

POLAROGRAFIE PŘI STUDIU CHEMICKÝCH REAKCÍ PROVÁZEJÍCÍCH ELEKTRODOVÉ DĚJE

PETR ZUMAN*

*Department of Chemistry, Clarkson University, Potsdam,
NY 13699-5810, USA*

Došlo dne 14.XI.1996

Přenos elektronu z elektrody na redukovanou látku nebo z oxidované částice na elektrodu se projeví vznikem radikálového aniontu, volného radikálu či radikálového kationtu. Takové částice mají v principu omezenou stabilitu a podléhají proto ochotně buď další redukci či oxidaci nebo chemickým reakcím, následným elektrodovému ději. Na druhé straně, může-li forma látky převládající v roztoku podléhat chemické reakci, kterou vzniká snadněji redukovatelná nebo oxidovatelná forma, mohou být elektrodové děje provázeny předřazenými chemickými reakcemi. Obecně např. platí, že konjugované kyseliny se redukují snáze, t.j. u pozitivnějších potenciálů než odpovídající báze. Takové rovnováhy mezi kyselou a zásaditou formou předřazené přenosu elektronu je třeba v elektrochemii uvažovat, protože jejich ustanovení může ovlivnit jak měřené limitní proudy tak potenciály. Podobně mohou být elektrodové děje ovlivněny jinými rovnováhami mezi obtížně a snadněji redukovatelnou částicí, např. mezi hydratovanou a nehydratovanou nebo cyklickou a acyklickou formou organických sloučenin, zvláště ve vodných a protických rozpouštědlech. Analogicky oxidace, kterým podléhají snadněji konjugované báze, mohou být ovlivněny předřazenou disociací nebo adicí hydroxydového iontu. Konečně produkt elektrodového děje může být regenerován chemickou reakcí, jako je tomu u katalytických procesů.

Současné těžiště zájmů v organické elektrochemii je v oboru reakcí následujících přenos elektronu¹. Tento zájem odráží fakt, že elektrochemicky generovaná činidla často nejsou vůbec nebo jen obtížně dostupná jinými postupy. Takto rozpoznané nové reakce těchto reaktivních částic mohou být využity ve zcela nových syntetických

metodách. Na regeneraci elektroaktivních částic je založeno rozšířené použití tzv. mediátorů při elektrochemických pochodech, při nichž oxidovaná či redukována forma nemůže být vhodně orientována v blízkosti elektrody.

Chemické reakce předřazené přenosu elektronu se staly v posledních dvou desetiletích ve výzkumu popelkou. Jejich studium zůstává nicméně důležitou složkou interpretace pořadí přenosu elektronů a chemických reakcí, která tvoří jeden z prvních stupňů poznávání detailního mechanismu elektrodového děje. Ke studiu takových předřazených reakcí jsou velice vhodné křivky intenzity a napětí, získané dc polarografií a normální pulsní polarografií. Vypracováním metodiky studia takových předřazených reakcí přispěla v padesátých a šedesátých letech pražská polarografická škola podstatně k vývoji elektrochemie.

Velice rychle ustanovené rovnováhy předřazené přenosu elektronu se projeví posunem půlvolných potenciálů při stále výšce limitního proudu. Ze závislosti půlvolných potenciálů na koncentraci činidla v nadbytku je možné získat informace o složení produktu rovnovážné reakce a v některých případech i hodnotu rovnovážné konstanty. Za podmínek, kdy se chemické rovnováhy ustavují v Sasoových úsecích srovnatelných s intervalem měření (při dc polarografii s rychlostními konstantami druhého řádu mezi 10^4 a 10^{10} l.mol⁻¹s⁻¹), je možné získat informace o reakčních rychlostech z měření limitních kinetických proudů. Polarografie je též možno použít jako analytické metody při studiu pomalejších reakcí, probíhajících v celém studovaném roztoku. Při těchto aplikacích jsou měřeny limitní difuzní proudy buď v závislosti na koncentraci reagentů při studiu rovnováh nebo v závislosti na čase pro homogenní a heterogenní systémy, jak bude diskutováno později.

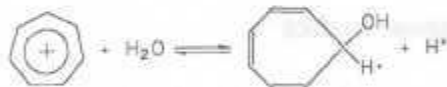
Předřazené reakce

Mezi reakce předcházející elektrodovému ději patří acido-bazické reakce, adice vody, hydroxylových iontů a al-

* Tento článek je součástí přednášky, již prof. Zuman přednesl dne 4.4. 1996 v Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR. Výhradně jsou zde citovány vlastní práce autorovy (Pozn. redakce)

koholů, otevírání kruhů, tautomerní rovnováhy, tvorba komplexů a katalytické děje.

