

الله أكبر
محمد رسول الله

١٢٨٧٤٩



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد (شیمی تجزیه)

تحت عنوان

الکتروستتز مشتقات جدید کتکول

اساتید راهنما:

پروفسور خلیل فرهادی

دکتر رضا امامعلی سبزی

۱۳۸۹/۴/۸

تعمیر اطلاعات مذکور صحت دارد

تعمیر

ارائه دهنده:

هدایت خلیلی

خرداد ۸۸

۱۳۸۷۶۹

مورد پذیرش هیات محترم

به تاریخ: ۲۴/۲/۸۸ شماره:

پایان نامه:

داوران بارزانه و شماره: ۱۹ قرار گرفت

(تاریخ)

دکتر رضا شیری

دکتر رضا شیری

حسین زهدی

۱- استاد راهنما و رئیس هیئت داوران:

۲- استاد مشاور:

دکتر سیده زینب حسینی

۳- داور خارجی:

دکتر ترغیب مبرام

۴- داور داخلی:

دکتر سعید سارابی

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی:

تقدیم به مادر عزیزه

که چون ستاره‌ای پر فروغ در آسمان زندگی همواره می‌درخشید

فهرست

شماره صفحه	عنوان موضوع
۱	چکیده
۲	چکیده (فارسی)
۵	فصل اول: مقدمه
۶	۱-۱ مقدمه
۸	۲-۱ روش‌ها و عوامل تجربی در بررسی واکنش‌های الکتروآلی
۸	۱-۲-۱ اصول بنیادی الکتروشیمی آلی
۹	۲-۲-۱ سل‌های الکترولیز. آزمایشگاهی
۱۰	۳-۲-۱ الکتورها
۱۴	۴-۲-۱ حلال‌ها و الکترولیت‌های حامل
۱۷	۵-۲-۱ گازهای بی‌اثر
۱۸	۶-۲-۱ اطلاعات بدست آمده بوسیله روش‌های الکتروتجزیه‌ای
۱۸	۱-۶-۲-۱ روش‌های الکتروشیمیایی
۲۰	۲-۶-۲-۱ روش‌های فیزیکی ممکن
۲۱	۷-۲-۱ روش کار در سنتز الکتروآلی آزمایشگاهی
۲۳	۸-۲-۱ مطالعه مکانیسم واکنش‌ها
۲۶	۳-۱ واکنش‌های ترکیبات آلی در الکتورها
۲۶	۱-۳-۱ اکسایش‌های آندی مستقیم
۲۶	۱-۱-۳-۱ اکسایش هیدروکربن‌های سیر شده
۲۷	۲-۱-۳-۱ اکسایش ترکیبات غیر اشباع

۲۹	۳-۱-۳-۱ اکسایش الکل‌ها و استرها
۲۹	۴-۱-۳-۱ اکسایش سیستم‌های آروماتیک
۳۰	۲-۳-۱ احیای کاتدی مستقیم
۳۰	۱-۲-۳-۱ احیای گروه‌های عاملی
۳۱	۳-۳-۱ اکسایش آندی غیر مستقیم
۳۲	۴-۳-۱ احیای کاتدی غیر مستقیم
۳۳	۴-۱ کتکول
۳۴	۱-۴-۱ تولید و استفاده
۳۴	۱-۱-۴-۱ زمینه کار
۳۴	۲-۱-۴-۱ رخدادهای محیطی
۳۶	۵-۱ کتوتیفن فومارات
۳۷	۱-۵-۱ خواص و مکانیسم عمل
۳۸	۶-۱ پیروکسیکام
۳۹	۱-۶-۱ فارماکوکیتیک
۴۰	۷-۱ و ۳-۱ دی تیان
۴۲	۸-۱ هدف از کار حاضر
۴۳	فصل دوم: بخش تجربی
۴۴	۱-۲ مواد شیمیایی
۴۴	۲-۲ تجهیزات مورد استفاده
۴۵	۳-۲ روش کار
۴۵	۱-۳-۲ واکنش الکتروشیمیایی کتکول و کتوتیفن فومارات
۴۶	۲-۳-۲ واکنش الکتروشیمیایی کتکول و پیروکسیکام

