

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФИИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Ю. П. Китаев и Г. К. Будников

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	670
II. Изучение структуры и влияния заместителей на реакционную способность органических соединений	672
III. Обнаружение водородных связей и хелатных колец	682
IV. Изучение таутомерных превращений	684
V. Изучение стереоизомерии органических соединений	691
VI. Изучение кинетики химических реакций	695
VII. Изучение молекулярных перегруппировок и превращений	701
VIII. Связь полярографических данных с данными других методов исследования	702

I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор посвящается 100-летию бутлеровской теории строения органических соединений и 40-летию полярографического метода анализа, созданного Я. Гейровским и успешно применяемого в настоящее время для изучения структуры, свойств и реакций органических соединений.

Число публикаций по теории и практическому применению полярографии к 1959 г. превысило десять тысяч, причем число ежегодных публикаций систематически увеличивается¹. Присуждение в 1959 г. Я. Гейровскому Нобелевской премии свидетельствует о мировом признании научной и практической ценности полярографии.

Сущность полярографического метода состоит в изучении зависимости между силой тока и потенциалом в процессе электролиза разбавленного раствора исследуемого вещества в присутствии индифферентного электролита. Электролиз проводится в специальном электролизере на поляризующемся микроэлектроде (обычно на ртутном капельном электроде), потенциал которого измеряется относительно макроэлектрода, чаще всего насыщенного каломельного полуэлемента (н. к. э.).

Зависимость между силой тока и потенциалом выражается графически в виде поляризационных кривых — полярограмм. Полярограммы дают возможность судить о количестве изучаемого вещества по величине предельного тока (i_d) и о его природе — по потенциальну полуволны.

Основными величинами в полярографии являются потенциал полуволны ($\pi_{1/2}$) и высота волны (i_d). Потенциал полуволны называется потенциалом, соответствующий точке полярограммы с ординатой, равной $1/2 i_d$. Количественный полярографический анализ основан на измерении величины предельного тока (высоты волны), который в большинстве случаев обусловлен диффузией вещества к электроду и подчиняется уравнению Ильковича²:

$$i_d = 60,7 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} t^{1/6} C,$$

где n — число электронов, участвующих в электродной реакции; D — коэффициент диффузии изучаемого вещества (в $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$); m — ко-

личество ртути, вытекающей через капилляр в 1 сек. (в г); t — период капания ртути из капилляра (в сек.); C — концентрация полярографически активного вещества (в моль/л).

При выводе этого уравнения Илькович выяснил физический смысл и ввел понятие потенциала полуволны. Лингейн и Ловеридж³, Штакельберг и Стрелов⁴ и Коутецкий⁵ внесли позднее некоторые дополнения в уравнение Ильковича, учитывая, что диффузия происходит сферически, а не линейно.

В настоящее время теория полярографии разработана достаточно подробно, и ее изложение можно найти в ряде учебных пособий, монографий и руководств^{6—15}. Перечень основной литературы по полярографии имеется в монографии¹³.

Среди первоначальных полярографических исследований немало работ было посвящено изучению восстановления органических соединений. Тем не менее, в первые десятилетия развивалась главным образом полярография неорганических соединений, так как реакции органических соединений на ртутном электроде оказались слишком сложными, чтобы их можно было тогда однозначно интерпретировать. С развитием теории полярографии полярографическое исследование органических соединений, носившее до этого эпизодический характер, стало играть существенную роль в экспериментальной проверке теории.

Выход ряда монографий по полярографии в начале 40-х годов способствовал дальнейшему развитию и росту популярности метода. Однако до последнего времени полярографический метод развивался исключительно как высокочувствительный электрохимический метод анализа. При помощи полярографии стало возможным проводить анализ сложных как неорганических, так и органических систем без предварительного разделения, выделения и очистки компонентов.

Ценность метода, однако, не исчерпывается одним лишь аналитическим приложением. Оставаясь одним из очень удобных методов анализа, полярография становится также важным средством для решения различных вопросов теоретической, главным образом органической химии; примененная в совокупности с одним или несколькими физико-химическими методами, а иногда и самостоятельно, она может давать весьма ценные результаты.

В последнее время значительно усилился интерес исследователей к полярографии органических соединений, так как удалось разрешить ряд довольно сложных проблем строения и реакций органических соединений.

Систематически публикуемые Вавзонеком обзоры по полярографии органических соединений^{16—21} охватывают обычно все работы, в которых использовалась полярография, и пока еще не очень многочисленные теоретические исследования органических соединений и их химических реакций теряются среди сотен работ аналитического характера.

Настоящий обзор представляет собой попытку суммировать основные достижения в применении полярографического метода в органической химии.

В настоящее время полярография в органической химии применяется в ряде случаев: 1) при изучении структуры органических соединений; 2) при изучении природы, положения заместителей и их влияния на реакционную способность; 3) для обнаружения водородных связей и хелатных колец; 4) при изучении тautомерных превращений; 5) при изучении геометрической изомерии; 6) при решении проблем кинетики химических реакций; 7) при изучении молекулярных перегруппировок и превращений; 8) для идентификации природных соединений²²; 9) при изучении физических свойств соединений (например, коэффициентов диффузии, поверхностной активности²³).

Со времени открытия полярографии исследователи получили богатый экспериментальный материал, который не может быть подробно изложен и обсужден в одной статье. Настоящий обзор охватывает прежде всего работы последних лет, которые, по мнению авторов, имеют наиболее существенное значение для органической химии.

II. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Структура соединения определяет его реакционную способность. В полярографии электрохимическая реакция на электроде имеет количественный показатель — потенциал полуволны. Поскольку электрохимическая реакция в принципе не отличается от химической, то потенциал полуволны характеризует в известной мере не только «электрохимическую», но и «химическую» реакционную способность соединений.

Потенциал полуволны органического соединения определяется как природой полярографически активной группы, так и ее положением в молекуле, так как при наличии нескольких заместителей на величину $\pi_{1/2}$ оказывает влияние и их взаимное расположение в молекуле. Таким образом, между величиной $\pi_{1/2}$ и природой и положением заместителя существует прямая зависимость, т. е. по полярографическим данным можно судить как о структуре, так и о влиянии заместителей на реакционную способность молекул.

Еще в первые годы развития полярографического метода на основании экспериментального материала Шиката и Тачи сформулировали «правило электроотрицательности потенциалов восстановления», согласно которому восстановление органических соединений облегчается введением электроотрицательных групп в молекулу²⁴. Это правило позволило качественно охарактеризовать влияние различных заместителей на полярографическое поведение органических веществ. Многочисленные исследования, посвященные этой проблеме, подтвердили справедливость правила Шиката — Тачи.

Так, было установлено, что введение электроотрицательных групп в α -положение к углеродному атому, связанному с атомом галоида,

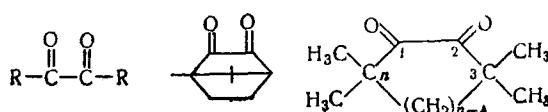
облегчает электрохимическое восстановление связи $-\overset{\mid}{C}=\overset{\mid}{H}a$, что проявляется в смещении $\pi_{1/2}$ к меньшим катодным потенциалам. При переходе от C_6H_5Br к CBr_4 величина $\pi_{1/2}$, отвечающая восстановлению первой связи углерод — бром, смещается соответственно от $-1,60$ V к $-1,44$; $-0,60$ и далее к $-0,26$ V²⁵. Величина сдвига $\pi_{1/2}$ в область более положительных потенциалов при введении кислородсодержащих групп в α -положение к брому в бромистых алкилах возрастает в последовательности $CH_3OH < CHO < COOH$ ²⁶.

Введение нитрогруппы в α -положение, как показал Майрановский с сотрудниками²⁷, также значительно облегчает восстановление связи углерод — галоид, причем влияние нитрогрупп возрастает с увеличением их числа. В ряду бромидов при переходе от бромнитрометана к бромтринитрометану потенциал полуволны сдвигается с $+0,06$ до $+0,36$, т. е. изменяется на $0,30$ V. Аналогичная картина наблюдается в ряду хлоридов, причем здесь различие между первым и последним членами ряда достигает еще большей величины ($0,76$ V). Знание полярографического поведения различных галоидопроизводных позволило Постовскому и Бейлес установить структуру соединений, получающихся при хлорировании ана-нафтаценхинона хлористым сульфурилом²⁸.

Полярографическому исследованию были подвергнуты некоторые циклические дисульфиды. При этом оказалось, что величина кольца

заметно влияет на легкость их восстановления²⁹. На основании полярографического изучения было высказано предположение, что α -липиновая кислота представляет собой циклический (6-членный) дисульфид³⁰.

Лайтинен с сотрудниками³¹ детально изучил поведение следующих 1,2-дикетонов:



и установил в частности, что легкость восстановления циклических дикетонов зависит от величины кольца и степени алкильного замещения у α -углеродного атома.

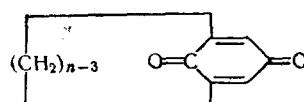
Круничка³² изучил влияние заместителей в положении 2 на легкость восстановления ретрогона (3-метилцикlopент-2-ен-4-ол-1-она).

В ряде исследований приводятся величины $\pi_{1/2}$, полученные в сравнимых условиях для замещенных нитробензолов^{33, 34}, бензальдегидов^{33, 35, 36} и йодбензолов^{33, 37}. Результаты измерений находятся в согласии с правилом Шиката — Тачи и объясняют ориентирующее действие заместителей в бензольном ядре.

Коулсон и Кроуэлл³⁵ установили, что влияние заместителя, находящегося в *o*-положении, в случае бензальдегидов выражено слабее, чем у соответствующих ацетофенонов.

Подробное изучение влияния заместителей на восстановление ацетофенонов было проведено Валяшко и Розум³⁸. Авторы показали, что при введении в молекулу ацетофенона одной или двух окси- или метоксигрупп более всего облегчает восстановление заместитель, находящийся в пара-положении.

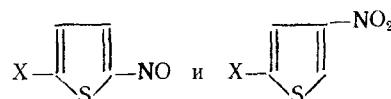
Прелог с сотрудниками³⁹ использовал полярографический метод для определения влияния величины полиметиленового цикла в положении 2,6 на восстановление ряда бензохинонов со структурой:



где n менялось от 9 до 19. Оказалось, что значения $\pi_{1/2}$ у соединений этого ряда близки к значениям $\pi_{1/2}$ у 2,6-диэтил- и 2,6-диметилбензохинонов. На основании полученных данных, Прелог сделал вывод, что полиметиленовое кольцо в изученных соединениях свободно от напряжения.

Полярографическое изучение некоторых оксиазосоединений, проведенное Владимирцевым и Постовским⁴⁰, показало, что введение гидроксильной или метоксильной группы в *p*-положение к азогруппе обуславливает сдвиг потенциала полуволны в сторону более отрицательных значений вследствие увеличения электронной плотности на азогруппе. Введение же в *p*-положение сульфогруппы облегчает восстановление, что также согласуется с электроноакцепторными свойствами этого заместителя.

Влияние заместителей на $\pi_{1/2}$ следующих замещенных нитротиофенов было изучено Тирафле⁴¹:



где $X = \text{CH}_3$, $J, \text{CH}(\text{OCOCH}_3), \text{CH}=\text{NOH}, \text{COOH}, \text{COCH}_3\text{CN}, \text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH}, \text{CHO}, \text{COOC}_2\text{H}_5$.

На основании полярографических данных, Тибуфле объяснил также механизм реакции нитрования замещенных тиофенов.

По полярографическим данным можно судить о взаимном расположении сопряженных связей, участвующих в восстановлении, так как известно, что восстановление происходит тем легче, чем длиннее сопряженная система и чем больше число участвующих в сопряжении π -электронов.

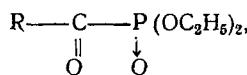
Фильдс и Блоут⁴² исследовали полярографическое поведение ряда ненасыщенных альдегидов с общей формулой $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_x\text{CHO}$, где $x = 1, 2, 3, 4, 5$, и установили, что по мере накопления двойных связей в молекуле значений $\pi_{1/2}$ сдвигаются в положительную сторону:

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	1,20V (отн. н. к. э.)
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	0,98V то же
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CHO}$	0,83V » »
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	0,72V » »
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CHO}$	0,64V » »

Аналогичный сдвиг потенциалов полуволн по мере накопления двойных связей наблюдается и у кетонов, что указывает на возрастание реакционной способности восстанавливаемой кратной связи.

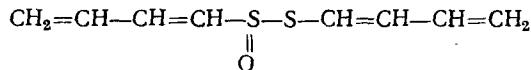
Существование двойной связи в боковой цепи 3,5-дийод-4-(4'-окси-фенилокси)- и 3,5-дийод-4-(4'-окси-3,5-дийодфенокси)-коричных кислот было доказано полярографически Вавзонеком с сотрудниками⁴³.

Аккерман, Джордан и другие авторы⁴⁴, основываясь на полярографических данных, показали, что диэтилацилофосфат имеет структуру:



а не структуру с трехвалентным фосфором, ибо в этом случае сопряжение карбонильной группы со связью $\text{P}\rightarrow\text{O}$ отсутствовало бы и такая молекула не могла бы восстанавливаться по крайней мере в диапазоне до -2V , что авторы подтвердили спектральным исследованием.

Полярография использовалась также для выяснения структуры бактерицидного препарата аллицина⁴⁵. Анализ полученных результатов позволил сделать вывод, что в препарате имеется соединение со структурой:

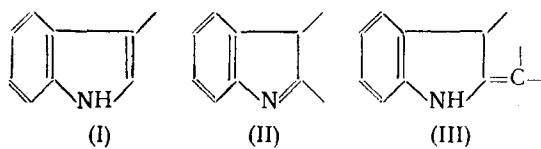


Безуглый с сотрудниками⁴⁶ с целью установления взаимосвязи между основными полярографическими показателями и наличием в молекуле различных групп, а также состоянием вещества в растворе изучил в различных условиях N,N-диметил- и N-ацетиламиноацетофеноны.

В кислой среде при $\text{pH} < 2,2$ потенциалы восстановления всех трех изомеров N,N-диметиламиноацетофенона близки, что связано, по мнению авторов, с участием в солеобразовании свободной пары электронов азота, т. е. с устранением ее подвижности. Когда солеобразование отсутствует, пара электронов азота участвует в сопряжении с π -электронами бензольного кольца и оказывает соответствующее положению

$-N(CH_3)_2$ -группы влияние на величину $\pi_{1/2}$; у N-ацетиламиноацетофенонов склонность к солеобразованию ослаблена, и в кислой среде наблюдаются большие изменения процесса восстановления этих соединений по сравнению с поведением амино- и N,N-диметиламиноацетофенонов.

Эндер и сотрудники⁴⁷ применили полярографию к изучению структуры алкалоидов, включающих индолевые системы. Оказалось, что в нейтральной среде индол и тетрагидрокарбазол (I) не восстанавливаются на ртутном капельном электроде, тогда как индоленин и карбазоленин (II) дают полярографическую волну при $-1,7$ В, а α -метилендигидроиндол (III) дает волну с потенциалом полуволны около $-1,3$ В:



Различие в поведении этих структур обусловлено различным положением двойной связи по отношению к азоту и к бензольному кольцу. Так, в индоле двойная связь сопряжена с двойной связью ядра и со свободной парой электронов азота, что придает ей ароматический характер — она не восстанавливается. Большую легкость восстановления α -метилендигидроиндола по сравнению с индоленином авторы объяснили различной ролью, которую играет в этих соединениях свободная пара электронов у атома азота.

Эндер предложил применять полярографию для измерения энергии взаимодействия связей как количественной меры реакционной способности⁴⁸ и использовал ее при изучении различных сопряженных систем.

Результаты, полученные Эндером, хорошо иллюстрирует табл. I, в которой приведены значения энергий взаимодействия связей E_c для некоторых карбонильных соединений, определенные в нейтральных растворах. Автор путем экстраполирования нашел предельные значения потенциалов полуволны π_{lim}

для альдегидов и кетонов, которые оказались соответственно равными $-1,77$ В и $-1,99$ В и характеризуют соединения, свободные от воздействия заместителей. Разница между предельным значением потенциала и потенциалом полуволны количественно выражает облегчение восстановления под действием заместителя, не всегда достаточно обоснованно называемое автором сопряжением. Таким образом, при помощи полярографии можно получить количественную меру действия различных радикалов на карбонильную группу. В табл. I приведены значения энергий, вычисленные на основании полярографических данных.

