

TARTU ÜLIKOOL  
Füüsika-keemiateaduskond  
Orgaanilise ja bioorgaanilise keemia instituut

GEA JÜRMAN

HÜDRASIINIDERIVAATIDE ELEKTROKEEMILINE OKSÜDEERIMINE  
ATSETONITRIILI LAHUSES

Magistritöö orgaanilise keemia erialal

Juhendajad: dots. Uno Mäeorg  
dots. Kaido Tammeveski

Tartu 2005

# SISUKORD

<b>TÖÖS KASUTATUD LÜHENDID</b>	<b>3</b>
<b>SISSEJUHATUS</b>	<b>4</b>
<b>1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE</b>	<b>5</b>
1.1 VOLTAMPEROMEETRIA	5
<i>1.1.1 Tsükliline voltamperomeetria (CV)</i>	5
1.2 ELEKTROKEEMILINE RAKK JA SELLES TOIMUVAD PROTSESSID	8
1.3 ELEKTROLÜÜS KONSTANTSSEL POTENTIAALIL (CPE)	11
1.4 PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD (RDE)	13
1.5 HÜDRASIINIDERIVAATIDE ELEKTROKEEMILINE OKSÜDEERIMINE	15
1.6 HÜDRASIINIDERIVAATIDE KEEMILINE OKSÜDEERIMINE	21
<b>2 EKSPERIMENTAALNE OSA</b>	<b>28</b>
2.1 KEMIKAALID JA APARatuur	28
2.2 ELEKTROKEEMILISED MÕÖTMISED	30
2.3 OKSÜDEERUMISPRODUKTIDE ERALDAMINE	31
<b>3 TULEMUSED JA ARUTELU</b>	<b>33</b>
3.1 HÜDRASIINIDERIVAATIDE ELEKTROKEEMILISE KÄITUMISE UURIMINE TSÜKLILISE VOLTAMPEROMEETRIA MEETODIGA	33
3.2 HÜDRASIINIDERIVAATIDE ELEKTROKEEMILISE KÄITUMISE UURIMINE PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETODIGA	41
3.3 HÜDRASIINIDERIVAATIDE ELEKTROLÜÜS KONSTANTSSEL POTENTIAALIL	42
<b>KOKKUVÕTE</b>	<b>46</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>48</b>
<b>TÄNUAVALDUSED</b>	<b>50</b>
<b>KASUTATUD KIRJANDUS</b>	<b>51</b>
<b>LISAD</b>	<b>54</b>

## TÖÖS KASUTATUD LÜHENDID

CV – tsükliline voltamperomeetria

CPE – elektrolüüs konstantsel potentsiaalil (*Controlled Potential Electrolysis*)

RDE – pöörlev ketaselektrood

GC – klaassüsinikelektrood

SCE – küllastatud kalomelelektrood

ACN - atsetonitriil

TEABF<sub>4</sub> - (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, tetraetüülammoonium tetrafluoroboraat

TLC – planaarkromatograafia

TMR - tuumamagnetresonants

Tos – 4-metüülfenüülsulfonüül

Troc – 2,2,2-trikloroetoksükarbonüül

Boc – *t*-butoksükarbonüül

Z – bensüüloksükarbonüül

Ph – fenüül

*o*-Tol – orto-tolüül

*p*-Tol – para-tolüül

Bn – bensüül

Ecm – etoksükarbonüülmetüül

Cbs – 4-tsüanobenseensulfonüül

1-Ns – 1-naftaleensulfonüül

2-Ns – 2- naftaleensulfonüül

## SISSEJUHATUS

Erinevate asendusrühmadega hüdrasiiniderivaadid on tuntud ravimitena, pestitsiididena ja antioksidantidena. Hiljuti võeti kasutusele hüdrasiinohappe derivaat, mida kasutatakse edukalt HIV-viiruse vastu [1]. Samuti kasutatakse hüdrasiini fotoilmutina ja tööstuses hapniku sidujatena [2]. Tänu oma suurele mahtuvusele ja vähestele saastavale toimele kasutatakse hüdrasiini ka kütuseelemendis kütusena [3]. Mõnevõrra toksilise, ärritava ning kantserogeense toime tõttu, on hüdrasiinide detekteerimine äratanud olulist tähelepanu keskkonna ja töötsooni seisundi määramisel [4].

Peale selle on asendatud hüdrasiinid tähtsad orgaanilises sünteesis, näiteks asoühendite [5], asapeptiidide [6], dendrimeeride [7] ning heterotsüklite [8] sünteesis. Viimasel ajal on huvi uute bioloogiliselt aktiivsete ja tööstuslikult kasulike hüdrasiiniderivaatide väljatöötamise vastu üha kasvanud [9, 10, 11].

Hiljuti töötati välja hüdrasiiniderivaatide astmelise sünteesi meetoodika, mis põhineb kaitserühmade kasutamisel [12]. Täheledatai, et erinevate asendajatega hüdrasiiniderivaatide sünteesiks vajalike reagentide kasutamine põhjustab sageli mitmesugused kõrvalreaktsioone. Näitena võib tuua hüdrasiiniderivaatide N-arüülimise, kus kasutatakse reagentina vismut(V)ühendeid [13]. Samuti on teada, et 1,2-diasendatud hüdrasiinide oksüdeerimine viib vastavate asoühendite tekkele, mida tuntakse universaalsete reagentidena elektrofiilse amiinimise läbiviimiseks [14]. Sageli puudub aga teadmine, kui tugevaid oksüdeerijaid on tarvis kasutada. Seega, teades erinevaid kaitserühmi sisaldavate hüdrasiinide redokspotentsiaalide väärtusi, oskame valida sobivat reagenti efektiivse keemilise oksüdatsiooni läbiviimiseks ja võimalusel ära hoida ka ebasoovitavate kõrvalproduktide teket. Samuti annavad need teadmised võimaluse planeerida ja teostada elektrosünteesi.

Antud töö eesmärgiks püstitatigi määrata mõningate mono- ja di-asendatud hüdrasiiniderivaatide anoodse oksüdeerimise piigipotentsiaali väärtused, mis annaksid olulist informatsiooni keemilise oksüdatsiooni optimaalseks läbiviimiseks või hoopis sellest hoidumiseks.

Käesolevas töös uuriti üheteistkümne asendatud hüdrasiini elektrokeemilist käitumist anoodsetes tingimustes, kasutades tsüklilise voltamperomeetria (CV), elektrolüüs konstantsel potentsiaalil (CPE) ja pöörleva ketaselektroodi (RDE) meetodeid.

# 1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1 Voltamperomeetria

Mitmesuguste protsesside uurimiseks faasidevahelisel piirpinnal ja faasi sisemuses kasutatakse erinevaid elektroanalüütilisi meetodeid. Eriti laialdast kasutamist on leidnud laadimiskõverate meetod, mida tuntakse ka galvanostaatilise meetodi (kronokulonomeetria) nime all. Meetod põhineb sellel, et elektroodi läbib teatav kogus elektrilaengut  $q = I t$  ning uuritakse elektroodipotentsiaali sõltuvust läbijuhitud laengust. Meetodile iseloomulikud laadimiskõverad kirjeldavad konstantse voolutugevuse korral potentsiaali ajalist sõltuvust. Laadimiskõverate meetod on tihedalt seotud voltamperomeetrilise (potentsiodünaamilise) meetodiga, kus rakendatakse lineaarset potentsiaali ( $E$ ) muutust ja registreeritakse elektrokeemilist süsteemi läbiva voolu ( $I$ ) muutus. Saadud  $I$ - $E$  kõverat nimetatakse voltamperogrammiks [15].

Tänu tehnika kiirele arengule ja elektroanalüütiliste meetodite pidevale täiustumisele on voltamperomeetria saavutanud mitmeid eeliseid teiste elektroanalüütiliste meetodite ees ning samuti on laienenud meetodi kasutusvaldkond. Voltamperomeetria on iseloomulik minimaalne analüüdi tarbimine, kõrge tundlikkus ja selektiivsus, väga hea reprodutseeritavus, protsessi kiire teostatavus ning odavus [16].

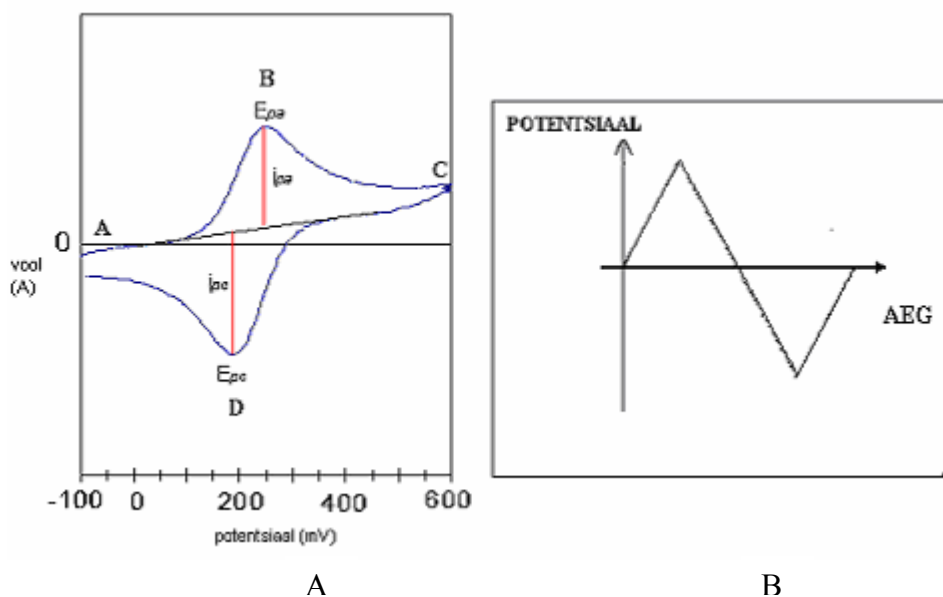
Voltamperomeetria kasutatakse laialdaselt anorgaanilises, füüsikalises, analüütilises ja biokeemias oksüdeerimis- ja redutseerimisprotsesside uurimisel erinevates keskkondades, pinnal toimivate adsorptsiooniprotsesside uuringutel ja elektroodi pinnal aset leidvate elektron-ülekanne mehhanismide uuringutel. Koos kõrgefektiivse vedelikkromatograafiaga (HPLC) on voltamperomeetria võimas vahend erinevat tüüpi segude analüüsil [15].

### 1.1.1 Tsükliline voltamperomeetria (CV)

Tsükliline voltamperomeetria on meetod, mida kasutatakse molekulide elektroonsete omaduste uurimiseks. Meetodit rakendatakse redokspotentsiaalide määramisel, elektrokeemilisele reaktsioonile eelneva või järgneva keemilise reaktsiooni detekteerimisel, elektronülekanne kineetika uurimisel, samuti elektrokeemiliste reaktsioonide termodünaamiliste omaduste (nt. entalpia ja entroopia) määramisel jne.

Tsüklilisele voltamperomeetria on iseloomulik kolmnurkne potentsiaali ajalise laotuse kuju (joonis 1). Tööelektroodile rakendatavat potentsiaali muudetakse kahe

väärtuse vahel, esmalt kasvab potentsiaal lineaarselt maksimumini ja seejärel kahaneb lineaarselt miinimumini. Samal ajal detekteeritakse elektrokeemilises süsteemis tekkiva voolu muutust ning saadakse tsüklilisele voltamperomeetria iseloomulik  $I-E$  kõver (joonis 1). Korrates kirjeldatud protsessi mitmeid kordi, on  $I-E$  kõverate põhjal võimalik uurida elektrokeemiliste protsesside pöörduvust ning sellest tulenevalt on võimalik eristada pöörduvat, mittepöörduvat ja kvaasipöörduvat redoksreaktsiooni.



**Joonis 1.** Pöörduva protsessi tsükliline voltamperogramm (A) ja seejuures kasutatud potentsiaali ajaline laotus (B).

$I-E$  kõvera kuju joonisel 1 peegeldab potentsiaali laotuse käigus tööelektroodi pinnal toimuvat difusioonlimiteeritud pöörduvat redoksreaktsiooni,



ja vastavalt Nernsti võrrandile  $c_{oks}/c_{red}$  suhe potentsiaali laotuse ajal pidevalt muutub:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{oks}}{c_{red}}, \quad (2)$$

kus  $E$  on elektroodi potentsiaal (V),  $E^0$  - redokspaari  $c_{oks}/c_{red}$  standardpotentsiaal (V),  $R$  - universaalne gaasikonstant (8,31 J/mol\*K),  $T$  - temperatuur (K),  $F$  - Faraday konstant (96485 C/mol),  $n$  - üleminevate elektronide arv,  $c_{oks}$  ja  $c_{red}$  - aine oksüdeerunud ja redutseerunud vormi kontsentratsioonid (mol/dm<sup>3</sup>).

Kokkuleppeliselt vastavad positiivsed voolu väärtused anoodsetele kõveratele, s.o. potentsiaali laotus anoodsuunas ehk positiivses suunas (s.o. oksüdeerumisprotsess) ning

negatiivsed voolu väärtused katoodsetele kõveratele, s.o. potentsiaali laotus katoodsuunas ehk negatiivses suunas (s.o. redutseerumisprotsess).

Tsüklilise voltamperogrammi olulisteks parameetriteks loetakse katoodvoolumaksimumile ( $E_p^k$ ) ja anoodvoolumaksimumile ( $E_p^a$ ) vastavat potentsiaali väärtust ning nendele maksimumidele vastavat katoodvoolu ( $I_p^k$ ) ja anoodvoolu ( $I_p^a$ ) väärtust.

Kui redokssüsteem säilitab potentsiaali laotuse kestel tasakaalulise oleku, siis on tegemist ideaalselt pöörduva redoksreaktsiooniga ning sel juhul iseloomustavad tsüklilist voltamperogrammi järgmised parameetrid [17]:

- Voolumaksimumidele vastavate elektrodipotentsiaalide erinevus ( $\Delta E = E_p^a - E_p^k$ ) on kõikide potentsiaali laotuskiiruste juures  $59/n$  mV ( $25^\circ\text{C}$ ), kus  $n$  on üleminevate elektronide arv ;
- Anood- ja katoodvoolu suhe ( $I_p^a/I_p^k$ ) kõikide skaneerimiskiiruste juures on 1 ning vastav voolutugevus avaldub järgmiselt:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} \nu^{1/2} C_0, \quad (3)$$

kus  $A$  on tööelektroodi pindala ( $\text{cm}^2$ ),  $D_0$  – elektroaktiivse aine difusioonikoeffitsient ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\nu$  – potentsiaali laotuskiirus ( $\text{V/s}$ ),  $C_0$  – elektroaktiivse aine kontsentratsioon ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );

- Piigi laius (kõrgusel  $I_p^{a,k}/2$ ) kõikide laotuskiiruste juures on  $28,5/n$  mV;
- Piigile vastav voolutugevus kasvab lineaarselt potentsiaali laotuskiiruse ruutjuure kasvades ning on proportsionaalne analüüdi kontsentratsiooniga;
- Poollainepotentsiaal avaldub  $E_{1/2} = (E_p^a + E_p^k)/2$ , so. potentsiaal, mille juures elektroodi läbiv vool on võrdne poolega piirilise difusioonivoolust. Piiriline difusioonivool on maksimaalne vool, mida saab elektrodist läbi juhtida.  $E_{1/2}$  potentsiaalil on elektrod/elektrolüüdilahus piirpinnal oksüdeeritud ja redutseeritud vormi kontsentratsioonid võrdsed ( $c_{oks}=c_{red}$ ) ja sellest tulenevalt  $E=E^0$ , mistõttu sisuliselt  $E_{1/2}=E^0$ .

Reaalses elektrokeemilises süsteemis on ideaalse tsüklilise voltamperogrammi täpseid parameetreid praktiliselt võimatu saavutada.

Vastupidiselt ideaalselt pöörduvale difusioonilimeeritud elektrodiprotsessile võib vaadelda ka täielikult mittepöörduvat kineetilise limiteeritud redoksprotsessi. Kineetilise

limitatsiooni korral on redokssüsteemi tasakaaluolek elektroodi pinnal täielikult rikutud. Madalatel ülepingetel tuleb sel juhul arvestada voolu kineetilist komponenti, mida iseloomustab heterogeense laenguülekanne kiiruskonstant  $k$  ning suurtel ülepingetel voolu difusioonilist komponenti [17].

Täielikult mittepöörduva elektroodiprotsessi (väga väikese  $k$  väärtuse korral)  $I$ - $E$  kõveral võib näha vaid ühte katood- või anoodvoolumaksimumi (sõltuvalt sellest, kas toimub aine redutseerumine või oksüdeerumine) ning potentsiaali laotuskiiruse kasvades voolumaksimumi nihet suuremate potentsiaali väärtuste poole. Keerulisemate redoksüleminekute korral võib voolumaksimume olla ka rohkem kui üks [17].

Eelpool toodud  $I$ - $E$  kõvera parameetrid  $\Delta E$ ,  $E_{1/2}$  ning  $E_p^{a,k}$  sõltuvad mittepöörduva protsessi (mõõduka, kuid siiski limiteeriva  $k$  väärtuse puhul) korral oluliselt potentsiaali laotuskiirusest. Seejuures ei kehti anood- ja katoodvoolude võrdsuse põhimõtte ning mõnevõrra erinev on ka voolutugevuse avaldis:

$$I_p = (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2}, \quad (4)$$

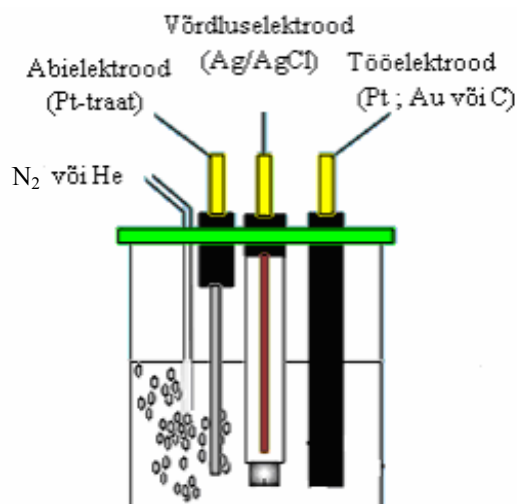
kus  $\alpha$  on ülekandekoefitsient ja  $n_a$  – enne kiirust limiteerivat staadiumi üleminevate elektronide arv. Täielikult mittepöörduva protsessi korral on piigile vastav voolutugevus proportsionaalne analüüdi kontsentratsiooniga ja skaneerimiskiiruse ruutjuurega [17].

