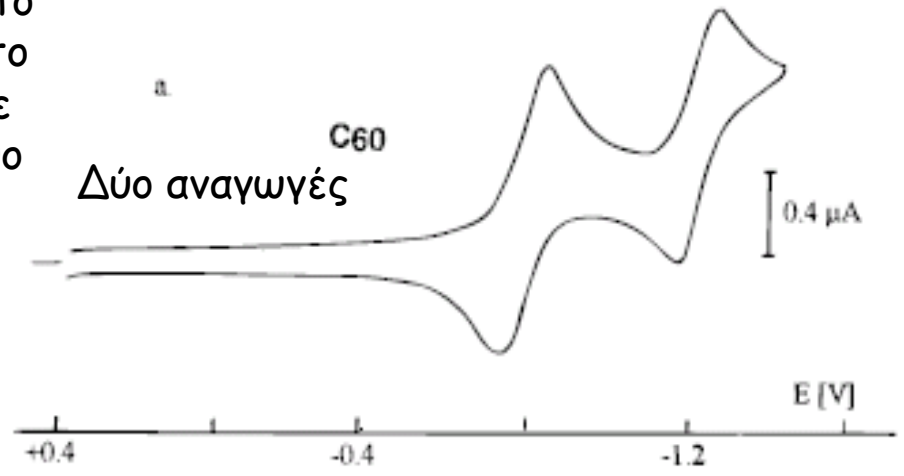
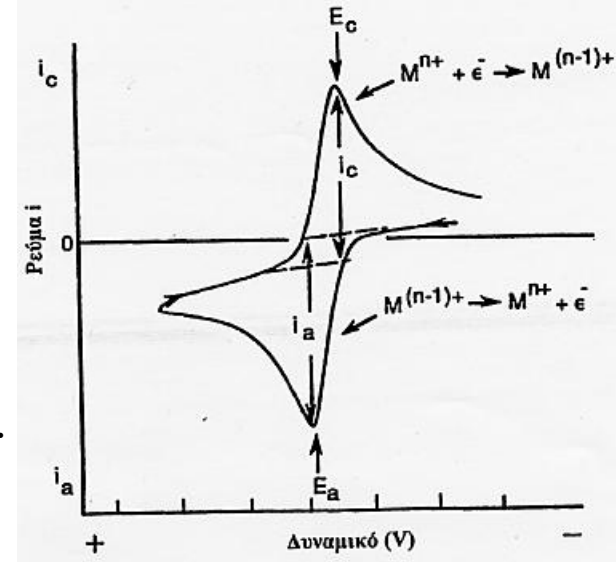
## Παραδείγματα