Protonace. Pro všechny systémy, v nichž se ustavují acidobazické rovnováhy, platí, že kyselá forma podléhá redukcí snáze než její konjugovaná báze. Pro oxidace platí naopak, že konjugovaná báze je více reaktivní. Předřazené acidobazické rovnováhy jsou ve vodných či alkoholických roztocích nejběžnějším typem reakcí předřazených přenosu elektronu. Pokud jde o O-, N- a S-kyseliny, je zpravidla možné provádět polarografickou elektrolýzu v oblasti pH, kde se acidobazická rovnováha ustavuje velice rychle. Za takových podmínek se výška vlny nemění s pH a půlmlnový potenciál se posunuje s rostoucím pH k negativnějším hodnotám. Ze závislosti půlmlnových potenciálů na pH je často možno určit hodnotu pK_a . U většiny látek, které se takto redukuje, je možno dosáhnout dostatečně vysokého pH, kde rychlost vzniku redukovatelné kyselé formy nestačí k přeměně veškeré bazické formy převládající v roztoku na konjugovanou kyselinu. V takové oblasti pH pak dochází k poklesu výšky vlny redukce kyselé formy ve tvaru disociační křivky. Současně u negativnějších potenciálů je v některých případech možné pozorovat vzrůst výšky vln redukce konjugované báze. Porovnáním výšky limitního proudu v takovém oboru pH s frakcí volné kyseliny charakterizované její hodnotou pK_a je možno vyhodnotit rychlostní konstantu protonizace. Získání rychlostních konstant takových velmi rychlých reakcí je však omezeno na systémy, kde protonizace probíhá v homogenním prostředí, ve vrstvě roztoku v blízkosti povrchu elektrody. Tak je možné stanovit rychlostní konstanty protonizace aniontů α, β -nenasycených kyselin (jako u kyselin halogenakrylových²), α -ketokyselin (jako u kyselin pyrohroznové, α -ketoglutarové a oxalocetové³⁻⁶), kyselin nesoucích karboxylové skupiny na pyridinovém jádře (jako u kyseliny nalixidinové⁷ nebo látky ICI 74, 197⁸) a sloučenin nesoucích redukovatelnou skupinu na pyridinovém jádře (jako u pyridoxal-5-fosfátu⁹, jeho oximu⁹ a pyridoxaloximu⁹). Zvláštní skupinu tvoří tropyliové ionty¹⁰⁻¹² a azuleny¹³, kde cyklický karbokation reaguje s vodou jako bázi:



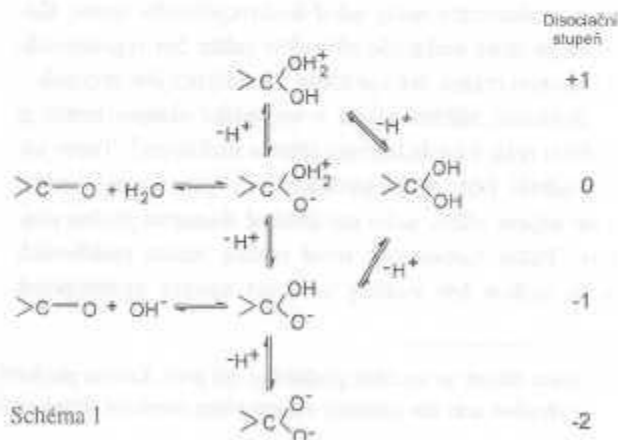
Ve velké části studovaných systémů však protonizace probíhá jako heterogenní reakce na povrchu elektrody, kde jsou protonizovaná látka a/či protondonor adsorbovány. Takové lokální zvýšení koncentrace vede k formálním rychlostním konstantám, které jsou větší než konstanty pro

nejrychlejší homogenní reakce, u nichž každá interakce vede ke vzniku produktu. V takových případech je možné prokázat roli protonizace kvalitativně, vyhodnocení rychlostních konstant však není dostupné. Takové chování bylo pozorováno u aryl alkyl a diarylketonů¹⁴⁻¹⁸, α, β -nenasycených ketonů¹⁹⁻²⁴, pyridinkarboxaldehydů^{9,25-29} a jiných heterocyklických aldehydů³⁰, 1,2-dikarbonylových sloučenin^{31,32}, sloučenin nesoucích azometinovou vazbu (jako u oximů⁹, jejich O- a N-substituovaných derivátů³³ a semikarbazonů³⁴), β -aminoketonů³⁵, β -keton-sulfidů³⁶ a různých heterocyklických sloučenin (jako sydnonů³⁷⁻⁴¹, 2-alkyl-pyrimidinů⁴² a triazinů^{43,44}).

Pro C-kyseliny závisí rychlost ustanování acidobazické rovnováhy silně na struktuře studované látky. V roztocích 3-thianaftenu⁴⁵ a benzoylacétátu^{46,47} se rovnováha mezi ketoformou a karbanion-enolátem ustavuje pomalu, zatímco u fenacylsulfoniových solí^{48,49} při pH menším než 12 velice rychle. Hodnoty disociačních konstant získaných z pH - závislosti výšek vln 3-thianaftenu a benzoylacétátů a z posunu půlmlnových potenciálů fenacylsulfoniových solí jsou v dobré shodě s hodnotami získanými spektrofotometricky či potenciometricky. U fenylacetaldehydů⁵⁰, ω -cyanoacetofenonu⁵¹ a 1-fenylbutan-1,3-dionu⁵² je rychlost ustavení acidobazické rovnováhy srovnatelná s užitým časovým okénkem. Pro protonizaci karbanion-enolátů ω -cyanoacetofenonu⁵¹ byla nalezena rychlostní konstanta $2 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, pro rychlost vzniku ketoformy 1-fenylbutan-2,3-dionu z odpovídajícího karbanion-enolátu⁵² konstanta $10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Sloučeniny s karbonylovou skupinou mohou reagovat s vodou a hydroxylovými ionty (a analogicky s alkoholy a alkoholáty) podle obecného schématu I (cit. 53,54).