۴۶	۳-۳-۲ واکنش الکتروشیمیایی کتکول و او۳- دی تیان
۴۸	فصل سوم: بحث و نتایج
۴۹	۱-۳ بررسی واکنش الکتروشیمیایی کتکول با کتوتیفن فومارات
۴۹	۱-۱-۳ بررسی اثر غلظت
۵۲	۲-۱-۳ بررسی اثر سرعت رویش پتانسیل
۵۶	۳-۱-۳ بررسی اثر pH
۵۷	۴-۱-۳ الکتروستتیز و شناسایی محصولات
	۱-۴-۱-۳ طیف‌های NMR و FT-IR مواد اولیه و محصولات
۵۹	و پیشنهاد مکانیسم برای تشکیل محصول
۷۹	۵-۱-۳ نتیجه‌گیری نهایی
۸۰	۲-۳ بررسی واکنش الکتروشیمیایی کتکول با پیروکسیکام
۸۰	۱-۲-۳-۱-۳ بررسی اثر غلظت
۸۳	۲-۲-۳ بررسی اثر سرعت رویش پتانسیل
۸۷	۳-۲-۳ بررسی اثر pH
۸۸	۴-۲-۳ الکتروستتیز و شناسایی محصولات
	۱-۴-۲-۳ طیف‌های NMR و FT-IR مواد اولیه و محصولات
۸۹	و پیشنهاد مکانیسم برای تشکیل محصول
۱۰۳	۵-۲-۳ نتیجه‌گیری نهایی
۱۰۳	۳-۳ بررسی واکنش الکتروشیمیایی کتکول با او۳- دی تیان
۱۰۳	۱-۳-۳ بررسی اثر غلظت
۱۰۷	۲-۳-۳ بررسی اثر سرعت رویش پتانسیل
۱۱۱	۳-۳-۳ الکتروستتیز و شناسایی محصولات

۱-۳-۳-۳ طیف‌های NMR و FT-IR مواد اولیه و محصولات

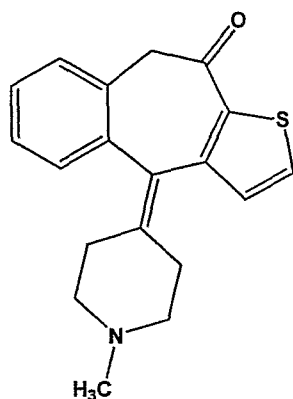
۱۱۲	و پیشنهاد مکانیسم برای تشکیل محصول
۱۲۶	۳-۳-۴ نتیجه‌گیری نهایی
۱۲۷	منابع
۱۳۲	چکیده (انگلیسی)

چکیده

چکیده (الکترواکسایش کتکول در حضور کتوتیفن فومارات)

اکسایش الکتروشیمیایی کتکول در حضور کتوتیفن فومارات بعنوان نوکلئوفیل در محلول‌های آبی با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای و کولومتری با پتانسیل کنترل شده مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده نشان داد که کینون حاصل از اکسایش کتکول با نوکلئوفیل فوق‌الذکر وارد واکنش افزایشی از طریق مکانیسم EC شده و به مشتق کتکول (۳-a) تبدیل می‌شود. تشخیص مکانیسم اکسایش با استفاده از داده‌های حاصل از ولتامتری و کولومتری در پتانسیل کنترل شده میسر شد. محصول بدست آمده با استفاده از تکنیک‌های کروماتوگرافی لایه نازک، FT-IR، $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ شناسایی شد. در این بررسی، مشتق جدیدی از کتکول را با راندمان بالا بر اساس اکسیداسیون الکتروشیمیایی تهیه کردیم، برای اینکار از الکترودهای میله کربن بعنوان الکترود کار و ورق استیل ضد زنگ بعنوان الکترود کمکی در یک سل جدا شده با یک روش دوستدار محیط زیست استفاده کردیم.