### Πως διαπιστώνουμε ότι ένα ζεύγος κορυφών αντιστοιχεί σε οξείδωση ή αναγωγή??

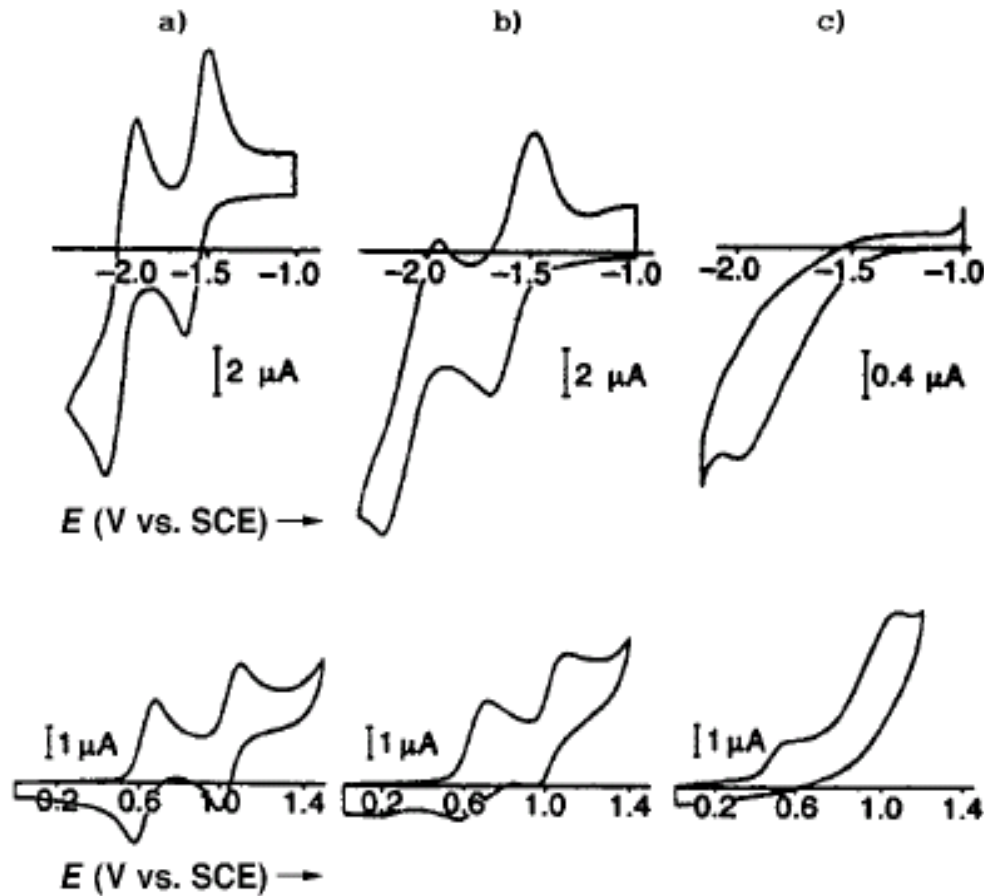
Εάν η μεσοπαράλληλος των δύο γραμμών που φέρνουμε για να ορίσουμε τα  $I_0$  από τα οποία προσδιορίζουμε τα  $I_a$  και  $I_c$  βρίσκεται κοντύτερα στην ανοδική σάρωση τότε πρόκειται για ανοδικό ζεύγος κορυφών (αντιστοιχεί σε οξείδωση) ενώ αν βρίσκεται κοντύτερα στην καθοδική σάρωση πρόκειται για καθοδικό ζεύγος κορυφών και αντιστοιχεί σε αναγωγή.

Οι τιμές στα υψηλότερα δυναμικά αντιστοιχούν σε οξειδώσεις (ανοδική κορυφή), στα χαμηλότερα σε αναγωγές (καθοδική κορυφή).

Άρα, στην ανοδική σάρωση αντιστοιχεί η κάτω πλευρά του βολταμμογραφήματος ενώ στην καθοδική σάρωση αντιστοιχεί η πάνω πλευρά του βολταμμογραφήματος. Γενικά, συνήθως όταν το  $E_{1/2}$  έχει αρνητικές τιμές, το ζεύγος κορυφών αντιστοιχεί σε αναγωγή, ενώ όταν το  $E_{1/2}$  έχει θετικές τιμές έχουμε οξειδώσεις (εξηγήστε γιατί συμβαίνει αυτο). Εδώ, βλέπουμε ότι και στις δύο περιπτώσεις η μεσοπαράλληλος στην οποία αναφερθήκαμε προηγούμενα, βρίσκεται πιο κοντά στην καθοδική σάρωση (τα δύο ζεύγη κορυφών αντιστοιχούν σε αναγωγές).



## Παραδείγματα



Εξηγήστε τι συμβαίνει σε αυτή την περίπτωση

Figure 3. Cyclic voltammograms showing the reduction (top) and the oxidation (bottom) of dendritic porphyrins whose structures are represented in Scheme 6.<sup>[49]</sup> Dendrimers of a) the first, b) the second, and c) third generation. Conditions: top: THF, 0.1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, Hg dropping electrode as working electrode, scan rate = 8 V s<sup>-1</sup>, 25°C; bottom: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, platinum working electrode, scan rate = 0.1 V s<sup>-1</sup>, 25°C (reprinted with permission from ref. [49]).