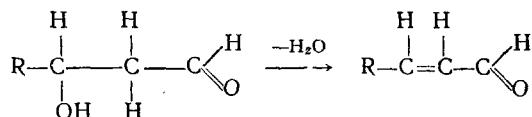
Если ранее употреблявшийся математический расчет энергетического баланса реакции на основе значений энергий связей часто приводил к результатам, которые не согласовывались с экспериментальны-

ТАБЛИЦА I

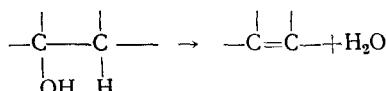
Соединение	$-(\pi_{lim} - \pi_{1/2})$, В	E_c , ккал/моль
HCHO	0,22	5,1
CH_3CHO	0,00	0,0
CH_3CH_2CHO	0,00	0,0
$CH_3CH_2CH_2CHO$	$-0,02$	$-0,5$
$CH_3CH=CHCHO$	0,39	9,0
C_2H_5CHO	0,37	8,5
$C_6H_5COCH_3$	0,38	8,7
$CH_3C_6H_4COCH_3$	0,31	7,1
$C_6H_5COC_6H_5$	0,64	14,7
$C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$	0,69	15,8
$C_6H_5COCOC_6H_5$	1,38	31,2

ми данными даже по знаку, то при учете полярографически найденных значений энергий взаимодействия связей эти расчеты позволяют предсказать возможность проведения некоторых реакций. Можно, вычислив энергетический баланс реакции, по знаку и величине изменения молярной энталпии определить степень вероятности этой реакции.

Эндер приводит следующий пример. Необходимо выяснить, все ли β -оксикарбонильные соединения склонны к отщеплению воды. Для этого из уравнения реакции:



он выписал изменяющиеся связи:

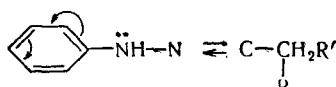


и подсчитал их энергию, учитывая, что двойная связь в α,β -положении относительно карбонила в результате сопряжения сообщает молекуле энергию, равную 9 ккал.

Затраты		Выигрыш	
C—H	87 ккал	C=C	110 ккал
C—O	70 ккал	O—H	100 ккал
C—C	58 ккал	E_c	9 ккал
	245 ккал		219 ккал

Изменение молярной энталпии ($-\Delta H$) равняется +4 ккал. Величина и знак ΔH , которые не обусловлены присутствием каких бы то ни было заместителей, свидетельствуют, что все β -оксикарбонильные соединения склонны к внутримолекулярному отщеплению воды.

Китаев⁴⁹ объяснил с точки зрения обобщенной теории сопряжения взаимодействие связей в арилгидразонах и их полярографическое поведение. Молекулы гидразонов содержат систему, в которой кратные связи сопряжены через $2p$ -электроны атома азота, т. е. имеют π р-сопряженную систему, направление поляризации которой задает атом азота (так как связь $C\rightleftharpoons N$ полярна), а электрофильное ароматическое ядро усиливает поляризацию:



Арилгидразоны в энгидразинной форме имеют две кратные связи (одна из которых ароматическая), разделенные двумя атомами азота, имеющими по два $2p$ -электрона, т. е. эти соединения имеют $\pi_{rr\perp}$ -сопряженную систему, которая менее полярна, чем π_{rr} -сопряженная. Поэтому следует ожидать, что гидразоны будут восстанавливаться на ртутном капельном электроде при более положительных потенциалах, чем энгидразины, что было подтверждено экспериментально. Разница величин $\pi_{1/2}$ этих форм может служить количественной характеристикий энергии взаимодействия связей в изученных системах.

На реакционную способность и свойства органических соединений оказывают влияние все виды взаимодействия структурных фрагментов молекулы⁵⁰. Следует отметить, что в большинстве случаев эти взаимодействия проявляются одновременно и далеко не всегда их можно раз-

делить. Однако в связи с тем, что полярные эффекты и эффекты сопряжения часто преобладают над стерическими, они и считались ответственными за полярографическое поведение соединений.

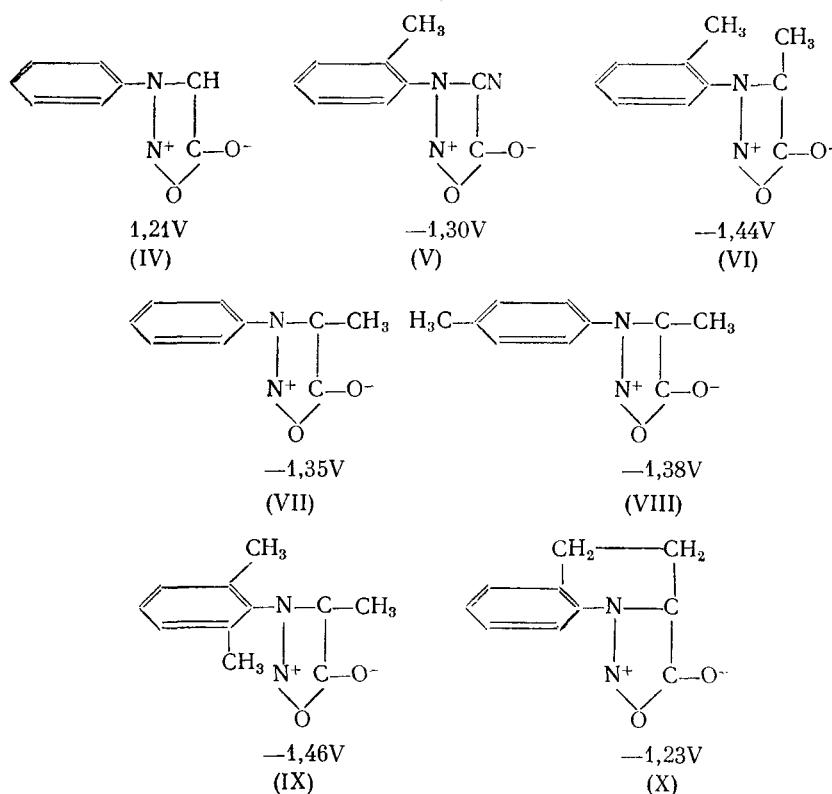
В последнее время было показано, что стерические эффекты также могут играть решающую роль в полярографическом поведении некоторых классов органических соединений. Влияние пространственных взаимодействий на полярографическое поведение молекулы может привести к затруднению ее восстановления. Табл. 2 иллюстрирует влияние разветвления в алкильном радикале бромистого алкила на восстановление связи $C-Br^{51}$.

Наблюдаемый у *o*-алкилзамещенных нитробензолов, ацетофенонов, бензофенонов и азобензолов^{52, 53} сдвиг величины $\pi_{1/2}$ в сторону отрицательных значений по сравнению с *p*-замещенными изомерами объясняется также пространственным влиянием *o*-заместителя на восстановление полярографически активной группировки (так называемой *o*-эффект⁵⁰).

Зуман⁵³ подробно рассмотрел различные случаи проявления пространственного влияния при восстановлении органических соединений на ртутном капельном электроде. Так, например, им было обнаружено стерическое торможение копланарности в алкилфенилсиднонах^{53, 54}, для которых автор нашел следующие значения $\pi_{1/2}$:

ТАБЛИЦА 2

Соединение	$-\pi_{1/2}$ (относит. и. к. э.); фон—йоди- стый тетрабутилам- моний в диметилформ- амиде
Этилбромид	2,43
Пропилбромид	2,20
Изобутилбромид	2,32
Неопентилбромид	2,37



Введение метильной группы в *p*-положение в бензольном ядре вызывает сдвиг $\pi_{1/2}$ на 0,025 V в отрицательную область потенциалов. По-

лярное влияние *o*-группы должно быть такого же порядка. У *o*-метилзамещенных 3-фенилсиднона и 3-фенил-4-метилсиднона сдвиг величины $\pi_{1/2}$ в отрицательную область потенциалов значительно больше, чем у *p*-замещенных. Это явление Зуман объясняет тем, что заместитель в *o*-положении нарушает копланарность ядер. Взаимное положение обоих ядер не должно меняться при вторичном *o*-метилировании. У ди-*o*-метилзамещенных соединений по сравнению сmono-*o*-метилированным соединением наблюдается сдвиг значения $\pi_{1/2}$ лишь на величину, обусловленную полярным действием метильной группы.

При замыкании цикла между заместителями (соединение X) фенильное ядро вновь оказывается в одной плоскости с сидонным кольцом. Поэтому величина $\pi_{1/2}X$ сдвигается в сторону более положительных значений потенциалов по сравнению с величиной $\pi_{1/2}3\text{-}o\text{-толил-4-метилсиднона}$.

На примере полярографического поведения альдегидов холарминового ряда Зуман показал, что пространственная конфигурация молекулы может оказывать влияние на гидратацию функциональной группы^{53, 55, 56}. Было известно, что альдегиды восстанавливаются на ртутном капельном электроде труднее, чем соответствующие им альдимины.

Альдегиды холарминового ряда не подчиняются этому правилу — они восстанавливаются при значительно более положительных значениях $\pi_{1/2}$, чем, например, близкие по структуре стероидные альдегиды, а их альдимины восстанавливаются в более отрицательной области потенциалов, чем свободные альдегиды. Такое аномальное полярографическое поведение этих соединений Зуман объясняет тем, что в них альдегидная группа не гидратирована вследствие стерических препятствий; карбонильная группа стероидных альдегидов гидратирована, что и обуславливает ее более трудное восстановление по сравнению с восстановлением карбонильной группы холарминовых альдегидов. Поэтому при оценке интенсивности восстановления карбонильных соединений и их азометиновых производных необходимо учитывать возможную гидратацию карбонильных соединений. В обзоре⁵³ Зуман приводит также другие примеры применения полярографии при решении стереохимических проблем, на которых мы остановимся ниже.

Одним из наиболее актуальных вопросов современной органической химии является установление количественного соотношения между структурой органических соединений и их реакционной способностью. В общем случае эта задача все еще остается очень сложной, однако частные закономерности, описываемые эмпирическими и полуэмпирическими уравнениями, вполне доступны и дают возможность выражать числом влияние структурных фрагментов на реакционную способность соединения. Прежде всего это относится к известному правилу Гамметта^{57, 58}, охватывающему константы скорости и константы равновесия реакций нуклеофильного замещения ароматических производных с заместителями в *m*- и *p*-положении, а также правилу Тафта⁵⁰, выведенному из скорости гидролиза эфиров карбоновых кислот алифатического ряда. Остановимся подробнее на применении этих полуэмпирических зависимостей в органической полярографии.

Большинство электрохимических реакций органических веществ протекает необратимо; величина $\pi_{1/2}$ пропорциональна логарифму константы скорости необратимого процесса^{59–61}:

$$\pi_{1/2} = \frac{RT}{anF} \ln 0,87 k_f \cdot \sqrt{\frac{t_1}{D}},$$

где *a* — число переноса, *t₁* — период капания ртутного электрода, *D* — коэффициент диффузии, *k_f* — специфическая константа скорости элек-

тродного процесса, величина которой определяется свободной энергией соединения.

Для установления количественной зависимости между величиной $\pi_{1/2}$ и влиянием заместителей на реакционную способность, необходимо изучить в идентичных условиях электрохимическое поведение ряда соединений, имеющих одну и ту же полярографически активную группировку и отличающихся заместителями, причем механизм электрохимической реакции функциональной группы в пределах рассматриваемого ряда должен быть одинаков.

Если $\pi_{1/2}^0$ и $\pi_{1/2}^*$ представляют собой потенциалы полуволны соответственно незамещенного и замещенного соединений, то для необратимых процессов получаем следующую зависимость:

$$\pi_{1/2}^* - \pi_{1/2}^0 = \Delta\pi_{1/2} \simeq \Delta \ln k_f^* = \ln \frac{k_f^*}{k_f^0}^{61}$$

Полученное выражение соответствует уравнению Гамметта⁵⁷, которое для электрохимической реакции принимает вид:

$$(A) \Delta\pi_{1/2} = \rho' \sigma,$$

где ρ' — константа определенного рода электрохимической реакции, характеризующая меру восприимчивости реакционного центра (полярографически активной группы) к влиянию заместителей; σ — постоянная, характеризующая меру влияния данного заместителя в бензольном ядре на способность к восстановлению и зависящая от положения и природы заместителя.

Основываясь на принципах теоретической органической химии, Тафт⁵⁰ разделил эффекты, вызываемые заместителями, на полярные, стерические и эффекты сопряжения. Эти эффекты, как уже отмечалось выше, в большинстве случаев складываются, т. е. величина $\Delta\pi_{1/2}$ определяется суммой трех упомянутых факторов. Когда доминирующим эффектом является полярный, уравнение Тафта для электрохимического процесса имеет вид:

$$(B) \Delta\pi_{1/2} = \rho' \sigma^*$$

где σ^* — полярная константа заместителя алифатического соединения. Эта σ^* аналогична константе Гамметта, но пишется со звездочкой, чтобы отметить различие ее природы и происхождения⁶¹. Значения σ и σ^* можно найти в таблицах^{50, 57, 58}.

Выше мы рассматривали влияние различных заместителей на легкость восстановления различных производных в бензольном ряду. Выводы, которые делались на основании экспериментальных данных, носяли качественный характер. Недавно справедливость уравнения (A) была доказана для большого числа электрохимических реакций производных бензола с заместителями в *m*- и *p*-положении⁶¹⁻⁶⁸; тем самым была показана возможность количественной оценки влияния заместителей. Каждая серия изученных реакций характеризуется определенным значением ρ' .

На рис. 1 приведена зависимость величины $\pi_{1/2}$ от значений σ , взятая из обзора Зумана⁶¹. Следует отметить, что некоторые заместители ($-\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, $\text{OH}-$), находясь в *p*-положении, могут вступать в сопряжение с двойной связью восстанавливаемой группы. Этим объясняются частые отклонения найденных значений $\Delta\pi_{1/2}$ для этих заместителей от требуемых линейной зависимостью между $\pi_{1/2}$ и σ .

Некоторые авторы⁶² объясняют отклонения величин $\pi_{1/2}$ у *p*-аминозамещенных соединений влиянием фона (участие аминогруппы в солеобразовании), которое увеличивает значение σ .

В случаях отклонения величин $\pi_{1/2}$ от линейной зависимости между $\pi_{1/2}$ и σ у p -заместителей можно по значениям $\pi_{1/2}$ для этих заместителей, находящихся в m -положении, построить зависимость $\pi_{1/2}$ от σ и найти величину ρ' . Исходя из найденной величины ρ и значения $\pi_{1/2}$ p -замещенного соединения, можно рассчитать уточненное значение его σ . Таким образом, на основании полярографических результатов можно вычислять значения σ по известной величине ρ' и использовать их для количественной характеристики гомогенных реакций органических соединений.

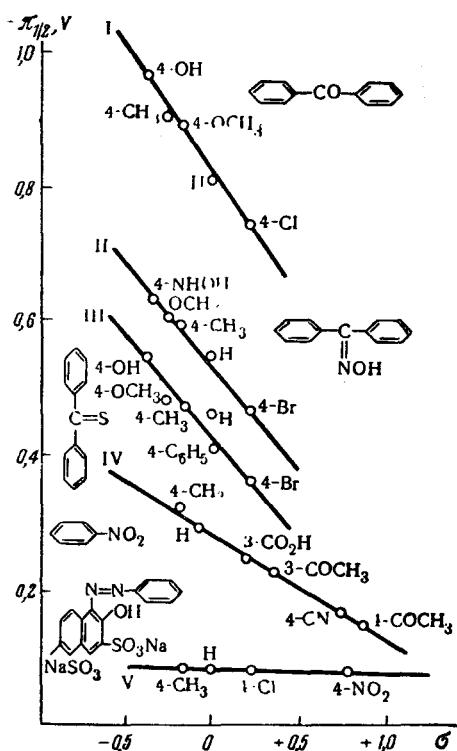


Рис. 1. Зависимость потенциалов полу волн от величины σ -заместителей.
I — бензофеноны ($\text{pH}=0$); II — окисмы бензофенонов ($\text{pH}=0$); III — тиобензофеноны ($\text{pH}=0$); IV — нитробензолы ($\text{pH}=2,0$); V — бензолазосульфонаптальяны ($\text{pH}=2,6$)

Если с увеличением положительного значения σ заместителя (т. е. с увеличением его электрофильности) значение $\pi_{1/2}$ сдвигается к более положительным потенциалам, то в соответствии с кинетикой гомогенных реакций знак ρ' будет положительным. Для подавляющего большинства электрохимических реакций органических соединений на ртутном капельном электроде величина ρ' положительна. Оказалось, что для этих реакций механизм потенциалопределяющей стадии один и тот же — нуклеофильное присоединение электрона.