کلمات کلیدی: اکسایش الکتروشیمیایی، ولتامتری چرخه‌ای، کتکول، کتوتیفن فومارات و مکانیسم EC

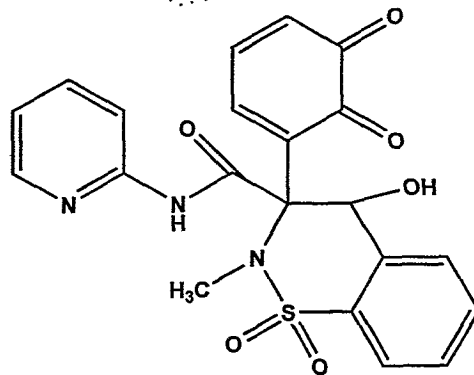


(۳-a)

چکیده (اکسایش الکتروشیمیایی کتکول در حضور پیروکسیکام)

اکسایش الکتروشیمیایی کتکول در حضور پیروکسیکام بعنوان یک نوکلئوفیل در محلول آب/استون (۹۵/۵) با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای و کولومتری با پتانسیل کنترل شده مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که اورتو-کینون بدست آمده با پیروکسیکام وارد واکنش افزایشی شده و با مکانیسم EC به مشتق کتکول (۳-b) تبدیل می‌شود. در این کار مشتق جدیدی از کتکول با راندمان بالا بر پایه اکسایش الکتروشیمیایی در شرایط پتانسیل کنترل شده در سطح الکترود کربن در یک سل جدا شده تهیه شد.

کلمات کلیدی: اکسایش الکتروشیمیایی، پیروکسیکام و کولومتری

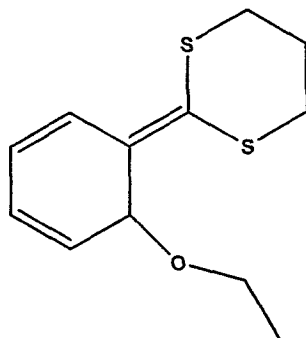


(۳-b)

چکیده (الکترواکسایش کتکول در حضور ۳ا-دی تیان)

الکترواکسایش کتکول در حضور ۳ا-دی تیان در نقش نوکلئوفیل در محلول آب/اتانول (۹۵/۵) به کمک ولتامتری چرخه‌ای و کولومتری با پتانسیل کنترل شده مطالعه شده است. نتایج حاصله نشان می‌دهد که اورتو-کینون حاصل از اکسایش الکتروشیمیایی کتکول تحت واکنش افزایشی با ۳ا-دی تیان از طریق مکانیسم EC واکنش داده و به مشتق متناظر کتکول (۳-ع) تبدیل می‌شود. در کار حاضر مشتق جدیدی از کتکول بر پایه اکسایش الکتروشیمیایی کتکول در محلول آب/اتانول (۹۵/۵) با راندمان بالا در سطح الکتrod کربن در یک سل جدا شده با استفاده از یک روش دوستاندار محیط زیست تهیه شد.

کلمات کلیدی: الکترواکسایش، اورتوکینون و ۳ا-دی تیان



(۳-ع)