Παραδείγματα

Ηλεκτροχημική Μελέτη του  $[Mn_2O_2(O_2CMe)Cl_2(bpy)_2][MnCl_4]_{0.5}$

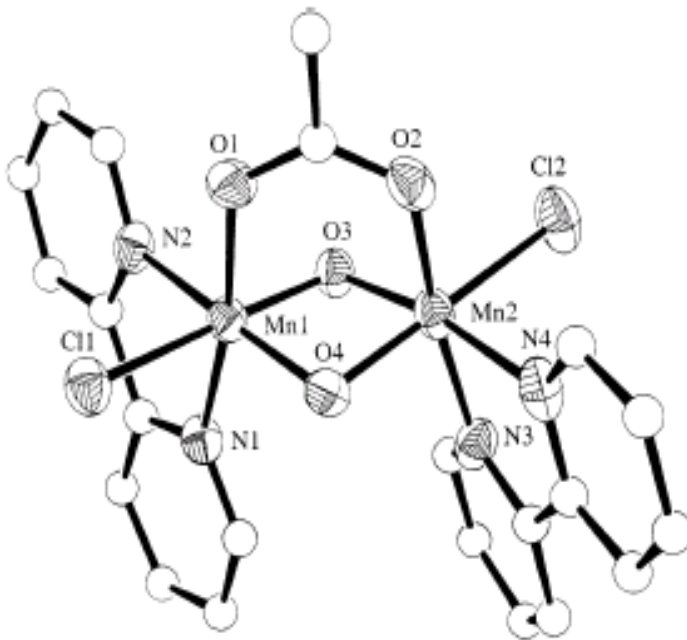


Figure 1. ORTEP representation of the cation of 1 at the 50% probability level.

Είναι ένα διμερές το οποίο περιέχει δύο  $Mn^{IV}$



# Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

## Παραδείγματα

Στα ζεύγη κορυφών, η κορυφή που αντιστοιχεί σε μεγαλύτερες τιμές δυναμικού αντιστοιχεί σε ανοδική κορυφή (λαμβάνει χώρα οξείδωση) και αυτή που αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές δυναμικού αντιστοιχεί σε καθοδική κορυφή (λαμβάνει χώρα αναγωγή). Αντιστοίχα, η σάρωση που έχουμε ανοδικές κορυφές ονομάζεται ανοδική σάρωση, ενώ η σάρωση που έχουμε καθοδικές κορυφές ονομάζεται καθοδική σάρωση.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση, έχουμε δύο ζεύγη κορυφών, το ένα με  $E_{1/2} = \sim 0.305 \text{ V vs Fe(Cp)}_2$ , και ένα δεύτερο με  $E_{1/2} = \sim 0.69 \text{ V}$ .

Στην πρώτη περίπτωση, το ζεύγος φαίνεται να είναι συμμετρικό, ο λόγος  $I_{pa}/I_{pc} \sim 1$ , το  $\Delta E_p \sim 70 \text{ mV}$ , δηλαδή είναι κοντά στα  $59.5 \text{ mV}$ , το ανοδικό και καθοδικό ρεύμα είναι ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας της ταχύτητας σάρωσης, η τιμή του  $E_{pa}$  και του  $E_{pc}$  δε μεταβάλλεται με την ταχύτητα σάρωσης, και άρα η μεταβολή αυτή είναι αντιστρεπτή.

Στη δεύτερη περίπτωση το ζεύγος δε φαίνεται να είναι συμμετρικό, καθώς η καθοδική κορυφή είναι ευρεία, το  $\Delta E_p \sim 80 \text{ mV}$  και το  $I_{pa}/I_{pc} \sim 0.90$ .

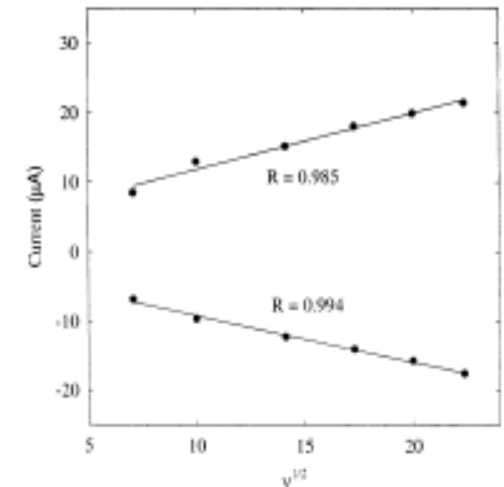
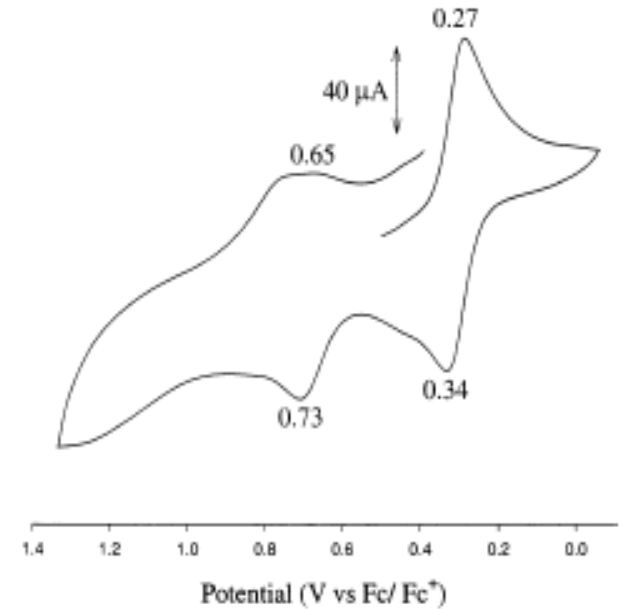


Figure 5. (Top) Cyclic voltammogram for complex 1 in MeCN; potentials are vs ferrocene under the same conditions. (Bottom) Plot of current vs  $v^{1/2}$  for the reduction process.