Kovalentní adice vody je obecně více preferována u aldehydů než u ketonů. Mezi aldehydy je ve vodném prostředí silně hydratován formaldehyd, zatímco acetaldehyd

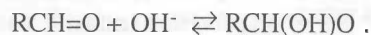


a vyšší homology značně méně⁵³. U glykolaldehydu, kde nejprve dochází k redukci vazby C-O je aldehydicke skupina silněji hydratována než u acetaldehydu⁵⁵. Podobně silná hydratace byla pozorována také u kyseliny glyoxalové⁵⁶. U aldehydů, substituovaných halogeny na α -uhlíku, roste preference pro hydratovanou formu s počtem halogenových atomů⁵⁷. Kovalentní hydrát chloralu či fluoralu je možno připravit v krystalické formě. K redukci vazby C-X u nehydratované formy dochází u podstatně pozitivnějších potenciálů než u formy hydratované. Benzaldehydy⁵⁸, sloučeniny s formylou skupinou na heterocyklických jádrech s nadbytkem π -elektronů (jako u furalu, thiofenkarboxaldehydů a pod.³⁰), právě tak jako α,β -nenasycené aldehydy^{19-24,59} jsou v roztocích přítomny prakticky pouze v nehydratované formě. Malá množství hydratované formy byla pozorována pouze u *o*- a *p*-nitrobenzaldehydů^{60,61}. Naproti tomu sloučeniny s aldehydicke skupinou na bazických heterocyklech s nedostatkem π -elektronů, jako pyridinkarboxaldehydy^{25-29,62-64} a imidazolkarboxaldehydy jsou v roztocích silně hydratovány.

Polarografické studium takových systémů je možné, protože ve většině případů (kromě halogenderivátů typu $X_3CC(OH)_2$ zmíněných výše) redukci podléhá pouze nehydratovaná forma, ať je redukována aldehydicke skupina nebo dochází k hydrogenolýze σ -vazby na α -uhlíku, jak bylo uvedeno výše. Protože rychlost dehydratace je zpravidla značná a srovnatelná s dobou potřebnou k provedení měření polarografického proudu, umožňují měření polarografických proudů pouze stanovit horní hranici, ale nikoli hodnotu rovnovážných konstant. Stanovení rovnovážných konstant je však možné použitím voltmetrie s lineárním vzrůstem napětí^{65,66}, kde je možno provádět záznam *i-E* křivek tak rychle, že rovnováha mezi hydratovanou a nehydratovanou formou není porušena. K dvojně vazbě C=O se aduje nejen voda, ale i hydroxylové ionty. U nehydratovaných benzaldehydů^{58,67,68} a heterocyklických aldehydů s pětičlenným kruhem³⁰ je možné sledovat průběh adiční reakce jednak z poklesu redukční vlny aldehydicke skupiny, jednak ze vzrůstu anodické vlny odpovídající oxidaci aniontu geminálního diolu⁵⁸. Jde tedy o oxidaci stejné formy, o které je předpokládáno, že je aktivní při oxidacích chemickými činidly v homogenním prostředí. Zdrojem druhého kyslíku v karboxylové skupině jsou tedy hydroxylové ionty. Při pH větším než asi 8 vzrůstá u alifatických aldehydů výška redukční vlny v důsledku bazicky katalyzované rychlosti dehydratace. V oboru pH mezi 10 a 13 výška vlny dosahuje maxima a klesá při dalším zvýšení pH. Tento pokles připisoval Kůta⁵⁶ disociaci geminálního diolu



je však spíše způsoben adicí iontů OH^- (cit. ^{53,54}):



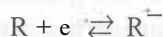
Dialkyl, arylalkyl ani diarylketony nejsou prakticky hydratovány, hydratace se však uplatňuje u ketonů s elektronegativními skupinami v α -poloze. To bylo pozorováno u α -halogenacetónů⁶⁹, ω,ω,ω -trifluoroacetofenónů^{70,71}, α -ketokyselin^{3,5,6} a jejich esterů^{5,6}, u α -ketokyselin nesoucích v β -poloze thiolovou skupinu⁷², kde vazba C-S může podléhat redukci, a u 1,2-diketónů^{31,32,73,74}. U poslední skupiny látek byly stanoveny rovnovážné konstanty dehydratace za použití voltmetrie s lineárně vzrůstajícím vloženým napětím.

Protože některé reakce aldehydicke látek probíhají v silně alkalickém prostředí, kde škála pH ztrácí fyzikálně chemický význam, a protože existující aciditní škály v silně alkalických prostředích byly získány pomocí indikátorů, u nichž dochází k abstrakci protonů spíše než adici iontů HO^- , bylo nutné zavést novou aciditní škálu s funkcí *J*. Tato aciditní funkce je založena na spektrofotometrických měřeních se substituovanými benzaldehydy jako indikátory^{58,67,75-77}.

Hydroxylové ionty mohou též reagovat s aromatickými jádry. Podobně jako u Meisenheimerovy reakce aromatických polynitrolátek dochází u nitrobenzaldehydů⁷⁸ a pyridinkarboxaldehydů⁷⁹ ke vzniku aduktů (pseudobází). Adice iontů HO^- k nitrobenzaldehydům, při níž je porušen aromatický charakter benzenového jádra, se projeví posuvem redukce nitroskupiny od pozitivních potenciálů (svědčících o interakci nitroskupiny s aromatickým jádrem) k podstatně negativnějším potenciálům. Redukce nitroskupiny v aduktu probíhá u potenciálů v oblasti, kde probíhá redukce nitroskupin vázaných na uhlících sp³.