## 1.2 Elektrokeemiline rakk ja selles toimuvad protsessid

Tsüklilises voltamperomeetrias kasutatav aparaat koosneb potentsiostaadist, mõõterakust ja registreerivast seadmest (arvutist). Elektrokeemiliste mõõtmiste läbiviimiseks kasutatakse tavaliselt kolme-elektroodilist süsteemi (joonis 2). Kolme-elektroodiline süsteem koosneb tööelektroodist, mille pinnal toimuvad uuritavad reaktsioonid, konstantse potentsiaaliga võrdluselektroodist ja abielektroodist. Elektroodid on viidud töölahusesse, mis sisaldab tavaliselt uuritavat ainet, solventi ja foonelektrolüüti. Tsüklilises voltamperomeetrias kasutatakse tööelektroodina hea elektrijuhtivusega ja keemiliselt inertseid materjale, nagu näiteks klaassüsinikelektrood (GC), plaatina (Pt) ja kuld (Au), milledele on iseloomulik potentsiaali kiire püstitumine [15, 17, 18]. Laialdaselt kasutatakse ka elavhõbe-elektroodi (Hg). Võrdluselektroodina kasutatakse enamasti küllastatud kalomelelektroodi (edaspidi SCE) ( $Hg/Hg_2Cl_2$ , küll. KCl,  $E=0,241$  V vs. NHE) või hõbe-hõbekloriidelektroodi ( $Ag/AgCl \mid 1M$  KCl,  $E=0,222$  V vs. NHE). Võrdluselektroodile on



iseloomulik konstantne ja nõrkadest vooludest mitte sõltuv potentsiaal. Abielektroodina kasutatakse suure mahtuvusega elektroodi, tavaliselt Pt-traati või Pt-võrku [15, 17, 18].



**Joonis 2.** Elektrokeemiline mõõterakk.

Mõõtesüsteemi üldine tööskeem näeb välja järgmine. Signaali allikast, milleks on kolmnurkse lainekujuga pinge generaator, juhitakse signaal potentsiostaati, mis reguleerib tööelektroodi ja võrdluselektroodi vahelist pinget. Tänu potentsiostaadi suurele elektrilisele takistusele, on vool potentsiostaadiga ühendatud võrdluselektroodis minimaalne (suured voolud võivad põhjustada mõõdetud ja tegelike tööelektroodi potentsiaalide erinevusi). Abielektroodi funktsiooniks on elektrolüüsiks vajaliku vooluhulga juhtimine mõõterakus läbi tööelektroodi. Võrdluselektrood ja abielektrood on ühendatud potentsiostaadiga, tööelektrood voolu pingeks muundava seadmega. Muutes tööelektroodi potentsiaali ning mõõtes tööelektroodi läbivat voolu, saadakse olulist informatsiooni elektrood-lahus piirpinnal toimuva laenguülekandeprotsessi iseloomu kohta [15].

Kuna elektrokeemilised protsessid kulgevad elektrood-lahus piirpinnal, siis on tegu heterogeensete reaktsioonidega. Sellest tulenevalt koosneb elektrokeemiline protsess mitmest järjestikusest staadiumist [15, 17, 18]:

1. reageeriva aine transport faasidevahelisele piirpinnale;
2. elektrokeemiline reaktsioon ehk laenguülekande staadium;
3. elektroodil tekkinud ainete transport faasi sisse.

Need kolm staadiumit on iseloomulikud enamasti kõikidele elektrokeemilistele reaktsioonidele. Esimene ja kolmas staadium alluvad samadele seadupärasustele ja neid nimetatakse massiülekandeprotsessiks. Reageeriva aine transport tööelektroodi pinnale või tekkinud aine transport pinnalt lahuse sisemusse võib toimuda kolmel erineval viisil [15, 17, 18]:

- Migratsioon - laetud osakeste suunatud liikumine elektriväljas ja mille mõju vähendatakse foonelektrolüüdi lisamisega.
- Konvektsioon - aine kandumine elektroodile lahusti voogude liikumisel, mis on seotud reageerivate osakeste kontsentratsiooni muutumisega elektroodil. Konvektsiooni saab esile kutsuda kui elektrolüüdilahust segada või elektrood pöörlema panna.
- Difusioon – aine osakeste sojusliikumisest tingitud protsess, mis viib kontsentratsioonide ühtlustumisele. Kui reageerivate osakeste kontsentratsioon elektroodi pinnal on väiksem kui lahuse sisemuses, siis toimub lähteainete difusioon elektroodi pinnale.

Lisaks elektrokeemilistele protsessidele võivad samaaegselt kulgeda keemilised reaktsioonid faasi sisemuses või faaside piirpinnal [17, 18]. Keemiline reaktsioon võib kas eelneda või järgneda elektrokeemilisele staadiumile ning kui tegu on kiire laenguülekandega, siis protsessi summaarse kiiruse määrab eelnev või järgnev aeglane keemiline reaktsioon.



Aeglase keemilise protsessi korral suhe  $c_{oks}/c_{red}$  muutub pidevalt, mistõttu esineb elektroodi potentsiaali nihe tasakaalupotentsiaali suhtes ehk ülepinge. Ülepinge katoodprotsessi (anoodprotsessi) ja aeglase eelneva keemilise staadiumi korral on seotud oksüdeerija puudujäägiga (ülejäägiga), järgneva aeglase keemilise staadiumi korral aga redutseerija ülejäägiga (puudujäägiga) võrreldes nende ainete tasakaaluliste kontsentratsioonidega. Orgaaniliste ühendite korral leiavad enamasti aset järgnevad homogeenised keemilised reaktsioonid, millede käigus elektronülekande tulemusena tekkivad suhteliselt ebastabiilsed radikaalid kas rekombineeruvad või osalevad keemilistes reaktsioonides, millede produktideks on uuritavas potentsiaalide vahemikus sageli elektriliselt mitteaktiivsed ühendid [18]. Samuti võib ülepinge olla tingitud ka aeglasest elektrokeemilisest staadiumist [17, 18]. Laenguülekande protsessi aeglusest tingitud

ülepinge suurus oleneb elektrodireaktsiooni iseloomust. Kui väikesed ülepinged on iseloomulikud peaaegu pöörduvatele elektrodireaktsioonidele, siis suured ülepinge väärtused on reaktsiooni mittepöörduvuse näitajaks. Ülepinge suurus oleneb ka lahendi polaarsusest. Vähepolaarsetes lahendites põhjustab lahendi halb lahustamisvõime suurt ülepinget ning lahuses esinevad ioonid on seetõttu suhteliselt ebastabiilsed [19].

Tööelektroodi pinnal toimuvale redoksreaktsioonile võib seega mõju avaldada kaks olulist nähtust: massiülekanne ja laenguülekanne kiirus. Kui limiteerivaks staadiumiks osutub massiülekanne (enamasti difusioon), siis on tegu kontsentratsioonipolarisatsiooniga, aeglase laenguülekanne korral aga elektrokeemilise polarisatsiooni ehk ülepingega. Aeglane massiülekanne on iseloomulik kõigile keemilistele reaktsioonidele, seevastu aeglane laenguülekanne võib esineda vaid elektrokeemiliste reaktsioonide korral ja on tunduvalt spetsiifilisem [17, 18].

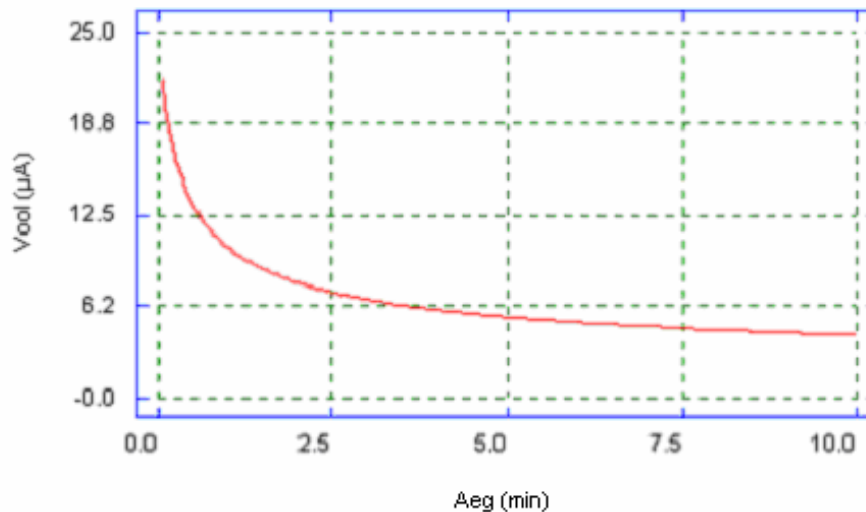
### 1.3 Elektrolüüs konstantsel potentsiaalil (CPE)

CPE on elektroanalüüsi meetod, mis põhineb sellel, et tööelektroodil hoitakse nullist erinevat konstantset potentsiaali seni, kuni enamus uuritavast ainest on elektrolüüsunud. CPE eksperimendi jaoks sobiva potentsiaali väärtuse valikul lähtutakse analüüsitava aine redokspotentsiaali väärtusest. Tavaliselt valitakse elektrolüüsi potentsiaal ca. 200 mV positiivsem (negatiivsem), kui vastava oksüdeerunud (reduktseerunud) aine redokspotentsiaal, eeldusel et jäädakse piirilise difusioonivoolu alasse. Mitte alati pole võimalik rakendada redokspotentsiaalset liiga erinevat potentsiaali väärtust, kuna redoksprotsessides võivad hakata osalema teised elektroaktiivsed lahuse komponendid (nt. elektrolüüt, lahendi või lahuse teised komponendid) [17, 20].

CPE eksperimendi vältel registreeritakse redoksprotsessi tulemusena tööelektroodi läbiva voolu ajaline sõltuvus ning saadakse CPE-le iseloomulik  $I-t$  kõver (joonis 3).  $I-t$  kõvera aluse pindala integreerimisel saadakse kogu elektrolüüsi protsessile vastav laenguhulk ( $Q$ ), mida kirjeldab Faraday seadus:

$$Q = \int_0^t I dt \quad (6)$$

kus  $I$  – vool ajahetkel  $t$  (A) ja  $Q$  – laenguhulk (C).



**Joonis 3.** CPE eksperimentide iseloomulik voolu eksponentsiaalne langus ajas.

Võrrandi (6) võib esitada ka kujul:

$$Q = nFN \quad (7)$$

kus,  $F$  on Faraday konstant,  $n$  – redoksprotsessi käigus üleminevate elektronide arv ühe molekuli kohta,  $N$  – oksüdeerunud/redutseerunud aine moolide arv.

Võrrandi (7) abil on seega võimalik leida uuritavale redoksprotsessile vastav üleminevate elektronide arv, teades eelnevalt lähteaine moolide arvu (kontsentratsiooni) lahuses. Vastupidisel juhul, teades üleminevate elektronide arvu, on võimalik leida lähteaine moolide hulk ning sellest tulenevalt lahuse kontsentratsioon [17, 20].

Kui CPE eksperiment viiakse läbi konstantse konvektsiooni tingimustes ja foonivoolu väärtus on väga väike, siis redoksprotsessile vastava voolu eksponentsiaalset langust ajas kirjeldab võrrand [20]:

$$I = I_i \exp(-pt) \quad (8)$$

kus  $I_i$  – esialgne Faraday vool (A) ja  $p$  – lähteaine massiülekanne poolt limiteeritud kiiruskonstant (analoogne 1. järku kiiruskonstandiga).

Võrrandist (8) liige  $p$  avaldub järgmiselt:

$$p = k_m A / V \quad (9)$$

kus  $k_m$  - massiülekanne parameeter,  $A$  – tööelektroodi pindala ja  $V$  – lahuse ruumala.

CPE eksperimenti korral, ühtlase massiülekanne ja suhteliselt madala foonivoolu tingimustes, on vool proportsionaalne elektroaktiivsete osakeste kontsentratsiooniga lahuses. Seega, voolu eksponentsiaalsel langemisel foonivoolu väärtuseni võib öelda, et

elektrolüüsiprotsess on ~99 % ulatuses lõpuni kulgenud, mistõttu  $I-t$  kõvera eksponentsiaalne langus kirjeldab sisuliselt ka elektrolüüsiprotsessi kiiruse langust [20].

CPE eksperimendi läbiviimiseks vajalik elektrolüüsirakk erineb mõnevõrra tsüklilise voltamperomeetria korral kasutatavast mõõterakust. Elektrolüüsiprotsessi kiirendamise eesmärgil kasutatakse suurepinnalist tööelektroodi ja abielektroodi ning massiülekanne kiirendamiseks magnetsegajat. CV eksperimendist erinevalt on CPE eksperimendi läbiviimisel oluline abielektroodi eraldamine tööelektroodist poorse klaas-filtriga, selleks et takistada abielektroodil produtseeritud osakeste sekkumist elektrolüüsiprotsessi [17].

#### 1.4 Pöörleva ketaselektroodi meetod (RDE)

RDE meetod kuulub hüdrodünaamilise voltamperomeetria meetodite hulka. Viimastel aastatel on pöörleva ketaselektroodi meetod muutunud üheks enamkasutatavamaks meetodiks elektrokeemiliste reaktsioonide mehhanismi ja kineetika uurimisel. Selle meetodi põhiliseks eeliseks teiste meetodite ees on võimalus kvantitatiivselt eristada voolu kineetilist ja difusioonilist komponenti.

Ketaselektrood koosneb isolatsioonimaterjaliga ümbritsetud kettakujulisest elektroodist, mille pöörlemiskiirust ümber telje on võimalik reguleerida. Elektroodi pöörlemisel paisatakse vedelik, mis puutub elektroodi töötava otspinna keskosaga kokku, tsentrifugaaljõudude toimel elektroodi äärtele ja alt tuleb uus kogus lahust elektroodi keskele. Vastavalt hüdrodünaamika tingimustele võib vaadelda vedeliku laminaarset voolamist elektroodi lähedases kihis ning elektroodi pinna ja vedeliku laminaarse voolamise piirkonna vahel moodustuvat konstantse paksusega Nernsti difusioonikihti  $\delta_d$ . Difusioonikihis toimub sujuv vedeliku liikumiskiiruse kahanemine kuni nullini (saavutatakse elektroodi pinnal). Seega, mida lähemale elektroodi pinnale, seda suurem on difusiooni roll aine massiülekandel [15, 17, 18].

Pöörleva ketaselektroodi korral on hüdrodünaamika ja konvektiivse difusiooni võrrandid nõutava täpsusega lahendatavad.

Kui elektroodil toimuva redoksreaktsiooni limiteerivaks staadiumiks on aine massiülekanne ehk difusioon, siis statsionaarse difusiooni korral on aine vootihedus pinnale  $j$  esitatav Ficki võrrandiga:

$$j = \frac{D(C^0 - C)}{\delta_d}, \quad (10)$$

kus  $D$  on aine difusioonikoefitsient,  $C^0$  – aine kontsentratsioon lahuses,  $C^-$  aine kontsentratsioon elektroodi pinna lähedal ja  $\delta_d$  – difusioonikihi paksus. Piirilise difusioonivoo tihedus  $j_d$  avaldub kujul:

$$j_d = \frac{DC^0}{\delta_d}. \quad (11)$$

Kui elektroodi pinnal kaasneb reageeriva osakese muundumisega  $n$  elektroni ülekanne, avaldub piirilise difusioonivoolutihedus võrrandiga:

$$i_d = nFj_d. \quad (12)$$

Vedeliku laminaarsel voolamisel on difusioonikihi paksus ketaselektroodil esitatav järgmiselt:

$$\delta_d = 1,61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}, \quad (13)$$

kus  $\nu$  on lahuse kinemaatiline viskoossus ja  $\omega$  – ketta pöörlemiskiirus.

Võrrandite (11-13) põhjal saame piirilise difusioonivoolu avaldise ehk Levichi võrrandi [17, 20]:

$$i_d = 0,62nFC^0D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}, \quad (14)$$

mis, arvestades ainsa muutujana pöörlemiskiirust, avaldub

$$i_d = B\omega^{1/2}. \quad (15)$$

See võrrand eeldab, et tegemist on puhtalt difusioonilise limitatsiooniga ja  $i - \omega^{1/2}$  sõltuvus on sirge, mis läbib koordinaatide alguspunkti.

Juhul, kui elektrokeemiline staadium on aeglane, tuleb arvestada nii kineetilist kui ka difusioonilist limitatsiooni. Enamikel juhtudel alluvad mõõdetavad voolud segakineetika seaduspärasustele (massiülekanne ja elektrokeemilise staadiumi kiirused on võrreldavad) ja siis on vaja arvesse võtta kontsentratsioonipolarisatsiooni. Segakineetika alast on võimalik leida ka puhtalt kineetilise voolu väärtusi kasutades Koutecky-Levichi võrrandit [17, 20]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}. \quad (16)$$

Seega, teostades mõõtmisi mitmetel elektroodi pöörlemiskiirustel ning ekstrapoleerides  $1/i - 1/\omega^{1/2}$  teljestikus saadud sirged lõpmatu pöörlemiskiiruseni ( $1/\omega^{1/2} = 0$ ), saame määrata kineetilised voolud sõltuvalt elektroodi potentsiaalst. Seost (16) saab esitada ka kujul:

$$i = \frac{nFkC^0}{1 + k\delta_d/D} \quad (17)$$

Võrrand (17) annab võimaluse määrata, millal on tegemist aeglase laengu- või massiülekanedega, seostades kiiruskonstandi  $k$  eksperimendi tingimustega. Kui  $k\delta_d/D \ll 1$ , on tegemist kineetilise limitatsiooniga; kui  $k\delta_d/D \gg 1$ , on limiteeriv difusiooni staadium. Pöörlevat ketaselektroodi saab kasutada kineetiliste parameetrite leidmiseks, kui  $k\delta_d/D < 1$ .

## 1.5 Hüdrasiiniderivaatide elektrokeemiline oksüdeerimine

Hüdrasiiniderivaatide elektrokeemiline oksüdeerimine klaassüsinikelektroodil aprotoonses lahuses on suhteliselt vähe uuritud valdkond. Mõnevõrra on uuritud ainult lihtsamaid asendusrühmi (alküül-, arüül- jne.) sisaldavate hüdrasiinide anoodset käitumist, kuid mahukamate asendusrühmadega hüdrasiini derivaatide oksüdeerimise kohta on väga vähe informatsiooni. Kirjanduses on hüdrasiiniderivaatide oksüdeerumismehhanismi uurimiseks kasutatud põhiliselt tsüklilise voltamperomeetria ja pöörleva ketaselektroodi meetodit. Mõnes töös on rakendatud ka CPE eksperimenti.