Для случая, когда в бензольном ядре имеется несколько заместителей в m - и p -положениях или соединение имеет два бензольных ядра, связанных с полярографически активной группировкой и имеющими заместители, доказана аддитивность влияния заместителей^{61, 63–67}.

$$\Delta\pi_{1/2} = \rho'\sigma_0 - \delta E_0$$

Для σ -замещенных производных бензола, в которых, как указывалось выше, имеется стерическое взаимодействие, Зуман⁶¹ предлагает применять уравнение Гамметта в следующем виде:

$$(B) \Delta\pi_{1/2} = \rho'\sigma_0 - \delta E_0$$

В этом уравнении E_0 — стерический коэффициент, приводимый в таблицах⁵⁰, а δ — стерическая константа электрохимической реакции, которую находят аналогично ρ' . Таким образом, используя уравнение (B), можно количественно охарактеризовать стерическое влияние σ -заместителя на восстановление той или иной группы ароматического соединения. Впервые на возможность применения уравнения Тафта (B) в полярографии алифатических соединений указал Элвинг с сотрудниками⁶⁹. Затем Зуман⁶¹ подтвердил справедливость уравнения (B) для 60 серий электрохимических реакций различных производных алифа-

тического ряда. При наличии нескольких заместителей в соединении можно с некоторым приближением применять уравнение (Г):

$$(Г) \Delta\pi_{1/2} = \rho' \Sigma\sigma^*.$$

И здесь зависимость между $\pi_{1/2}$ и $\Sigma\sigma^*$ удовлетворительно выражается прямой (см. рис. 2). Оказалось, что для многих электрохимических реакций алифатических соединений ρ' может иметь отрицательное зна-

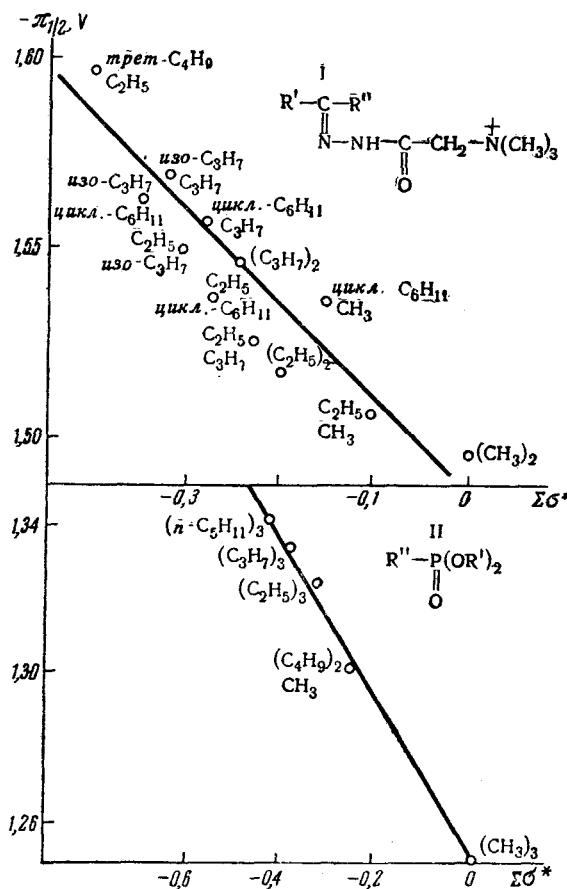


Рис. 2. Зависимость потенциалов полуволн

от величины $\Sigma\sigma^*$.

I — бетанилгидразоны; II — эфиры фосфиновых кислот

чение и что стерическое взаимодействие, а также эффекты сопряжения встречаются гораздо чаще, чем это имеет место в ароматическом ряду. На основании зависимости между $\pi_{1/2}$ — $\Sigma\sigma^*$ можно, по аналогии с производными ряда бензола, количественно охарактеризовать эти эффекты.

В последнее время Кабачник с сотрудниками проводит большую работу по количественной оценке реакционной способности некоторых фосфорорганических соединений при помощи уравнения Гамметта⁷⁰. Хотя полярографическое изучение фосфорорганических соединений проводилось далеко не достаточно и пока трудно что-либо сказать о механизме их электродных реакций, мы по литературным данным⁷¹

построили график зависимости $\pi_{1/2}$ от $\Sigma\sigma^*$ для эфиров фосфиновых кислот (см. рис. 2), для которых значения $\pi_{1/2}$ удовлетворительно ложатся на прямую.

Необходимо отметить, что величина ρ' может зависеть от pH раствора, растворителя и т. д. Лучше сравнивать величины $\pi_{1/2}$, замещенных соединений в тех условиях, в которых $\pi_{1/2}$ не зависит от pH, или в той области pH, где величина $d\pi_{1/2}/dpH$ для соединений рассматриваемого ряда приблизительно одинакова.

Более подробное изложение вопроса о количественной оценке влияния заместителей на реакционную способность органических соединений, а также различные случаи применения уравнений (А), (Б), (В) и (Г) для предсказания значений $\pi_{1/2}$ и установления механизма электродного процесса можно найти в работах Зумана⁶¹ и Нюриберга⁶⁵.

III. ОБНАРУЖЕНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И ХЕЛАТНЫХ КОЛЕЦ

Водородная связь, как известно, представляет собой особый вид межмолекулярного или внутримолекулярного взаимодействия атома водорода, склонного к ионизации, с пространственно близким атомом, имеющим неподеленную электронную пару.

Несмотря на то, что водородная связь в последние два десятилетия привлекает внимание многих исследователей, природа ее все еще до конца не выяснена. Остается нерешенным вопрос о том, находится ли атом водорода, образующий такую связь, в фиксированном положении или же он совершает колебания между двумя положениями равновесия.

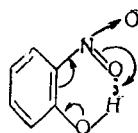
Наличие водородных связей вызывает изменения ряда физических свойств соединений, таких как растворимость, температуры кипения и плавления, оптические свойства и т. д. Кроме того, водородная связь оказывает известное влияние и на химическое поведение соединений. Водородные связи в основном изучаются методом инфракрасной спектроскопии (наличие сдвигов характеристических частот функциональных групп)⁷². Однако если в образовании водородной связи участвует полярографически активная группировка, то для обнаружения ее можно с успехом пользоваться полярографическим методом значительно более простым и удобным, чем ИК-спектроскопия.

В настоящем разделе мы остановимся на рассмотрении внутримолекулярных водородных связей. Межмолекулярные связи, приводящие к ассоциации или гидратации молекул, определяющие состояние вещества в растворе, будут рассмотрены в разделе о кинетике химических реакций.

В более ранних работах, с которыми можно ознакомиться по монографии Терентьева и Яновской¹⁴, было изучено образование водородных связей в различных алифатических и ароматических оксинитросоединениях и флаванолах. Водородная связь, например, облегчает восстановление *o*-нитрофенола, а этерификация *o*-нитрофенола, уничтожающая водородную связь, увеличивает значение — $\pi_{1/2}$. Сдвиг величины $\pi_{1/2}$ *o*-нитрофенола в сторону отрицательных значений наблюдается также и при pH~11, что свидетельствует об исчезновении водородной связи вследствие образования фенолята, для которого водородная связь невозможна.

Как правило, образование водородной связи приводит к облегчению электрохимического восстановления активной группировки; например, некоторые ортозамещенные бензальдегиды и нитробензолы восстанавливаются при более положительном потенциале, чем *p*-замещенные (примерно на 0,05—0,07 V). Это объясняется, по-видимому, тем, что внутримолекулярные водородные связи, которые замыкают

в кольцо систему сопряженных кратных связей в этих соединениях, приводят к усилению сопряжения.

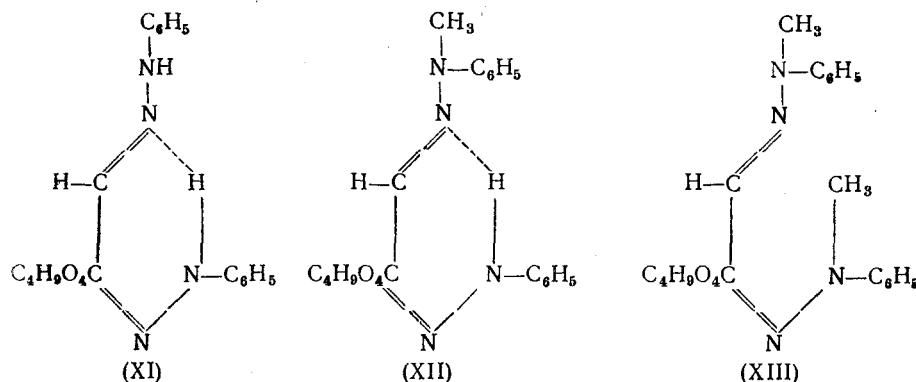


Однако известны случаи, когда образование водородной связи затрудняет восстановление. В этих случаях водородная связь ослабляет сопряжение, снижая активность восстанавливаемой группы, что известно, например, в флаванолах.

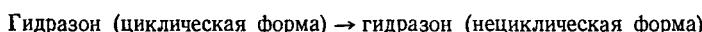
Рабинович и Вагнер⁷³ полярографическим путем показали, что между нитро- и иминогруппами в 4-нитробензимидазоле устанавливается водородная связь. Этот метод также позволил доказать наличие хелатного кольца у *o*-нитроанилина⁷⁴, *o*-нитроацетанилида и у *o*-N-нитрофенил-N-фенилацетамидина⁷⁵, а также присутствие водородной связи у 2,4-динитро-6-циклогексилфенола и у 2,6-динитро-4-циклогексилфенола⁷⁶.

Уайлс⁷⁷, изучая некоторые гидроксиантрахиноны, также обнаружил наличие водородных связей в этих соединениях, а Миллер и Вагнер обнаружили водородные связи в нитробензтиазоле⁷⁸. Довольно подробный обзор работ о влиянии водородной связи на потенциал полуволны различных нитробензолов, бензальдегидов и нафтоллов опубликован Холлеком с сотрудниками⁷⁹, поэтому нет необходимости приводить здесь перечень всех случаев полярографического обнаружения водородных связей.

Изучение поведения глюкозазонов на ртутном капельном электроде показало, что соединения (XI) и (XII) имеют хелатную структуру, так как они восстанавливаются при одном и том же потенциале, а газон (XIII), в котором водородная связь образоваться не может, восстанавливается при потенциале на 200 мВ более положительном⁸⁰.



Хааз и Линч⁸¹ при изучении гидразонов альдопентоз нашли, что наблюдаемые токи имеют кинетический характер, так как они не зависят от высоты резервуара со ртутью. На кинетический характер процесса восстановления указывало и высокое значение температурного коэффициента (6,86% на 1 градус). Авторы пришли к выводу, что изученные гидразоны имеют циклическую структуру. Скорость кинетического процесса:



определяет высоту полярографической волны.

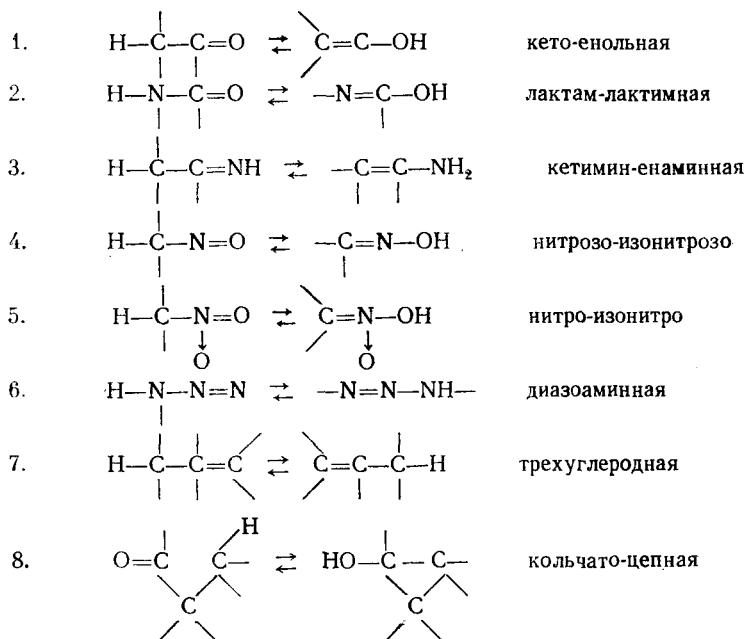
Зуман и Зуманова⁸², полярографически изучая комплексные соединения 2,3-димеркаптопропанола с тяжелыми металлами, установили, что Au^{III} , Hg^{II} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^I$ и Cu^{II} образуют преимущественно хелатные соединения. Состав комплексов они определяли по анодной волне.

Метод полярографии был использован также для изучения устойчивости некоторых внутрикомплексных (хелатных) соединений¹⁴. При образовании хелатного соединения потенциал полуволны иона металла, который связывается в комплекс, сдвигается в сторону отрицательных значений. Величина этого сдвига характеризует устойчивость получающегося комплекса. Некоторые аминокислоты, которые являются полярографически неактивными, но дают в растворах хелатные соединения, можно полярографически определить, используя реакцию образования внутрикомплексных соединений¹²; чаще всего для этой цели используют образование хелатов с ионами меди.

IV. ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Явление таутомерии, или равновесной изомерии, впервые правильно объясненное А. М. Бутлеровым, составляет содержание одного из основных разделов теоретической органической химии. Важнейшими задачами при изучении таутомерии органических соединений являются: определение таутомерных форм, изучение их взаимных переходов и определение положения таутомерного равновесия в зависимости от среды и от строения соединений.

В настоящее время довольно подробно изучены следующие основные таутомерные системы:



Кроме того, явление равновесной изомерии наблюдается и у более сложных систем.

Задача определения положения равновесия и влияния среды и различных заместителей на смещение этого равновесия часто трудно разрешима или даже вовсе не разрешима химическими методами. В связи с этим при изучении таутомерии чаще всего используются различные физические методы (спектроскопия, определение магнитной восприимчивости, показателя преломления и т. д.). Однако зачастую эти методы

оказываются мало эффективными, поэтому и здесь применение полярографии кажется весьма заманчивым.

Различие в строении таутомерных форм приводит к различию в энергетическом состоянии молекул, а, следовательно, и в полярографическом поведении. Полярографически можно изучать кинетику процесса таутомерного превращения, определять константу равновесия, исследовать влияние растворителя и структурных изменений на положение равновесия и т. д. При этом непродолжительный электролиз на ртутном электроде не оказывает какого-либо влияния на таутомерную систему. Однако реализация этих возможностей встречает еще много трудностей. Снимая полярограммы в различных растворителях и при различных рН, легко установить наличие таутомерии и выяснить условия существования и взаимного перехода таутомеров. Но при расшифровке многоволновой полярограммы могут быть сделаны неправильные выводы о наличии таутомерных форм, если не учитывать, что причиной появления нескольких волн может быть также ступенчатое восстановление, диссоциация или гидратация соединения, изменение механизма восстановления с изменением рН раствора и т. д.

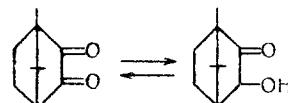
Чтобы избежать ошибок при обсуждении структуры таутомеров, необходимо применять, где это возможно, и другие физико-химические методы, а также обязательно изучать механизм восстановления соединений на электроде, влияние рН среды, концентрации деполяризатора и других факторов на их полярографическое поведение. Важно, безусловно, и химическое доказательство таутомерии.

Примером ошибочного вывода о наличии кето-енольной таутомерии у пировиноградной кислоты является работа Мюллера и Баумбергера⁸³. Брдичка⁸⁴ на примере полярографического поведения фенилглиоксиловой кислоты, для которой енолизация невозможна, показал, что причиной появления двух волн с изменением рН среды в опытах Мюллера и Баумбергера явилась не енолизация, а существование в растворе недиссоциированной и диссоциированной форм этих кислот.

Полярографический метод для изучения кето-енольной таутомерии был использован Шиката и Тачи еще в 1931 г.⁸⁵ и впоследствии неоднократно применялся с этой же целью. Большая часть ранних работ, многие из которых имеют теперь лишь исторический интерес, уже неоднократно обсуждалась (см., например,^{14, 86}).

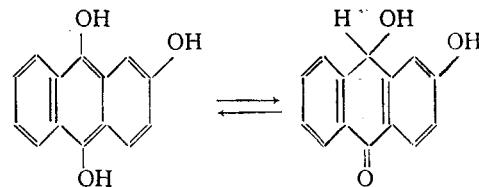
Интересно отметить, что, как это ни странно, классический пример кето-енольной таутомерии — ацетоуксусный эфир — еще не подвергался полярографическому изучению. Изучались главным образом более сложные системы; так, при изучении физико-химических свойств *l*-фенилацетилкарбинола и метилбензоилкарбинола в спирто-водных растворах полярографическим методом было обнаружено, что эти соединения находятся в таутомерном равновесии и проявляются на полярограммах двумя волнами в области рН от 4,5 до 7. Значения констант таутомерного равновесия в щелочных и солянокислых растворах оказались соответственно равными 0,6 и 1,8⁸⁷.

Модиано⁸⁸ применил полярографию к изучению кето-енольной таутомерии камферхинона. При рН~12 при восстановлении его расходуется 1 е. Автор объяснил это явление енолизацией хинона:



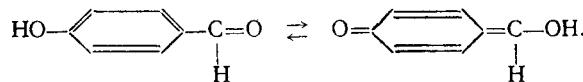
Гиллом и Стоунхиллом⁸⁹ была изучена таутомерия 2-гидрокси- и 2,6-дигидроксантрагидрохинонов. Авторы нашли, что в определенной

области pH каждое из этих веществ дает волну окисления, которая с течением времени уменьшается по высоте; при этом появляется новая катодная волна, что обусловлено обратимым таутомерным превращением соединений в соответствующие оксантоны:



Положение таутомерного равновесия изменяется с изменением pH, причем максимальное превращение в оксанtron наблюдается при значениях pH от 8,85 до 9,52.