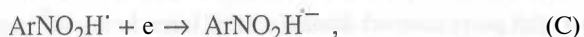
Vřazené reakce

Nejběžnějším příkladem vřazených reakcí je protonizace produktů jednoelektronové redukce neutrální molekuly, kde redukce probíhá systémem následných reakcí typu:





Takto probíhá řada redukcí aromatických aldehydů, arylalkyl- a diarylketonů^{14,16} a α,β -nenasycených karbo-nylových sloučenin^{15,20,21,24} při pH větším než asi 7. V této oblasti s rostoucím pH výška dvouelektronové vlny neklesá na nulu (jako u předřazených protonací), ale na jednu polovinu odpovídající jednoelektronové redukci. Takový průběh závislosti limitních proudů na pH však není omezen jen na systém vřazených reakcí. U ftalimidu⁸⁰ je podobný typ závislosti výšek vln na pH připisován předřazené reakci. V tomto příkladě je dvouelektronová vlna protonové formy ftalimidu s rostoucím pH postupně nahrazována dvěma jednoelektronovými vlnami redukce neprotonované formy. Rychlost protonizace, pokud probíhá jako povrchová reakce, může být též ovlivněna rozpouštědlem. Ve vodných roztocích pufrů probíhá redukce derivátů nitrobenzenu v celé oblasti pH v jediné čtyřelektronové vlně (výjimku činí *o*- a *p*- nitrofenoly a nitroaniliny). Závislost půlvolných potenciálů této vlny je připisována protonizaci radikálového aniontu vzniklého jednoelektronovou reverzibilní redukcí^{81,82}:



Pokud protonizace radikálového aniontu v reakci (B) je dostatečně rychlá a stačí přeměnit veškerý přítomný radikálový anion na radikál, redukce probíhá v jediném čtyřelektronovém stupni, protože jak k redukci v stupni (C), tak k redukci nitrosolátky (vzniklé jako meziprodukt) na arylhydroxylamin ve stupni (E) dochází u potenciálů pozitivnějších než proces (A).

V pufrovaných roztocích nitrobenzenů, obsahujících více než 20 % v/v. DMF nebo více než 50 % v/v. ethanolu, klesá s rostoucím pH při pH vyšším než asi 6 výška čtyřelektronové vlny na výšku odpovídající jednoelektronovému procesu^{82,83}. Tato změna je připisována zpomalení heterogenní povrchové protonaci (B) konkurenční adsorpcí rozpouštědla. Při dostatečně vysokém pH (asi 10) je rychlost protonace v reakci (B) natolik zpomalena, že redukce

ArNO_2 probíhá v jednoelektronové vlně odpovídající redukci (A). U negativnějších potenciálů je patrná tříelektronová vlna, příslušející redukci (F):



Podobně je rychlost protonace zpomalena konkurenční adsorpcí některých povrchově aktivních látek⁸⁴.

Jiným příkladem vřazených reakcí jsou přeměny arylhydroxylaminů, vzniklých čtyřelektronovou redukcí nitrolátek⁸². Nejjednodušší takovou reakcí je opět protonace. Protože ve většině případů podléhá v dostupném oboru potenciálů redukci pouze forma $[\text{ArNHOH}]\text{H}^+$, je na polarografických křivkách v roztocích arylhydroxylaminů nebo nitrobenzenů patrná redukční vlna arylhydroxylaminu jen v kyselých roztocích. Při $\text{pH} > 4$ výška dvouelektronové vlny redukce $[\text{ArNHOH}]\text{H}^+$ na ArNH_2 klesá s rostoucím pH v důsledku zpomalení protonace bazické formy ArNHOH.

Dehydratace arylhydroxylaminů hraje roli v systémech, kde produkt dehydratace je stabilizován rozšířením konjugace a je proto snáze redukovatelný. Prvým rozpoznávaným příkladem takových vřazených reakcí je redukce *o*- a *p*- nitrofenolů a nitranilinů⁸⁵, kde dehydratace *o*- či *p*- hydroxylaminofenolu či -anilinu poskytuje snadno redukovatelné chinon-iminy a diiminy. Protože rychlost dehydratace je kyselé a bazicky katalyzována, vzrůstá čtyřelektronová vlna patrná ve středním oboru pH, jak při pH menším než asi 4, tak při pH větším než asi 10. V silně kyselém a silně alkalickém prostředí může pak být patrná pouze jediná šestielektronová vlna.

Podobná stabilizace arylhydroxylaminů dehydratací byla pozorována při polarografické redukcí některých heterocyklických nitrolátek^{82,86,87}. Pro uplatnění této reakce je důležitá jednak vzájemná poloha výchozí nitroskupiny a cyklického heteroatomu, jednak alkylace heteroatomu. Zatímco u 1-alkyl-3-nitro-, 1-alkyl-4-nitro- a 1-alkyl-5-nitropyrazolů je v prvním stupni v celém oboru pH nitroskupina redukována čtyřmi elektrony na arylhydroxylamin⁸⁶ je u 3(5)-nitropyrazolu a 4-nitropyrazolu bez alkylové skupiny na dusíku 1 pozorován vzrůst vlny v alkalickém prostředí, připisovaný bazicky katalyzované dehydrataci. Podobně 1,2-dialkyl-4-nitroimidazoly se redukují pouze čtyřmi elektrony, zatímco u 1,2-dialkyl-5-nitro-2-alkyl-4(5)-nitro-, 1-alkyl-4-amino-5-nitro-, právě tak jako 1-alkyl-4-nitro-5-aminoimidazoly vzrůstají limitní proudy v alkalickém prostředí, což svědčí o bazicky katalyzované dehydrataci, již vzniká snadno redukovatelná iminosloučenina⁸⁷ např. (schéma 2).