Laialdaselt on uuritud hüdrasiini ( $N_2H_4$ ) anoodset käitumist erinevatel elektroodidel (Hg [21, 22], Ag [22], Pt [21, 23, 24, 25] ja Ni [25]) vesilahuses.  $N_2H_4$  oksüdeerub vesikeskkonnas läbi nelja-elektronilise protsessi andes lõpp-produktiks  $N_2\uparrow$  [26]:



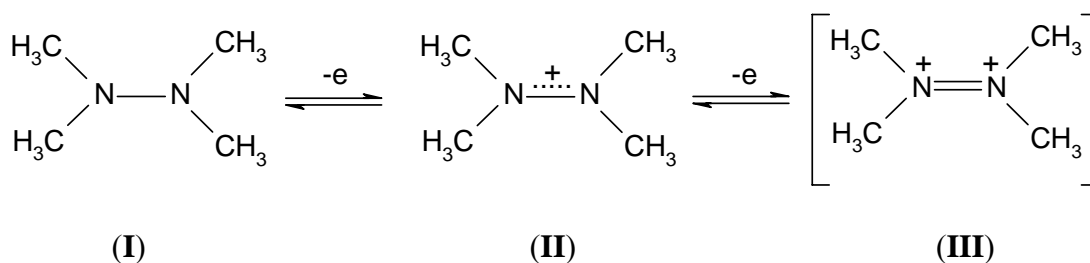
Vaatamata sellele, et hüdrasiiniderivaatide elektrokeemilist oksüdeerimist klaassüsinikelektroodil mittevesikeskkonnas pole süsteemselt uuritud, on teada, et hüdrasiini oksüdeerimine atsetonitriili keskkonnas viib vastava asoühendi tekkele [26]:



Mehhanismist (19) on näha, et lisaks asoühendile moodustub ka hüdrasiini protoneeritud vorm  $N_2H_5^+$ , mida on väga raske edasi oksüdeerida. Kasutades pöörlevat ketaselektroodi rõngaga on kindlaks tehtud, et mittevesilahuses on asoühend  $N_2H_2$  suhteliselt stabiilne ja enam edasi ei oksüdeeru [26]. Asoühendi  $N_2H_2$  tagasi redutseerumine vastavaks hüdrasoühendiks toimub suhteliselt kõrge katoodse piigipotentsiaali juures (-1,5 V vs. SCE). Seega, kuna hüdrasiini oksüdeerumiskiigipotentsiaal on +0,3 V vs. SCE, võib hüdrasiini oksüdeerumist vaadata kui mittepöörduvat redoksreaktsiooni [26].

Kirjanduses on toodud suhteliselt palju informatsiooni selle kohta, kuidas asendusrühma elektronaktseptoorne ja –doorne toime mõjutab ühendi redokspotentsiaali väärtust. Eksperimentaalselt (CV meetodiga) on tõestatud, et elektrondonoorsed asendusrühmad kiirendavad vastava hüdrasiiniderivaadi oksüdeerumist, millele vastab madal anoodpotentsiaali väärtus ning elektronaktseptoorseid asendusrühmad suurendavad anoodpotentsiaali väärtust. Näitena võib tuua N-atsüülhüdrasiinide oksüdeerumise oluliselt positiivsemal potentsiaalil kui N,N-dialküülhüdrasiinide oksüdeerumispotentsiaal, mis tuleneb karbonüülrühma elektronaktseptoorsest toimest [27]. CV mõõtmistest ilmneb ka aromaatses tuuma elektrondonoorne (stabiliseeriv) toime: näiteks N-bensoüülhüdrasiin oksüdeerub kergemini (+0,46 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>), kui N-atsetüülhüdrasiin (+0,79 vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) [27]. On teada, et aromaatses ühendites avaldab tugevat stabiliseerivat toimet mittepolaarne konjugatsioon.

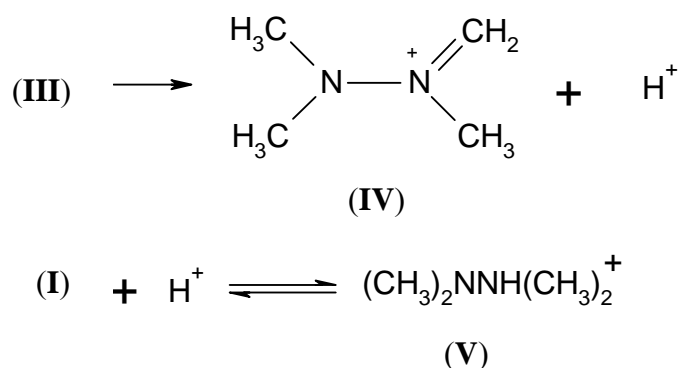
Evans ja Nelsen jt. on oma töödes uurinud tetra-asendatud alküülhüdrasiinide anoodset käitumist [28]. Nad on eksperimentaalselt tõestanud, et tetra-metüülhüdrasiini (I) elektrokeemiline oksüdeerumine Pt-elektroodil (ka Ag- ja Hg-elektroodidel) atsetonitriilis viib suhteliselt stabiilse radikaal-katiooni (II) tekkele, mis oksüdeerub edasi vastavaks dikatiooniks (III).



Alküülrühmad omavad radikaal-katiooni stabiliseerivat toimet (elektrondonoorne toime) ning sellest tulenevalt omavad alküülasendatud hüdrasiinid suhteliselt madalat anoodpotentsiaali väärtust. Samuti ei täheldatud N,N-diatsüül-N,N-dialküülhüdrasiinide tsüklilise voltamperomeetria korral radikaal-katioonide lagunemist [29]. Kasutades Pt-elektroodi (ACN lahuses) on tetraatsüül- ja tetraalküülasendatud hüdrasiiniderivaatidele iseloomulik reaktsiooni pöördumus esimese piigi alas, millele vastab suhteliselt stabiilse radikaal-katiooni teke. Rakendades suuremat ülepinget võib näha teist, kuid mittepöörduvat anoodset piiki (> 2 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>), millele vastab ebastabiilse dikatiooni teke. Väidetavalt on teise anoodse piigi mittepöördumus tingitud dikatiooni kiirest

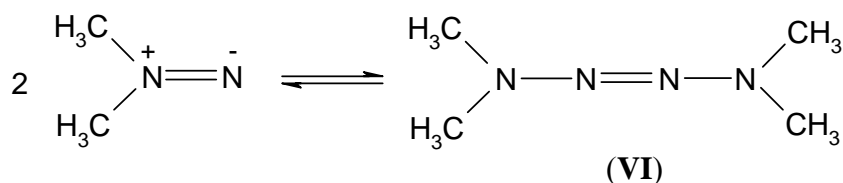


deprotoneerumisest (IV). Vabanev proton reageerib lähteainega (I), kusjuures protoneeritud lähteaine (V) uuritavas potentsiaali vahemikus enam edasi ei oksüdeeru [28]:



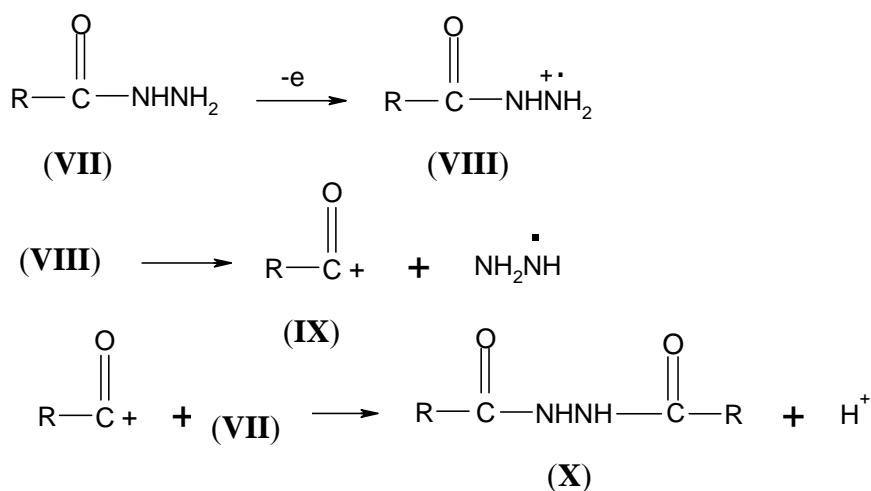
CPE eksperimentidega tehti kindlaks, et teisele anoodsele piigile vastab  $1e^-$  ülekande ehk dikatiooni teke. Elektrolüüsi produktide identifitseerimiseks kasutati TMR ja GC-MS meetodeid. Samuti mõõdeti IP ja UV spektrid.

Jannakoudakis jt. on uurinud mono- ja diasendatud alküülhüdrasiinide oksüdeerumist Pt-elektroodil atsetonitriili keskkonnas [30]. Nende väitel kulgeb hüdrasiini oksüdeerumine ühes astmes, st. esimesele oksüdatsiooni-piigile vastab asoühendi teke, kuid osaliselt toimub siiski ka lähteaine protoneerumine. Radikaalide moodustumist nende töös ei käsitletud/täheldatud. Viidatud on hoopis diasendatud hüdrasiini oksüdeerumisel tekkiva produkti dimeriseerumisele (VI), millega autorid seletavad ka reaktsiooni mittepöörduvust. Oksüdeerumisprodukti dimeriseerumisele on viidatud ka mõningate teiste autorite poolt [27].



Sulaiman jt. käsitlevad oma töös monoasendatud bensoüülhüdrasiiniderivaatide (VII) anoodset oksüdeerumist atsetonitriilis (Pt-elektroodil) ning uuritakse ka erinevate asendajate mõju anood-potentsiaalile [31]. CV kõveratel ilmneb kõikide ühendite korral 2 täiesti mittepöörduvat anoodset piiki. Esimese anoodpiigi teket seletatakse radikaalkatiooni (VIII) tekkega ( $1e^-$  ülekande). Üleminevate elektronide arvu kindlakstegemiseks esimese piigi alas kasutati CPE meetodit. Väidetakse, et teise piigi teke on põhjustatud

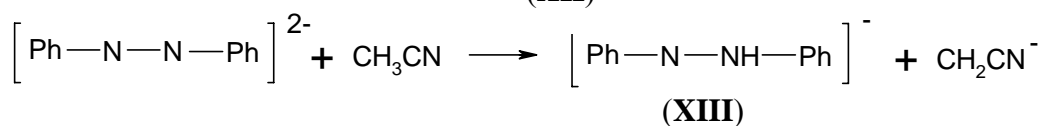
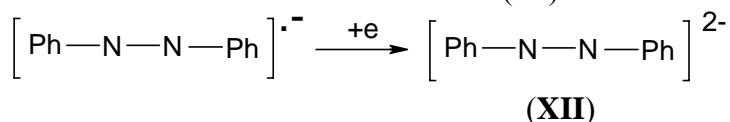
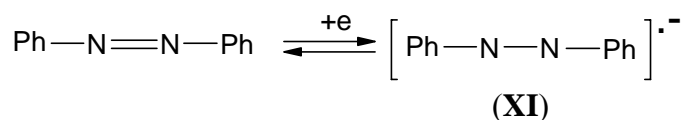
radikaal-katiooni edasi oksüdeerumisest ja lagunemisest. Lagunemise tulemusena tekib esmalt karbooniumioon (IX), mille reageerimisel lähteainega moodustub bensoüülhüdrasiini dimeriseerunud vorm ehk 1,2-dibensoüülhüdrasiin (X). Dimeriseerunud produkti teket tõestati CPE eksperimendi abil ning seejärel produkti TMR spektri mõõtmisega.



Gouda M. Abou-Elenien on oma töös uurinud erinevate, suhteliselt mahukate asendusrühmadega, triasendatud hüdrasiinide (nt. N,N-difenüül-N'-(2,4,6-tritsüanofenüül)hüdrasiin) oksüdeerumist klaassüsinikelektroodil atsetonitriilis [32]. Töös käsitletakse triasendatud hüdrasiini stabiilse vaba radikaali teket. CPE mõõtmistest järeldub, et triasendatud hüdrasiinidele on iseloomulik  $1e^-$  ülekanne, mille tulemusena tekib stabiilne vaba radikaal (üle radikaal-katiooni) ning CV kõveral vastab  $1e^-$  ülekandele mittepöörduv anoodpiik (suhteliselt madalal potentsiaalil). Stabiilse vaba radikaali teket tõestati ESR, CPE meetoditega ja elementanalüüsiga. Lisaks mõõdeti ka IR ja UV spektrid.

Suhteliselt palju on uuritud hüdrasobenseen/asobenseen redokspaari elektrokeemilist käitumist vesilahuses grafiitelektroodil ning on teada, et esineb  $2e^-$  reaktsioon (ühes astmes), millele CV-kõveral vastab üks, suhteliselt pöörduv anood- ja katood-piikide paar. Eksperimentaalselt on tõestatud, et kui kasutada vesilahuses grafiitelektroodi (karestatud), siis asobenseeni redutseerumisel adsorbeeruvad nii asobenseen kui ka moodustuv hüdrasobenseen tugevalt elektroodi pinnale ning moodustub suhteliselt paks, kuid mitte eriti elektroaktiivne asobenseeni polümeerne kile, mis kristalliseerub [33]. Lisades vesilahusele ACN-i suureneb hüdrasobenseeni ja asobenseeni adsorptsioon pinnale [34]. Samuti on teada, et hüdrasobenseeni redutseerumisel suhteliselt

kõrge katoodse potentsiaali juures moodustub aniliin [33]. Uuritud on ka asobenseeni redutseerumist atsetonitriilis, kus  $2e^-$  ülekanne toimub väidetavalt kahes astmes: esmalt moodustub radikaal-anioon (suhteliselt stabiilne) (XI), seejärel teises astmes ebastabiilne dianioon (XII) [35]. Kahe-astmelisele redutseerumisele vastab 2 katoodpiiki, millest esimene (radikaal-aniooni teke) on pöörduv ja teine (dianiooni teke) mittepöörduv. Radikaal-anioonile on iseloomulik disproportsioneerumine lähteaineks ja dianiooniks, mistõttu esimene katoodpiik pole ideaalselt pöörduv. Teise piigi mittepöörduvust seletatakse elektronülekandele järgneva mittepöörduva keemilise reaktsiooni toimumisega, milleks on dianiooni protoneerumine (XIII). Väidetakse, et prootoni allikaks võib olla kas atsetonitriil või lahuses olevad vee jäägid. Hüdrasobenseeni teket asobenseeni redutseerumisel ei täheldatud, kuna hüdrasobenseenile vastavat anoodset piiki ei ilmnenud.



Teiste autorite poolt väidetakse, et asobenseeni redutseerumine dimetüülformamiidis toimub samuti kahes astmes [44]. Esimesele astmele vastab pöörduv  $1e^-$  ülekanne, mille tulemusena tekib stabiilne radikaal-anioon ning teises astmes moodustub ebastabiilne dianioon. CV kõveral vastab esimese elektroni ülekandele pöörduv katoodpiik ning teise elektroni ülekandele mittepöörduv katoodne piik. Teise piigi mittepöörduvust seletatakse jällegi elektronülekandele järgneva mittepöörduva dianiooni protoneerumisega [36, 44]. Üleminevate elektronide arv tehti kindlaks CPE meetodiga ning stabiilse radikaal-aniooni teket tõestati sel korral ESR meetodiga.

Asendusrühmade elektronaktseptoorne/donoorne iseloom mõjutab ka hüdrasiiniderivaatide happelisust. Happeliste hüdrasiiniderivaatide all mõistetakse selliseid ühendeid, mis omavad elektronaktseptoorse iseloomuga asendusrühmi (nt Tos, Troc jne.), aluselised hüdrasiiniderivaadid omavad aga elektrondonoorse iseloomuga asendusrühmasid (nt. alküül-, ja arüülrühmad). Kui elektronaktseptoorsete/donoorsete

asendajate põhjal saame hinnata hüdrasiiniderivaatide suhtelist happelisust, siis  $pK_a$  väärtused annavad oluliselt täpsemat informatsiooni vastava ühendi happelisuse/aluselise kohta. Evans ja Nelsen jt. on määranud mõningate tetra-alküülasendatud hüdrasiinide  $pK_a$  väärtused atsetonitriilis, millest ilmneb vastavate ühendite aluseline iseloom [28]. Teiste autorite poolt on uuritud 1,2-diatsüülhüdrasiini derivaatide happelisust erinevates lahustes [37].

Ragnarsson jt. on üsna põhjalikult uurinud asendusrühma mõju sulfonüülhüdrasiinide katoopotentsiaalile, kasutades solvendina DMF-i ja tööelektroodina klaasjat süsinikelektroodi [38]. Töös toodud katoopotentsiaali väärtuste põhjal on selgelt näha, kui suurel määral mõjutavad erinevad asendusrühmad (Boc, Z, Bn, Ecm, Cbz jt.) sulfonüülrühmast tingitud redutseerumispotentsiaali väärtust. Arvatakse, et sulfonüülhüdrasiinide redutseerumine toimub üle radikaal-aniooni. Radikaal-aniooni stabiliseerivate asendusrühmade (Boc, Cbz, 1- ja 2-Ns) kasutamisel täheldatakse katoopotentsiaali nihet positiivsemate väärtuste poole. Töö eesmärgiks oli neil elektrokeemilise redutseerimise teel määratud katoopotentsiaalide alusel proovida leida pehmemaid ja selektiivsemaid redutseerivaid tingimusi keemilise redutseerimise (sulfonüülrühma hüdrogenolüüsi) läbiviimiseks.

Uuritud on ka hüdrasiiniderivaatide asendaja polaarsuse ja spinn-delokalisatsiooni efekti, mis avaldavad olulist mõju ühendi redokspotentsiaali väärtusele [39]. Välja on töötatud vastavad mitmeparameetrilised võrrandid, kus võttes samaaegselt arvesse nii asendaja polaarsusest tingitud kui ka spinn-delokalisatsiooni efekti, on võimalik välja arvutada, kui suurel määral ja mis suunas avaldab kumbki efekt mõju vastava aine redokspotentsiaali väärtusele [39]. Nelsen jt. on mõningate atsüülhüdrasiiniderivaatide radikaal-kationide spinniheduste määramisel kasutanud kvantkeemilisi arvutusmeetodeid (CINDO ja INDO) ning leidnud, et spinnihedus on suurem atsüülitud lämmastikul ning väiksem alküülitud lämmastikul [29].