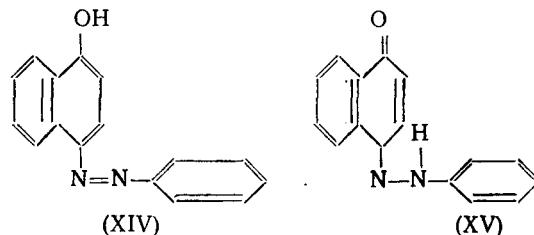
Две волны для *p*-оксибензальдегида при pH 5,4—7,2 Кемуля с сотрудниками⁹⁰ приписал таутомерному равновесию между альдегидной и метиленхиноидной формами:



При изучении методов очистки и кристаллизации стрептомицина было обнаружено, что стрептомицин существует в двух таутомерных формах. Затем это было подтверждено полярографическим изучением растворов стрептомицина.

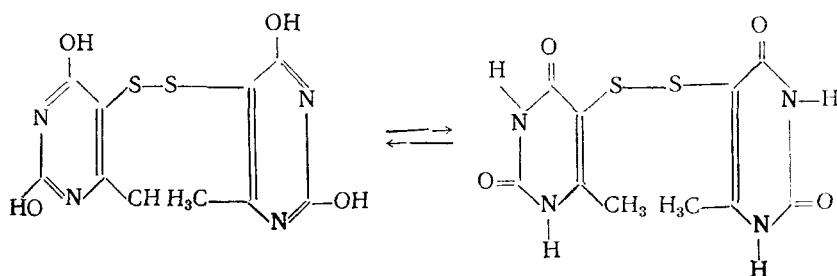
Генссер, Долливер и Стиллер⁹¹ обнаружили, что свежие растворы кристаллического и аморфного стрептомицина дают по одной волне, затем появляется вторая волна. Раствор двойной соли хлорида кальция с тригидрохлоридом стрептомицина при полярографировании давал сразу две волны. Эти таутомерные превращения были отнесены к изменениям в альдегидной группе молекулы стрептомицина, поскольку они отсутствуют у солей дигидрострептомицина.

Полярографически было показано отсутствие таутомерии у фенилазо- α -нафтола в условиях полярографирования (ацетатный буферный спирто-водный раствор)⁴⁰:



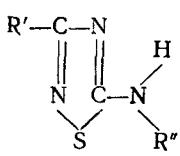
При потенциале, при котором восстанавливается фиксированная форма (XV) (атом водорода N замещен на метил), волны не наблюдалось, что свидетельствует о подавляющем преобладании в системе структуры (XIV).

Таутомерное превращение типа «лактам-лактим» было обнаружено при полярографическом изучении 6-метилурацил-5-дисульфида. Оказалось, что метилурацилдисульфид в щелочах претерпевает таутомерное превращение в полярографически неактивную лактимную форму — на полярограмме с течением времени наблюдается уменьшение высоты волны:

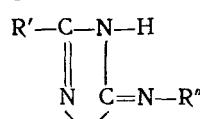


Кроме того, в этом соединении удалось подтвердить наличие дисульфидной группировки⁹².

Как правило, при полярографическом исследовании таутомерии для расшифровки получаемых полярограмм необходимо дополнительно снимать полярограммы с растворов модельных форм, для которых структура строго фиксирована. Так поступили, например Штурм и Ганс⁹³, изучая энамин-кетиминную таутомерию тиодиазолов:



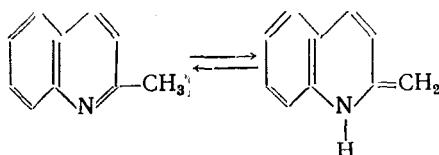
(XVI) Тиодиазол



(XVII) Тиодиазолин

Соединение с фиксированным тиодиазольным кольцом, имеющим ароматический характер, восстанавливаются при отрицательных потенциалах (порядка 2,1—2,2 V). Тиодиазолиновые производные восстанавливаются при $\pi_{1/2} \sim -1,6$ V (н. к. э.). Изученные Штурмом и Гансом тиодиазолы (XVI) при полярографировании не давали волны с $\pi_{1/2} \sim -1,6$ V. Авторы заключили, что эти соединения построены по энаминному типу, однако это не может служить достаточно строгим доказательством полного отсутствия кетиминной формы, так как концентрация последней может быть ниже полярографически определяемой (10^{-5} моль/л). Авторы доказали также отсутствие таутомерии у 2-аминобензтиазола, что находится в согласии с данными его спектрального исследования.

Изучая механизм электровосстановления из буферных растворов хинолина, изохинолина и хинальдина, Стромберг⁹⁴ наблюдал появление двух волн на полярограмме хинальдина в области pH от 6,2 до 9,9, которые были приписаны двум его таутомерным формам:

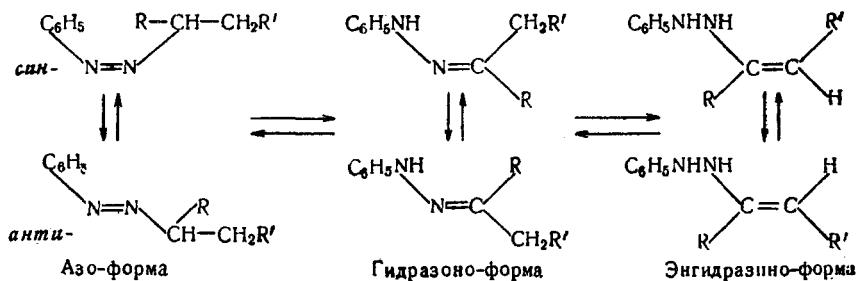


Однако Коршунов и Щенникова⁹⁵ считают, что в восстановлении соединений могут принимать участие как ионы водорода, так и молекулы воды, при этом реакции восстановления протекают при различных потенциалах. В кислых растворах, по мнению этих авторов, должен протекать процесс электровосстановления с участием H⁺-ионов; в щелочных — с участием молекул воды; в нейтральных растворах возможно протекание процесса восстановления по двум механизмам. Но если это объяснение считать правильным, то остается неясным, замечает Стромберг, почему отсутствуют две волны на полярограммах хинолина и изохинолина при pH ~ 7,4.

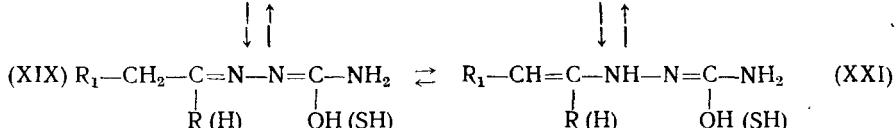
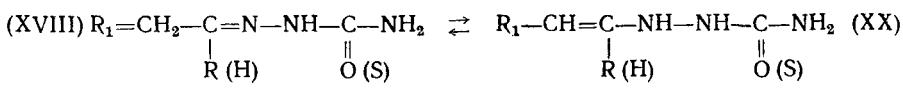
Полярографическим методом Китаев и Арбузов изучили превращения некоторых арилгидразонов в метаноле⁹⁶⁻⁹⁸. Снимая полярограммы в процессе хранения спиртовых растворов фенилгидразонов альдегидов и кетонов, авторы получили для каждого из них по семейству кривых.

Для расшифровки полученных кривых были дополнительно сняты полярограммы с растворов в метаноле азобензола и бензолазометана как моделей азоформы, этилфенилгидразона ацетона — как соединения, не способного образовать азоформу, но способного образовать энгидразин, и фенилгидразона бензальдегида — как соединения, для которого невозможен энгидразин. В результате расшифровки полярограмм было установлено, что фенилгидразоны алифатических и алициклических кетонов в свежеприготовленных растворах имеют энгидразинное строение. При хранении растворов этих соединений в темноте происходит превращение их через гидразонные формы в смешанные азосоединения, а также перегруппировка лабильных *син*-изомеров в стабильные *анти*-изомеры. Авторы нашли, что потенциалы от $-1,4$ до $-1,55$ V отвечают волнам энгидразинов; стереоизомеры смешанных азосоединений восстанавливаются в области потенциалов от $-0,6$ до $-0,9$ V, а стереоизомеры гидразонов — от $-1,05$ до $-1,30$ V.

Фенилгидразоны альдегидов и жирноароматических кетонов в свежеприготовленных растворах имеют гидразонное строение и тоже постепенно превращаются в азосоединения. На основании полярографических данных авторы предложили следующую схему тautомерных и стереоизомерных превращений арилгидразонов:



Проведенное нами⁹⁹ полярографическое изучение некоторых семи- и тиосемикарбазонов в водно-спиртовых растворах показало, что в общем случае эти соединения могут существовать в следующих четырех формах:



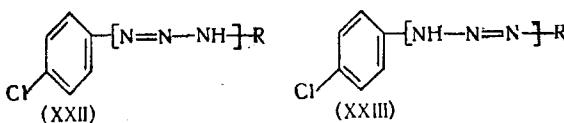
Структура XVIII фиксирована у производных ароматических альдегидов. Семи- и тиосемикарбазоны алифатических альдегидов и кетонов и алициклических кетонов имеют строение XX. По-видимому, эти соединения имеют такое строение и в кристаллическом состоянии, так как кажется мало вероятным, чтобы в момент растворения кратная связь азометиновой группы почти нацело переходила в карбонильный остаток с не поддающейся измерению скоростью. В щелочных растворах форма

XX переходит в таутомер со структурой XXI. Структура XIX фиксирована в S-метилтиосемикарбазоне бензальдегида. Равновесие между формами XVIII и XX наблюдалось нами у тиосемикарбазона ацетофенона. Растворы S-метилтиосемикарбазона циклогексанона при полярографировании давали две волны, соответствующие двум возможным таутомерам XIX и XXI, находящимся в равновесии. В спиртовых растворах тиосемикарбазонов ацетона и циклогексанона с течением времени происходят изменения — энтиосемикарбазидная форма переходит в таутомер с карбонильной структурой. Приведенные данные являются результатом предварительного изучения упомянутых соединений.

Нам кажется, что вышеописанная методика изучения таутомерных превращений, фиксирующая изменения, происходящие в растворе во времени, наиболее удобна для медленно протекающих превращений. Однако следует отметить, что при этом необходимо соблюдать ряд условий: при хранении растворитель не должен испаряться, вещество не должно подвергаться действию света, которое может вызвать побочные процессы, и не должно подвергаться окислению, так как образующиеся продукты превращений дают при полярографировании свои волны, которые ошибочно могут быть приписаны таутомерам¹⁰⁰. Поэтому, прежде чем делать выводы, необходимо тщательно выяснить причины изменений в полярографическом поведении растворов.

Из полярографических исследований в области нитроизонитроzo таутомерии можно указать лишь на работу Тютюлкова¹⁰¹, наблюдавшего две волны у син-изомеров оксимов ароматических альдегидов, которые он приписал таутомерам.

При изучении строения и свойств некоторых ароматических диазоаминопроизводных гуанидина было найдено, что соединения с триазеновой группировкой — N = N—NH — могут существовать в виде двух таутомеров:



где R = —CN или $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ || \\ -\text{C}-\text{C}-\text{NH} \end{array}$, которые при полярографическом восстановлении дают волны с разными величинами $\pi_{1/2}$. Соединение со структурой XXII, как и азобензол, восстанавливается при —0,4 V (относительно н. к. э.), в то время как соединение со структурой XXIII восстанавливается при —0,21 V¹⁰².

Данные полярографического исследования диазоаминного таутомерного равновесия позволили объяснить различие в поведении упомянутых соединений при действии на них минеральных кислот.

Рассмотренные выше работы убедительно показывают, что полярографически можно установить наличие таутомерии, определить условия существования и взаимного перехода таутомеров. Кроме того, полярографический метод, позволяющий раздельно прослеживать концентрации таутомеров в растворе, может оказать большую помощь при расчете значений констант таутомерного равновесия, т. е. охарактеризовать равновесную изомерию с количественной стороны. Однако число работ, посвященных количественному изучению таутомерии органических соединений, весьма незначительно.

Совсем недавно появились две работы по изучению нитро-изонитро-таутомерии нитроциклогексана¹⁰³ и фенилнитрометана¹⁰⁴⁻¹⁰⁵. Нитро-

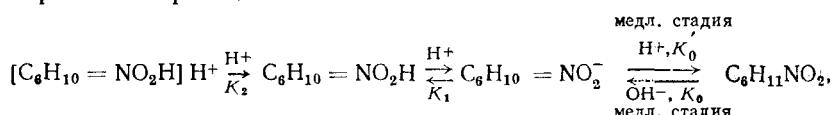
форма нитроциклогексана дает четкую волну в широком интервале pH; аци-форма нитроциклогексана, по данным авторов, не восстанавливается на ртутном капельном электроде. Изучение показало, что при $\text{pH} > 9,5$ нитро-форма нитроциклогексана полностью превращается в аци-форму ($\text{N} \rightarrow \text{A}$), а при $\text{pH} 4,5 - 7$ аци-форму можно полностью превратить в нитро-форму ($\text{A} \rightarrow \text{N}$). При $\text{pH} 7,0 - 9,5$ наблюдается равновесие, которое может быть достигнуто с обеих сторон. Кинетика тautомерного превращения нитроциклогексана описывается уравнениями:

$$K_0 \cdot a_{\text{OH}^-} = K_N = \frac{2,3}{t} \lg \frac{C_0}{C_N} (\text{N} \rightarrow \text{A});$$

$$\frac{\frac{K'_0 \cdot a_{\text{H}^+}}{1 + \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1} + \frac{a_{\text{H}^+}^2}{K_1 \cdot K_2}}}{K_A} = K_A = \frac{2,3}{t} \frac{C_\infty}{C_0} \lg \frac{C_\infty}{C_\infty - C_N} (\text{A} \rightarrow \text{N}),$$

где C_N — концентрация нитро-формы в момент времени t ; K_N — экспериментальная константа скорости реакции $\text{N} \rightarrow \text{A}$ при $\text{pH} = \text{const}$, K_A — то же для реакции $\text{A} \rightarrow \text{N}$, K_0 , K'_0 , K_1 и K_2 — постоянные при данной ионной силе, a_{H^+} и a_{OH^-} — активности протона и гидроксила.

На основании представлений о кислотно-основном катализе нитро-изо-нитро-таутомерного превращения был предложен следующий механизм рассматриваемых реакций:



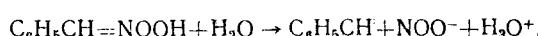
где K_0 , K'_0 — соответствующие константы скоростей,

$$K_1 = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{10} = \text{NO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_{10} = \text{NO}_2\text{H}]}, K_2 — \text{то же для протонированного комплекса } [\text{C}_6\text{H}_{10} = \text{NO}_2\text{H}]\text{H}^+.$$

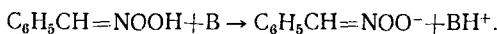
Полученные данные позволили рассчитать константу равновесия процесса $\text{N} \rightarrow \text{A}$, а также значения энергий активации процессов $\text{A} \rightarrow \text{N}$ (18,4 ккал/моль) и $\text{A} \rightarrow \text{N}$ (16,0 ккал/моль).

Майрановский^{104, 105} с сотрудниками детально изучил механизм тautомерных превращений фенилнитрометана полярографическим методом. В соответствии с общими принципами протолитических равновесий для фенилнитрометана была принята схема тautомерных превращений с одним анионом, т. е. такая же, какая приведена выше для нитроциклогексана. Однако сопоставление имеющихся в литературе данных показало недостаточность такой схемы.

Применяя оригинальную методику исследования, авторы рассматриваемой работы впервые установили полярографическую активность аци-формы фенилнитрометана. При подкислении раствора соли фенилнитрометана практически мгновенно образуется аци-форма, которая постепенно, со скоростью, зависящей от кислотности среды, переходит в нитро-форму. Поскольку волна нитро-формы ниже волны аци-формы фенилнитрометана, изомеризация сопровождается постепенным уменьшением предельного тока полярографической волны аци-формы, что позволило изучить кинетику ее изомеризации. Было найдено, что скорость изомеризации при $\text{pH} < 2$ не зависит от концентрации водородных ионов и представляет собой скорость взаимодействия аци-формы с водой по уравнению:



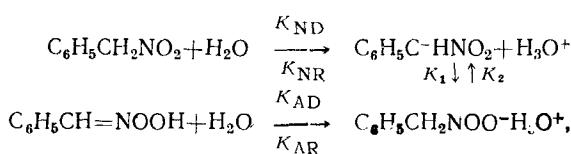
При дальнейшем увеличении рН скорость изомеризации начинает возрастать, причем величина рН, отвечающая началу возрастания, зависит от концентрации оснований в буферной системе. При уменьшении концентрации последних перегиб на кривой зависимости скорости изомеризации от рН сдвигается в сторону более высоких значений рН. На основании этих данных авторы сделали вывод, что скорость изомеризации определяется стадией диссоциации аци-формы:



Полярографически авторами была изучена также кинетика диссоциации фенилнитрометана при взаимодействии с различными основаниями (ХХIII) и кинетика рекомбинации фенилнитрометана.