U výše uvedených systémů stabilizace produktu dehydratace je umožněna chinoidními strukturami nebo silně konjugovanými strukturami. Chinon-methidy jsou zpravidla méně stabilizovány než chinony, ale v případě nifedipinu⁸⁸ je stabilizace umožněna konjugací s dihydropyridinovým kruhem. V tomto případě je dehydratace kyselá katalyzována a redukce probíhá takto (schéma 3).

K o n d e n z a c e. Jestliže na aromatickém jádře je kromě redukovatelné nitroskupiny přítomna další skupina, která může reagovat s arylhydroxylaminem, může dojít ke kondenzaci vřazené mezi dva přenosy elektronů. Takové kondenzační reakce mohou být pomalé a uplatňovat se při preparativních elektrolyzách při kontrolovaném potenciálu. Rychlé kondenzace se projeví vznikem nových vln na

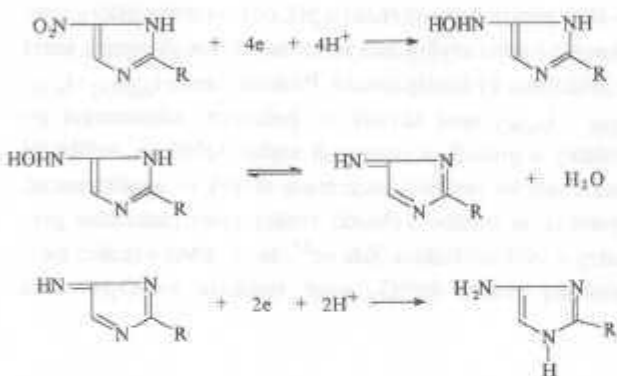


Schéma 2

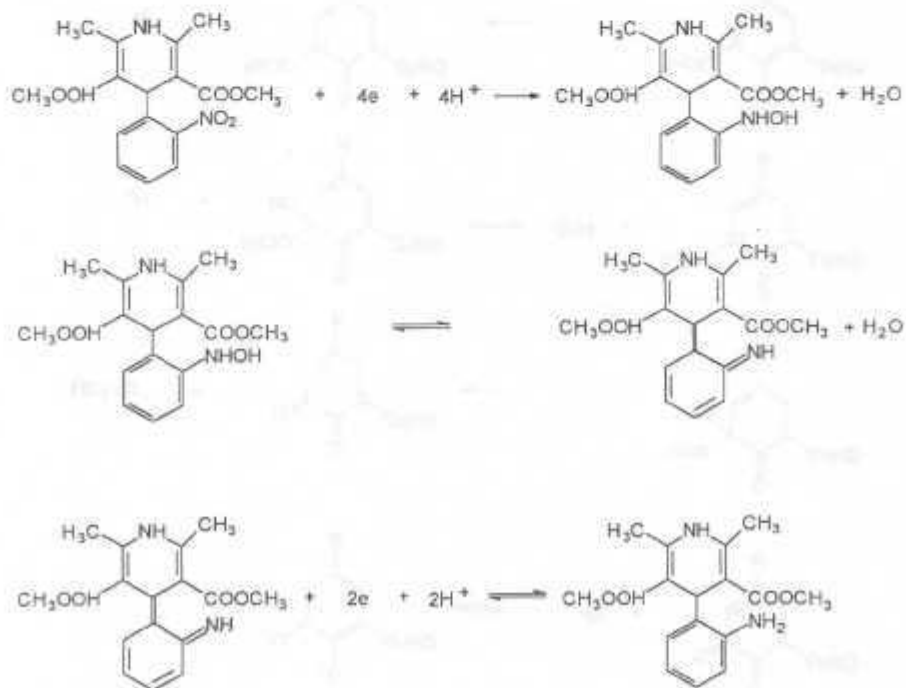


Schéma 3

polarografických křivkách odpovídajících redukcí kondenzačních produktů. Nejrychlejší reakce tohoto druhu se projeví vznikem nových píků při voltametii s lineárně rostoucím vloženým napětím.

Kondenzační reakce arylhydroxylaminu s karbonylovými skupinami při redukcí nitrobenzaldehydů^{60,61} či nitroacetofenonů probíhají zpravidla při pH > 6, kde arylhydroxylamin je přítomen převážně v neprotonované formě, která je reaktivní díky volnému elektronovému páru na dusíku. Hydroxylaminová skupina produktu čtyřelektronové redukce nitroskupiny může reagovat s aldehydickou skupinou buď v matečném nitrobenzaldehydu nebo v jiných molekulách *o*-, *m*- či *p*-hydroxylaminobenzaldehydu. Produktem kondenzace jsou diarylnitrony, které podléhají redukcí³³ ve dvou vlnách odpovídajících štěpěním vazby N-O a hydrogenací vazby C=N. Ve směsích nitrobenzaldehydů může v některých případech dojít ke zkřížené kondenzaci^{60,61}.

D e a k t i v a c e. Při studiu redukce nitrobenzenu cyklickou voltametii se může nitrolátka nejprve redukovat na arylhydroxylamin, který se při zpětné části cyklu elektrochemicky oxiduje na nitrosolátku. Takto vzniklé nitrosobenzeny mohou reagovat s arylhydroxylaminem za vzniku azoxy sloučenin. Tato reakce je acidobazicky katalyzována proto vlny produktu této reakce - azoxybenzeny - mohou být patrné pouze v kyselém či alkalickém prostředí. Vznik azoxybenzeny také komplikuje přípravu nitrobenzenů nesoucích elektronegativní substituent, založenou na dvou

následných elektrolytických procesech: V prvním se elektrochemicky redukuje nitrobenzeny na arylhydroxylaminy, v druhém se opět elektrochemicky arylhydroxylaminy oxidují na odpovídající nitrosobenzeny. Provádíme-li redukci a oxidaci postupně, např. ve stejném elektrolyzátoru, jsou v reakční směsi přítomny arylhydroxylaminy a nitrosobenzeny ve srovnatelné koncentraci. To vede ke konkurenční reakci za vzniku podstatného množství azoxybenzenu a výtěžky hledaného nitrosobenzenu jsou malé. Použitím dvou houbových uhlíkových elektrod - z nichž první je udržována na potenciálu redukce ArNO_2 , druhá na potenciálu oxidace ArNHOH - zařazených za sebou v průtokovém systému⁸⁹ zvýší se výtěžky nitrosobenzenu nad 90 %.