فصل اول

مقدمه

کاربرد جریان الکتریکی برای تهیه مواد آلی حدوداً از ۱۷۰ سال پیش شروع شده است [۱]. در آن زمان فارادی در کوشش‌هایش برای اکسایش الکترولیتیکی نمک اسیدهای آلیفاتیک اولین بار تشکیل آلکان‌های متناظر را کشف کرد. اما شروع واقعی از سال ۱۸۴۹ بود. زمانی که کلب^۱ واکنش فوق‌الذکر را تفسیر و از آن در سنتز آلکان‌ها استفاده کرد. در سال ۱۸۹۸ هابر^۲ فنیل هیدروکسیل آمین و آنیلین را بطور انتخابی به وسیله احیای الکترولیتیکی نیتروبنزن تهیه کرد، وی پی برد که فنیل هیدروکسیل آمین در پتانسیل‌های کم منفی به دست می‌آید و برای تشکیل آن چهار الکترون به ازای هر مولکول نیتروبنزن مصرف می‌شود. در احیای نیتروبنزن زمانی که از پتانسیل‌های منفی‌تری استفاده می‌شود آنیلین در ازای مصرف شش الکترون بدست می‌آید. در این روش نتایجی حاصل شد که اهمیت قاطعی در گسترش الکتروشیمی داشت. از نتایج آزمایش‌های او استنباط گردید که پتانسیل الکتروکترد عامل بنیادی بوده که میزان انرژی گیبس فرآیندهای الکتروکتردی را مشخص می‌کند. در این روش اصول نظری برای تغییر شکل‌های انتخابی ترکیبات آلی روی الکتورها پایه‌گذاری شد. اجرای عملی بعضی واکنش‌ها به روش پتانسیوستاتیک در سال ۱۹۴۲ توسط هیکلینگ^۳ ارائه گردید. در این روش یک سیستم سه الکتروکتردی به طور اتوماتیک پتانسیل الکتروکترد کار را در مقداری که لازم است نسبت به الکتروکترد مرجع ثابت نگه می‌دارد. در نتیجه ابداع این تکنیک یک گسترش نسبتاً سریع در الکتروکترد ترکیبات آلی از اواسط ۱۹۵۰ شروع شده و تا کنون نیز ادامه داشته است (استفاده از دانش پیشرفته الکتروشیمی آلی نوین و پلاروگرافی ترکیبات آلی). گسترش طیفی و روش‌های الکتروتجزیه‌ای - به خوبی روش‌های بسیار پیشرفته جداسازی - امکان داشتن یک پیش عمیق در ساختار و واکنش‌پذیری حد واسط‌هایی که در طول فرآیند الکتروکتردی نتیجه می‌شوند را فراهم می‌کند. نه تنها استفاده از پتانسیوستات بلکه استفاده از مواد الکتروکتردی جدید، مواد جدید برای دیافراگم‌ها، حلال‌های آلی غیر مائی (ترجیحاً آپروتیک) و الکترولیت‌های حامل نوین در افزایش گزینش‌پذیری فرآیندهای الکتروشیمیایی تأثیرگذار هستند. اخیراً روش‌های الکتروشیمیایی غیر مستقیم مرسوم شده‌اند و اغلب برای رسیدن به اکسایش و احیای انتخابی سوبستراهای آلی بکار می‌روند. در برخی از فرآیندها از واسط (مدیاتور) ها استفاده می‌شود، که سیستم‌های ردوکس قابل بازیافت به روش

۱- Kolbe

۲ - Habber

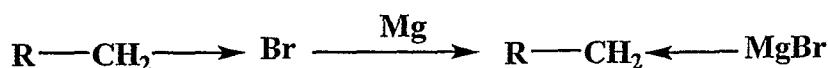
۳ - Hickling

الکتروشیمیایی می‌باشند. اهمیت الکتروستتز، بر اساس شیوه‌های قدیمی و جدید برای جامعه صنعتی امروزی بوسیله مهندسی ساخت سل‌ها با کارایی بالا کاملاً تثبت شده است. اما پیشرفت در سال ۱۹۸۰ ثابت کرد که الکتروستتز زمینه کاربردی بسیار مناسبی برای تهیه مقادیر نسبتاً کم ولی با ارزش و خالص ترکیبات شیمیایی است. استفاده از الکترولیز در محیط مایع تهیه ترکیبات آلی یا معرفها برای کاربرد آتی در سنتز آلی را ممکن ساخته است. این امر به هر دوی روش‌های آزمایشگاهی و صنعتی وابسته است.