## Παραδείγματα

Το επόμενο ερώτημα που θα πρέπει να απαντηθεί είναι εάν αυτές οι μεταβολές αντιστοιχούν σε αναγωγές ή σε οξειδώσεις.

Σε αυτή την περίπτωση έτσι όπως είναι το συγκεκριμένο κυκλικό βολταμμόγραμμα δε μας βοηθάει να απαντήσουμε το συγκεκριμένο ερώτημα. Πάντως μια συνολική εικόνα του σχήματος φανερώνει ότι η μεταβολή στα 0.69 V αντιστοιχεί σε οξείδωση, ενώ η μεταβολή στα ~0.30 V αντιστοιχεί σε αναγωγή.

Τι οξειδώνεται, τι ανάγεται?

Με ένα βιβλιογραφικό έλεγχο είδαμε ότι η μεταβολή στα 0.69 V οφείλεται στην οξείδωση του  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  σε  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ . Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε από τη βιβλιογραφία ότι το  $(\text{BzEt}_3\text{N})[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$  δίνει ένα ζεύγος κορυφών που αντιστοιχεί σε μια οξείδωση σε αυτή την περιοχή. Το ζεύγος κορυφών αυτό δεν είναι τόσο συμμετρικό (και πάλι).

Γιατί συμβαίνει αυτό?



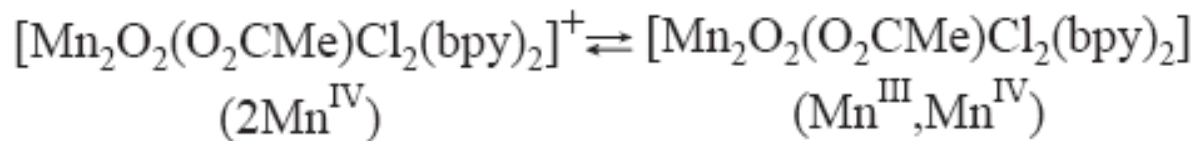
Είναι λογικό να συμβαίνει αυτό καθώς το  $\text{Mn}^{\text{III}}$  δεν ευνοεί τον αριθμό ένταξης 4 και γι' αυτό το λόγο το  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  που σχηματίζεται διασπάται σε κάποιο ποσοστό σε άλλα προϊόντα.

Επίσης το  $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  όπως φαίνεται από την τιμή του  $E_{1/2}$  είναι σταθερότερο (θερμοδυναμικά) από το  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  κάτι που είναι αναμενόμενο με βάση το επιχείρημα που προαναφέρθηκε.

## Παραδείγματα

Με τη μεταβολή στα 0.30 V τι γίνεται?

Όπως προαναφέρθηκε η αναγωγή αυτή αντιστοιχεί στην παρακάτω μεταβολή:



Η τιμή του  $E_{1/2}$  γι' αυτή την αναγωγή είναι  $> 0$  και άρα θερμοδυναμικά ευνοείται το προϊόν της αναγωγής.

Το προϊόν της αναγωγής έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία?

Ναι, εδώ και αρκετά χρόνια αναφέρθηκε η απομόνωση και ο χαρακτηρισμός της ένωσης  $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})\text{Cl}_2(\text{bpy})_2]$ .