Для реакций взаимодействия ацифенилнитрометана и фенилнитрометана с различными основаниями и кислотами было применено уравнение Бренстеда.

Кинетический анализ таутомерных превращений фенилнитрометана показал существование двух форм анионов — аци- и нитро-форм. В итоге таутомерия фенилнитрометана в водном растворе для частного случая, когда в качестве основания выступает только вода, а в качестве кислоты H_3O^+ , была изображена следующей схемой:



где индексы у констант скоростей K относятся: А и Н — к аци- и нитро-форме; Д и Р — к реакциям диссоциации и рекомбинации.

По-видимому, эта схема справедлива и для других нитро-соединений. Таким образом, возможности полярографического метода не исчерпываются лишь качественной характеристикой превращений органических соединений; он позволяет выявлять и количественно оценивать эти превращения.

До недавнего времени считалось, что таутомерия обусловливает двойственную реакционную способность соединений. Несмеянов и Кабачник¹⁰⁶ наглядно показали ошибочность такого представления. Авторы пришли к выводу, что двойственная реакционная способность передко бывает обусловлена переносом реакционного центра по цепи сопряжения. В связи с этим следует отметить, что полярография, по-видимому, в ближайшее время найдет применение и при изучении двойственной реакционной способности органических соединений, частным случаем которой, по современным представлениям, является таутомерия.

V. ИЗУЧЕНИЕ СТЕРЕОИЗОМЕРИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Полярографический метод для изучения геометрической изомерии может быть применен во всех случаях, когда изомерия обусловлена различным положением заместителей относительно электрохимически активной двойной связи, так как известно, что структура органических соединений оказывает определенное влияние на их полярографическое поведение. Различное поведение изомеров обусловлено стерическими факторами, затрудняющими или облегчающими подход электрохимически активной группировки к поверхности электрода.

Проведенные исследования показали, что, как правило, транс-формы восстанавливаются труднее, чем цис-формы, но известны и случаи обратного соотношения между структурой изомеров и легкостью вос-

становления. Кроме того, различие адсорбционных и сольватационных свойств изомеров также оказывает влияние на их электрохимическое поведение, в некоторых случаях в зависимости от строения может меняться даже механизм электровосстановления. Однако различие в поведении стереоизомеров на ртутном капельном электроде в большинстве случаев зависит от pH раствора, и в некоторой области pH стереоизомеры могут давать совершенно идентичные волны. Это часто осложняет полярографическое изучение стереоизомерии, а иногда даже делает его невозможным.

Элвинг с сотрудниками¹⁰⁷, подробно изучив полярографическое поведение малеиновой и фумаровой кислот, установил, что в определенном интервале значений pH раствора различие величин $\pi_{1/2}$ этих стереоизомеров настолько велико, что кислоты можно определять при их совместном присутствии.

На рис. 3 приведен график зависимости величины $\pi_{1/2}$ от pH раствора для малеиновой и фумаровой кислот, построенный по литературным данным¹⁰⁷. Характер изменения величины $\pi_{1/2}$ в зависимости от pH при восстановлении C=C связи в молекулах этих кислот определяется, по-видимому, различием в значениях констант диссоциации малеиновой и фумаровой кислот. Это подтверждается еще и тем, что характер изменения величины $\pi_{1/2}$ от pH для этиловых эфиров этих кислот, не имеющих свободной карбоксильной группы, по существу, одинаков (рис. 3); при этом разница потенциалов полуволн почти не зависит от pH. Полярографическое поведение цис-, цис- и транс-, транс-муконовых кислот оказалось одинаковым, т. е. для их определения полярографический метод не пригоден¹⁰⁸.

Рис. 3. Зависимость потенциала полуволны от pH раствора для малеиновой и фумаровой кислот и их диэтиловых эфиров
1 — фумаровая, 2 — малеиновая, 3 — диэтилмалеат,
4 — диэтилфумарат

Рыболова¹⁰⁹ изучила переход транс-дибензоилэтинена в цис-изомер при облучении его раствора ультрафиолетовым светом. При этом оказалось, что в кислой среде цис-изомер восстанавливается в более отрицательной области потенциалов, чем транс-изомер.

Майрановский и Бергельсон¹¹⁰ полярографически изучили цис-транс-изомеры некоторых 1,2-дигалогенинов с гидроксильной группой в аллильном положении. Они нашли, что транс-изомеры таких соединений восстанавливаются легче, чем цис-изомеры, (см. табл. 3), что, по их мнению, связано с более легким транс-элиминированием двух соседних атомов брома.

Из различных производных альдегидов и кетонов, имеющих применение в анализе, исследователи немало внимания уделяли полярографии оксимов^{101, 111—113}. Однако систематического изучения стереоизомерии последних еще не проводилось. Тютюков^{101, 113}, вывел эмпирическое правило, по которому изомеры, дающие на полярограммах две волны, имеют син-конфигурацию; если же при полярографировании раствора изомера получается одна волна, то этот изомер имеет анти-конфигурацию. Это правило выведено на основании поведения оксимов бензальдегида и четырех его производных в небуферных растворах, но, по-видимому, оно может быть применено к стереоизомерным парам и других оксимов.

В буферных растворах при pH ~ 4 стереоизомерные оксимы бензальдегида полярографически неразличимы, и только при более высоких значениях pH можно получить отчетливые волны для син- и анти-изо-

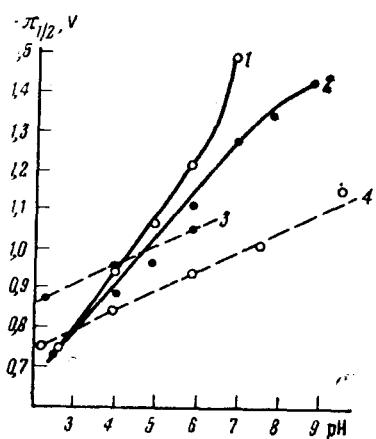


ТАБЛИЦА 3

Соединение	$\pi_{1/2}$ (н.к.э.), V	
	транс-форма	цик-форма
	-1,15	-1,80
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CBr}=\text{CHBr}$	-1,42	сливается с фоном (фон $\text{LiBr} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ в 60% метаноле)
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CBr}=\text{CBr}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}(\text{CH}_3)$	-0,72	-1,19

меров¹¹². Для оксимов коричного альдегида разделения волн не наблюдалось в области pH от 1,05 до 7,4.

Таким образом, значения $\pi_{1/2}$ для стереоизомеров зависят от pH раствора, причем закономерность изменения величин $\pi_{1/2}$ от pH для каждого стереоизомера различна, и, следовательно, разность $\Delta\pi_{1/2}$, характеризующая до некоторой степени энергию стереоизомерного перехода, будет также зависеть от кислотности среды. Это затрудняет использование полярографических данных для расчета значения энергии стереоизомерного перехода, так как, по-видимому, не всегда возможно создание стандартных условий, в которых значения $\pi_{1/2}$ для стереоизомеров определялись бы только свободной энергией молекулы.

Полярографическое изучение арилгидразонов, проведенное Китаевым и Арбузовым⁹⁶⁻⁹⁸, показало, что в общем случае для каждого таутомера возможны два геометрических изомера. Так, на полярограммах фенилгидразона бензальдегида имелось две пары волн, первая из которых отвечала двум стереоизомерам азо-формы ($\pi_{1/2} = -0,56$ и $-0,89$ V), а вторая пара ($\pi_{1/2} = -1,08$ и $-1,20$ V) принадлежала син- и анти-изомерам гидразонов. На полярограммах фенилгидразона метилэтилкетона можно было проследить три пары волн — в этом случае все три таутомера проявляли стереоизомерию.

Брокман и Пирсон⁶² изучали полярографическое восстановление стереоизомерных пар семикарбазонов в ряду бензофенонов. Авторы нашли, что различие в потенциалах полуволни стереоизомеров в этом случае весьма незначительно (см. табл. 4).

Семи- и тиосемикарбазоны ароматических альдегидов и жирноароматических кетонов, как показало проведенное нами¹¹⁴ полярографическое изучение, могут существовать в двух стереоизомерных формах. При облучении растворов этих соединений ультрафиолетовым светом на полярограммах наблюдалось появление новой волны с более положительным значением $\pi_{1/2}$. С увеличением продолжительности облучения высота появившейся волны растет. Появление на полярограмме второй волны происходит вследствие образования лабильной формы.

ТАБЛИЦА 4

Соединение	$-\pi_{1/2}$ (относит. 3,5 н. к. э.), V при pH ~5,1
Семикарбазон бензофенона	1,104
α -Семикарбазон-4-метоксибензофенона	1,114
β -Семикарбазон-4-метоксибензофенона	1,117
α -Семикарбазон-4-бромбензофенона	1,048
β -Семикарбазон-4-бромбензофенона	1,050

Изучению поведения *цис*- и *транс*-азобензолов на ртутном капельном электроде было посвящено много работ, которые довольно подробно обсуждены в монографиях^{12, 14}. Было найдено, что при pH~8,5 оба стереоизомера дают волны при одном и том же потенциале, и только в слабо-щелочной среде удается полярографически различить оба стереоизомера при совместном присутствии. Позднее эти результаты были подтверждены в работах Кастора и Сейлора¹⁵.

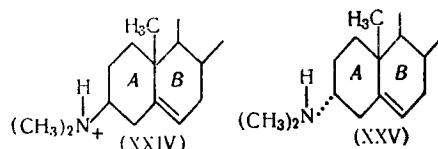
Фриман¹⁶ исследовал полярографическое восстановление изомерных диазосульфонатов и установил, что *анти*-диазосульфонаты восстанавливаются при более отрицательных потенциалах, чем соответствующие *син*-изомеры.

Облучение водного раствора устойчивого изомера диазосульфоната ультрафиолетовым или солнечным светом приводит к появлению на полярограмме второй волны, обусловленной образованием лабильной формы.

На полярографическое поведение соединений оказывает влияние не только геометрическая изомерия, но и конформация молекул. Влияние конформации на полярографическое восстановление органических соединений было обнаружено на примере галоидзамещенных циклогексанов^{53, 117}.

В последнее время было изучено влияние геометрической конфигурации органических молекул на их адсорбцию, которая вызывает различные емкостные явления^{53, 55}.

Сравнивалось поведение соединений (XXIV) и (XXV):



которые отличаются лишь расположением в пространстве третичной аминогруппы в положении 3 стероидного скелета. Для α -изомера XXIV наблюдалось увеличение емкостного тока в 0,1 M растворе LiOH в 50% этаноле. Для β -изомера подобное явление не наблюдалось. Различие между изомерами проявляется также при подавлении полярографических максимумов. Так, α -изомер подавляет кислородный максимум сильнее, чем β -изомер. Концентрация, при которой максимум подавляется наполовину, у α -изомера в 6 раз меньше, чем у β -изомера. Эти результаты свидетельствуют о том, что α -изомер легче адсорбируется на ртутном капельном электроде, чем β -изомер.

У оптических антиподов нельзя ожидать различий величин π_{d} , так как такие изомеры энергетически не различаются, и поэтому полярография не может быть использована при изучении этого явления. Диастереоизомеры, напротив, должны отличаться по их полярографическому поведению. Изучение электровосстановления эпимеров α , α' -дигромвинной кислоты^{58, 118, 119} показало, что эритро-дигромвинная кислота восстанавливается при более положительном потенциале, чем *трео*-форма, и по другому механизму. Однако анион *трео*-дигромвинной кислоты восстанавливается легче, чем анион *эритро*-формы. У эфиров дигромвинной кислоты различие величин π_{d} обоих эпимеров незначительно.

Диастереоизомеры фенилцистеина оказывают различное каталитическое действие на выделение водорода¹²⁰. В аммиачном растворе Co^{2+} *эритро*-форма фенилцистеина дает более высокую каталитическую волну, чем *трео*-форма. Это различие обусловлено, с одной стороны, различными значениями констант диссоциации кислот и, с другой стороны, различием в значениях констант нестойкости комплексов Co^{2+} с фенилцистеином.

VI. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Полярографический метод оказался исключительно удобным для наблюдения за ходом реакций, изучения их кинетики и механизма, для установления структуры конечных продуктов реакций¹²¹. Эта область применения метода в последнее время приобрела весьма большое значение как для органической, так и для физической химии. Возможности и способы полярографического контроля за ходом той или иной реакции зависят от ее скорости.

Если полуperiод реакции больше 0,5 мин., но меньше часа, то удобно применять непрерывную регистрацию изменения концентрации одного или нескольких реагирующих веществ. Для этого устанавливают потенциал в области предельного тока соответствующего компонента реакции и после введения второго реагента при помощи полярографа непрерывно фиксируют пропорциональную концентрации величину предельного тока.

При очень медленном течении реакции (реакция проходит в течение нескольких часов или еще медленнее) вместо непрерывной регистрации используют обычное снятие полярографических волн через определенные интервалы времени, по которым находят концентрации реагирующих веществ. Далее, при помощи известных уравнений кинетики реакций уже нетрудно рассчитать константу скорости или равновесия процессов. Из температурной зависимости найденной таким образом константы вытекает, в соответствии с уравнением Аррениуса, энергия активации, а при использовании теории переходного состояния — энтропия активации. Из весьма многочисленных работ по кинетике реакций с подобными измерениями можно привести следующие примеры.

Кастенинг, Холлек и Мелкониан¹²² изучили кинетику гидролиза анила бензальдегида и конденсации бензальдегида с анилином. Авторы нашли, что реакция гидролиза анила имеет первый порядок, что скорость гидролиза зависит от кислотности среды и ее можно контролировать полярографически в области pH от 6 до 13,3, так как в более кислой среде гидролиз протекает очень быстро. В работе исследовано также влияние температуры на ход гидролиза анила.

На рис. 4 приведены графики зависимости $\lg K$ от pH раствора, где K — константа скорости реакции гидролиза, значение которой было рассчитано по формуле $\frac{K}{2,3} = \frac{1}{t} \lg \frac{C_0}{C_t}$ (C_0 — начальная концентрация анила в растворе, C_t — переменная концентрация, определяемая полярографически). Это исследование подтвердило предположение о том, что гидролиз протекает в две стадии: в первой стадии происходит присоединение воды по двойной азометиновой связи с образованием аминоспирта, во второй стадии происходит распад аминоспирта.

Полярографическое изучение реакции конденсации бензальдегида с избытком анилина показало, что конденсация протекает аналогично гидролизу, только с несколько большей скоростью. На рис. 5 приведен график зависимости логарифма константы скорости конденсации ($\lg K$) от pH раствора. Значения K при разных температурах были использованы для расчета энергетических характеристик реакции.

Крейв и Линч^{123, 124} полярографически изучили кинетику конденсации формальдегида с мочевиной, ацетамидом и бензамидом. Реакции контролировались по изменению высоты волны формальдегида. Авторы показали, что реакция взаимодействия мочевины с формальдегидом с образованием монометилмочевины обратима. Энергия активации этой реакции, рассчитанная по полярографическим данным, оказалась равной 15,9 ккал/моль при pH 12,7, а значение энергии активации для реакций конденсации формальдегида с ацетамидом составляет 13,85 ккал/моль, того же порядка энергия активации и при конденсации формальдегида с бензамидом.

Полярографический метод показал, что с увеличением pH скорость реакции конденсации формальдегида с бензамидом увеличивается быстрее, чем скорость взаимодействия его с мочевиной или ацетамидом, что обусловлено влиянием фенильного радикала на реакционную способность амидной группы. Изменение температуры оказывает значительно меньший эффект на скорость реакции конденсации, чем изменение кислотности среды.

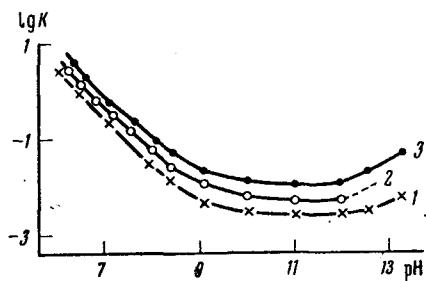


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости гидролиза анила бензальдегида от pH.
1 — 20,2°; 2 — 30,4°; 3 — 41,0°

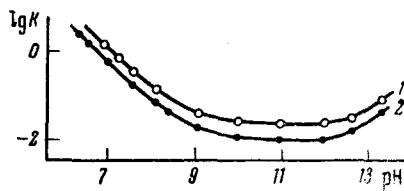
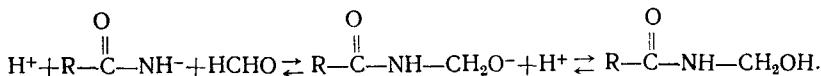


Рис. 5. Зависимость 1 — логарифма константы скорости конденсации анилина с бензальдегидом от pH раствора; 2 — гидролиза анила бензальдегида

Учитывая все вышеизложенное, Крейв и Линч предложили следующий механизм реакции формальдегида с амидами:



Была изучена скорость гидролиза нитрозаминов в кислой среде, константа скорости гидролиза была сопоставлена как с длиной волны максимума поглощения, так и с величиной $\lambda_{1/2}$ ¹²⁵.