Hüdrasiiniderivaatide elektrokeemilisel oksüdeerimisel (redutseerimisel) on täheldatud *cis*- ja *trans*-konformeeride teket ning väidetud, et erinevate konformeeride anood- (katood-) potentsiaalid (ning laenguülekande kiirused) on mõnevõrra erinevad. Konformeeride teket (ja muid struktuuriefekte, nt. isomerisatsioon) on eelkõige täheldatud madalamatel temperatuuridel ning tsükliliste hüdrasiiniderivaatide korral. Näiteks

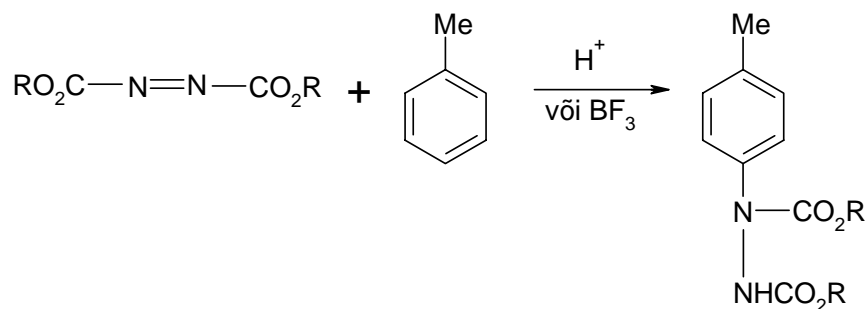
mõningate tsükliiliste tetraalküülhüdrasiinide oksüdeerimisel madalal temperatuuril moodustub kaks individuaalset konformeerit, mis oksüdeeruvad mõnevõrra erinevatel potentsiaalidel [40]. Samuti on viidatud difenüülhüdrasiini (hüdrasobenseen) oksüdeerumisel moodustuva asobenseeni *cis*- ja *trans*-konformeeride tekke võimalusele, seda küll vesilahustes [41]. Uuritud on ka 1,2-diatsüülhüdrasiini derivaatide erinevate tautomeeride ja konformeeride stabiilsust kvantkeemiliste arvutuste põhjal [37]. Konformeeride teket on tõestatud madalatemperatuurilise TMR meetodiga [40].

## 1.6 Hüdrasiiniderivaatide keemiline oksüdeerimine

Uuritava ühendi elektrokeemilisel oksüdeerimisel mõõdetav anoodpotentsiaali väärtus, mis iseloomustab aine oksüdeerumisevõimet, võib anda olulist informatsiooni selle kohta, millise reagentiga saab optimaalselt läbi viia keemilist oksüdatsiooni, et saada soovitud produkt. Kuna käesoleva töö eesmärgiks on hüdrasiiniderivaatide elektrokeemiline oksüdeerimine vastavateks asoühenditeks, siis alljärgnevalt on toodud lühiülevaade ka selle kohta, milliste keemiliste meetoditega on võimalik asoühendeid sünteesida. Kui elektrokeemiliselt on asoühendeid lihtne saada vastavate hüdrasoühendite oksüdeerimise teel, siis keemilisi võtteid, asoühendite sünteesimiseks on hulga rohkem.

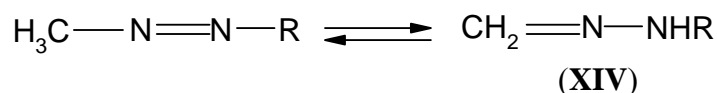
Alifaatsete asoühendite lagunemise tõttu lämmastikuks ja süsivesinikuks pole neid ühendeid eriti laialdaselt uuritud. Asoühendite N=N kaksiksides annab võimaluse erinevate geomeetriliste isomeeride tekkeks, mistõttu eelistatult on enamus asoühendeid planaarsed, omades *trans*-konfiguratsiooni. Samuti on teada, et alifaatsete asoühendite korral jääb N=N sideme pikkus vahemikku 1,22-1,24 Å ning seda saab muuta erinevate asendajate sisse viimisel. Näiteks karbonüürgrupi lisamisel lämmastikule sideme pikkus kasvab, jäädes vahemikku 1,24-1,26 Å. Asendajate mõju asoühendi sidemepikkusele on põhjalikult uuritud erinevate autorite poolt [42].

Asoühendid on suhteliselt väikese reaktsioonivõimega, välja arvatud need, mis omavad tugeva elektronaktseptoorse toimega asendusrühmasid. Omades tugevaid elektronaktseptoorse iseloomuga asendajaid (nt. -CN, -CO<sub>2</sub>R, -COR), võivad asoühendid käituda tugevate elektrofiilidena (nukleofiilsete reagentide suhtes). Näiteks toimub elektrofiilne asendusreaktsioon aktiveeritud aromaatses tuumas ning reaktsiooni katalüüsib Lewise hape [42]:



Asoühendite oksüdeerimisel võib saada vastavaid asoksü-ühendeid (peretaanhapet), kui näiteks diklorometaanis kasutada reagentina peräädikhapet või vesinikeperoksiidi. Sealjuures tuleb hoolikalt valida reaktsiooni tingimusi, et ära hoida asoühendi isomeriseerumist hüdrasooniks (juhul kui see on võimalik). Asoühendi redutseerumisel moodustub aga vastav hüdraso-derivaat. Näiteks redutseeruvad diatsüül-asoühendid diatsüülhüdrasoühenditeks, kui kasutada reagentina hüdrasiin-hüdraati või  $\text{H}_2/\text{PtO}_2$ -e. Võimalik on veel asoühendi lõhustumine amiiniks (redutseerivates tingimustes), kui kasutada reagentina  $\text{LiAlH}_4$  [42].

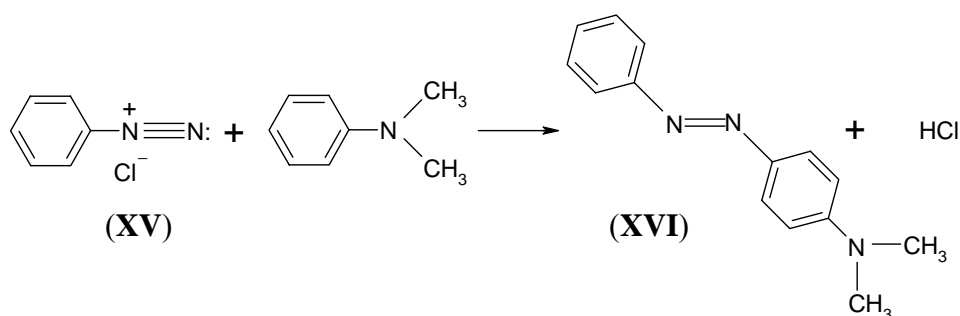
Uuritud on ka asobenseeni happelis-aluselisi omadusi ning mõõdetud  $\text{pK}_a$  väärtused näitavad, et asoühendid on nõrgemad alused kui vesi. Alifaatsete asoühendite happelis-aluselisi omadusi on aga suhteliselt vähe uuritud, kuna neile on iseloomulik kiire isomeriseerumine hüdrasoonideks (XIV) (eriti tugevalt happelistes tingimustes) [42]:



Asoühendite sünteesimiseks on erinevaid võimalusi. Tooksin siinkohal mõningad sünteesimeetodid.

#### A. Diasooniumiooni elektrofilne asendus [43]

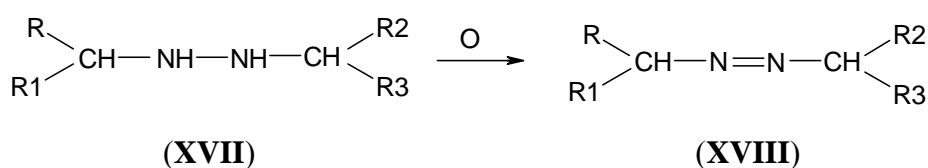
Kõige lihtsam moodus on arüül-diasooniumiooni elektrofilne asendus aktiveeritud aromaatses tuumaga (nukleofiil, nt. fenool või aromaatsed amiinid), mille tulemuseks on asoühendi teke. Näiteks, benseendiasooniumkloriid (XV) reageerib N,N-dimetüülaniiliniiniga ning tekib p-dimetüülaminoasobenseen (XVI), mis omab kollakat värvust:



Meetod omab praktilist tähtsust värvainete tööstuses. Kõik ühendid, mis omavad aromaatsaid asendajaid on värvilised. Samuti paljude happe-alus indikaatorite (nagu metüüloranž) puhul on tegu asoühenditega.

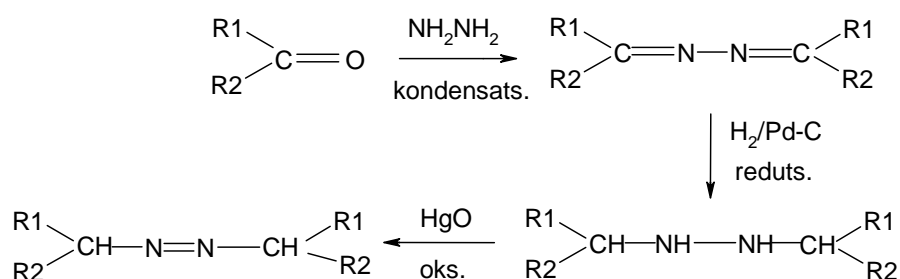
### B. 1,2-dialküülhüdraasiinide oksüdeerimine

1,2-dialküülhüdraasiini (**XVII**) oksüdeerimisel saadakse vastav asoalkaan (**XVIII**):



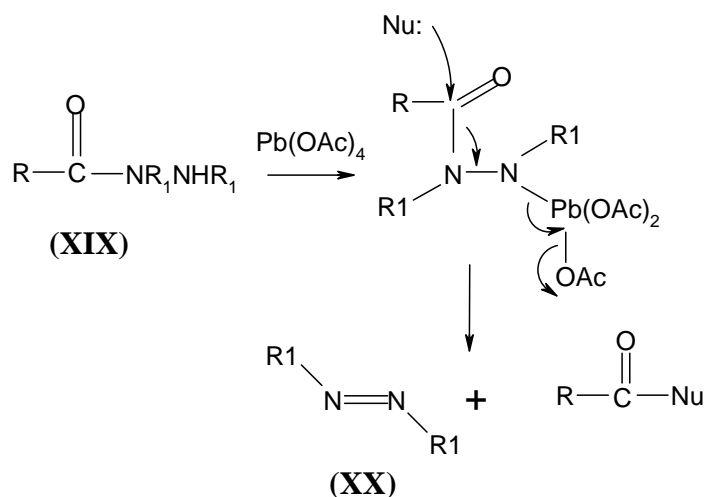
kus R on alküülrühm. Vastava oksüdeerimisreaktsiooni läbiviimiseks kasutatakse reagentina tavaliselt HgO [42].

Sümmeetriliste ja asümmeetriliste asendatud asoalkaanide sünteesil kasutatakse tavaliselt kondensatsioon-redutseerimine-oksüdeerimine taktikat. Sümmeetriliste asoalkaanide saamisel lähtutakse ketoonist:

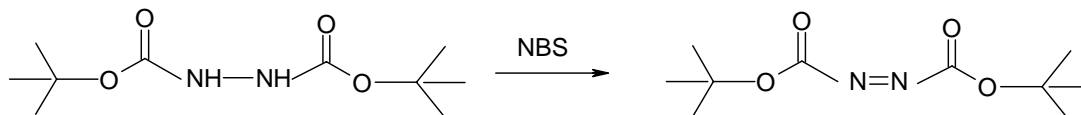


Asümmeetriliste asoühendite saamisel on lähteaineks samuti ketoon ja kasutatakse samu reagente (H<sub>2</sub>/Pd-C ja HgO) [42].

*Cis*- ja *trans*-alküülasendatud asoühendite saamisel võib lähteainena kasutada atsüülhüdrasiini (**XIX**) ja reagentina Pb(OAc)<sub>4</sub>. Tsüklilise vaetühendi tekke ja atsetaat-rühma intramolekulaarse ülekande tulemusena moodustub *cis*-asoühend. Sobiva nukleofiili (nt. püridiin) juuresolek soodustab aga *trans*-vormi (**XX**) teket [42, 43]:

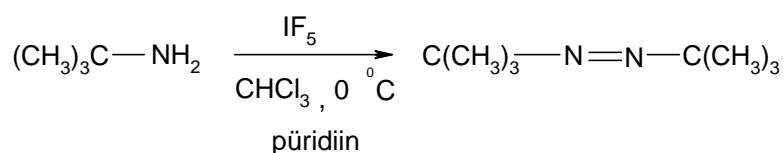


Diatsüülasendatud asoühendite saamisel kasutatakse reagentina NBS-i (N-broomsuktsiinimiid). Näiteks di-Boc hüdrasiini oksüdeerimine vastavaks asoühendiks [42]:



### C. Amiinide oksüdatiivne dimeriseerumine

Asoühendite saamisel amiinidest kasutatakse suhteliselt tugevat dehüdrogeenivat reagenti, milleks on IF<sub>5</sub>. Näiteks sümmeetrilise tert-alküülasendatud asoalkaani sünteesiskeem näeb välja järgmine [42]:

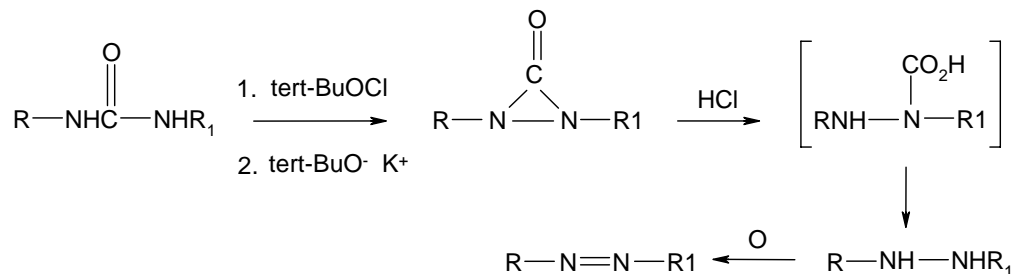


Oksüdeeriva reagentina kasutatakse ka nt. NaOBr ja NaOCl.



#### D. Karbamiidi (uurea) oksüdeerimine

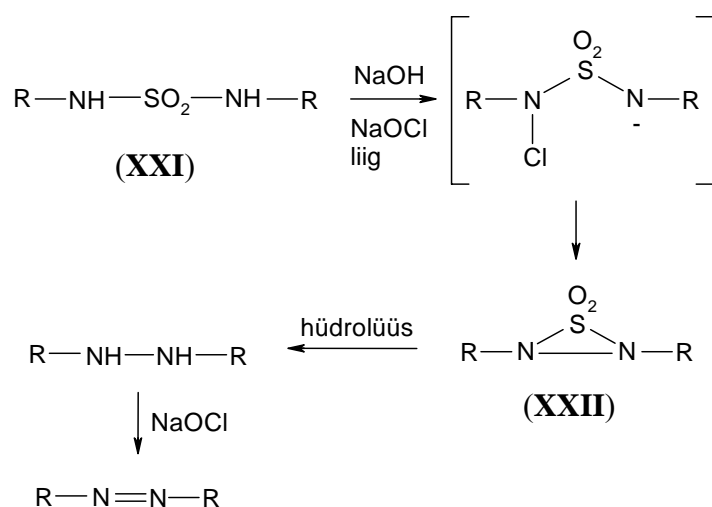
Alküülasendatud asoühendi sünteesil võib lähtuda ureast. Vastav sünteesi skeem on järgmine:



Seda meetodit kasutatakse nii sümmeetriliste kui ka asümmeetriliste alküülasendatud asoühendite saamisel [42].

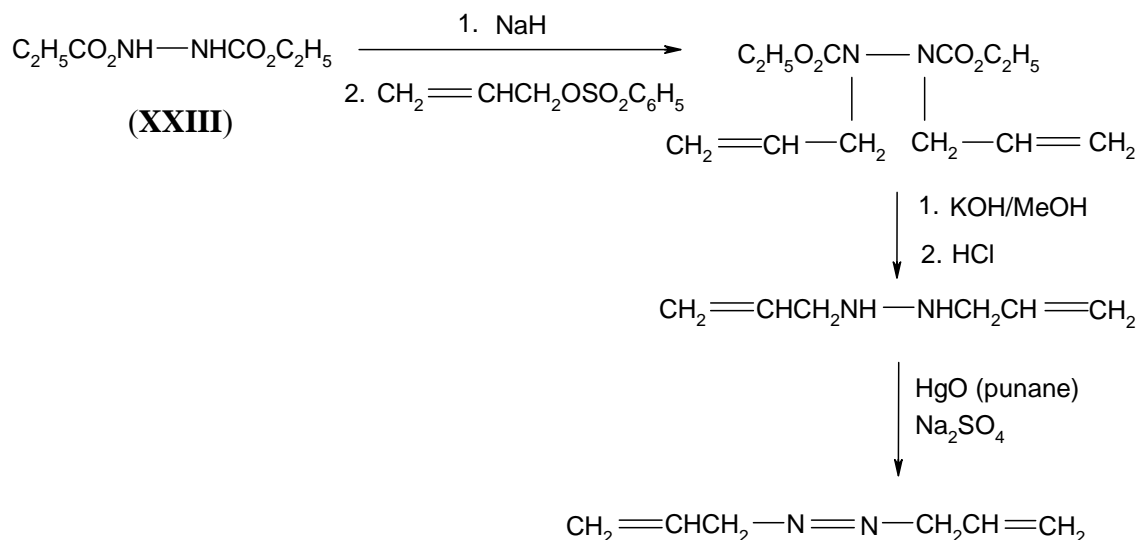
#### E. N,N-dialküülsulfamiidi oksüdeerimine

Kõige enam rakendatav meetod sümmeetriliste, asümmeetriliste, alküül- ja arüülasendatud asoühendite sünteesil on N,N'-dialküülsulfamiidi oksüdeerimine. Meetodi on välja töötanud Ohme, Schmith ja Preuschhoff. N,N'-dialküülsulfamiidi (XXI) oksüdeerimisel NaOCl-ga toimub esmalt kloori liitumine ühele lämmastikule ning pärast tsükli sulgemist moodustub diasiridiin-1,2-dioksiid (XXII). Vaheühendi hüdrolyüsumisel moodustub vastav 1,2-dialküülhüdrasiin, mis oksüdeeritakse asoühendiks [42].