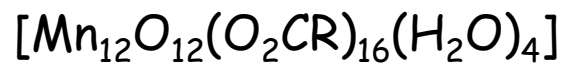
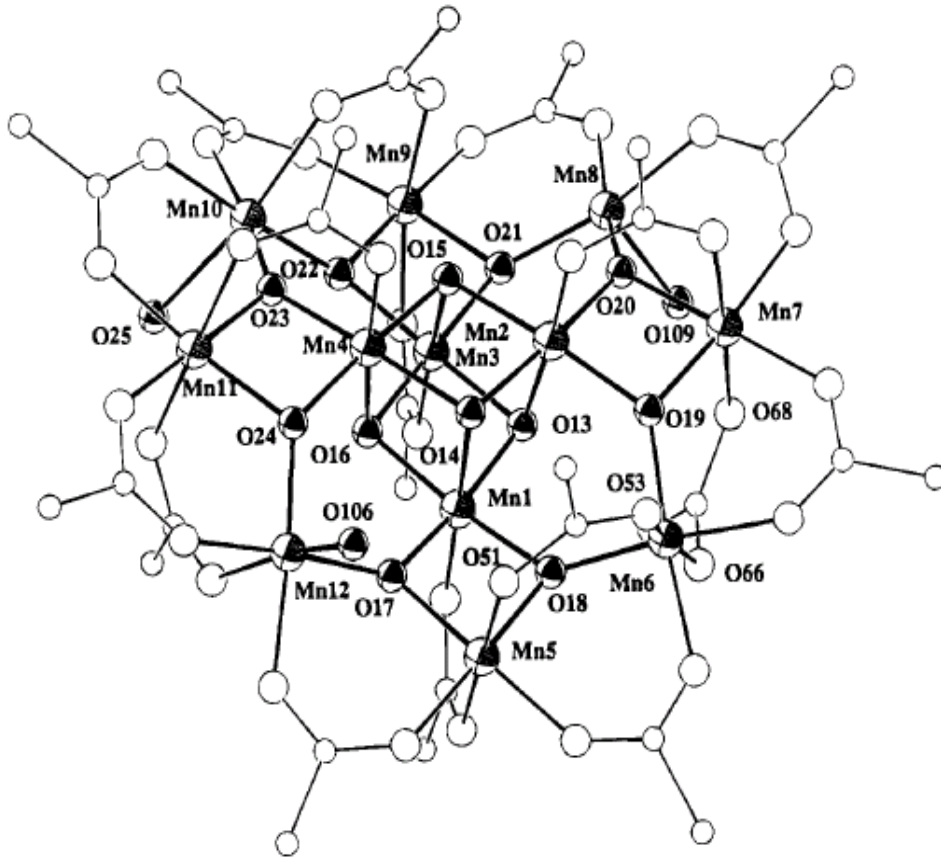
Μπορούμε να προβλέψουμε ποιο ιόν Mn ανάγεται?

Στην προκειμένη περίπτωση τα δύο ιόντα Mn είναι ισοδύναμα μεταξύ τους (έχουν το ίδιο περιβάλλον ένταξης και συνεπώς τις ίδιες πιθανότητες να αναχθούν).

Εάν δε μπορούσαμε να δούμε το σχήμα και γνωρίζαμε απλά ότι υπάρχει μια μεταβολή που αντιστοιχεί στο  $[\text{Mn}_2\text{O}_2(\text{O}_2\text{CMe})\text{Cl}_2(\text{bpy})_2]$  στα 0.30 V ως προς  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  θα μπορούσαμε να προβλέψουμε αν αυτή είναι οξειδωση ή αναγωγή?

Ναι η οξειδωση σε  $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{V}}$  αναμένεται να γίνεται αρκετά δύσκολα (εάν γίνεται) και σίγουρα σε αρκετά υψηλότερα δυναμικά. Άρα και χωρίς να δούμε το σχήμα, μόνο στο άκουσμα της τιμής που λαμβάνει χώρα η μεταβολή, θα μπορούσαμε να προβλέψουμε ότι αυτή αντιστοιχεί σε αναγωγή του  $\text{Mn}_2^{\text{IV}}$  σε  $\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}$ .

Παραδείγματα



Η ένωση αυτή είναι πολύ ενδιαφέρουσα για τις μαγνητικές της ιδιότητες. Περιέχει 8  $\text{Mn}^{\text{III}}$ , 4  $\text{Mn}^{\text{IV}}$