K otevření kruhu při elektrolyze 5-nitrofurfuralu⁷⁸ dochází u produktu čtyřelektronové redukce, 5-hydroxylaminofurfuralu (schéma 4).

K zatím blíže neidentifikované deaktivaci arylhydroxylaminů dochází při cyklické voltametii⁸². Redukce nitrobenzenů na rtuťové kapkové elektrodě (v nemíchaných

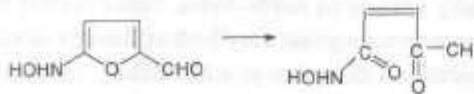


Schéma 4

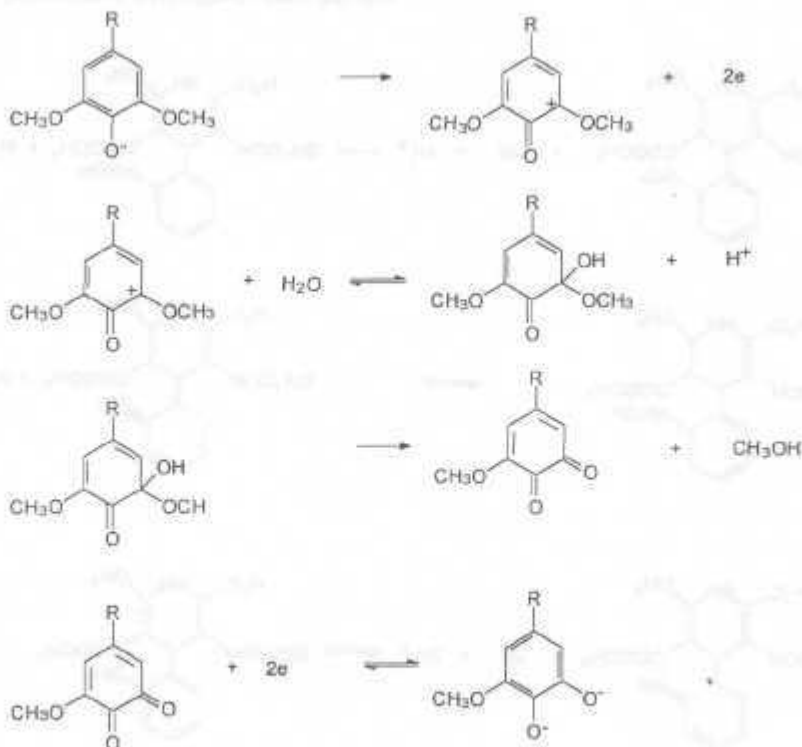


Schéma 5

roztocích) nebo na vekploché uhlíkové elektrodě v intenzivně míchaných roztocích probíhá kvantitativně na arylhydroxylamin. Na kapkové elektrodě je to možné prokázat z poměru výšek první a druhé vlny při pH menším 4, nebo z poměru výšek katodické a anodické vlny získané při použití Kalouskova přepínače při pH větším než 5. Při použití stacionární kapkové (visící) rtuťové elektrody nebo pevných elektrod (C, Au, Ag, Pt) - v nemíchaných roztocích je při cyklické voltametii anodický pík ArNHOH menší než odpovídá redukci ArNO_2 . Při druhém cyklu pozorovaný katodický pík ArNO je podstatně menší než anodický pík ArNHOH v prvním cyklu. Poměr $i_{\text{NHOH}} : i_{\text{NO}}$, který se podstatně liší od 1,0 a nepřítomnost redukčního píku ArN(O)=NAr svědčí o tom, že se nejedná o kondenzaci za vzniku azoxybenzenu. Rychlost deaktivace při pH 4–10 je prakticky nezávislá na pH, což rovněž svědčí o tom, že nejde o adici arylhydroxylaminu k nitrosobenzenu, která je acidobasicky katalyzovaná. Protože poměr $i_{\text{ArNO}_2} : i_{\text{ArNHOH}} : i_{\text{ArNO}}$ není závislý na počáteční koncentraci nitrolátky a protože v roztocích směsí ArNO_2 a ArNHOH nedochází ke změně koncentrace složek (v nepřítomnosti kyslíku), je možno vyloučit reakci mezi reakčními produkty a výchozí látkou. Zdá se⁸², že se jedná o reakci mezi produkty reakce ArNO_2 , např. radikálu $\text{ArNO}_2\text{H}^\cdot$ nebo

radikál-aniontu ArNO_2^- , adsorbovaného na povrchu elektrody, jednak s ArNHOH , jednak s ArNO . Pro reakci, které se účastní volné radikály, svědčí vznik žluté málo rozpustné sloučeniny na povrchu velkoploché rtuťové elektrody při elektrolýze vodných roztoků nitrobenzenů, obsahujících různé koncentrace DMF, při kontrolovaném potenciálu⁸⁹.