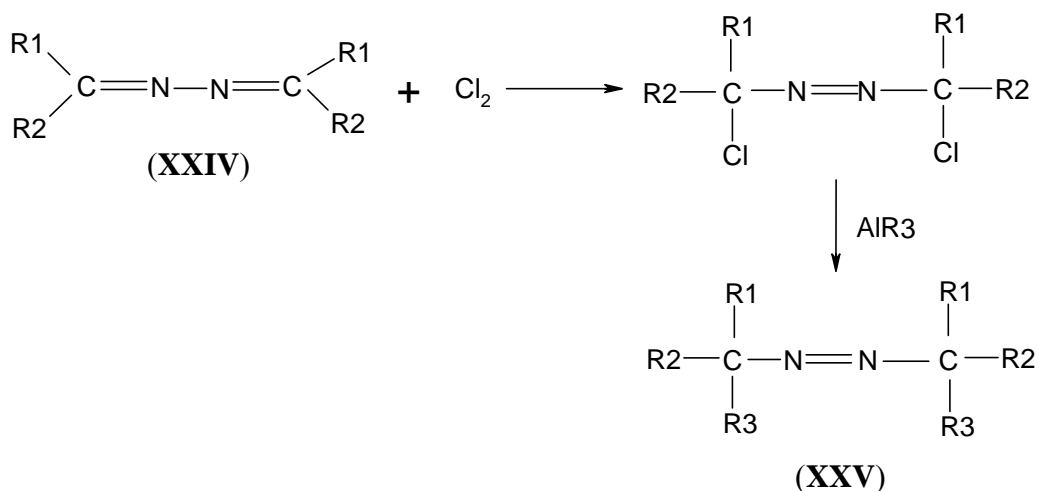


Lisaks toodud näidetele on asoühendite sünteesiks veel teisi võimalusi. Näiteks sünteesitakse allüülseid asoühendeid lähtudes hüdrasodikarboksüülhappeestrist (XXIII).

Esmalt lähteaine dialküülitakse ning seejärel viiakse läbi hüdrolyüs ja lõpuks oksüdeeritakse vaheprodukt HgO (punane)-ga.



Tertsiaarsete ja sekundaarsete asoühendite(alkaanide) sünteesil lähtutakse asiinidest. Kloori 1,4-liitumisele asiinile (XXIV) järgneb nukleofiilne asendus  $\text{AlR}_3$ -ga, kus kloori aatomid asendatakse vastavate asendusrühmadega (R3). Saadakse tertsiaarne asoalkaan (XXV).



Sekundaarse asoühendi saamiseks viiakse nukleofiilne asendus läbi  $\text{LiAlH}_4$ -ga. Seega on nukleofiilse asendusega võimalik asoühendisse sisse viia väga erinevaid asendajaid (R=  $-\text{SCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COS}$ ,  $\text{PhS}$ ,  $\text{CN}$  jne.).



## 2 EKSPERIMENTAALNE OSA

### 2.1 Kemikaalid ja aparatuur

Käesolevas töös uuritud ained on kas kommertsiaalselt päritolu (ZNHNH<sub>2</sub> (Aldrich), BocNHNH<sub>2</sub> (Aldrich) ja PhNHNHPh (Aldrich)) või sünteesitud vastavalt publitseeritud eeskirjadele (*p*-TolNHNHBoc, *o*-TolNHNHBoc ja BocNHNHBoc [13], ZNHNHTos [12b], ZNHNHTroc [12c], PhNHNHBoc, PhNHNHAc ja NHNHTroc [12c]). Uuritud ühendite struktuurid on toodud tabelis 1 (vt. lk. 29).

Ainete puhtust kontrolliti planaarkromatograafilise (TLC) meetodiga silikageelil, kasutades firma Macherey-Nagel, Alugram Sil G/UV 254 plaate. TLC läbiviimiseks lahustati uuritavad ained etüülatsetaadis. Voolutina kasutati etüülatsetaadi ja heksaani segu (enamasti vahekorras 1:3 (etüülatsetaat:heksaan)). Kuna PhNHNHPh sisaldas suurel määral vastavat asoühendit PhN=NPh, siis kristalliti lähteaine ümber etüülatsetaat:heksaan 1:2 segust. Kromatogrammide visualiseerimiseks kasutati UV-lampi ja 1 % fosformolübdeenhappelahust etanoolis (kuumutamiseks).

Elektrokeemilisteks mõõtmisteks kasutati firma Riedel-de Hæn atsetonitriili (0,003% H<sub>2</sub>O) ning tetraetüülammoonium tetrafluoroboraati (TEABF<sub>4</sub>) puhtusega 98 % (Fluka). Aprotoonne foonelektrolüüt, 0,1 M TEABF<sub>4</sub> lahus, valmistati eelnevalt kuivatatud soolast (2h, ~90 °C, 1 mm Hg) ja kuivast atsetonitriilist.

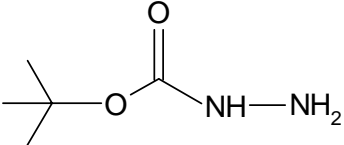
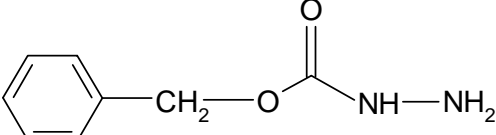
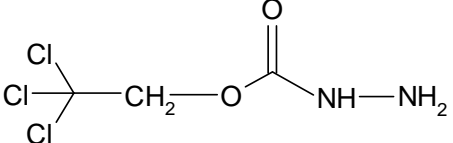
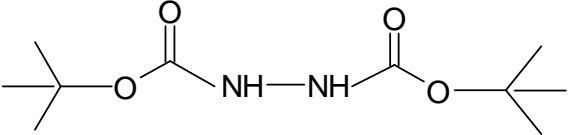
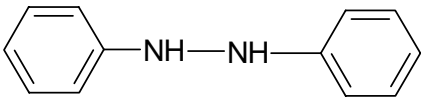
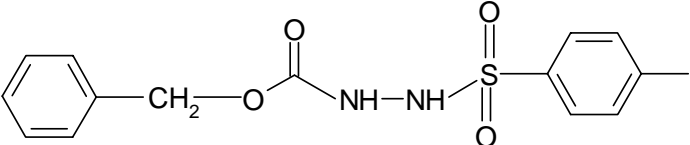
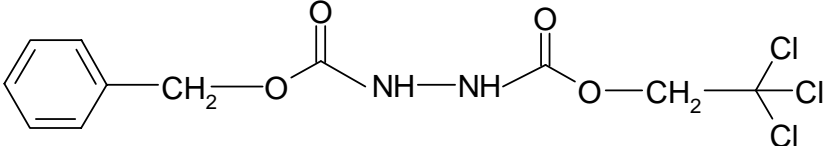
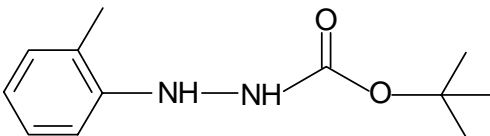
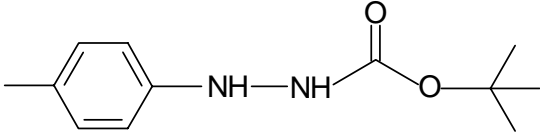
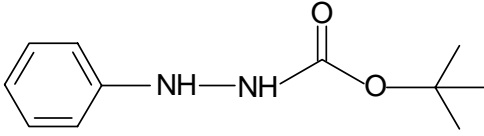
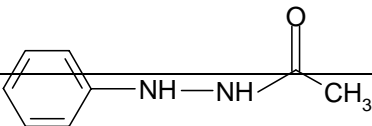
Elektrokeemilised mõõtmised (CV, CPE ja RDE (vaata lühendite seletusi lk. 3)) teostati viiekaelalises klaasist mõõterakus. CV ja RDE jaoks kasutati 50 cm<sup>3</sup> ja CPE jaoks 100 cm<sup>3</sup> ruumalaga rakku. Tööelektroodina kasutati klaassüsinikelektroodi (GC) (CV ja RDE korral pindalaga 0,2 cm<sup>2</sup> ja CPE korral pindalaga 12 cm<sup>2</sup>). Võrdluselektroodina kasutati kalomelelektroodi (edaspidi on töös potentsiaalid toodud selle elektroodi suhtes) ning abielektroodina Pt-plaati (pindala 0,5 cm<sup>2</sup>) (CV ja RDE korral) ja suurepinnalist Pt-spiraali (CPE korral). Abielektroodiruum oli töölahusest eraldatud klaasfiltriga.

Elektroodide polariseerimiseks kasutati Autolab PGSTAT10 (Eco Chemie B.V.) potentsiostaati ning selle töö juhtimiseks General Purpose Electrochemical System (GPES) (versioon 4.5) tarkvara.

Pöörleva ketta (RDE) seade EDI 101 oli varustatud süsteemiga CTV101 (Radiometer), mis võimaldas kontrollida pöörlemiskiiruse konstantsust.

Tabelis 2 (vt. lk. 30) on toodud töös kasutatud kemikaalide mõningad füüsikalised konstandid.

**Tabel 1.** Töös kasutatud hüdrasiiniderivaadid.

Aine tähistus <sup>1</sup>	Struktuurvalem
BocNHNH <sub>2</sub>	
ZNHNH <sub>2</sub>	
TrocNHNH <sub>2</sub>	
BocNHNHBoc	
PhNHNHPh	
ZNHNHTos	
ZNHNHTroc	
o-TolNHNHBoc	
p-TolNHNHBoc	
PhNHNHBoc	
PhNHNHAc	

<sup>1</sup> Vaata tähistuste nimetusi lk. 3

**Tabel 2.** Töös kasutatud kemikaalide füüsikalised konstandid.

Aine	M, g/mol	st, °C	kt, °C	$d_4^{20}$ , g/cm <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	Viide
ACN	41,05	-43,8	81,6	0,79	1,34	[45, 46]
TEABF <sub>4</sub>	217	300	-	-	-	[45, 46]
Etüülatsetaat	88,12	-83,58	77,06	0,9003	1,3723	[46]
Heksaan	86,18	-95	68,95	0,6603	1,37506	[46]
BocNHNH <sub>2</sub>	132,19	39-42	65 <sup>0,03</sup>	-	-	[47]
PhNHNHPh	184,2	131	309	1,158	-	[48]
PhNHNHAc	150,18	128 - 131	-	-	-	[48]
BocNHNHBoc	232	128	294,6±9,0	-	-	[49]
ZNHNHTos	320	-	-	-	-	-
ZNHNHTroc	340	-	425,1±45,0	-	-	[49]
<i>o</i> -ToNHNHBoc	222,28	-	-	-	-	-
<i>p</i> -ToNHNHBoc	222,29	-	-	-	-	-
PhNHNHBoc	208,26	91-91,5	-	-	-	[49]
ZNHNH <sub>2</sub>	166,18	68-70	-	-	-	[48]
TrocNHNH <sub>2</sub>	206	-	-	-	-	-

## 2.2 Elektrokeemilised mõõtmised

CV mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril hüdrasiiniderivaatide 1 mM, 2 mM ja 4 mM atsetonitriili lahuses, mis sisaldas 0,1 M TEABF<sub>4</sub>. Tsüklilised voltamperogrammid hapniku-vabas lahuses registreeriti (maksimaalselt) potentsiaalide vahemikus -2,5 V kuni +2,5 V (vs. SCE), kasutades potentsiaali laotuskiirusi 50, 100, 200 ja 500 mV/s.

RDE mõõtmised viidi läbi potentsidünaamilisel meetodil laotuskiirusega 20 mV/s, kasutades pöörlemiskiirusi 360, 610, 960, 1900, 3100, 4600 p/min. Polariseerimiskõverad registreeriti 1 mM BocNHNHBoc ja PhNHNHPh atsetonitriili lahuses (+ 0,1 M TEABF<sub>4</sub>) esimese anoodse piigi alas.

Esimene mõõtmine, nii CV kui ka RDE korral, viidi läbi argooniga küllastatud foonilahuses (0,1 M TEABF<sub>4</sub> + ACN) klaassüsinikul ning seejärel salvestati uuritavate ühendite voltamperogrammid ja polariseerimiskõverad.

CPE eksperiment teostati viie uuritud hüdrasiiniderivaadiga: BocNHNHBoc; PhNHNHBoc; ZNHNHTos; ZNHNHTroc ja PhNHNHPh. Mõõtmised viidi läbi 4 mM

uuritava aine atsetonitriili lahuses (+ 0,1 M TEABF<sub>4</sub>), hoides tööelektroodi potentsiaali esimese anoodse piigi potentsiaalil ~200 mV positiivsemal potentsiaalil. CPE eksperiment kestis max. 2h. Massiülekande kiirendamiseks kasutati magnetsegajat. CPE eksperimendi lõpuks muutus lahuse värvus kollaseks.

Enne igat eksperimenti ja eksperimendi käigus küllastati lahust argooniga (99,999 %, AGA). Iga katseseria eel pesti rakku kontsentreeritud väävelhappe ja vesinikperoksiidi (30 %) seguga ning loputati mitu korda Milli-Q veega. Klaassüsinikelektroodi tööpinda lihviti peene liivapaberiga ja poleeriti 1 µm ja 0,3 µm läbimõõduga Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pulbritega (Buehler) ühtlase läike saavutamiseni. Seejärel töödeldi GC elektroodi ultrahelivannis 5 min vesikeskkonnas.

### 2.3 Oksüdeerumisproduktide eraldamine

Vahetult pärast CPE eksperimenti tõestati produkti (asoühendi) teket analüüdilahuses esmalt TLC-ga, kasutades tunnusainena vastavat lähteainet. Voolutina kasutati etüülatsetaadi ja heksaani segu (enamasti vahekorras 1:3 (etüülatsetaat:heksaan)). Pärast elueerimist ja ilmutamist (kasutades 1 % fosformolübeenhappelahust etanoolis (kuumutamise)) oli tunnusaine kohal näha ühte ja elektrolüüsiproducti kohal kahte laiku (mõnel juhul ilmusid ka nõrgemad lisalaigud). Elektrolüüsiproducti korral võis näha veel stardis paiknevat TEABF<sub>4</sub>-soolast tingitud intensiivset laiku. Kuna oksüdeerumisel moodustuv asoühend on vähempolaarsem, kui vastav lähteaine, siis tekkinud laikudest suurema retentsioonifaktoriga laik vastab asoproductile ning väiksema retentsioonifaktoriga laik lähteainele.

Pärast TLC-d eemaldati analüüdilahusest solvent (atsetonitriil), kasutades rotaatoraurutit ning saadi tahke produkt. Produkti puhastamine viidi läbi kolonnkromatograafiliselt silikageelil (Aldrich, 70-230 mesh), kasutades etüülatsetaadi ja heksaani segu (sama vooluti, mis TLC korral). Asoühendit sisaldavad fraktsioonid (see tehti eelnevalt kindlaks TLC-ga) valati kokku, eemaldati lahusti ning saadud lõpp-produkti vakumeeriti rõhul ~1 mmHg. Produkti hoiti külmas, kuni TMR spektri mõõtmiseni. Produkti identifitseerimiseks mõõdeti <sup>1</sup>H ja <sup>13</sup>C TMR spektrid (vt. lisa). Tabelis 3 (vt. lk. 32) on toodud PhN=NPh, PhN=NBoc ja BocN=NBoc TMR spektri keemilised nihked.

**Tabel 3.** Kolme hüdrasiiniderivaadi PhN=NPh, PhN=NBoc ja BocN=NBoc <sup>1</sup>H ja <sup>13</sup>C spektri keemilised nihked (δ).

Aine	<sup>1</sup> H TMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C TMR (CDCl <sub>3</sub> )
<b>PhN=NPh</b>	δ=7,55 (m, 5Ar); 7,96 (m, 5Ar)	δ=122,87; 129,07; 130,93; 152,79 (Ar)
<b>PhN=NBoc</b>	δ=1,67 (s, 9H, CH <sub>3</sub> ); 7,54-7,93 (m, 5Ar)	δ=27,95 (CH <sub>3</sub> ); 84,94 (t-Bu); 123,55 (Ar); 129,21 (Ar); 133,25 (Ar); 151,81 (Ar), 161,33 (CO)
<b>BocN=NBoc</b>	δ=1,63 (s, 18H, CH <sub>3</sub> )	δ=27,93 (CH <sub>3</sub> ); 86,85 (t-Bu); 159,56 (CO)



### 3 TULEMUSED JA ARUTELU

Käesolevas töös uuriti hüdrasiiniderivaatide anoodset käitumist atsetonitriili keskkonnas. Teatavasti iseloomustab anood-voolumaksimumile vastav potentsiaali väärtus aine oksüdeerimisvõimet, mistõttu elektrokeemiline eksperiment võimaldab optimeerida vastavate ühenditega keemilise sünteesi/oksüdeerimise läbiviimist. Optimeerimise all on mõeldud eelkõige sobiva reagenti valikut.

Lisaks käesoleva töö raames teostatud hüdrasiiniderivaatide elektrokeemilisele oksüdeerimisele on olemas info ka vastavate hüdrasiiniderivaatide keemilise oksüdeerimise kohta. Keemilise oksüdeerimise viis läbi doktorant O. Tšubrik. Tulemused on esitatud tabelis 4, milles on toodud oksüdeerimisreaktsiooni läbiviimiseks kasutatud reagentid ja reaktsiooni saagise protsendid.

Käesoleva töö teostamisel saadi kinnitus eelnevale oletusele, et hüdrasiiniderivaatide elektrokeemilise oksüdeerimisega on võimalik sarnaselt keemilise oksüdeerimisega genereerida vastavaid asoühendeid.

#### 3.1 Hüdrasiiniderivaatide elektrokeemilise käitumise uurimine tsüklilise voltamperomeetria meetodiga

Käesoleva töö eesmärgiks oli mõningate hüdrasiiniderivaatide anoodse oksüdeerimise uurimine atsetonitriili keskkonnas. Uuritavateks ühenditeks olid järgmised hüdrasiiniderivaadid: PhNHNHPh, BocNHNHBoc, ZNHNHTos, ZNHNHTroc, *o*-TolNHNHBoc, *p*-TolNHNHBoc, PhNHNHBoc, PhNHNHAc, ZNHNH<sub>2</sub>, TrocNHNH<sub>2</sub> ja BocNHNH<sub>2</sub> (vt. lühendite seletusi lk. 3). Uurimismeetodiks oli tsükliline voltamperomeetria ning vastavad mõõtmised viidi läbi hüdrasiiniderivaatide atsetonitriili lahuses (+ 0,1 M TEABF<sub>4</sub>) klaassüsinikelektroodil. Voltamperogrammide registreeriti maksimaalselt potentsiaalide vahemikus -2,5 V kuni +2,5 V (vs. SCE) ning teostati 5 kordustsüklit. Uuriti ainete anoodset käitumist varieerides potentsiaalide vahemikku, ainete kontsentratsioone ning potentsiaali laotuskiirust.