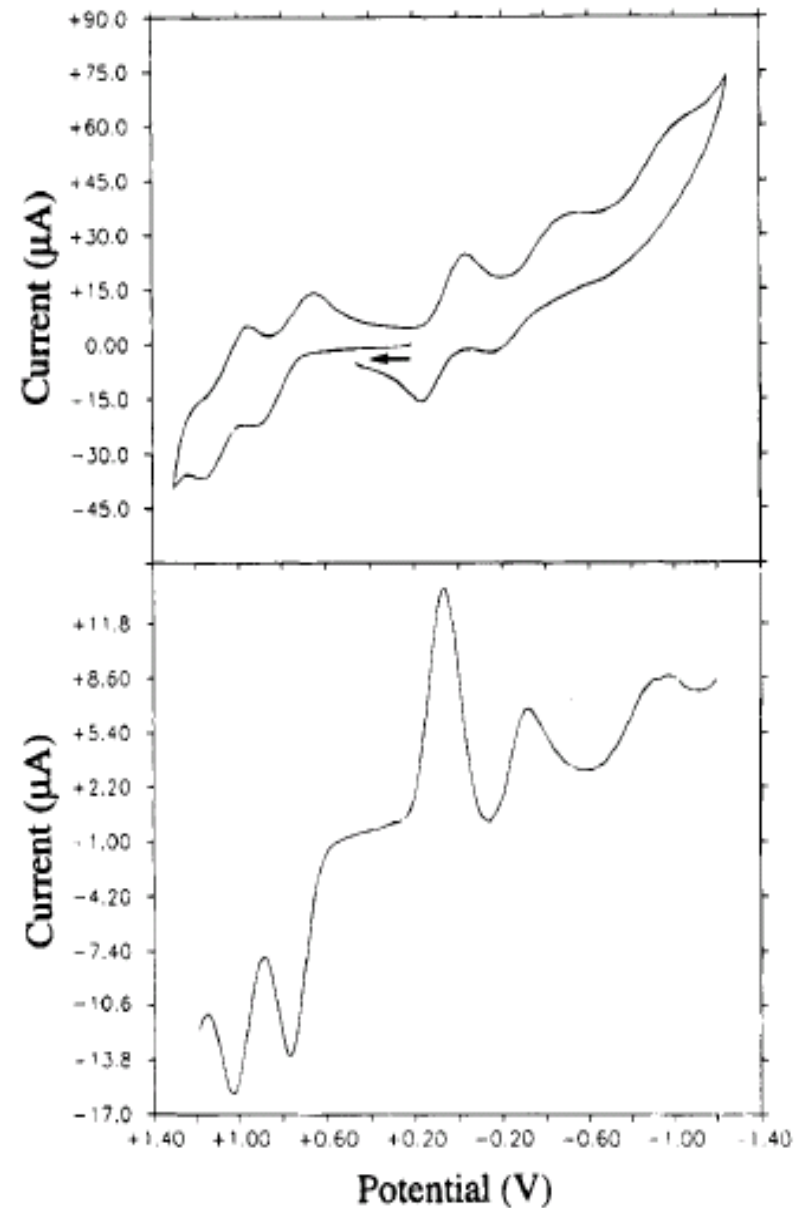
Είναι δυνατό να παρασκευαστούν αντίστοιχες ενώσεις με το Mn να βρίσκεται σε διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες?

# Φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και βιοχημικές μέθοδοι στη Βιοανόργανη Χημεία

## Παραδείγματα

Όπως βλέπουμε υπάρχουν μία ημιαντιστρεπτή αναγωγή στα 0.02 V και και δύο μη – αντιστρεπτές αναγωγές στα -0.50 και -0.85 V.

Επίσης, το σύμπλοκο εμφανίζει μια ημιαντιστρεπτή οξείδωση στα 0.79 V και μια δεύτερη οξείδωση στα 1.03 V



**Figure 1.** Cyclic voltammogram (top) and differential pulse voltammogram (bottom) of a 1 mM  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution of  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CEt})_{16}(\text{H}_2\text{O})_3]$  containing 0.1 M  $(\text{NBu}_4)(\text{PF}_6)$ . The potentials are given versus the ferrocene/ferrocenium couple measured under the same conditions.

## Παραδείγματα

Επίσης έγιναν τα κυκλικά βολταμμογράμματα 9 ενώσεων  $Mn_{12}$  με μια σειρά υποκατεστημένων βενζοϊκών υποκαταστατών υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Όλα τα σύμπλοκα εμφανίζουν τόσο την πρώτη οξείδωση, όσο και την πρώτη αναγωγή που εμφανίστηκαν στην περίπτωση του  $Mn_{12}$ -propionate. Όμως, τα δυναμικά στα οποία εμφανίζονται η δεύτερη οξείδωση καθώς και η δεύτερη και η τρίτη αναγωγή εξαρτώνται κάθε φορά από τον καρβοξυλικό υποκαταστάτη. Όλα τα παραπάνω δεδομένα φαίνονται στον πίνακα της επόμενης σελίδας.