Результаты полярографического исследования хода гидролиза натриевой соли N-p-хлорфенилдиазотиомочевины были использованы при изучении устойчивости препарата «Муритан» в процессе хранения и при его применении¹²⁶.

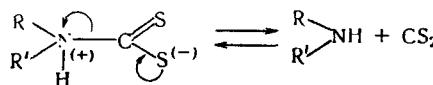
Щелочной гидролиз некоторых замещенных изотиомочевин контролировался по увеличению анодной волны меркаптана, образующегося в процессе этой реакции¹²⁷.

Кофод¹²⁸ полярографически изучил кинетику изомеризации низкотекущего изомера гидроксимочевины в буферных растворах с pH 9,2—13,3. Автор нашел, что с увеличением температуры при pH ~ 12 изомеризация сопровождается частичным разложением оксимочевины на гидроксиламин и цианат.

Заградником¹²⁹ была изучена скорость взаимодействия некоторых аминокислот с сероуглеродом в водной среде и в смеси вода — ацетон в присутствии буфера. Используя полярографические результаты, а также результаты спектрального и хроматографического исследования, Заградник предложил механизм реакции разложения дитиокарбаминокарбоновых кислот в кислой среде.

Несколько позднее Заградником и Зуманом¹³⁰ была исследована кинетика разложения девятиmonoалкил- и девятидиалкилдитиокарбаминовых кислот в зависимости от pH. Ими найдено, что при разложении дитиокарбаминовых кислот образуются амин и сероуглерод и что процессом, определяющим скорость разложения, является распад

биполярного иона, концентрация которого определяется равновесием диссоциации:



Зуман с сотрудниками¹³¹ исследовал скорость реакции окисления периодатом девяти эпимерных пар ациклических 1,2-диолов общей формулы $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{R}'$ и установил, что она имеет второй порядок и катализируется кислотами и щелочами. Зуман высказал предположение, что процессом, определяющим течение этой реакции, является перенос протона, следующий за взаимодействием диола с периодатом. Им было изучено также влияние заместителей (фенил, алкил) на скорость окисления исследуемых диолов. Димеркартопропанол по реакции второго порядка легко окисляется перекисью водорода при $\text{pH} > 6$ с образованием дисульфида¹³²⁻¹³⁴. Полярографические измерения показали, что при взаимодействии 2,3-димеркартопропанола с цистином наряду с дисульфидом образуется монотиольное соединение по реакции второго порядка¹³²⁻¹³⁴.

Теми же авторами было найдено, что при взаимодействии бензохинона с димеркартопропанолом постепенно исчезает анодная волна димеркартопропанола. При этом происходит 1,4-присоединение — 1 моль димеркартопропанола реагирует с 2 молями хинона.

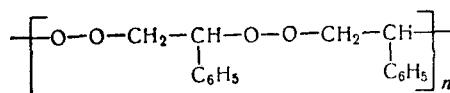
В реакции, быстро протекающей при pH от 4 до 7, принимают участие обе SH-группы димеркартопропанола.

Полярографический метод был также применен для изучения разложения в процессе хранения аденохрома¹³⁵ и фотохимического разложения рибофлавина, причем установлено было образование смеси гликолевого и глицеринового альдегидов и люмихрома¹³⁶.

Крейчи¹³⁷ исследовал зависимость концентрации полярографически активного промежуточного продукта, образующегося при разложении пенициллина в кислой среде, от времени, температуры и значения pH раствора; путем сопоставления полярографических данных с результатами изучения УФ-поглощения растворов пенициллина им было установлено, что возникший промежуточный продукт является, по всей вероятности, пенициллиновой кислотой. Автор подробно обсудил ранее предложенную схему реакции и вычислил константу ее скорости для $t^o = 25^\circ$.

Бриккер и Вейл¹³⁸ полярографически изучили реакцию щелочного разложения стрептомицина и показали, что реакция разложения стрептомицина имеет первый порядок. Сравнив скорость этой реакции со скоростью перегруппировки α -гидроксизобутиральдегида с образованием ацетона, они нашли, что обе эти реакции первого порядка, имеют одну и ту же энергию активации и обнаруживают одну и ту же зависимость от pH . На основании этого наблюдения авторы сделали вывод, что стадией, определяющей скорость разложения стрептомицина, является перегруппировка стрептозного остатка с образованием 6-членного цикла.

Барнес, Элофсон и Джонс¹³⁹, применив полярографический метод к изучению процесса эмульсионной полимеризации стирола, нашли, что в течение индукционного периода кислород активно участвует в процессе полимеризации, образуя со стиролом полимерную перекись:



Полярографический метод был применен также для изучения реакционной смеси при полимеризации акрилонитрила и бутилового эфира метакриловой кислоты¹⁴⁰.

Сартори и Фурлани¹⁴¹ изучили кинетику следующей реакции дисмутации:



все компоненты которой способны электрохимически восстанавливаться.

В брошюре Швабе¹⁴² рассмотрено много интересных случаев применения полярографии для изучения кинетики органических реакций. Кроме этого, ссылки на оригинальные работы можно найти в обзорах Вавзонека¹⁶⁻²¹ и обзоре Нюрнберга⁶⁵.

Следует отметить, что полярографический метод может быть использован для изучения кинетики не только тех реакций, в которых из полярографически неактивных веществ получаются полярографически активные или реагирующие вещества проявляют себя полярографически при различных потенциалах. Принципиально метод можно применить и для случая, когда продукт реакции восстанавливается при тех же потенциалах, что и исходные вещества, но имеет отличный от последних коэффициент диффузии¹⁴³, в этом случае ход реакции контролируется по изменению высоты волны.

Для изучения быстрых реакций необходим чувствительный метод регистрации токов электрохимических реакций. Когда полупериоды реакций лежат в области от 3 до 15 сек., можно использовать метод непрерывного снятия кривых зависимости i_d от t (времени) на отдельных каплях ртутного электрода при постоянном потенциале¹⁴⁴. Особым изгибом капилляра или путем снятия градуировочной кривой можно устранить эффект обеднения раствора в окколоэлектродном пространстве¹⁴⁵. Так можно измерять скорости превращения продуктов, возникающих при электрохимическом восстановлении водородом на палладии хиноидных красителей типа сафранина, и отсюда определять гидрирующую активность и механизм различных палладиевых катализаторов⁶⁵.

При еще более быстрых реакциях (с полупериодом менее 3 сек.) прибегают к осциллографической полярографии, при которой время снятия полярограммы может быть снижено до долей секунды. В качестве примеров можно назвать реакцию сочетания диазотированной сульфаниловой кислоты с сульфирированным пиразолоном¹⁴⁶ и реакцию пировиноградной кислоты с аммиаком⁶⁵.

В последние годы особый интерес вызывает область так называемых «быстрых» и «очень быстрых» реакций, для которых значения констант скоростей лежат в области 10^3 — 10^{11} сек.⁻¹. Сюда относятся протолитические реакции, быстрые реакции гидролиза, перегруппировки и т. д.

После первых фундаментальных работ Визнера¹⁴⁷ о катализитической роли лейкоформы некоторых хиноидных красителей при окислении водорода на палладии в полярографии для расчета констант скоростей быстрых реакций, наряду с другими современными методами (метод релаксации, измерения при помощи магнитного ядерного резонанса и т. д.) стали применять полярографические кинетические токи.

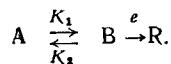
Созданием законченной теории кинетических токов мы обязаны, прежде всего, пражской полярографической школе; существенный вклад сделали также наши советские и зарубежные ученые. Проблеме кинетических токов в полярографии посвящено много работ. В настоящей статье рассматриваются лишь некоторые случаи применения кинетических токов в полярографии органических соединений и их реакций. Более подробное изложение основных достижений в области исследования кинетических токов и ссылки на оригинальные работы можно найти у Коутецкого¹⁴⁸ и Нюрнберга⁶⁵.

Кинетические токи обусловлены не только диффузией деполяризатора к электроду, но и зависят от соотношения скоростей диффузии и химической реакции, предшествующей электрохимическому процессу. Одним из условий возникновения кинетических волн является нахождение деполяризатора в растворе по меньшей мере в двух формах, различающихся по своим деполяризационным свойствам¹⁴⁹.

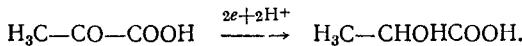
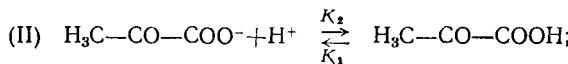
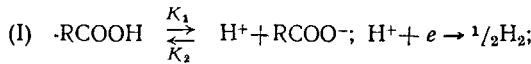
Для того, чтобы отличить диффузионный ток от кинетического, определяют зависимость высоты полярографической волны от высоты резервуара со ртутью. Из уравнения Ильковича следует, что для процесса, контролируемого диффузией, величина i_d линейно зависит от корня квадратного из приведенной высоты резервуара со ртутью h (т. е. высоты резервуара за вычетом обратного давления, определяемого геометрией капилляра).

Для кинетического процесса i_k не должно зависеть от давления на капающую ртуть. Однако часто наблюдается некоторое влияние h на величину i_k , которое определяется соотношением между скоростями диффузии и химической реакции. Температурная зависимость кинетического тока в большинстве случаев выражена значительно сильнее, чем в случае диффузионного тока, для которого значение температурного коэффициента лежит между 1 и 2% на 1°.

Упрощенную схему образования деполяризатора В из электронеактивного вещества А можно представить в следующем виде:



К этому типу реакций принадлежит диссоциация слабых кислот (I) или рекомбинация протонов с анионом кислоты (II):



В случае диссоциации кислоты (I) в растворе устанавливается известное равновесное состояние, которое определяет концентрацию протонов. Однако вследствие протекания электрохимического процесса это равновесие около электрода постоянно нарушается, смещаясь в сторону диссоциации кислоты в соответствии со скоростью ее диссоциации. Одновременно из глубины раствора к электроду диффузией доставляются молекулы кислоты, которые компенсируют количество кислоты, израсходованное на диссоциацию. Безусловно, часть протонов вновь вступает в рекомбинацию с анионами. Чем ближе к электроду заканчивается диссоциация, тем больше вероятность возникающим при диссоциации протонам достичь путем диффузии поверхности электрода и там разрядиться.

В результате кинетический предельный ток зависит от скорости диссоциации кислоты (K_1), от скорости диффузии молекул кислоты из объема раствора к приэлектродному слою (D_{AA}) и от скорости диффузии протонов из объема раствора. При $\text{pH} \geq 5$ вследствие малой концентрации протонов последним фактором можно пренебречь. Уравнение кинетического тока для случая диссоциации кислот имеет следующий вид:

$$i_k = i_d \frac{0,87 \sqrt{\frac{D_{\text{H}^+}}{D_{\text{HR}}} \cdot \sqrt{\frac{K_1 K_D \cdot t}{[\text{A}^-]}}}}{1 + 0,87 \sqrt{\frac{D_{\text{H}^+}}{D_{\text{HD}}} \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_D \cdot t}{[\text{A}^-]}}}}$$

и показывает, что кинетический ток отличается от диффузионного кинетическим фактором. Если этот фактор больше, чем 0,95, при большом значении K_1 , ток является псевдодиффузионным, т. е. предельный ток ведет себя как диффузионный, хотя электрохимической стадии предшествует химическая реакция. Лишь кислоты с константой диссоциации (K_D) менее чем $5 \cdot 10^{-6}$ дают выраженный кинетический предельный ток.

Для случая рекомбинации аниона кислоты с протоном (II), когда молекула кислоты и ее анион содержат восстанавливающиеся группы, величину K_2 можно вычислить непосредственно по кинетическому предельному току, а отсюда определить K_1 , ибо $\frac{K_1}{K_2} = K_D$. Например, для пиривноградной кислоты получаются 2 волны, так как карбонильная группа в молекуле кислоты восстанавливается при более положительном потенциале, чем в анионе. Предельный ток первой волны обусловлен скоростью рекомбинации, тогда как вторая волна должна иметь предельный ток, зависящий от скорости диффузии аниона. В достаточно забуференной среде рекомбинация может протекать псевдомономолекулярно, и значение i_k можно найти по вышеприведенной формуле для случая диссоциации кислоты. До сих пор изучено свыше 70 слабых кислот¹⁵⁰.

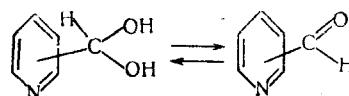
Между константами скорости протолитических реакций и константами диссоциации участвующих в реакции кислот и оснований существует определенное соотношение. Майрановский и Лищета¹⁵¹ изучали зависимость предельного кинетического тока полярографической волны, определяемого скоростью взаимодействия дианиона малеиновой кислоты с донорами протонов, от концентраций кислотных (в смысле Бренстеда) компонентов буферных систем при постоянном pH раствора. Авторами было показано, что для всех изученных ими буферных систем с ростом концентрации донора протонов высота кинетической волны увеличивается и что значения констант скоростей рекомбинации дианиона малеиновой кислоты с донорами протонов удовлетворяют уравнению Бренстеда.

При изучении полярографических токов, ограниченных скоростью химических реакций, предшествующих переносу электронов, необходимо учитывать влияние адсорбции веществ на ртутном капельном электроде. В последнее время Майрановским^{149, 152} было показано, что в случае адсорбции электрохимически неактивной формы деполяризатора (что почти всегда происходит у органических деполяризаторов) предшествующая химическая реакция протекает не только в объеме раствора у поверхности электрода, но и с участием адсорбированного вещества. Наблюдаемый при этом ток является суммой двух величин: кинетического тока, ограниченного протеканием предшествующей реакции в объеме (в «реакционном» слое), т. е. «объемного» тока, и «поверхностного» тока, обусловленного протеканием той же реакции, но с участием адсорбированного реагента¹⁵².

Майрановским было установлено, что даже незначительное заполнение поверхности электрода (порядка 0,1%) настолько увеличивает концентрацию вещества в реакционном слое, что может значительно повысить наблюдаемый ток, причем вычисляемая из его величины константа скорости предшествующей химической реакции оказывается на несколько порядков выше истинной.

Полярография пригодна не только для изучения рассмотренных протолитических реакций, но и для изучения кинетики других быстрых реакций. Так была изучена дегидратация формальдегида¹⁵³, а также и других альдегидов, у которых лишь дегидратированная форма обладает свойствами деполяризатора. Дополнительная доставка свободного альдегида из его гидрата катализируется кислотами и основаниями¹⁵⁰. Подобные явления были обнаружены для группы пиридиновых альдеги-

дов^{154, 155}. Оказалось, что эти соединения в растворе находятся в равновесии с гидратированной формой:

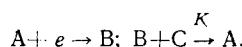


и скорость дегидратации определяет величину предельного тока.

Точно так же кислоты и основания катализируют превращение α - и β -пираноз и α - и β -фураноз в их полярографически активные формы, имеющие свободные карбонильные группы¹⁵⁶.

Используя результаты исследования Делагея по восстановлению альдоз, Лос, Симпсон и Визнер¹⁵⁷ полярографически изучили кинетику мутаротации α -глюкозы.

Не имея возможности останавливаться более на различных случаях возникновения и применения кинетических токов в полярографии, упомянем лишь один тип реакций органических соединений на ртутном капельном электроде:



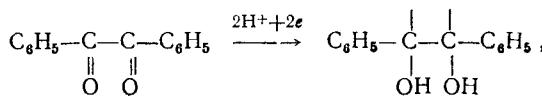
При этом постепенно регенерируемый деполяризатор А служит катализатором полярографического восстановления неактивного вещества^{65, 150}. Например, продукт восстановления гемина реагирует с перекисью водорода с образованием соединения, восстанавливающегося при более положительном потенциале, чем перекись водорода. Аналогично действуют комплексы Fe^{3+} с пирокатехином, пирогаллом, аскорбиновой кислотой, пероксидазой, гемоглобином. И эти реакции находят применение при изучении кинетики химических реакций⁶⁵.

VII. ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК И ПРЕВРАЩЕНИЙ

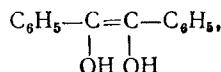
Полярографический метод может быть применен для изучения молекулярных перегруппировок и превращений полярографически активных соединений. Однако число работ, посвященных изучению этих явлений при помощи полярографии, невелико.