Mõnevõrra erineva voltamperomeetrilise käitumise põhjal, millest tuleb lähemalt juttu allpool, võib uuritud hüdrasiiniderivaadid jagada kolme gruppi. Esimesse gruppi kuuluvad BocNHNHBoc, ZNHNHTos ja ZNHNHTroc. Teise grupi moodustavad

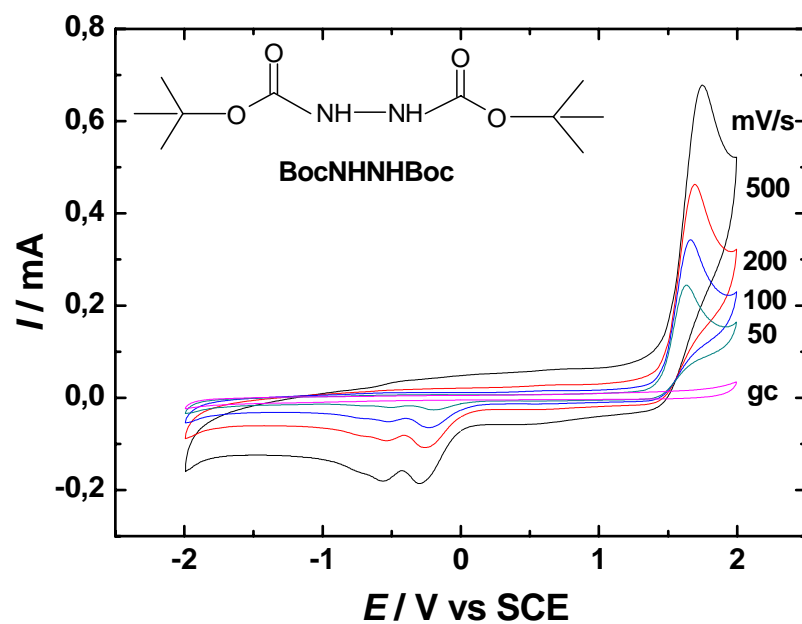
PhNHNHPh, PhNHNHAc, *p*-TolNHNHBoc, *o*-TolNHNHBoc ja PhNHNHBoc. Kolmandasse gruppi jäävad BocNHNH<sub>2</sub>, ZNHNH<sub>2</sub> ja TrocNHNH<sub>2</sub>.

Joonisel 4 on toodud BocNHNHBoc'i tsüklilised voltamperogrammid, mis on registreeritud 2 mM hüdrasiiniderivaadi atsetonitriili (+ 0,1 M TEABF<sub>4</sub>) lahuses, potentsiaalide vahemikus -2,0 V kuni +2,0 V ning erinevatel potentsiaali laotuskiirustel. Voltamperogrammidel on selgelt näha ühte intensiivset anoodset voolumaksimumi ca +1,6 V juures ja oluliselt nõrgema intensiivsusega, lõhenenud katoodset voolumaksimumi ca -0,2 V ja -0,5 V juures. Joonisele on võrdluseks lisatud ka klaassüsinikelektroodi tsükliline voltamperogramm hüdrasiinivabas lahuses, mis on registreeritud potentsiaali laotuskiirusel 50 mV/s. Klaassüsinikmaterjalil potentsiaalide vahemikus -2,0 V kuni +2,0 V nimetamisväärseid Faraday protsesse ei toimu ning voolumaksimume seetõttu ka ei eksisteeri. Jooniselt 4 selgub, et BocNHNHBoc oksüdeerumisel esineb nii piigile vastava potentsiaali kui ka voolu sõltuvus potentsiaali laotuskiirusest. Laotuskiiruse kasvades nihkub anoodpiik positiivsemate potentsiaalide suunas (maksimaalselt ca 100 mV), mis on iseloomulik mittepöörduvale elektrodiprotsessile. Sarnaselt mittepöörduvale protsessile esineb ka lineaarne sõltuvus anoodpiigile vastava voolutugevuse ja potentsiaali laotuskiiruse ruutjuure vahel.

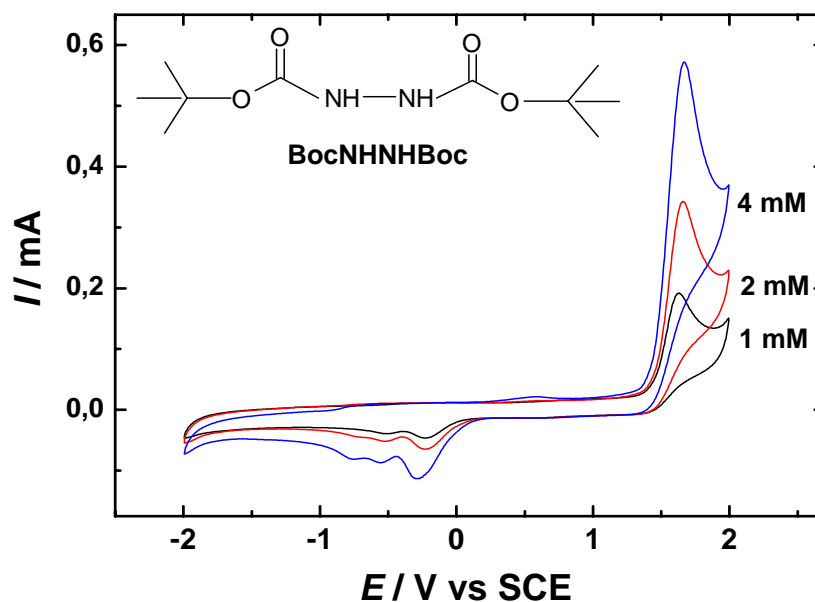
Joonis 5 kirjeldab BocNHNHBoc'i voltamperomeetrilist käitumist erinevate aine kontsentratsioonide (1, 2 ja 4 mM) korral. Selgub, et sarnaselt laotuskiirusest sõltuvusele, nihkub anoodpiik kontsentratsiooni kasvades samuti positiivsemate potentsiaali väärtuste suunas (maksimaalselt ca 30 mV), mis kinnitab veelkord, et tegemist on mittepöörduvale elektrodiprotsessile omase käitumisega.

Tuletades siinjuures meelde, et pöörduva elektrodiprotsessi korral ei tohi piigile vastav potentsiaali väärtus sõltuda potentsiaali laotuskiirusest ega elektroaktiivse aine kontsentratsioonist lahuses. Seega piikide nihe viitab koheselt protsessi mõningasele mittepöörduvusele. Kuna mittepöörduva elektrodiprotsessi korral tuleb lisaks difusioonilimitatsioonile arvesse võtta ka voolu kineetilist komponenti, siis lisanduv aeglane elektronülekanne kineetika põhjustab voolumaksimumi laienemist ning aine oksüdeerumisel maksimumi nihet positiivsemate väärtuste suunas [17]. Piigi potentsiaali nihet võib seletada ka oksüdeerumisel moodustunud aine osaliselt mittepöörduva adsorptsiooni-desorptsiooni tasakaaluga [17].

Piigipotentsiaali sõltuvust potentsiaali laotuskiirusest ja aine kontsentratsioonist täheldati kõikide uuritud hüdrasiiniderivaatide korral, kui tsükleeriti esimese anoodse piigi alas.



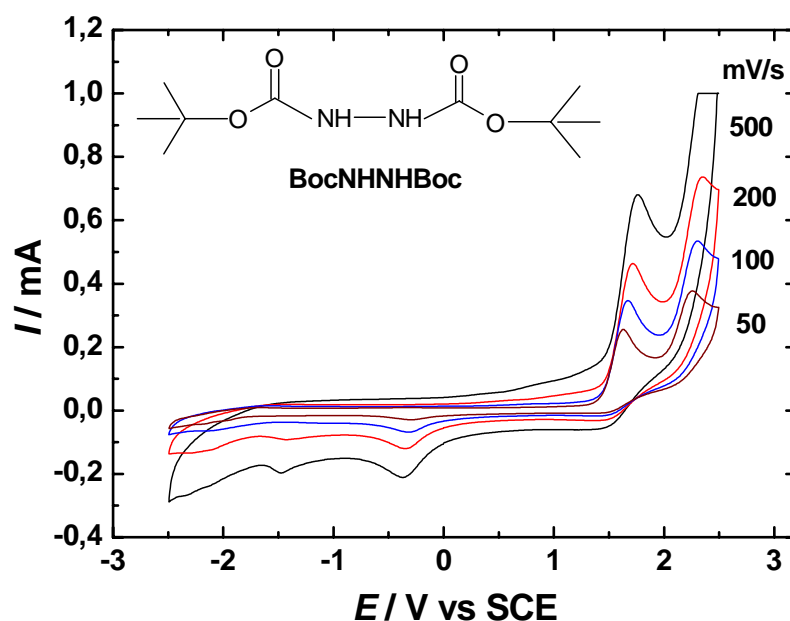
**Joonis 4.** BocNHNHBoc'i tsüklilised voltamperogrammid klaassüsinikelektroodil argooniga küllastatud 2 mM hüdrasiiniderivaadi ACN + 0,1 M TEABF<sub>4</sub> lahuses.  $I$ - $E$  kõverad on registreeritud erinevatel potentsiaali laotuskiirustel ( $\nu = 50; 100; 200; 500 \text{ mV/s}$ ). (gc tähistab klaassüsinikelektroodi  $I$ - $E$  kõverat foonelektrolüüdis).



**Joonis 5.** BocNHNHBoc'i tsüklilised voltamperogrammid klaassüsinikelektroodil argooniga küllastatud 1, 2 ja 4 mM hüdrasiiniderivaadi ACN + 0,1 M TEABF<sub>4</sub> lahuses ( $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ).

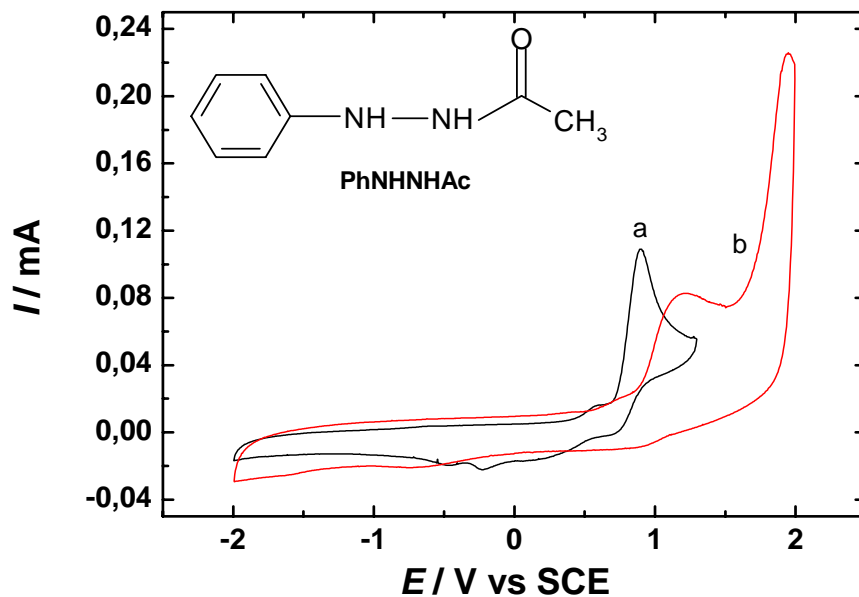
Joonistelt 4 ja 5 on selgelt näha, et anoodsele ja katoodsele voolumaksimumile vastav elektrodipotentsiaalide erinevus on kõikide potentsiaali laotuskiiruste juures ligi 2 V ning katoodne voolumaksimum on anoodsest maksimumist oluliselt nõrgema intensiivsusega. See on ka tunnuseks mittepöörduva elektrodiprotsessi toimumisele.

Joonisel 6 toodud BocNHNHBoc *I-E* kõveratest selgub, et aine oksüdeerumine klaassüsinikelektroodil potentsiaalide vahemikus -2,5 V kuni +2,5 V toimub kahes astmes, millele vastab kaks anoodset voolumaksimumi. Lisaks anoodsetele maksimumidele võib näha ka kahte katoodset voolumaksimumi. Teise katoodse voolupiigi (ca -1,5 V) teket õnnestus detekteerida ainult suurtel potentsiaali laotuskiirustel (ja suurte kontsentratsioonide korral), mistõttu võib arvata, et tegu on suhteliselt kiire elektrodiprotsessiga. Sarnaselt esimese anoodse voolumaksimumiga täheldati ka teise anoodse voolumaksimumi (ca +2,3 V) korral potentsiaali laotuskiiruse ja aine kontsentratsiooni suurenedes piigi potentsiaali nihet positiivsemate väärtuste suunas (maksimaalselt ca 100 mV).

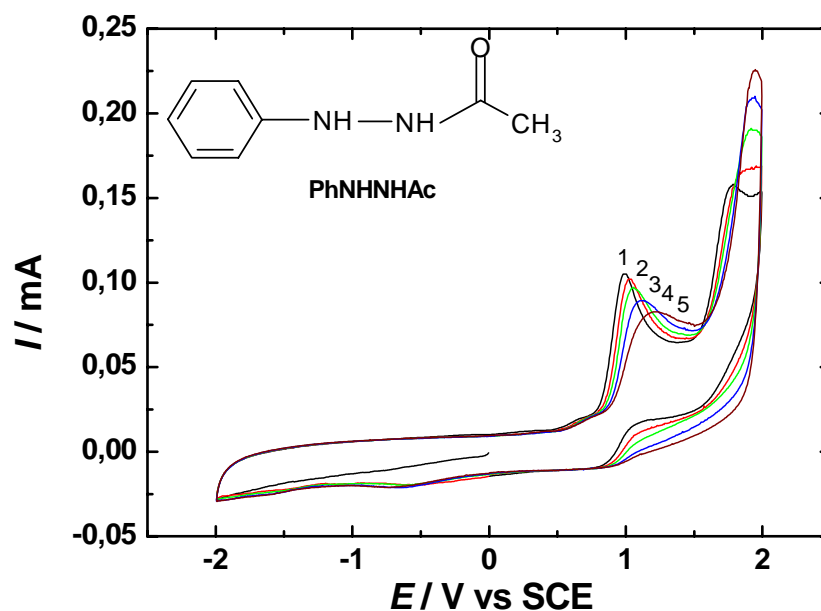


**Joonis 6.** BocNHNHBoc'i tsüklilised voltamperogrammid klaassüsinikelektroodil argooniga küllastatud 2 mM hüdrasiiniderivaadi ACN + 0,1 M TEABF<sub>4</sub> lahuses. *I-E* kõverad on registreeritud erinevatel potentsiaali laotuskiirustel ( $v = 50; 100; 200; 500$  mV/s).

Mõnevõrra erinevat voltamperomeetrilist käitumist täheldati teise gruppi kuuluvate hüdrasiiniderivaatide puhul. Joonisel 7 on toodud kaks, PhNHNHAc lahuses registreeritud, tsüklilist voltamperogrammi, kusjuures üks *I-E* kõver on registreeritud



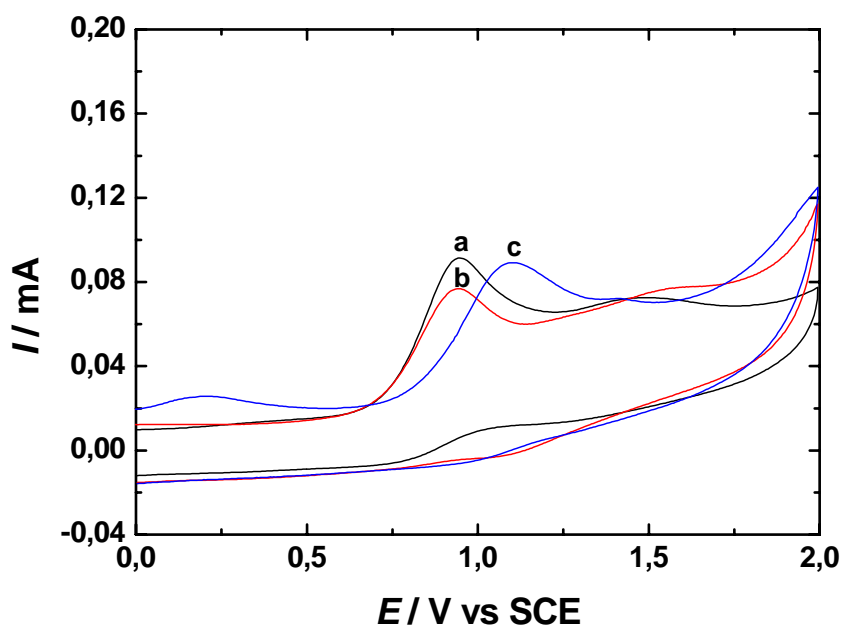
**Joonis 7.** PhNHNHAc tsüklilised voltamperogrammid (pärast 5-ndat kordustsüklit) klaassüsinikelektroodil argooniga küllastatud 1 mM hüdrasiiniderivaadi ACN + 0,1 M TEABF<sub>4</sub> lahuses ( $v = 50$  mV/s). (a) *I-E* kõvera mõõtmisel läbiti esimese anoodse piigi ala (b) *I-E* kõvera mõõtmisel läbiti lisaks esimesele anoodsele piigile ka teise anoodse piigi ala.



**Joonis 8.** PhNHNHAc tsüklilised voltamperogrammid klaassüsinikelektroodil argooniga küllastatud 1 mM hüdrasiiniderivaadi ACN + 0,1 M TEABF<sub>4</sub> lahuses ( $v = 50$  mV/s). Registreeriti 5 järjestikust tsüklit.

kitsamas ja teine laiemas potentsiaalide vahemikus pärast viiendat kordustsükli. Selgub, et voltamperogrammi kuju muutub drastiliselt kui laotada potentsiaali +2,0 V-ni. (st. läbides teise anoodse piigi ala). Viie kordustsükli mõõtmisel esimese anoodse piigi alas oli  $I$ - $E$  kõverate kokkulangevus hea, kuid teise anoodse piigi läbimisel erines iga järgmine kõver eelmisest olulisel määral (joonis 8). Kümne järjestikuse kordustsükli mõõtmisel täheldati eksperimendi käigus voolupiikide kadumist.