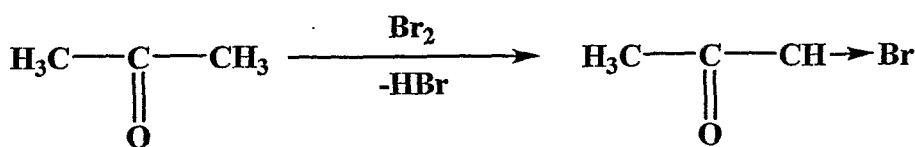
در ساده‌ترین فرم آن، می‌توان یک واکنش تهیه‌ای آلی را با یک واکنش شیمیایی که به وسیله ایزولاسیون محصول مورد نظر بدست می‌آید مقایسه کرد. در اجرای عملی یک تهیه آزمایشگاهی و هم یک فرآیند صنعتی، بویژه مرحله اول، بعنوان مثال یک واکنش شیمیایی اغلب کاملاً رضایت‌بخش و مناسب نیست. لازم نیست واکنش حتماً در مسیر مورد نظر پیش برود و ممکن است واکنش‌های جانبی و به همراه آن محصولات جانبی نظیر ایزومرها و پلیمرها بوجود بیایند. یک عامل غیر مناسب بخصوص - از نقطه نظر انرژی - لرزوم تکرار کارها در دماها یا گاهی اوقات فشارهای بالاست. تجربه عملی، ملاحظات نظری و همچنین مقالات منتشر شده درباره روش‌های تهیه‌ای در شیمی آلی در دهه‌های اول قرن اخیر در واقع حاکی از این است که در اکسایش‌ها و کاهش‌ها، الکتروستتز بسیار راحت‌تر و مناسب‌تر از روش‌های سنتز آلی کلاسیک می‌باشد. فرآیند مورد نظر بوسیله اعمال پتانسیل الکتریکی به الکتروکاتود کار آغاز می‌شود.

چه چیز دیگری شیمیست‌های آلی را به الکتروشیمی در افزایش احتمال تبدیل انتخابی سوپستراها و در حقیقت استفاده از یک آند برای اکسایش و یک کاتد برای کاهش بعنوان یک معرف همگانی که بدون آنها معمولاً محصولات جانبی بدست می‌آیند، علاقمند می‌کند؟

ابتدا قطبیت مولکول به آسانی بر عکس می‌شود [۳ و ۲]. اگر یک انتقال الکترون بین الکتروکاتود و سوپسترا در یون-ها، رادیکال‌ها یا یون رادیکال‌های تشکیل شده به عنوان حد واسط‌های اولیه انجام شود، معکوس شدن قطبیت مولکول رخ می‌دهد. در سنتز آلی کلاسیک اینگونه تغییر در قطبیت توسط واکنش‌های شیمیایی مناسب انجام می‌گیرد. طبق واکنش‌های (۱-۱) و (۲-۱).



واکنش (۱-۱)



واکنش (۲-۱)

۲-۱ روش‌ها و عوامل تجربی در بررسی واکنش‌های الکترو آلی

۱-۲-۱ اصول بنیادی الکتروشیمی آلی [۴]

واکنش‌های الکتروآلی اغلب ترکیبی از دو فرآیند هستند، فرآیند الکتردی (E) و فرآیند شیمیایی (C). این

ترتیب ممکن است تکرار شود و یا فرآیندهای E و C ممکن است به روش‌های مختلفی مانند EEC, ECE, CECE

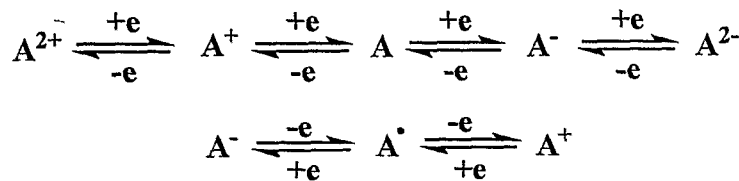
با هم ترکیب شوند. همچنین ممکن است ترتیب CE باشد. اساس فرآیند الکتروشیمیایی E انتقال ناهمگن الکترون بین

الکترد و سوبسترا است، که بدون واکنش‌های بعدی یا جانبی منجر به تشکیل حد واسطه انفعالی می‌شود که می‌تواند یک

یون رادیکال، کاتیون، آنیون یا یک رادیکال باشد، که به پیکربندی الکترونی ماده آغازگر (سوبسترا) و نوع فرآیندهای

ردوکس (اکسایش یا کاهش) وابسته است. فرآیندهای شیمیایی نیز بحث شده‌اند، واکنش‌های نوع E که می‌توانند انجام

بگیرند در زیر آورده شده‌اند (۳-۱).