Παραδείγματα

**Table 2.** Electrochemical Data<sup>a</sup> for [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] Complexes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

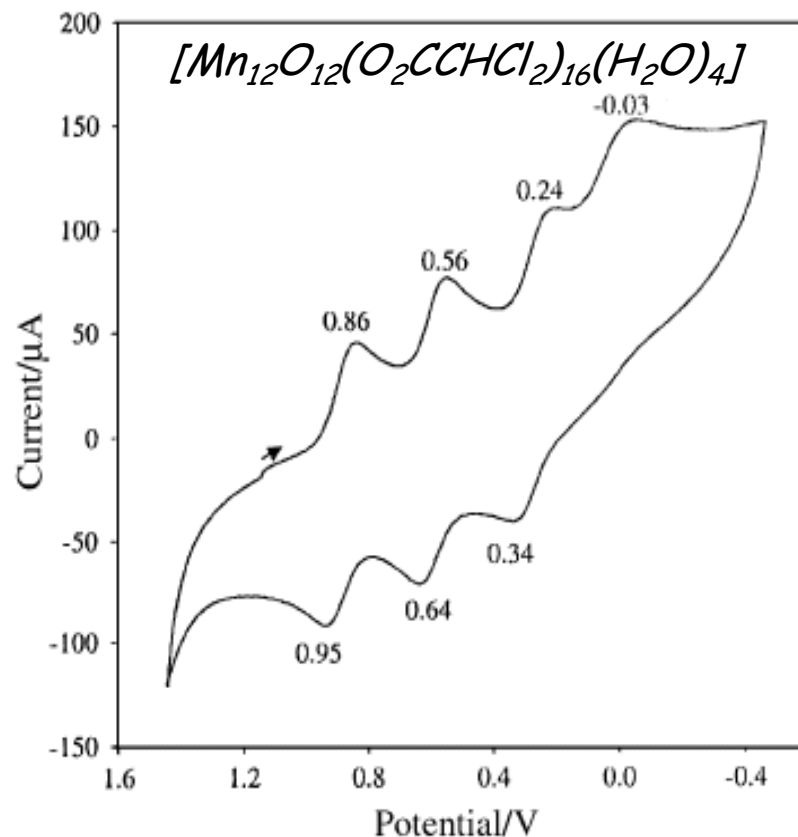
R	E <sub>1/2</sub> (1st reduction)	E <sub>1/2</sub> (2nd reduction)	E <sub>1/2</sub> (1st oxidation)	E <sub>1/2</sub> (2nd oxidation)
CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.02	-0.50	0.79	1.03
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.12	-0.23	0.82	1.16
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	0.00		0.70	1.00
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.02		0.70	
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	0.04			
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.10		0.79	1.12
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F	0.23	-0.10	0.93	1.18
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	0.30	-0.03	0.97	1.22
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub>	0.35		1.07	
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	0.47	0.22	1.05	

<sup>a</sup> Potentials were obtained from the DPV scans and are given in volts vs the ferrocene/ferrocenium couple. Only those couples that gave well-resolved features in the DPV scans are included.

Στον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι τα δυναμικά της πρώτης οξειδωσης και της πρώτης αναγωγής ποικίλουν σημαντικά ως προς τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του καρβοξυλικού υποκαταστάτη. Όπως αναμένεται η τιμή του E<sub>1/2</sub> για τις δύο αυτές μεταβολές αυξάνεται με την αύξηση του -I φαινομένου (δυνατότητα έλξης ηλεκτρονίων - ηλεκτραρνητικότητα) του para-υποκαταστάτη στο βενζοϊκό δακτύλιο. Ένας υποκαταστάτης που τραβάει ηλεκτρόνια (ηλεκτρονιοδέκτης) κάνει τον καρβοξυλικό υποκαταστάτη λιγότερο βασικό (μικρότερη τάση να παρέχει ηλεκτρόνια) ελαττώνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα στην πολυμεταλλική πλειάδα, κι έτσι η πλειάδα μπορεί να πάρει ηλεκτρονιακή πυκνότητα (δηλ. να αναχθεί) ευκολότερα, και να δώσει ηλεκτρόνια (δηλαδή να οξειδωθεί) δυσκολότερα.