Jiným systémem, kde se při podmínkách cyklické voltametrie uplatní chemická reakce vázaná mezi oxidací a redukcí, je oxidace fenolických látek. U většiny fenolů je oxidace, která může probíhat ve dvou jednoelektronových stupních, komplikována dimerizací, případně polymerizací volných radikálů. Vzhledem k pozitivním potenciálům, u nichž oxidace probíhá, je nutno v tomto případě použít pevnou, nejlépe uhlíkovou, indikační elektrodu. Jako modelové látky byly proto zvoleny⁹⁰ fenoly substituované v polohách 2-, 4- a 6-, u nichž je vznik reaktivních volných radikálů s volnými elektrony na benzenovém jádře prakticky vyloučen. U užitých modelových látek - etoposidu a teniposidu - které jsou také účinnými antineoplastickými prostředky, je substituentem v poloze 4 velká alicyklická skupina^{91,92}. Oxidaci podléhá při $\text{pH} > 3$ fenolát, z něhož vzniká dvouelektronovým procesem kation, pro nějž byl ražen název „fenoxeniový kation“, který podléhá nukleofilní substituci vodou (schéma 5).

Posléze uvedená redukce probíhá v druhém cyklu. 20.

Následné reakce

Pro sledování následných reakcí polarografie není nevhodnější metodou. Za studovaných systémů je možno uvést oxidaci endiolů⁹³, kde vzniklý 1,2-diketon podléhá hydrataci. Jiným příkladem jsou jednoelektronové redukce aryl a α, β -nenasycených aldehydů a ketonů v kyselých a alkalických roztocích, při nichž vznikají dimery¹⁹⁻²⁴.

LITERATURA

- Zuman P.: *Nature* 775, 585 (1950).
- Zuman P.: 75, 839 (1950).
- Zuman P.: *The reaction of carbonyl compounds with primary amines*, Proceedings 1st Internat. Polarograph. Congr., Prague (1951), Part I (1951) [in Russian] 704; [in English] 711; Part II [in Czech] 520.
- Zuman P.: *Chem. Listy* 45, 65 (1951).
- Zuman P.: *Chem. Listy* 46, 512 (1952).
- Zuman P.: *Chem. Listy* 46, 521 (1952).
- Zuman P., Březina M.: *Chem. Listy* 46, 599 (1952).
- Cooper R. G., Zuman P.: *Electrochim. Acta* 22, 105 (1977).
- Manoušek O., Zuman P.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 29, 1432 (1964).
- Zuman P., Chodkowski J., Potěšilová H., Šantavý F.: *Nature* 182, 1535 (1958).
- Zuman P., Chodkowski J., Šantavý F.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 26, 380 (1961).
- Zuman P., Chodkowski J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 27, 759 (1962).
- Zuman P.: *Z. physikal. Chemie (Leipzig), Sonderheft*, 1958, 243.
- Zuman P., Barnes D., Ryvolová-Kejharová A.: *Disc. Faraday Soc.* 45, 202 (1968).
- Ryvolová-Kejharová A., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* 21, 197 (1969).
- Zuman P.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33, 2548 (1968).
- Zuman P., Turcsanyi B.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 33, 3090 (1968).
- Ryvolová-Kejharová A., Zuman P.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 35, 22 (1970).
- Barnes D., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* 16, 575 (1968).
- Barnes D., Zuman P.: *Trans. Faraday Soc.* 65, 1668 (1969).
- Barnes D., Zuman P.: *Trans. Faraday Soc.* 65, 1681 (1969).
- Zuman P., Spritzer L.: *J. Electroanal. Chem.* 69, 433 (1976).
- DeBoer H.S., van Oort W.J., Zuman P.: *Anal. Chim. Acta* 130, 111 (1981).
- Spritzer L., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* 126, 21 (1981).
- Rusling J. F., Zuman P.: *J. Org. Chem.* 46, 1906 (1981).
- Rusling J. F., Segretario J. P., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* 143, 291 (1983).
- Rusling J. F., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* 213, 245 (1986).
- Rusling J. F., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* 213, 255 (1986).
- Rusling J. F., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* 275, 277 (1986).
- Scott W. J., Bover W. J., Bratin K., Zuman P.: *J. Org. Chem.* 41, 1952 (1976).
- Segretario J. P., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* 274, 237 (1986).
- Segretario J. P., Sleszynski N., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* 214, 259 (1986).
- Zuman P., Exner O.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 30, 1832 (1965).
- Fleet B., Zuman P.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*