Рид и Вилк¹⁵⁸ использовали этот метод для изучения хода превращения *o*-нитробензальдегида в *o*-нитробензойную кислоту под влиянием света. Этот метод позволил также изучить скорость перегруппировки Смайлса 2-окси-2'-нитродифенилсульфонов в 2-(*o*-нитрофенокси)-бензосульфоновые кислоты¹⁵⁹. В последней работе для каждой пары сульфона и сульфоновой кислоты была изучена зависимость величины $\pi_{1/2}$ от pH раствора. Затем была выбрана та область pH, в которой потенциалы восстановления нитрогруппы сульфона и сульфоновой кислоты имели наибольшее различие. В этой области pH и происходило изучение скорости перегруппировки в зависимости от температуры, природы вещества и положения заместителей в бензольном ядре.

При изучении восстановления бензоина и бензоила было найдено, что промежуточный продукт восстановления:



изомеризуясь в эндиол¹⁶⁰:



затем у поверхности электрода частично превращается в бензоин, который обнаруживает себя полярографически¹⁶¹.

Полярографически была изучена также изомеризация формазанов¹⁶² и механизм внутримолекулярной перегруппировки Канниццаро миндальной кислоты в фенилглиоксаль¹⁶³.

VIII. СВЯЗЬ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ С ДАННЫМИ ДРУГИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Применение различных физических и физико-химических методов при исследовании органических соединений привело к обогащению и развитию бутлеровского понятия химического строения. Теория химического строения базируется на обширном экспериментальном материале. За последнее время было установлено много новых фактов, основная масса которых относится к поставленной еще А. М. Бутлеровым проблеме взаимного влияния атомов в молекуле. Эта проблема сейчас одна из самых важных и общих проблем химии. Чрезвычайный интерес в связи с этим представляет изучение структуры органических соединений, которая определяет поведение молекулы в химических реакциях. Широкое применение метода дипольных моментов, оптической спектроскопии, рефрактометрии, радиоспектроскопии и т. д. позволило исследователям сделать ряд важных выводов о структуре молекул некоторых классов органических соединений и, следовательно, получить определенные сведения об их реакционной способности.

Среди различных методов, позволяющих в большей или меньшей степени выяснить вопрос о взаимном влиянии структурных фрагментов молекул органических соединений, полярография занимает одно из первых мест, причем сведения, полученные при помощи полярографического метода, о структуре вещества в растворе, согласуются с данными других методов исследования.

Установлено, что общими факторами, определяющими способность молекул вступать в электрохимическую реакцию на ртутном капельном электроде, являются наличие определенных полярных связей в молекуле, обладающих электрофильными свойствами, поляризуемость атомов или связей под влиянием электрического поля электрода, а также пространственное расположение структурных фрагментов молекул органических веществ.

Таким образом, величина $\pi_{1/2}$ зависит от полярных и стерических факторов, которые определяют состояние молекулы у поверхности электрода, и находится в определенном соотношении с распределением связей в молекуле, с наличием и состоянием определенных групп атомов, с их электрофильностью¹⁶⁴.

Одним из методов, дающих возможность по химическим сдвигам охарактеризовать распределение электронной плотности в молекулах, является ядерный магнитный резонанс. По существу, все классы полярографически активных соединений поддаются исследованию этим методом^{165, 166}. Беннет и Элвинг¹⁶⁶ нашли, что значения $\pi_{1/2}$ линейно зависят от величин «химических» сдвигов для алифатических альдегидов, *m*- и *p*-замещенных бензальдегидов, йодбензолов и нитробензолов. Однако для бромзамещенных алифатического ряда и эфиров хлоруксусной кислоты, а также для *o*-замещенных ряда бензола эта линейная зависимость не соблюдается. По-видимому, в этих случаях величина $\pi_{1/2}$, определяется не только распределением электронной плотности в молекуле, но также адсорбией на электроде и стерическими эффектами.

Ряд работ был посвящен изучению зависимости между величиной $\pi_{1/2}$ и энергетическими свойствами π -электронов восстанавливающихся органических соединений. Такая зависимость была найдена для углеводородов с сопряженными связями¹⁶⁷⁻¹⁷⁰ и для некоторых нитросоединений¹⁷¹.

Расчет электронной плотности, основанный на теории молекулярных орбит, был использован Фернандес-Алонсо и Доминго¹⁷² для сопоставления значений $\pi_{1/2}$ с реакционной способностью и структурой полиядерных углеводородов. Величины $\pi_{1/2}$ для этих углеводородов хорошо согласуются с данными потенциометрического определения¹⁶⁹.

Считая, что при восстановлении полиядерных углеводородов на ртутном капельном электроде протоны присоединяются в то же положение, что и атомы водорода в реакциях восстановления, авторы одной из названных выше работ¹⁶⁸ нашли, что энергия активации пропорциональна величине $\pi_{1/2}$.

В табл. 5 приводятся значения $\pi_{1/2}$ и энергии активации (E).

Накопленный в литературе материал позволил Войткевичу¹⁷³ связать способность органических соединений восстанавливаться с их полярностью. Автор пишет, что восстановление на ртутном капельном электроде происходит путем передачи электронов с поверхности катода на положительно заряженную часть молекулы при одновременном или последующем присоединении протонов к местам повышенной электронной плотности; тогда роль полярности молекул становится вполне очевидной: электроны легче всего захватываются молекулами, имеющими наибольший эффективный положительный заряд, ориентированный к катоду, т. е. молекулами, восстанавливаемые группы которых обладают наибольшим дипольным моментом. Сравнение деполяризующей способности, проявляемой различными органическими соединениями при восстановлении на ртутном катоде, показывает, что восстановлению подвержены вещества, молекулы которых обла-

ТАБЛИЦА 5

Соединение	Положение	$-\pi_{1/2}$ (п. к. э.)	E , ккал/моль
Нафталин	1:4	2,5	4,00
Антрацен	9:10	1,94	3,31
Фенантрен	1:4	2,46	3,77
1,2-Бензантрацен	5:10	2,03	3,41
Бифенил	1:4	2,70	4,38

ется вполне очевидной: электроны легче всего захватываются молекулами, имеющими наибольший эффективный положительный заряд, ориентированный к катоду, т. е. молекулами, восстанавливаемые группы которых обладают наибольшим дипольным моментом. Сравнение деполяризующей способности, проявляемой различными органическими соединениями при восстановлении на ртутном катоде, показывает, что восстановлению подвержены вещества, молекулы которых обла-

ТАБЛИЦА 6

Соединения	Дипольный момент $1 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.	Интенсивность восстановления
Несимметричные углеводороды с одиночной двойной связью Карбоновые кислоты жирного ряда Спирты жирного ряда	0,3—0,5 0,8—1,6 1,6—1,7	Не восстанавливаются
Альдегиды и кетоны жирного ряда	2,3—2,9	Восстановление средней интенсивности
Непредельные альдегиды	3,5—3,6	Легко восстанавливаются
Нитробензол Ароматическиеmono- и динитросоединения с одним заместителем	4,2 3,1—4,8	Очень легко восстанавливаются

дают большими дипольными моментами. В табл. 6 сопоставлены дипольные моменты и интенсивность восстановления некоторых соединений.

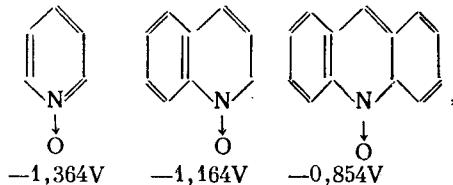
Эти данные подтверждают прямую зависимость легкости восстановления от полярности молекул. Однако при переходе к молекулам с несколькими полярными функциональными группами указанная простая зависимость легкости восстановления от дипольного момента молекулы несколько усложняется вследствие того, что дипольные моменты групп

могут частично компенсировать друг друга, т. е. уменьшать суммарный дипольный момент.

При полярографировании молекул с несколькими полярными группами наиболее существенна величина дипольного момента не всей молекулы, а только восстанавливаемой группы, или, другими словами, величина того эффективного положительного заряда, который ориентируется к катоду. Само собой разумеется, что здесь приходится каждый раз вносить поправку на взаимное индуктивное влияние и других функциональных групп.

В результате изучения гетероциклических N-окисей, проведенного Пушкаревой и Варюхиной^{174, 175}, было найдено, что при переходе от N-окиси простейшего шестичленного N-гетероцикла — пиридина к N-окисям с конденсированными системами, а также при переходе от N-окисей моногетероциклов к соответствующим N-окисям системы пиразина уменьшается дипольный момент связи N→O и одновременно облегчается ее электрохимическое восстановление на ртутном капельном электроде. Этот факт не согласуется с закономерностью, установленной Войткевичем. Авторы пытались это объяснить тем, что в данном случае восстановление протекает как гетерогенный процесс с участием адсорбированных молекул восстанавливаемого органического вещества. Наибольшая адсорбция, видимо, будет наблюдаться при меньшем дипольном моменте связи N→O, так как геометрия молекулы такова, что отрицательный конец диполя будет отталкивать молекулу от поверхности катода и, следовательно, препятствовать адсорбции вещества на его поверхности. Нам кажется, что такая трактовка результатов не совсем правильна, и что наблюдаемые закономерности можно объяснить с точки зрения обобщенной теории сопряжения¹⁰⁶.

Увеличение легкости восстановления при переходе от N-окисей пиридина к N-окисям хинолина и акридина объясняется, очевидно, усилением сопряжения N→O связи с двойными связями >C=C< конденсированных фенильных колец, а не усилением адсорбции. Действительно, в этом ряду соединений усиление сопряжения N→O связи с фенильными ядрами должно привести к уменьшению электронной плотности восстанавливаемой N→O связи, что облегчает восстановление:



хотя дипольный момент в этом ряду уменьшается. Это еще раз свидетельствует, что при изучении сложных систем необходимо учитывать взаимное индуктивное влияние всех групп или гетероатомов в молекуле и что суммарные дипольные моменты сложных молекул не могут охарактеризовать их полярографического поведения.

Большой интерес представляют работы, посвященные установлению зависимости между электрохимическими и спектральными характеристиками соединений. В самом деле, химическое действие электрического тока во многом сходно с воздействием света на вещество, а элементарный акт превращения вещества в обоих случаях заключается в переходе электронов и в изменении электронного состояния реагирующих молекул.

Горбачев и Белевский¹⁷⁶ предприняли попытку установить связь между спектрами поглощения и потенциалами электрохимического восстановления ряда нитропроизводных бензола на твердых электродах. Авторам удалось установить прямолинейную зависимость потенциалов восстановления от энергии длинноволновой границы полосы сплошного

поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Выяснилось, что параллельно с ростом энергии, соответствующей этой границе, потенциал восстановления уменьшается. Такой ход зависимости авторы объяснили, исходя из донорноакцепторной теории А. Н. Теренина.

Очевидно, чем больший квант поглощает молекула, тем более глубокий электрон от нее отрывается и тем больше у данной молекулы сродство к электрону. При электрохимическом восстановлении мерой сродства к электрону является потенциал восстановления. Следовательно, чем больше потенциал восстановления молекулы, тем меньше энергия поглощаемого ею кванта. Эта зависимость представляет интерес, ибо, если она будет наблюдаться для различных классов соединений, то откроется возможность заранее предвидеть спектральные характеристики по данным электрохимических исследований, а по спектрам поглощения можно будет судить об электрохимическом поведении веществ.

Холлек и Шиндлер¹⁷⁷ также установили определенную связь между способностью восстанавливаться и положением длинноволновой границы полос поглощения некоторых замещенных нитробензолов и выразили ее эмпирической формулой

$$E_{\text{eV}} \text{ (энерг.)} = \alpha \pi_{1/2} + C,$$

где C — величина, зависящая от энергетического состояния молекулы, α — константа, зависящая от природы вещества.

Коменда¹⁷⁸ изучил полярографическое поведение и УФ-спектры 2-амино-4-окси-6-метилптеридина. Автор установил, что образующийся в щелочной среде анион восстанавливается при более отрицательном потенциале, чем нейтральная молекула, а также изучил изменения спектров этих соединений, вызванные диссоциацией и тautомерией.

Полярография среди физико-химических методов исследования органических соединений сейчас занимает одно из первых мест. Известно, что примерно 10% органических соединений, т. е. свыше 300 тысяч, могут восстанавливаться или окисляться на микроэлектродах, изучено же пока лишь ~2000 соединений. Несомненно, что полярографический метод будет играть не последнюю роль в дальнейшем совершенствовании теории строения органических соединений.

В настоящем обзоре была сделана попытка изложить основные результаты полярографического изучения органических соединений за последние десять лет, не затрагивая вопросов о применении ряда новых методов, таких, как осциллографическая, разностная, дифференциальная полярография и т. д., которые развиваются лишь в последние годы.

Классическая полярография, безусловно, не является универсальным методом исследования, так как она не позволяет определять концентрации ниже 10^{-5} моль/л и выше 10^{-2} моль/л, не очень высока и ее разрешающая способность. Создание осциллографических и других приборов с высокой чувствительностью и разрешающей способностью значительно расширяет возможности метода.

При помощи осциллографической полярографии стало возможным изучение сложных систем, компоненты которых восстанавливаются при близких значениях потенциалов (см., например, работы Фольке^{179–187}).

Осциллографическая полярография позволяет изучать кинетику электрохимических реакций органических соединений и помогает глубже понять связь между поведением вещества на электроде и его реакционной способностью^{188–192}.

Заканчивая обзор литературы о применении полярографии в органической химии, нельзя не отметить, что в подавляющем большинстве работ полярографический метод использовался лишь для качественных измерений. На пути количественных расчетов по полярографическим данным в органической химии встречается ряд трудностей, обусловленных необратимостью электродных реакций.

Большие возможности для энергетических расчетов дает знание полярографических потенциалов полуволн, поскольку известны все соотношения, необходимые для перехода от электрических характеристик к единицам тепловой энергии. В расчетах, как правило, используются разности величин $\Delta\eta_{1/2}$, стандартного и изучаемого соединений или двух форм одного соединения. Зная, что заряд грамм-эквивалента вещества составляет 0,6494 кулона, а электрическая работа при потенциале в 1В и заряде в 1 кулон эквивалентна 0,239 калориям, легко подсчитать, что работа при превращении одного моля полярографируемого вещества при $\Delta\eta_{1/2} = 1\text{V}$ равна $n \cdot 23,06 \text{ ккал/моль}$, где n — число электронов, участвующих в электродной реакции. Эта работа соответствует разности свободных энергий сравниваемых молекул.

По полярографическим данным могут быть рассчитаны энергии взаимодействия связей (см., например,⁴⁸), энергии взаимных переходов тautомеров и геометрических изомеров^{97, 98} и т. д. Однако необратимость большей части электродных реакций, в которые вступают органические соединения при полярографировании, препятствует таким расчетам, так как величина $\eta_{1/2}$ в этих случаях часто находится в сложной зависимости от концентрации вещества, pH среды, состава электролита и других факторов. Но и эти препятствия, безусловно, преодолимы, и можно надеяться, что в ближайшие годы полярографический метод получит еще более широкое и плодотворное применение в органической химии как количественный инструментальный метод исследования структуры и реакций многих классов соединений.

Большие сдвиги произошли в последние годы в приборном оформлении метода. Повышение чувствительности и разрешающей способности аппаратуры значительно расширяет границы применения полярографии. Многое можно ждать и от применения в органической химии осциллографической полярографии. Большое развитие полярография получила вследствие простоты эксперимента и свойств ртутного капельного электрода как идеально поляризуемого. Сейчас находят все большее и большее применение твердые электроды, которые в некоторых случаях незаменимы. Однако «ртутную каплю» исследователи не собираются забывать: «...еще пройдет много лет, прежде чем все ее преимущества будут изучены и использованы» (Я. Гейровский).

ЛИТЕРАТУРА

- Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **16**, 430 (1951); **17**, Supplement I, 1—31 (1952); **18**, Supplement I, 1—46 (1953); **19**, Supplement I, 1—38 (1954); **20**, Supplement I, 1—61 (1955); **21**, Supplement I, 1—76 (1956); **22**, Supplement I, 1—79 (1957); **23**, Supplement I, 1—79 (1958); **24**, Supplement I, 1—78 (1959).
- J. Neugovský, Pouzití polarografičke metody v praktické chemii, Prague, 1933.
- J. I. Lingane, B. A. Lovengel, J. Am. Chem. Soc., **72**, 438 (1950).
- H. Strelow, M. V. Stackelberg, Ztschr. Elektrochem., **54**, 51 (1950).
- J. Kouťeký, Czechoslov. J. Physic, **2**, 50 (1953).
- Я. Гейровский, Полярографический метод, теория и практическое применение, ОНТИ, 1937.
- J. Neugovský, Polarographie, Springer, Vienna, 1941.
- И. Колтгоф, Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948; И. М. Колтгофф, J. J. Lingane, Polarography, v—I—II, Interscience Publishers, N.-Y., 1952.
- Я. Гейровский, Техника полярографического исследования, ИЛ, 1951.
- M. Stackelberg, Polarographische Arbeitsmethoden, Walter de Gruyter, Berlin, 1950.
- О. Мюллер, Полярография, в сб. Физические методы органической химии, под ред. А. Вайсбергера, т. IV, ИЛ, Москва, 1955.
- G. Milner, The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes, Longmans N.-Y., 1957.
- Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, 1959.