## Παραδείγματα

Παρασκεύασαν διάφορες  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  ενώσεις με υποκαταστάτες ομάδες οι οποίες είναι ηλεκτρονιοδέκτες [ $\text{R} = \text{CHCl}_2$  (**2**),  $\text{C}_6\text{F}_5$  (**3**),  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_{2-2,4}$  (**4**), κλπ.] προκειμένου να διευκολυνθούν οι αναγωγές ενός δύο ή τριών ηλεκτρονίων. Το κυκλικό βολταμμόγραμμα της ένωσης **2** που φαίνεται στο σχήμα δείχνει την ύπαρξη τριών ημιαντιστρεπτών αναγωγών στα 0.91, 0.61 και 0.29 V ως προς το φεροκένιο και μια τέταρτη μη – αντιστρεπτή αναγωγή σε χαμηλότερο δυναμικό. Αυτές οι τιμές είναι σημαντικά αυξημένες από αυτές που έχουμε τα  $\text{Mn}_{12}$  σύμπλοκα στα οποία  $\text{R} = \text{Me}$  και  $\text{Ph}$  (βλέπε πίνακα).



**Fig. 1** Cyclic voltammogram at  $100 \text{ mV s}^{-1}$  for complex **2** in MeCN containing  $0.10 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$  as supporting electrolyte. The working and auxiliary electrodes were glassy carbon and Pt wire, respectively. The indicated potentials are vs. ferrocene as an internal reference.

Επιπρόσθετα, η δεύτερη και τρίτη αναγωγές φαίνονται να είναι πιο αντιστρεπτές με βάση ηλεκτροχημικά κριτήρια σε σχέση με αυτές άλλων  $\text{Mn}_{12}$  παραγώγων.



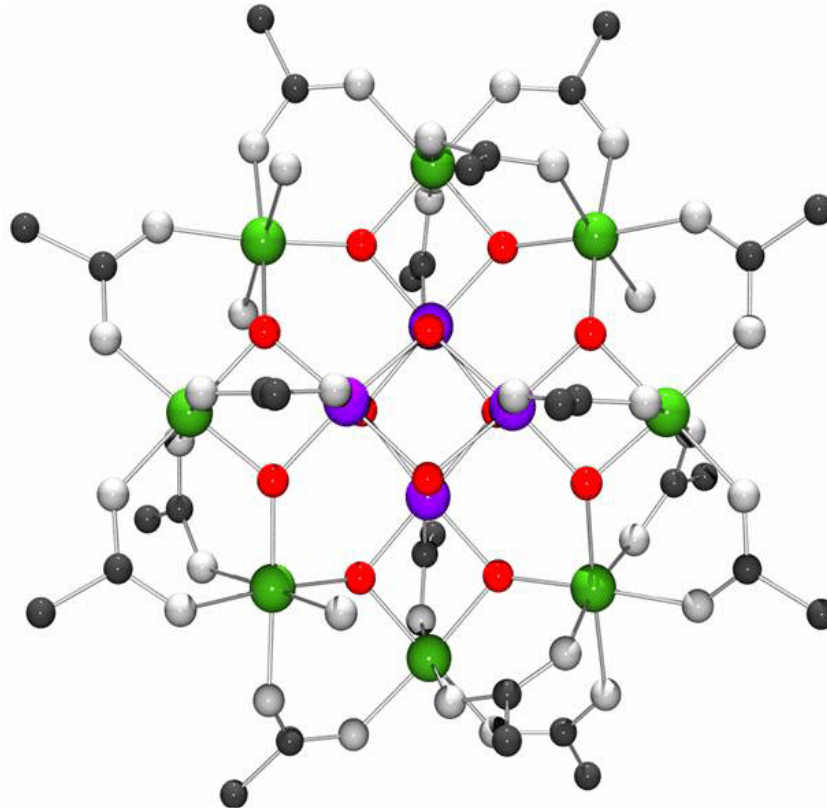
Παραδείγματα

Table 1 Electrochemical data for  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  complexes<sup>a</sup>

R	$E_1/\text{V}^b$	$E_2/\text{V}^c$
CH <sub>3</sub> (1)	0.18	-0.06
CH <sub>2</sub> Cl	0.60	0.30
CHCl <sub>2</sub> (2)	0.91	0.61
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>d</sup>	0.12	-0.23
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -2	0.47	0.19
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -4	0.49	0.23
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -2,4 (4)	0.74	0.45
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> (3)	0.64	0.46

<sup>a</sup> In MeCN, unless otherwise indicated; values are DPV peak potentials vs. ferrocene. <sup>b</sup> First reduction. <sup>c</sup> Second reduction. <sup>d</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Παραδείγματα



Ποια ιόντα Mn περιμένετε να ανάγονται?