Mono-asendatud hüdrasiiniderivaatide voltamperomeetriline käitumine erineb di-asendatud hüdrasiiniderivaatide käitumisest selle poolest, et teist anoodset voolumaksimumi käesoleva töö tingimustes ei täheldatud. Joonisele 9 koondatud mono-asendatud hüdrasiiniderivaatide anoodsetel  $I$ - $E$  kõveratel on näha ühte voolumaksimumi.



**Joonis 9.** Mono-asendatud hüdrasiiniderivaatide tsüklilised voltamperogrammid klaassüsinikelektroodil argooniga küllastatud 1 mM hüdrasiiniderivaatide ACN + 0,1 M TEABF<sub>4</sub> lahuses ( $v = 100$  mV/s) (a) BocNHNH<sub>2</sub>; (b) ZNHNH<sub>2</sub>; (c) TrocNHNH<sub>2</sub>.

Orgaaniliste ühendite elektrokeemiast on hästi teada, et asendusrühmade elektronaktseptoorne/donoorne toime mõjutab oluliselt nii ainete termodünaamilist (nt. redokspotentsiaali väärtus  $E^{\theta}$ ) kui ka kineetilist (nt. heterogeenne elektronülekanne kiiruskonstant  $k^{\theta}$ ) käitumist [18]. Kuna reaktsiooni kineetika uurimisega käesolevas töös ei tegeldud, siis vaadeldi peamiselt asendusrühmade elektronaktseptoorse/donoorse toime

mõju hüdrasiiniderivaatide üldisele tsüklilis-voltamperomeetrilisele käitumisele (eelkõige  $E_p^a$  väärtusele).

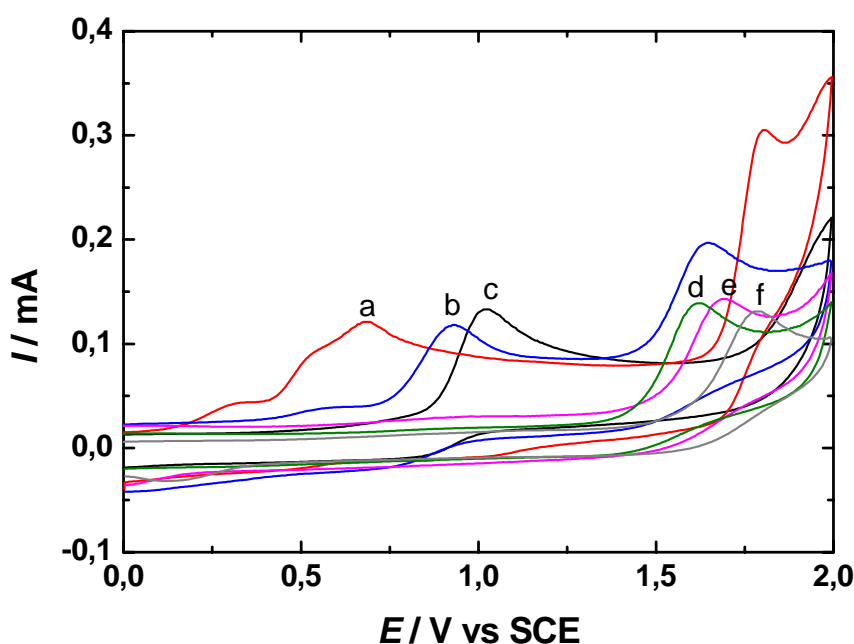
Tabelis 4 on toodud kõikide uuritud hüdrasiiniderivaatide esimese anoodse piigi potentsiaali väärtused. Andmetest selgub, et asendaja elektronaktseptoorne/donoorne toime mõjutab oluliselt  $E_p^a$  väärtust. Näiteks, ainuüksi PhNHNHPh ühe Ph-rühma asendamine Ac-rühmaga suurendab anoodpotentsiaali väärtust ca 250 mV. Di-asendatud hüdrasiiniderivaatide korral on selgelt näha, et vähemalt ühe elektrondonoorse asendajaga hüdrasiinid (PhNHNHPh kuni PhNHNHBoc) oksüdeeruvad madalamatel anoodsetel potentsiaalidel, kui di-asendatud elektronaktseptoorsete asendajatega hüdrasiinid. Kuna Boc, Z ja Troc asendajate näol on tegu suhteliselt tugevate elektronaktseptoorsete asendusrühmadega, siis ka vastavaid rühmi sisaldavad hüdrasiiniderivaadid oksüdeeruvad oluliselt kõrgematel anoodsetel potentsiaalidel. Tabeli andmete illustreerimiseks on joonisele 10 (vt. lk. 40) koondatud mõningate hüdrasiiniderivaatide tsüklilised voltamperogrammide.

**Tabel 4.** Hüdrasiiniderivaatide esimese anoodse piigi potentsiaalid ( $v = 100$  mV/s) ja vastavate ühendite keemilise oksüdatsiooni saagised.

Aine	$E_p^a$ / V (vs SCE)	Saagis (%) ja oksüdeerija
PhNHNHPh	0,68	100 (Br <sub>2</sub> )
PhNHNHAc	0,93	98 (Br <sub>2</sub> , segu MnO <sub>2</sub> )
p-TolNHNHBoc	0,97	97 (Br <sub>2</sub> )
o-TolNHNHBoc	1,00	86 (MnO <sub>2</sub> )
PhNHNHBoc	1,02	92 (MnO <sub>2</sub> )
BocNHNHBoc	1,62	100 (Br <sub>2</sub> )
ZNHNHTos	1,69	segu (MnO <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> )
ZNHNHTroc	1,79	segu (MnO <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> )
ZNHNH <sub>2</sub>	0,95	-
BocNHNH <sub>2</sub>	0,95	-
TrocNHNH <sub>2</sub>	1,10	-

Eespool täheldatud hüdrasiiniderivaatide mõnevõrra erinevat voltamperomeetrilist käitumist teise anoodse piigi läbimisel võib samuti seostada asendusrühma elektronaktseptoorse/donoorse toimega. Selgub, et elektronaktseptoorsete asendajatega hüdrasiiniderivaatide (BocNHNHBoc, ZNHNHTos ja ZNHNHTroc) voltamperomeetriline

käitumine kordustsüklite mõõtmisel (vahemikus -2,5 V kuni +2,5 V) on suhteliselt stabiilne ja hästi reprodutseeruv. Seevastu elektrondonoorsete asendajate korral potentsiaali tsükleerimisel üle teise anoodse piigi erineb iga järgmise voltamperogrammi kuju eelmisest oluliselt (joonis 8, vt. lk. 37). Voltamperogrammi kuju muutumise all peetakse silmas esimesele anoodsele piigile vastava anoodvoolu vähenemist, piigi lamenumist ning piigi nihet positiivsemate väärtuste suunas. Seega asendajate efektiivsust tingituna on väga oluline voltamperomeetriliste mõõtmiste teostamisel sobiva potentsiaalide vahemiku valimine.



**Joonis 10.** Hüdrasiiniderivaatide tsüklilised voltamperogrammid klaassüsinikelektroodil argooniga küllastatud 1 mM hüdrasiinide ACN + 0,1 M TEABF<sub>4</sub> lahuses. Potentsiaali laotuskiirus 100 mV/s. (a) PhNHNHPh; (b) PhNHNHAc (c) PhNHNHBoc (d) BocNHNHBoc; (e) ZNHNHTos; (f) ZNHNHTroc.

Tabelis 4 on lisaks anoodpiigi potentsiaalidele võrdluseks toodud ka hüdrasiiniderivaatide keemilisel oksüdatsioonil kasutatud reagent (oksüdeerija) ja reaktsiooniproducti saagis. Kasutades reagentina Br<sub>2</sub> või aktiveeritud MnO<sub>2</sub>-te, õnnestus di-asendatud hüdrasiiniderivaatide oksüdeerimisel produtseerida vastavaid asoühendeid (eranditeks olid ZNHNHTos ja ZNHNHTroc). Asoühendite teket kinnitas TMR-analüüs. ZNHNHTroc'i ja ZNHNHTos'i oksüdeerimisel saadi reaktsiooniproductide segu ning



mono-asendatud hüdrasiiniderivaatide keemiline oksüdeerimine ei õnnestunud produkti lagunemise tõttu.

Kirjandusest on teada, et elektronaktseptoorsete/donoorsete asendajate omaduste alusel saab hinnata ka ühendi happelis-aluselisi omadusi [28, 37]. Enamus käesolevas töös uuritud ühendeid omavad aga vähemalt ühte elektronaktseptoorset asendajat, mistõttu võib neid vaadata kui happeid. Kuna  $pK_a$  mõõtmisi käesoleva töö raames läbi ei viidud, siis ei ole võimalik ka täpselt öelda, kui tugevate hapetega on siin tegemist. Sellest tulenevalt võib arvata, et reaktsioonimehhanismis (19) (vt. lk. 15) toodud lähteaine protoneerumise võimalus on praktiliselt välistatud (va. PhNHNHPh), kuna happeliste ühendite protoneerumine pole energeetiliselt soodne protsess. Seega eeldame, et töös uuritud kõikide hüdrasiiniderivaatide esimesele anoodsele piigile vastab asoühendi teke. Seda tõestasime ka CPE eksperimendi läbiviimisega ning lõpp-produkti TMR analüüsiga, millest tuleb lähemalt juttu ülejärgmises peatükis.

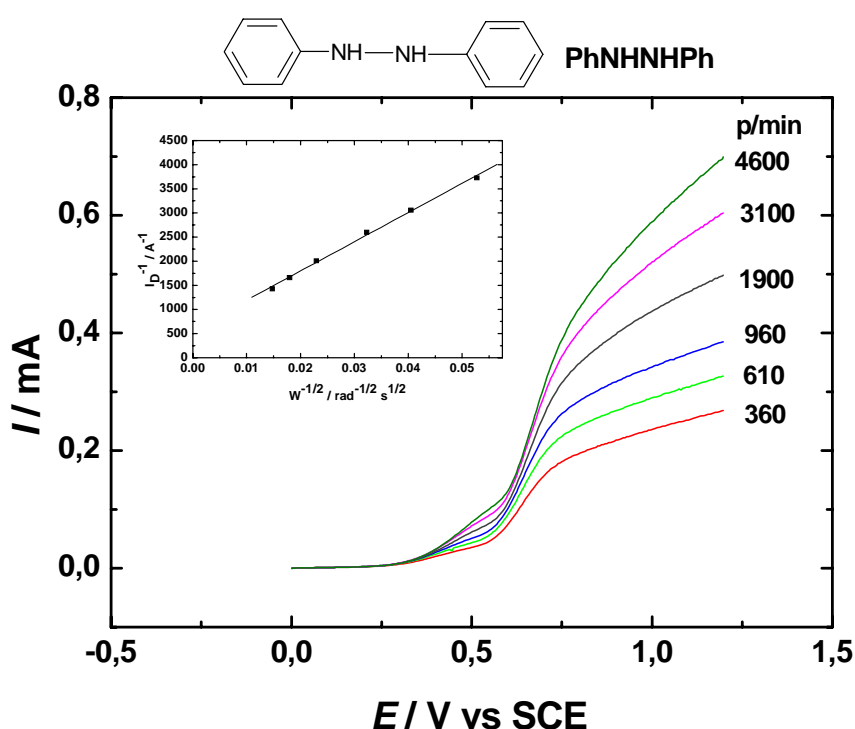
### **3.2 Hüdrasiiniderivaatide elektrokeemilise käitumise uurimine pöörleva ketaselektroodi meetodiga**

Hüdrasiinide täpse oksüdeerumismehhanismi väljaselgitamine on suhteliselt keeruline ülesanne, kuna peamiseks raskuseks on tekkida võivate vaheühendite (milleks võivad olla radikaal-ioonid) identifitseerimine. Olulist rolli mängib siinjuures elektrodide valik, elektrolüüdilahus ning aine puhtusaste, mis samuti võivad uuritavat protsessi mõjutada [26]. Omades juba eelnevalt mõningast informatsiooni võimaliku reaktsioonimehhanismi kohta, üritati järgnevalt pöörleva ketaselektroodi meetodiga välja selgitada asoühendi moodustumisele vastava elektrodiprotsessi limiteeriv staadium esimeses anoodse piigi alas.

Pöörleva ketta eksperiment teostati kahe hüdrasiiniderivaadiga, milleks olid PhNHNHPh ja BocNHNHBoc. Mõõtmised viidi läbi 1 mM hüdrasiiniderivaatide atsetonitriili lahuses (+ 0,1 M TEABF<sub>4</sub>) esimese anoodse piigi alas. Joonisel 11 on toodud PhNHNHPh polarisatsioonikõverad, mis nagu juba eelnevalt öeldud, registreeriti esimesele anoodsele piigile vastavas potentsiaalide vahemikus 0 V kuni +1,2 V, varieerides elektroodi pöörlemiskiirust. Jooniselt on näha, et oksüdeerimisvool sõltub elektroodi pöörlemiskiirusest, mis annab otsest informatsiooni selle kohta, et tegemist pole puhtalt kineetilise limitatsiooniga (ainult kineetika poolt limiteeritud protsessi korral ei sõltu

polarisatsioonikõvera kuju pöörlemiskiirusest). Samas pole tegu ka puhtalt difusiooni poolt limiteeritud elektroodiprotsessiga, kuna puudub selge difusioonivoolu platoo. Seega võib järeldada, et uuritav anoodprotsess on limiteeritud nii laenguülekande, kui ka massiülekande poolt. Ekstrapoleerides Koutecky-Levichi sõltuvusest ( $I^l$ ,  $\omega^{-1/2}$  sõltuvus) saadud sirget potentsiaalil +1,2 V, saame lõikepunkti y-teljel nullist erineval väärtusel, mis näitab, et tegu on segakineetilise elektroodiprotsessiga.

Hüdrasiiniderivaatide oksüdeerumise kineetilisi parameetreid käesolevas töös ei määratud, kuna see polnud töö eesmärk.

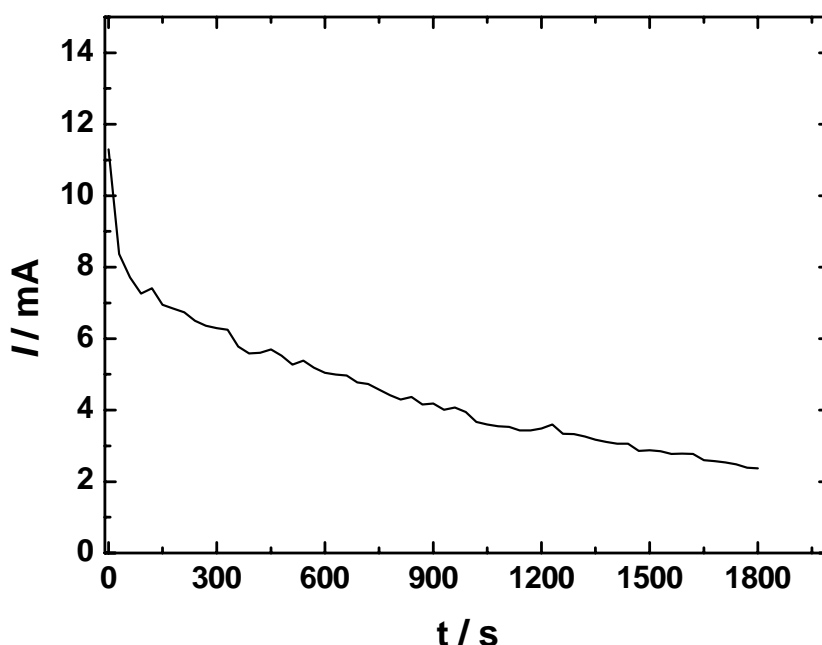


**Joonis 11.** PhNHNHPd anoodse oksüdeerumise polarisatsioonikõverad (erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel) klaassüsinik-elektroodil argooniga küllastatud 1 mM hüdrasiiniderivaadi ACN + 0,1 M TEABF<sub>4</sub> lahuses, potentsiaali laotuskiirusel 20 mV/s. Joonise sisse paigutatud Koutecky-Levichi sõltuvuse graafik on koostatud ketta voolu andmetest potentsiaalil +1,2 V.

### 3.3 Hüdrasiiniderivaatide elektrolüüs konstantsel potentsiaalil

Lähtudes kirjanduses toodud andmetest ja käesolevas töös teostatud voltamperomeetristest mõõtmistest eeldati, et hüdrasiiniderivaatide oksüdeerumine toimub läbi kahe-elektronilise protsessi, mis viib vastavate asoühendite moodustumisele.

Eelnevalt püstitatud hüpoteesi kinnitamiseks teostati viie erineva hüdrasiiniderivaadiga (PhNHNHPh (+0,8 V) PhNHNHBoc (+1,2 V); BocNHNHBoc (+2,0 V); ZNHNHTos (+1,8 V) ja ZNHNHTroc (+1,9 V)) elektrolüüs konstantsel potentsiaalil. Elektrolüüsiprotsess viidi läbi 4 mM hüdrasiiniderivaadi atsetonitriili lahuses (+ 0,1 M TEABF<sub>4</sub>) konvektiivse difusiooni tingimustes, eespool näidatud konstantsetel potentsiaalidel. Kuna elektrolüüsiprotsessi eesmärgiks polnud võimalikult kõrge saagisega produkti produtseerimine, siis viidi protsessi läbi seni, kuni saavutati piisav produkti kogus, mis võimaldas teostada produktile vajalikku struktuurianalüüsi.



**Joonis 12.** BocNHNHBoc`i elektrolüüs +2,0 V juures klaassüsinikelektroodil (12 cm<sup>2</sup>) argooniga küllastatud 4 mM hüdrasiiniderivaadi ACN + 0,1 M TEABF<sub>4</sub> lahuses.