14. А. П. Терентьев, Л. А. Яновская, сб. Реакции и методы исследования органических соединений, т. 5, Госхимиздат, 1957.
15. J. Heyrovský, P. Zuman, *Finführung in die praktische Polarographie*, Verlag Technik, Berlin, 1959.
16. St. Wawzonek, *Anal. Chem.*, **21**, 61 (1949).
17. St. Wawzonek, Там же, **22**, 30 (1950).
18. St. Wawzonek, Там же, **24**, 32 (1952).
19. St. Wawzonek, Там же, **26**, 65 (1954).
20. St. Wawzonek, Там же, **28**, 638 (1956).
21. St. Wawzonek, Там же, **30**, 661 (1958).
22. L. Gierst, D. Bergmans, R. Corbusier, *Ricerca Sci.*, **29**, Suppl. 75 (1959).
23. M. Březina, P. Zuman, *Polarographie in Medizin, Biochemie u. Pharmazie*, Akadem. Verlagsges., Leipzig, 1956.
24. M. Shikata, I. Tachi, *J. Chem. Soc. Japan*, **53**, 834 (1932).
25. M. Stackelberg, W. Strake, *Ztschr. Elektrochem.*, **53**, 347 (1949).
26. P. Kirmann, E. Saito, P. Federlin, *J. Chim. Phys.*, **49**, C 154 (1952).
27. С. Г. Майрановский, А. А. Файнзильберг, С. С. Новикова, В. А. Климова, ДАН, **125**, 351 (1959).
28. И. Я. Постовский, Р. Г. Бейлес, ЖОХ, **20**, 528 (1950).
29. B. Nygaard, L. Schotte, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 469 (1956).
30. L. Reed, I. Gunsalus, V. Schnakenberg, Q. Soper, H. Boaz, S. Kern, T. Parke, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1267 (1953).
31. N. Leonard, H. Laitinen, E. Mottus, Там же, **75**, 3300 (1953).
32. I. Krupička, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **24**, 2324 (1959).
33. E. Gergely, T. Iredale, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3226; **1951**, 13.
34. M. Fields, C. Valle мл., M. Kane, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 421 (1949).
35. D. Coulson, W. Crowell, S. Tendlick, Там же, **79**, 1354 (1957).
36. J. Holleck, H. Marsen, *Ztschr. Elektrochem.*, **57**, 944 (1953).
37. E. Colichman, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 913 (1954).
38. И. А. Валяшко, Ю. С. Розум, ЖОХ, **18**, 710 (1948).
39. V. Prelog, C. Hafliger, K. Wiesner, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 877 (1948).
40. И. Ф. Владимиров, И. Я. Постовский, ДАН, **83**, 855 (1952).
41. J. Tirouflet, J. Chane, С. г., **243**, 500 (1956).
42. M. Fields, E. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 930, (1948).
43. St. Wawzonek, I. Wang, C. Lyons, *J. Org. Chem.*, **15**, 593 (1950).
44. B. Ackerman, T. Jordan, R. Caddy, D. Swerdf, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4444 (1956).
45. C. Cavallito, J. Buck, I. Suter, Там же, **66**, 1952 (1944).
46. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, В. В. Дорофеев, ЖОХ, **30**, 38 (1960).
47. F. Ender, E. Fahrbach, H. Teubert, *Angew. Chem.*, **66**, 293 (1954).
48. F. Ender, *Ztschr. Elektrochem.*, **54**, 219 (1950).
49. Ю. П. Китаев, Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, Москва (Казань КХТИ и Хим.-ин-т ДФАН СССР), 1.
50. Р. Тафт, сб. Пространственные эффекты в органической химии, под. ред. М. С. Ньюмен, ИЛ, Москва, 1960.
51. F. L. Lambert, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5324 (1960).
52. Ch. Prevost, P. Souchay, Ch. Malen, *Bull. soc. chim. France*, **1953**, 78.
53. P. Zuman, *Acta Chim. Hungar.*, **18**, 141 (1959).
54. P. Zuman, *Ztschr. physik. Chem.*, **1958**, Sonderheft, 243.
55. P. Zuman, K. Černý, *Chem. Listy*, **52**, 1468 (1958).
56. P. Zuman, F. Šantavý, **46**, 393 (1952).
57. L. P. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw Hill, N.-Y., 1940.
58. H. H. Jaffe, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).
59. J. Koutecký, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **18**, 597 (1953).
60. R. Brdička, Там же, **19**, 41 (1954).
61. P. Zuman, Там же, **25**, 3225 (1960).
62. R. Brockman, D. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4128 (1952).
63. J. Tirouflet, *Bull. soc. chim. France*, **1956**, 274.
64. P. Zuman, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **19**, 599 (1954).
65. H. W. Nürnberg, *Angew. Chem.*, **72**, 433 (1960).
66. J. Tirouflet, E. Laviron, *Ztschr. anal. Chem.*, **173**, 43 (1960).
67. J. Tirouflet, R. Dahard, *Ricerca sci.*, **29**, Suppl. 211 (1959).
68. Я. П. Страдынь. Кандидатская диссертация, МГУ, 1960 (Рига, Ин-т органического синтеза АН ЛатвССР).
69. P. J. Elving, J. M. Markowitz, I. Rosenthal, *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 195 (1954).
70. M. I. Kabachnik, T. A. Mastrukova, A. E. Shipov, T. A. Melentyeva, *Tetrahedron*, **9**, 1/2, 10 (1960).
71. М. К. Сайкина, Учен. записки КГУ, **116**, 129 (1956).
72. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957.
73. K. Rabinowite, E. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 303 (1951).
74. M. Runner, Там же, **74**, 3567 (1952).

75. M. Runner, E. Wagner, Там же, **74**, 2529 (1952).
76. M. Kotakemori, S. Yamamoto, Ann. Rept. Takamine Lab., **5**, 147 (1953).
77. L. Wiles, J. Chem. Soc., **1952**, 1358.
78. N. Miller, E. Wagner, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1847 (1954).
79. L. Holleck, H. Marsen, H. Exner, Naturforsch., **9b**, 90 (1954).
80. B. Jamber, L. Mester, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **9**, 493 (1956).
81. J. Haas, C. Lynch, Anal. Chem., **29**, 479 (1957).
82. P. Zuman, R. Zumanova, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **21**, 123 (1956).
83. O. Müller, J. Baumberger, J. Am. Chem. Soc., **61**, 590 (1939).
84. R. Brdička, Chem. listy, **40**, 232 (1946).
85. M. Shikata, I. Tachi, J. Agr. Chem. Soc. Japan, **7**, 524 (1931).
86. Ю. П. Китаев, Труды I Всесоюзного совещания по полярографии, Кишинев, 1961.
87. M. Fedorowko, Chem. Anal. (Warsaw), **3**, 573 (1951).
88. J. Modiano, Ann. chim., **10**, 541 (1955).
89. R. Gill, H. Stonehill, J. Chem. Soc., **1952**, 1857.
90. E. Bartel, Z. Grabowski, W. Kemula, W. Turnowska-Rubaszewska, Roczniki chem., **31**, 27 (1957).
91. L. Hensler, M. Dolliver, E. Stiller, J. Am. Chem. Soc., **75**, 4013 (1953).
92. N. Luthy, B. Lamb, Anal. Chem., **29**, 1454 (1957).
93. F. Sturm, W. Hans, Angew. Chem., **67**, 743 (1955).
94. А. Г. Стромберг, Т. М. Маркачёва, ЖФХ, **28**, 679 (1954).
95. М. К. Щенникова, И. А. Коршунов, ЖФХ, **22**, 503 (1948).
96. А. Е. Арбузов, Ю. П. Китаев, ДАН, **113**, 577 (1957).
97. Ю. П. Китаев, А. Е. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1037.
98. А. Е. Арбузов, Ю. П. Китаев, Изв. Казанск. фил. АН СССР, сер. хим., **1957**, № 3, 3.
99. Ю. П. Китаев, Г. К. Будников, А. Е. Арбузов, ДАН, **127**, 818 (1959).
100. P. Elving, J. Leone, Anal. Chem., **29**, 782 (1957).
101. I. Tuytulkov, S. Viduchoff, Comp. rend. acad. Bulgare sci., **6**, 5 (1953).
102. З. В. Пушкарёва, В. И. Шишкина, Л. В. Варухина, ДАН, **91**, 89 (1953).
103. Я. И. Турьян, Ю. М. Тюрин, П. М. Зайцев, ДАН, **134**, 850 (1960).
104. В. М. Беликов, С. Г. Майрановский, Ц. Б. Корчемная, В. А. Климова, С. С. Новиков, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1675.
105. С. Г. Майрановский, В. М. Беликов, Ц. Б. Корчемная, В. А. Климова, С. С. Новиков. Там же, **1960**, 1784.
106. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, **25**, 41 (1955).
107. P. Elving, K. Teitelbaum, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3916 (1949).
108. Z. Fenclo, Chem. listy, **46**, 79 (1952).
109. A. Ryvolova, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **22**, 1114 (1957).
110. С. Г. Майрановский, Л. Д. Бергельсон, ЖФХ, **34**, 236 (1960).
111. H. Gardiner, W. Georgans, J. Chem. Soc., **1956**, 4180.
112. H. Lund, Acta. Chem. Scand., **13**, 249 (1956).
113. И. Тютюков, ЖФХ, **32**, 1389 (1958).
114. Ю. П. Китаев, Г. К. Будников, А. Е. Арбузов, ДАН, **127**, 1041 (1959).
115. C. Castor, J. Saylor, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1427 (1953).
116. P. Freeman, W. Georgans, Chem. a. Ind., **1951**, 148.
117. M. Nikazima, Y. Katumura, T. Okubo, Сборник I Международного полярографического съезда, Прага, 1951; т. I, стр. 173.
118. I. Rosenthal, P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1880 (1951).
119. P. J. Elving, I. Rosenthal, A. J. Martin, Там же, **77**, 5218 (1955).
120. P. Zuman, Chem. listy, **52**, 1468 (1958).
121. P. Zuman, Chemie (Prague), **10**, 249, 349, 482 (1958).
122. B. Kastening, L. Holleck, G. Melkonian, Ztschr. Electrochem., **2**, 130 (1956).
123. G. Crowe, C. Lynch, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3731 (1949).
124. G. Crowe, C. Lynch, Там же, **72**, 3622 (1950).
125. R. Zahradník, E. Svádek, M. Chvapil, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **24**, 347 (1959).
126. M. Livar, Chem. Zvesti, **9**, 533 (1955).
127. P. Zuman, M. Fedorowko, Ztschr. physik. Chem. (Leipzig), **209**, 376 (1958).
128. H. Kofoed, Acta Chem. Scand., **12**, 1062 (1958).
129. R. Zahradník, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **21**, 447, 1111 (1956).
130. R. Zahradník, P. Zuman, Chem. Listy, **52**, 231 (1958).
131. P. Zuman, J. Sicher, J. Krupička, M. Svoboda, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **23**, 1237 (1958).
132. P. Zuman, R. Zumanova, Chem. listy, **50**, 1908 (1956).
133. P. Zuman, R. Zumanova, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **22**, 929 (1957).
134. P. Zuman, R. Zumanova, Tetrahedron, **1**, 289 (1957).
135. V. Yambotti, V. Moret, Arch. sci. biol., **33**, 522 (1949).
136. A. Kocent, Chem. listy, **47**, 195 (1953).
137. E. Kreyčí, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **21**, 707 (1956).

138. C. Bricker, W. Vail, J. Am. Chem. Soc., **73**, 585 (1951).
 139. L. Barnes, R. Elofson, W. Jones, Там же, **72**, 210 (1950).
 140. B. Matyska, K. Klier, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **21**, 1592 (1956).
 141. G. Sartori, C. Furlani, Ricerca sci., **26**, 257 (1956).
 142. K. Schwabe, Chemische Kinetik und Polarographie, Akad. Verl., Berlin, 1955.
 143. H. Berg, H. Venneg, Ricerca sci., **26**, 646 (1957).
 144. H. Berg, H. Kapulla, Ztschr. analyt. Chem., **173**, 95 (1960).
 145. W. Hans, W. Henne, E. Meier, Ztschr. Elektrochem., **58**, 836 (1954).
 146. F. Snowdon, H. Page, Anal. Chem., **22**, 969 (1950); **24**, 1152 (1952).
 147. K. Wiesner, Ztschr. Elektrochem., **49**, 164 (1943).
 148. Я. Коутецкий, Труды IV совещания по электрохимии, М. 1956, стр. 143.
 149. С. Г. Майрановский, Тезисы докладов на III совещании по электрохимии органических соединений, М. 1960.
 150. R. Vrdička, Ztschr. Elektrochem., **64**, 16 (1960).
 151. С. Г. Майрановский, Л. И. Лишета, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 3025 (1960).
 152. С. Г. Майрановский, ДАН, **133**, 162 (1960).
 153. М. А. Лошкарёв, А. И. Черников, ЖФХ, **27**, 1718 (1953).
 154. J. Volke, Experientia, **XIII/7**, 274 (1957).
 155. J. Volke, Ztschr. phys. Chem., **1958**, Sonderheft, 268.
 156. J. Los, K. Wiesner, J. Am. Chem. Soc., **75**, 6346 (1953).
 157. J. Los, L. Simpson, K. Wiesner, Там же, **78**, 1564 (1956).
 158. W. Ried, M. Wilk, Ann., **590**, 91 (1954).
 159. J. Bunnell, T. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5363 (1956).
 160. E. Gagliardo, Ricerca sci., **20**, 1282 (1950).
 161. C. Prevost, P. Souchay, Ch. Mallen, Bull. soc. chim. France, **1953**, 78.
 162. G. Giacometti, Ricerca sci., **26**, 2167 (1956).
 163. L. Holleck, G. Meklonian, B. Kastening, Ztschr. phys. Chem., **1958**, Sonderheft, 251.
 164. В. Д. Безуглый, Тезисы докладов на I Всесоюзном совещании по полярографии, Кишинев, 1959.
 165. C. Bennett, P. Elving, J. Electrochem. Soc., **104**, № 8, 172 С (1957).
 166. C. Bennett, P. Elving, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **25**, 3213 (1960).
 167. G. Hoijtink, Rec. trav. chim. Pays-Bas., **74**, 1595 (1955).
 168. S. Basu, R. Bhattacharya, J. Chem. phys., **25**, 596 (1956).
 169. G. Hoijtink, E. Boer, P. Meig, W. Weiland, Rec. trav. chim., Pays-Bas., **75**, 487 (1956).
 170. J. Bergman, Trans. Faraday Soc., **52**, 690 (1956).
 171. S. Koide, I. Tachi, J. Electrochem. Soc. Japan, **23**, 522 (1955).
 172. J. Fernandez-Alonso, R. Domingo, Nature, **179**, 829 (1957).
 173. С. А. Войткевич, ЖФХ, **26**, 869 (1952).
 174. З. В. Пушкарёва, Л. В. Варюхина, С. Ю. Кокошко, ДАН, **108**, 1098 (1956).
 175. Л. В. Варюхина, З. В. Пушкарёва, ЖОХ, **26**, 1740 (1956).
 176. С. В. Горбачёв, С. Ф. Белевский, ЖФХ, **31**, 1656 (1957).
 177. L. Holleck, R. Schindler, Ztschr. Electrochem., **60**, 1142 (1956).
 178. J. Komenda, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **24**, 903 (1959).
 179. J. Volke, V. Volkova, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., **20**, 908 (1955).
 180. J. Volke, V. Volkova, Там же, **20**, 1332 (1955).
 181. J. Volke, Там же, **22**, 1777 (1957).
 182. J. Volke, Там же, **23**, 221 (1958).
 183. J. Volke, Там же, **23**, 1486 (1958).
 184. J. Volke, R. Kubíček, F. Šantavy, Там же, **25**, 871 (1960).
 185. J. Volke, R. Kubíček, F. Šantavy, Там же, **25**, 1510 (1960).
 186. J. Volke, P. Valenta, Там же, **25**, 1580 (1960).
 187. J. Holubek, J. Volke, Там же, **25**, 3286 (1960).
 188. G. Dušinsky, Chem. zvesti, **14**, 764 (1960).
 189. L. Molnář, K. Molnárová, E. Benická, Там же, **14**, 783 (1960).
 190. J. Volke, Там же, **14**, 807 (1960).
 191. R. Kalvoda, Там же, **14**, 867 (1960).
 192. P. Zumán, Там же, **14**, 869 (1960).