واکنش (۳-۱)

با ثابت نگه داشتن سایر شرایط آزمایشی، عامل اصلی که روی یک فرآیند الکتروشیمیایی E مؤثر است، پتانسیل الکترونی می‌باشد.

اساس فرآیند C در الکتروستز تعیین جهت برای مسیر بعدی واکنش و واکنش‌پذیری حد واسط‌های تشکیل شده در فرآیند E است. نظیر واکنش‌هایی مانند (افزایشی، استخلافی، حذفی، تراکمی، تفکیکی، نوآرایی و غیره) تا محصول با ساختار مورد نظر تشکیل شود. این امر به وسیله انتخاب یک حلال، الکترولیت حامل، جنس مواد الکترونی، چگالی جریان یا پتانسیل الکترونی، pH مناسب و غیره انجام شود.

در این رابطه واکنش‌های الکتروآلی متفاوت از فرآیندهای الکتروغیرآلی (معدنی) در محلول‌های آبی می‌باشند که معمولاً با فرآیند E پایان می‌گیرند. البته این امر بدون استثنا و به ویژه در مورد ترکیبات کوردینه صحیح نیست.

۱-۲-۲ سل‌های الکترولیز آزمایشگاهی [۵ و ۶]

برای مطالعه واکنش‌های ستیتک الکتروآلی در یک مقیاس آزمایشگاهی (۱-۱۰ گرم از سوپسترا) سل‌های الکترولیتی که ساختمان نسبتاً ساده‌ای دارند بکار می‌روند. در ساده‌ترین مورد یک ظرف شیشه‌ای (بشر) که در داخل آن دو الکترونی کار و کمکی در داخل آن قرار می‌گیرند. در تعدادی از کارهای آزمایشگاهی سل الکترولیتیکی بدون دیافراگم بکار می‌رود. هر دو الکترونی در یک محلول که شامل سوپسترا، حلال و الکترولیت حامل است قرار می‌گیرند و الکترولیز شروع می‌شود.

سل می‌تواند به دماسنج، همزن مغناطیسی، یک لوله به عنوان اینلت برای تزریق گاز بی‌اثر و خنک کننده مجهز شود. الکترونها به یک منبع تغذیه مستقیم برق (DC) (A ۲/۵ - ۰/۵؛ V ۰-۳۵) و معمولاً یک ولت‌متر درونی و آمپرسنج وصل می‌شوند. فاصله میان دو الکترونی بین ۱ تا ۵ میلیمتر متغیر است این امر موجب پایین آمدن مقاومت تا کمترین میزان و بالا رفتن چگالی جریان در الکترونی کار می‌شود. این قبیل سل‌ها جدا نشده نامیده می‌شوند که دیافراگم ندارند، مقاومت کمی دارند و همچنین اورولتاژ در آنها پایین است. این گونه سل‌ها در کارهای صنعتی انرژی کمتری مصرف می‌کنند.

در برخی از کارهای الکتروشیمیایی به ویژه کاهش، سل‌های جدا شده به کار می‌روند که خانه آندی و کاتدی از هم توسط یک دیافراگم جدا شده‌اند و این امر از مصرف محصول حاصل از احیا در کاتد توسط اکسایش در آند

جلوگیری می‌کند. در این سل‌ها آند و کاتد توسط دیافراگم از هم جدا شده‌اند و در حداکثر فاصله از هم قرار گرفته‌اند. به محلول موجود در خانه آندی آنولیت و به محلول موجود در خانه کاتدی کاتولیت می‌گویند. در حالت ایده‌آل دیافراگم بایستی از نظر شیمیایی بی‌اثر و کلاً نسبت به حلال، واکنش دهنده و محصول نفوذ ناپذیر ولی نسبت به یونها نفوذ پذیر باشد. با این اوصاف دیافراگم ایده‌آل هنوز ساخته نشده است. در کارهای عملی دیافراگم‌های غیر گزینشی فیزیکی مانند (شیشه‌پرزدار، سرامیک یا پلاستیک آزیست، پرده سلوفانی و غیره...) یا غشاهای نفوذ پذیر نسبی یونی که یون گزین هستند یعنی توانایی انتقال فقط یک یون بین آنولیت و کاتولیت را دارند. مانند کوپلیمرهای پلی استایرن سولفونات‌دار و دی‌وینیل بنزن بکار می‌روند.