Joonis 12 kirjeldab BocNHNHBoc`i elektrolüüsiprotsessile +2,0 V juures iseloomulikku *I-t* kõverat. Kuna vool on elektrolüüsiprotsessi kestel proportsionaalne lähteaine kontsentratsiooniga lahuses, siis voolu eksponentsiaalne langus on seotud lähteaine kontsentratsiooni vähenemisega. Eksperimendi käigus muutus algselt värvitu lahus kollaseks, mida täheldati kõikide uuritud hüdrasiiniderivaatide korral. Seega juba kollase värvuse teke viitas asoühendite moodustumise võimalusele. Vahetult pärast CPE eksperimenti viidi läbi elektrolüüsiproducti sisaldava lahuse planaarkromatograafiline (TLC) analüüs, mille abil tuvastati asoühendi olemasolu uuritavas lahuses. TLC analüüsi

abil leiti, et vastavad asoühendid tekkisid BocNHNHBoc, BocNHNHPh ja PhNHNHPh puhul ning saadud tulemused olid heas kooskõlas TMR analüüsiga. Vaatamata oksüdatsiooniprotsessi hoolikale läbiviimisele ei õnnestunud ZNHNHTos ja ZNHNHTroc korral TLC-ga asoühendi olemasolu tuvastada (moodustus segu, mistõttu sellele ka struktuurianalüüsi TMR-ga ei tehtud). Seega kinnitati CPE eksperimendi ja sellele järgneva struktuurianalüüsiga, et kolme erineva hüdrasiiniderivaadi (BocNHNHBoc, BocNHNHPh ja PhNHNHPh) korral moodustub aine elektrokeemilisel oksüdeerumisel esimese anoodse piigi alas vastav asoühend.

Oleme suutnud eksperimentaalselt tõestada, et nii elektronaktseptoorse kui ka elektrondonoorse toimega asendusrühmi sisaldavate hüdrasiiniderivaatide elektrokeemiline oksüdeerimine viib esmalt vastavate asoühendite moodustumisele. Käesoleva töö raames saadud tulemused tunduvad üsna huvitavad juba seepärast, et kirjanduses puudub otsene informatsioon happeliste hüdrasiiniderivaatide elektrokeemilise oksüdeerimise kohta klaassüsinikelektroodil atsetonitriili keskkonnas. Seetõttu on ka eelnevas kirjanduse ülevaate osas toodud enamasti alküülsete ja ka mõningate atsüülsete asendajatega hüdrasiiniderivaatide elektrokeemilise oksüdeerimise mehhanismid aprotoonses keskkonnas. Nagu näha, esineb oluline erinevus aluseliste ja happeliste hüdrasiiniderivaatide oksüdeerumismehhanismides. Kui alküülasendatud derivaatide oksüdeerumine toimub eelistatult üle stabiilse radikaal-katiooni (millele vastab esimene anoodne voolumaksimum), siis atsüülasendatud hüdrasiiniderivaatide korral võib see etapp puududa [28, 30-32, 35, 44]. Sellest tulenevalt võib arvata, et mida tugevam on asendaja elektronaktseptoorne toime, seda väiksem on tõenäosus, et oksüdeerumisel moodustub stabiilne radikaalne vaheühend (radikaal-katioon). Eelnevat väidet kinnitavad ka käesoleva töö eksperimentaalsed tulemused, mis näitavad, et hüdrasiiniderivaatide oksüdeerumine toimub juba esimese anoodse piigi alas läbi kahe-elektronilise protsessi.

Kui esimesele anoodsele voolumaksimumile suudeti leida sobiv interpretatsioon, siis teist anoodset voolumaksimumi on juba oluliselt raskem seletada. Sarnaselt esimesele anoodsele piigile, viidi BocNHNHBoc-ga CPE eksperiment läbi ka teise anoodse piigi alas. Eksperiment ebaõnnestus, kuna juba algne potentsiaali (+2,5 V) püstitumine tööelektroodil võttis suhteliselt kaua aega ning lõpuks, kui vastav potentsiaali väärtus mõne aja pärast siiski saavutati, hakkas vool drastiliselt langema, saavutades lühikese ajaga foonivoolu taseme. Seetõttu eksperimentaalsed andmed teise piigi interpreteerimiseks hetkel puuduvad. Sellele vaatamata võib kirjanduse andmetele tuginedes teha mõningaid

oletusi teises staadiumis aset leidvate protsesside kohta. Kirjanduses toodud lähteaine protoneerumine ning protoneeritud vormi oksüdeerumine suhteliselt kõrgetel anoodsetel potentsiaalidel pole enamuse uuritud happeliste hüdrasiiniderivaatide korral kuigi tõenäoline [26, 28, 30]. Üheks võimaluseks on kirjanduses toodud veel esimeses anoodse piigi alas moodustuva produkti dimeriseerumine ning vastava dimeriseerunud produkti oksüdeerumine [27, 30, 31]. Dimeersete ühendite moodustumist on küll täheldatud 1,1-dimetüüldiaseeni [30] ja radikaalsete vaheühendite korral [27], kuid tõenäoliselt pole välistatud ka 1,2-diasendatud atsüülsete ühendite dimeriseerumine. Seega asoühendi dimeriseerumine ning vastava dimeriseerunud produkti edasi oksüdeerumine oleks üheks võimalikuks variandiks teise anoodse piigi interpreteerimisel. Kuna voltamperomeetristest mõõtmistest ja CPE eksperimentidest võib järeldada, et käesolevas töös uuritud elektrondonoorsete asendajatega hüdrasiiniderivaatide teise anoodse piigi alas moodustuv vaheühend pole kuigi stabiilne, siis on üsna tõenäoline, et tekkiv vaheühend kas laguneb või adsorbeerub pöördumatult klaassüsinikelektroodi pinnale. Seega võib arvata, et teise voolupiigi ala läbimine soodustab kas elektroodi pinna blokeerumist ebastabiilsete vaheühendite poolt või moodustuva vaheühendi (või isegi lähteaine) lagunemist. Samuti on kirjanduses viidatud piisavalt kaugel anoodses alas aine lagunemisele [31], mistõttu on selge, et hüdrasiiniderivaadid pole kõrgete positiivsete potentsiaalide alas eriti stabiilsed.

## KOKKUVÕTE

Teatavasti iseloomustab aine elektrokeemilisele oksüdeerumisele vastav anoodse voolumaksimumi potentsiaali väärtus aine oksüdeerumisvõimet, mistõttu elektrokeemiline eksperiment võimaldab sageli optimeerida vastavate ühendite keemilist oksüdeerimist. Seega, teades ainete redokspotentsiaalide väärtusi, oskame valida sobivat reagenti (eeldusel, et reagenti redokspotentsiaal on samuti teada) efektiivse keemilise oksüdatsiooni läbiviimiseks ja võimalusel ära hoida ka ebasoovitavate kõrvalproduktide teket. Samuti annavad need teadmised võimaluse planeerida ja teostada elektrosünteesi. Sellest tulenevalt püstitatigi käesoleva töö eesmärgiks määrata üheteistkümne asendatud hüdrasiini (PhNHNHPh; PhNHNHAc; PhNHNHBoc; o-TolNHNHBoc; p-TolNHNHBoc; BocNHNHBoc; ZNHNHTos, ZNHNHTroc; BocNHNH<sub>2</sub>; ZNHNH<sub>2</sub>; TrocNHNH<sub>2</sub>) anoodse oksüdeerumise piigipotentsiaalide väärtused ja selgitada oksüdeerumismehhanismi.

Mõõtmised viidi läbi klaassüsinikelektroodil atsetonitriili keskkonnas, mis sisaldas foonelektrolüüdina 0,1 M tetraetüülammoonium tetrafluoroboraati. Hüdrasiiniderivaatide elektrokeemilise oksüdeerumise uurimiseks kasutati kolme elektrokeemilist meetodit: tsükliline voltamperomeetria (CV), elektrolüüs konstantsel potentsiaalil (CPE) ja pöörleva ketaselektroodi (RDE) meetod.

Teostatud eksperimentaalsete uuringute põhjal võib hüdrasiiniderivaatide anoodse käitumise kohta teha järgmised järeldused:

- Kõikide di-asendatud hüdrasiiniderivaatide tsüklilis-voltamperomeetrilisele käitumisele on iseloomulik kahe anoodse voolumaksimumi teke, kuid mono-asendatud hüdrasiiniderivaatide korral täheldati ühte anoodset voolumaksimumi.
- Kõikide hüdrasiiniderivaatide tsüklilistele voltamperogrammidele anoodses alas on iseloomulik piigipotentsiaali sõltuvus nii potentsiaali laotuskiirusest kui ka aine kontsentratsioonist, mis näitab, et tegu on mittepöörduva elektroodiprotsessiga. Mittepöörduvale elektroodiprotsessile omaselt esineb ka suur anood-katood piigipotentsiaalide ja piigivoolude erinevus.
- Vähemalt ühe elektrondonoorse asendajaga di-asendatud hüdrasiiniderivaadi voltamperogrammi kuju muutub kordustsüklite mõõtmisel drastiliselt, kui läbida teise anoodse piigi ala. Seevastu elektronaktseptoorsete asendajatega hüdrasiiniderivaatide voltamperomeetiline käitumine kordustsüklite mõõtmisel üle

teise anoodse piigi on suhteliselt stabiilne ja hästi reprodutseeruv. Sellest järelduvalt võib öelda, et elektrondonoorsed asendajad soodustavad hüdrasiini oksüdeerumisel suhteliselt kõrgetel anoodsetel potentsiaalidel ebastabiilsete vaheühendite lagunemist või elektroodi pinna blokeerumist.

- Tsüklilise voltamperomeetria andmetest selgub, et asendaja elektronaktseptoorne/donoorne toime mõjutab oluliselt aine anoodse oksüdeerumise piigipotentsiaali väärtust. Vähemalt ühe elektrondonoorse asendajaga di-asendatud hüdrasiinid oksüdeeruvad oluliselt madalamatel anoodsetel potentsiaalidel, kui di-asendatud elektronaktseptoorsete asendajatega hüdrasiinid.
- CPE eksperimendiga ja sellele järgneva struktuurianalüüsiga (TMR) tehti kolme hüdrasiiniderivaadi (PhNHNHPh; PhNHNHBoc ja BocNHNHBoc) korral kindlaks, et esimese anoodse voolumaksimumi alas on nimetatud hüdrasiiniderivaatidele iseloomulik kahe-elektroniline (mittepöörduv) oksüdeerumine, mis viib vastava stabiilse asoühendi tekkele ( $R^1-NH-NH-R^2 \Rightarrow R^1-N=N-R^2 + 2H^+ + 2e^-$ ).
- RDE eksperimendiga tehti kindlaks, et asoühendi moodustumisele vastav anoodprotsess on limiteeritud nii massiülekande kui ka laenguülekande poolt.

## SUMMARY

### Electrochemical oxidation of hydrazine derivatives in acetonitrile solution

In the present master's thesis we have determined the anodic peak potentials for eleven substituted hydrazines (PhNHNHPh; PhNHNHAc; PhNHNHBoc; o-TolNHNHBoc; p-TolNHNHBoc; BocNHNHBoc; ZNHNHTos, ZNHNHTroc; BocNHNH<sub>2</sub>; ZNHNH<sub>2</sub>; TrocNHNH<sub>2</sub>) and also attempted to elucidate the oxidation mechanism in the first anodic peak area.

Electrochemical measurements were carried out on glassy carbon electrode in acetonitrile solution, containing 0,1 M tetraethylammoniumtetrafluoroborate as the base electrolyte. The anodic oxidation of hydrazine derivatives was examined using cyclic voltammetry, controlled potential electrolysis (CPE) and rotating disc electrode (RDE) method.

On the basis of the experimental results obtained in the present work, we can make the following conclusions regarding the anodic oxidation of hydrazine derivatives:

- The cyclic voltammograms of di-substituted hydrazines showed two irreversible anodic peaks, whereas only a single anodic peak was observed for mono-substituted derivatives.
- The dependence of the value of peak potentials on the concentration and scan rate was noticed for all hydrazine derivatives, which is quite typical for irreversible electrode processes.
- For di-substituted hydrazines with at least one electron-donating substituent the potential cycling over the second anodic peak changes drastically the shape of cyclic voltammogram, whereas the voltammetric behaviour of di-substituted hydrazines with electron-accepting substituents is quite stable and reproducible. We can conclude that by oxidizing the di-substituted hydrazines with at least one electron-donating substituent at high anodic potentials the product formed decomposes or it can block the electrode surface.
- It becomes evident from cyclic voltammetry that the donor-acceptor properties of substituents have strong effect on the value of oxidation potentials of substituted hydrazines.



- It was determined by CPE and the following structure analysis of the products formed that the first anodic maximum of the cyclic voltammograms corresponds to the formation of azo-compounds.
- We showed with the RDE experiment that the formation of azo-product was controlled with mass transfer and charge transfer kinetics (i.e. the process is under the mixed diffusion-kinetic control).

## TÄNUAVALDUSED

Sooviksin kõigepealt tänada oma juhendajaid Uno Mäeorgu ja Kaido Tammeveskit, kellela see töö poleks valminud.

Avaldan tänu Eesti Teadusfondile (grant nr 5255).

Suured tänud ka kõigile keemikutest sõpradele, tuttavatele kes aitasid kaasa magistritöö valmimisele.

## KASUTATUD KIRJANDUS

1. S. Colombo, N. Guignard, C. Marzolini, A. Telenti, J. Biollaz, A. Decosterd, *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, 810 (2004) 25.
2. S. Amlathe, V. K. Gupta, *Analyst*, 113 (1988) 1481.
3. Z. Zhu, J. Ren, Z. Qing, *Goaden Xuexiao Huaxue Xuebao*, 14 (1992) 1710.
4. E. H. Vernot, J. D. MacEwen, R. H. Bruner et al., *Fundam. Appl. Toxicol.* 5 (1985) 1050.
5. K.-Y. Kim, J.-T. Shin, K.-S. Lee, C.-G. Cho, *Tetrahedron Lett.*, 45 (2004) 117.
6. H. Han, K. D. Azatides, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 2539.
7. R. M. Sebastian, G. Margo, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, *Tetrahedron*, 56 (2000) 6269.
8. Y.-K. Lim, C. G. Cho, *Tetrahedron Lett.*, 45 (2004) 1857.
9. J. A. Furch, D. G. Kuhn, D. A. Hunt, A. C. Lew, C. E. Gronostajski, Eur. Pat. Appl. EP 604798 A1, 1994.
10. J.-I. Almstead, N. J. Izzo, D. R. Jones, PCT Int. Appl. WO2002089809 A1, 2002.
11. Q. Wang, R. Hung, *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 8881.
12. (a) U. Mäeorg, L. Grehn, U. Ragnarsson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 2626. (b) L. Grehn, B. Nyasse, U. Ragnarsson, *Synthesis*, (1997) 1429. (c) U. Mäeorg, U. Ragnarsson, *Tetrahedron Lett.*, 39 (1998) 681. (d) N. Brosse, B. Jamart-Gregoire, *Tetrahedron Lett.*, 43 (2002) 249. (e) O. Tšubrik, U. Mäeorg, *Org. Lett.*, 3 (2001) 2297.
13. O. Tšubrik, U. Mäeorg, R. Sillard, U. Ragnarsson, U., *Tetrahedron*, 60 (2004) 8363.
14. R. Lenaršič, M. Kočevar, S. Polanc, *J. Org. Chem.*, 64 (1999) 2558.
15. D. A. Skoog, J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis. Fourth Edition*, Saunders College Publishing, USA, 1992.
16. X. Liu, K. Liu, G. Cheng, S. Dong, *J. Electroanal. Chem.*, 510 (2001) 103.
17. A. M. Bond, *Broadening Electrochemical Horizons. Principles and Illustration of Voltammetric and Related Techniques*, Oxford University Press Inc., New York, 2002.
18. A. J. Bard, M. Stratmann, *Encyclopedia of Electrochemistry. Vol 2, 3, 8*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
19. M. Bauscher, W. Mäntele, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 11101.
20. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980.

- 
21. J. A. Harison, Z. A. Khan, *J. Electroanal. Chem.*, 26 (1970) 1.
  22. K. Korinek, J. Korytia, M. Musilova, *J. Electroanal. Chem.*, 21 (1969) 319.
  23. M. Petek, S. Bruckenstein, *J. Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 329.
  24. A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 11 (35) 1602.
  25. J. Heitbaum, W. Vieltstich, *J. Electrochim. Acta*, 18 (1973) 967.
  26. X. Cao, B. Wang, Q. Su, *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 361, 211.
  27. T. Fuchinami, T. Sato, T. Nonaka, *J. Electroanal. Chem.*, 291 (1990) 141.
  28. P. J. Kinlen, D. H. Evans, S. F. Nelsen, *J. Electroanal. Chem.*, 97 (1979) 265.
  29. S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, D. T. Rumack, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3115.
  30. A. D. Jannakoudakis, G. Kokkinidis, *J. Electroanal. Chem.*, 134 (1982) 311.
  31. S. T. Sulaiman, H. S. Hamdoon, *J. Iraqi Chem. Soc.*, 12 (1987) 227.
  32. G. M. Abou-Elenien, *J. Electroanal. Chem.*, 346 (1993) 367.
  33. Š. Komorsky-Lovric, *J. Solid State Electrochem.*, 1 (1997) 94.
  34. Š. Komorsky-Lovric, M. Lovric, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 1781.
  35. K. G. Boto, F. G. Thomas, *Aust. J. Chem.*, 26 (1973) 1251.
  36. T. S. Calderwood, C. L. Johlman, J. L. Roberts, J. C. Wilkins, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4683.
  37. L. G. Chekanova, A. V. Radushev, A. E. Lesnov, E. A. Sazonova, *Russian Journal of General Chemistry*, 72 (2002) 1233.
  38. U. Ragnarsson, L. Grehn, H. L. S. Maia, L. S. Monteiro, *J. Chem. Research (M)*, (2000) 129.
  39. W. F-X. Ding, J. R-Y. Xie, G-Z. Ji, X-K Jiang, *J. Chem. Research (S)*, (1998) 368.
  40. B. M. Trost, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.*, 12 (1975) 3530.
  41. E. Laviron, Y. Mugnier, *J. Electroanal. Chem.*, 111 (1980) 337.
  42. B. R. Brown, *The Organic Chemistry of Aliphatic Nitrogen Compounds*, Claderon Press, Oxford, 1994.
  43. S. Ege, *Organic Chemistry. Second Edition*, D. C. Heath and Company, Toronto, 1989.
  44. J. L. Sadler, A. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1979.
  45. R. E. Lenga, *The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data. Edition II*. Sigma Aldrich Corporation, USA, 1988.
  46. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 75th Edition*. CRC Press, Inc., USA, 1994.

---

47. L. Paquette, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. John Wiley & Sons, New York, 1995.

48. [www.chemfinder.com](http://www.chemfinder.com)

49. Andmebaas SciFinder Scholar 2004.