- 32, 2066 (1967).
35. Zuman P., Horák V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 27, 187 (1962).
 36. Šestáková I., Pecka J., Zuman P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 3227 (1968).
 37. Zuman P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 25, 3256 (1960).
 38. Zuman P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 25, 3252 (1960).
 39. Zuman P.: J. Electrochem. Soc. 105, 758 (1958).
 40. Zuman P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 25, 3245 (1960).
 41. Zuman P., Voaden D. I: Tetrahedron 16, 130 (1961).
 42. Privman M., Zuman P.: unpublished results.
 43. Privman M., Rupp E. B., Zuman P.: J. Agric. Food Chem. 42, 2946 (1994).
 44. Ludvík J., Zuman P.: unpublished results.
 45. Kucharczyk N., Adamovský M., Horák V., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 10, 503 (1965).
 46. Nišli G., Barnes D., Zuman P.: J. Chem. Soc. (B), 764 (1970).
 47. Singer S., Zuman P.: J. Org. Chem. 39, 836 (1974).
 48. Zuman P., Tang S.: Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 829 (1963).
 49. Tang S., Zuman P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 1524 (1963).
 50. Barnes D., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 46, 343 (1973).
 51. Nišli G., Barnes D., Zuman R: J. Chem. Soc. (B), 771 (1970).
 52. Nišli G., Barnes D., Zuman P.: J. Chem. Soc. (B), 778 (1970).
 53. Barnes D., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 46, 323 (1973).
 54. Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 75, 523 (1977).
 55. Barnes D., Uden P. C, Zuman R: J. Chem. Soc. (B), 1114 (1971).
 56. Kůta J.: Collect. Czech. Chem. Comm. 24, 2532 (1959).
 57. Szafranski W. A., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 64, 255 (1975).
 58. Bover W. J., Zuman P.: J. Electrochem. Soc. 722, 368 (1975).
 59. Barnes D., Zuman P.: J. Chem. Soc. (B), 1118 (1971).
 60. Fijalek Z., Zuman P.: Electroanalysis 5, 53 (1993).
 61. Fijalek Z., Pugia M., Zuman P.: Electroanalysis 5, 65 (1993).
 62. Manoušek O., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 7, 324 (1960).
 63. Manoušek O., Zuman P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 27, 486 (1962).
 64. Rusling J. F., Zuman P.: Anal. Chem. 52, 2209 (1980).
 65. Valenta P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 25, 853 (1960).
 66. Volke J., Valenta P.: Collect. Czechoslov. Chem. Comm. 25, 1580 (1960).
 67. Bover W. J., Zuman P.: J. Am. Chem. Soc. 95, 2531 (1973)
 68. Sedon J. H., Zuman P.: J. Org. Chem. 41, 1957 (1976).
 69. Romer M. M., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 64, 258 (1975).
 70. Scott W. J., Zuman P.: J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 72, 1192 (1976).
 71. Segretario J. P., Sleszynski N., Partch R. E., Zuman P., Horak V.: J. Org. Chem. 57, 5393 (1986).
 72. Fleury M. B., Tohier J., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 143, 253 (1983).
 73. Segretario J. P., Sleszynski N., Partch R. E., Zuman P., Horak V.: J. Org. Chem. 57, 5393 (1986).
 74. Sleszynski N., Zuman P.: J. Org. Chem. 52, 2622 (1987).
 75. Bover W. J., Zuman P.: J. Chem. Soc, Perkins Trans. II, 1973, 786.
 76. Pouw Th. J. M., Zuman P.: J. Org. Chem. 41, 1641 (1976).
 77. Pouw Th. J. M., Bover W. J., Zuman P.: Adv. Chem. 155, 343 (1976).
 78. Zuman R: unpublished results.
 79. Rusling J. F., Zuman R: Heterocycles 26, 3071 (1987).
 80. Ryvolová-Kejharová A., Zuman P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 36, 1019 (1971).
 81. Laviron E. a spolupracovníci: J. Electroanal. Chem. 288, 165 (1990); 314, 227 (1992); 359, 223 (1993); 375, 263 (1994).
 82. Zuman P., Fijalek Z., Dumanovič D., Sužnjevič D.: Electroanalysis 4, 783 (1992).
 83. Karakus C., Zuman P.: J. Electroanal. Chem. 396, 499 (1995).
 84. Kastening B.: J. Electroanal. Chem. 214, 417 (1970) and references therein.
 85. Stočesová D.: Collect. Czech. Chem. Commun. 14, 615 (1949).
 86. Dumanovič D., Jovanovič J., Sužnjevič D., Erceg M., Zuman P.: Electroanalysis 4, 871 (1992).
 87. Dumanovič D., Jovanovič J., Sužnjevič D., Erceg M., Zuman P.: Electroanalysis 4, 889 (1992).
 88. Ellaithy M. M., Zuman P.: J. Pharm. Sci. 81, 191 (1992).
 89. Karakus C, Zuman P.: J. Electrochem. Soc. 142, 4018 (1995).
 90. Zuman P., Holthuis J. J. M.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 707, 403 (1988).
 91. Holthuis J. J. M., van Oort W. J., Romkens F. M. G.

- M., Renema J., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* **184**, 317 (1985).
92. Holthuis J. J. M., Vendrig D. E. M. M., van Oort W. J., Zuman P.: *J. Electroanal. Chem.* **220**, 101 (1987).
93. Brdička R., Zuman P.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **15**, 766 (1950).

P. Zuman (*Department of Chemistry, Clarkson University, Potsdam, NY 13699-5810, USA*): **Polarography as a Tool for Investigations of Chemical Reactions Accompanying Electrode Processes**

Polarographic investigation of three types of reactions connected with electrode processes is presented. Conjugated acids are in all instances reduced more easily (i.e. at

more positive potentials) than conjugated bases. On the other hand, basic forms are more easily oxidized (at more positive potentials) than conjugated acids. From the current decrease in this pH range, the rate constant of protonation of the base (k_p) can be determined, provided that protonation occurs in a homogeneous solution. Examples of studied systems of this type are given. Another type of chemical reactions preceding the electron transfer are conversions of covalently hydrated forms into reducible unhydrated species. Addition of OH^- ions to aldehydes results in geminal diol anions ($\text{RCH}(\text{OH})\text{O}^-$) which can be oxidized to carboxylic acids. Examples of chemical reactions interposed between two electron transfers are reactions of arylhydroxylamines formed in a four-electron reduction of nitro aromatic compounds. The roles of protonation, dehydration, condensation and some deactivation reactions of arylhydroxylamines are discussed.