این سل‌های دیافراگم دار بر خلاف سل‌های جدا نشده مقاومت و اور ولتاژ بالاتری دارند و از اینرو این سل‌ها در فرآیندهای صنعتی انرژی بیشتری مصرف می‌کنند.

هر دو نوع سل فوق‌الذکر می‌توانند برای کار در پتانسل کنترل شده اصلاح شوند. پتانسیل الکتروکاتد (مثلاً کاتد) به طور خودکار در مقدار مورد نیاز توسط پتانسیواستات کنترل می‌شود این مقدار برحسب یک الکتروکاتد مرجع مناسب مانند الکتروکاتد نرمال هیدروژن که پتانسیل ثابتی دارد اندازه‌گیری می‌شود.

در عمل از الکتروکاتود کالومل اشباع (SCE) هم خیلی اوقات بعنوان الکتروکاتود مرجع که شامل خمیر کلرید جیوه (I) در تماس با جیوه و محلول اشباع شده کلرید پتاسیم است بکار می‌رود.

۱-۲-۳ الکترودها [۷]

در انتخاب الکتروکاتود کار بایستی نهایت دقت را بکار برد زیرا مواد، پیش تیمار یا اصلاح سطح آن به طور کامل می‌تواند مکانیسم فرآیند الکتروکاتودی، خواص حد واسطه‌های بوجود آمده، واکنش‌های متعاقب و در نتیجه خواص محصول نهایی را تغییر بدهد.

فرآیند الکتروکاتودی بطور عمده از پتانسیل الکتروکاتود، پدیده جذب سطحی در سطح الکتروکاتود که خواص الکتروکاتود را تغییر می‌دهد، متأثر می‌شود.

الکترودهای بکار رفته در الکترولیز بایستی دارای خواص زیر باشند:

هدایت الکتریکی بالا، استحکام مکانیکی، مقاومت در برابر نفوذ شیمیایی و الکتروشیمیایی، در الکتردهای جامد بزرگ بودن سطح فعال نسبت به واحد سطح و در نهایت توانایی کاتالیز کردن واکنش در حال جریان. مورد آخر از خواص ویژه فرآیندهای آندی آلی است. الکتروکمیکی طوری انتخاب می‌شود که یک فرآیند الکتروکمیکی مناسب در سطح آن اتفاق بیفتد و تا حد امکان دخالت محصول تولید شده در سطح الکتروکمیکی در آن فرآیند بسیار کم باشد البته این امر در سل‌هایی که خانه کاتدی و آندی از هم جدا نشده‌اند اتفاق می‌افتد. ورق مفتول یا یک شبکه پلاتین اغلب به عنوان الکتروکمیکی رضایت بخش می‌باشند.

در یک سیستم الکتروکمیکی - الکتروکمیکی محدودیت گستره پتانسیل‌ها ناحیه‌ای است که در آن واکنش اکسایش - کاهش اتفاق می‌افتد، به این ناحیه «پنجره پتانسیل» می‌گویند. محدودیت بخش آندی به ماهیت الکتروکمیکی، اکسایش حلال یا اکسایش اجزا الکتروکمیکی حامل وابسته است و همچنین محدودیت بخش کاتدی به احیای حلال یا احیای اجزای الکتروکمیکی حامل وابسته است.

در محلول‌های آبی و حلال‌های پروتیک، پروتون‌ها ممکن است احیا شوند و گاز هیدروژن تولید شود. به همین خاطر محدوده پتانسیل الکتروکمیکی در ناحیه کاتدی به وسیله پتانسیل و اورولتاژ احیای H^+/H_2 و تولید هیدروژن مجذوب می‌شود (۴-۱).



برای اینکه یک الکتروکمیکی بتواند به پتانسیل‌های منفی تری برسد بایستی میزان جریان مبادله (I_0) کمتری برای یون‌های هیدروژن داشته باشد. میزان $\text{Log } I_0$ - (تولید هیدروژن بسیار آهسته است) با جیوه، تالیم، منگنز و کادمیم بالاست. یکی از موارد مفید برای انتخاب کاتد اورولتاژ هیدروژن می‌باشد برای فلزاتی نظیر سرب، جیوه و کادمیم این مقدار ۱/۲ ولت نسبت به SCE است در حالیکه در فلزاتی که بعنوان کاتالیزت برای هیدروژن‌دار کردن (پلاتین، نقره، نیکل و مس) بکار می‌روند این مقدار (اورولتاژ هیدروژن) صفر است.

محدوده پتانسیل الکتروکمیکی در ناحیه آندی برای محلول‌های آبی بوسیله پتانسیل احیای O_2/H_2O و اورولتاژ اکسیژن مشخص می‌شود (۵-۱).



واکنش (۵-۱)

ماهیت مواد برای انتخاب آندها بویژه در الکترولیز تهیه‌ای عمدتاً با شرایط اکسایش محدود می‌شود. بهترین ماده برای این منظور پلاتین است ولی مشکل عمده و اصلی قیمت بالای آن می‌باشد. به همین علت در صنعت از آندهای پلاتینه شده استفاده می‌شود. روی یک پایه هادی الکتریکی خوب مانند تیتانیم، کربن یا گرافیت روکشی از پلاتین می‌کشند.

فلزات نجیب (نوبل) در پتانسیل‌های مثبت کاملاً بی‌اثر نیستند چرا که در محلول‌های آبی لایه‌های اکسیدی روی سطح الکتrod تشکیل می‌دهند و استریوشیمی برخی ترکیبات بخوبی معین نمی‌شود. این امر به این علت است که در پتانسیل‌های مثبت فیلم اکسیدی توسط جذب شیمیایی اکسیژن با هسته‌زایی تشکیل شده و فاز اکسیدی رشد می‌کند. فلزاتی از قبیل پلاتین، پالادیوم، رودیم و طلا دارای چنین خاصیتی می‌باشند.

سطح الکتrod فلز نجیب بوسیله چرخه پتانسیلی صیقل داده شده و تجدید می‌شود به این ترتیب که الکتrod را در یک محدوده پتانسیلی می‌رویند، از پتانسیل بکار رفته شروع کرده و به پتانسیل‌های مثبت‌تر می‌روند و سپس تا یک مقدار پتانسیل منفی مناسب نیز می‌رویند و در نهایت به پتانسیل اعمالی باز می‌گردانند. با این عمل سطح فعال را تهیه می‌کنند. البته این عمل همیشه مورد تأیید نیست چرا که در محلول‌های آبی مقداری از الکتrod حل می‌شود.

الکتردهای خانواده کربن شامل الکتردهای کربن شیشه‌ای و گرافیت می‌باشند. مواد مورد استفاده از کربن شیشه شیشه تشکیل می‌شوند که هدایت الکتریکی خوب و مقاومت مناسب نسبت به اثرات شیمیایی دارند. از مزایای این الکتrod قیمت پایین و اورولتاژ بالا برای اکسیژن و هیدروژن می‌باشد.

یک فرم دیگر الکتردهای کربن، گرافیت است که بسیار متخلخل است و به همین دلیل با واکس پارافین درزگیری می‌شود و در کارهای تهیه‌ای الکتروشیمیایی به ندرت استفاده می‌شود. گروه سوم گرافیت پیرولیتیک است که در آن حلقه‌های شش وجهی در سطح الکتrod بطور موازی قرار گرفته‌اند. این فرم از نظر شیمیایی بسیار پایدار است و نسبت به گازها غیر قابل نفوذ می‌باشد.

الکتردهای کار در الکتروشیمی تهیه‌ای (از سال ۱۹۸۰ تولید مواد شیمیایی خالص مد نظر بوده است به همین علت الکترولیز در مقیاس کوچک نقش مهمی را ایفا می‌کند) را می‌توان به دو نوع تقسیم کرد: در نوع اول الکتrod فقط به عنوان منبع الکترون به کار می‌رود و مکانیسم و محصولات مستقل از ماهیت الکتrod است و جریان توسط سطح الکتrod