

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СПИРОЦИКЛОПЕНТИЛ МАЛОНИЛ ПЕРОКСИДА

© 2021 г. М. Д. Веденяпина^{а,*}, А. М. Скундин^{б,**}, В. А. Виль^{а,***},
М. М. Казакова^{а,****}, Я. А. Барсегян^{а,*****}

^а Российская академия наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

^б Российская академия наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

**e-mail: askundin@mail.ru

***e-mail: vera_yill@mail.ru

****e-mail: frau.marinakazakova@yandex.ru

***** e-mail: yana-barsegyan@mail.ru

Поступила в редакцию 30.01.2020 г.

После доработки 25.02.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

Методом циклической вольтамперометрии изучено анодное поведение золота в растворах, содержащих спироциклопентил малонил пероксид. Установлено, что при анодном процессе происходит растворение золота с образованием комплексных однозарядных катионов с спироциклопентил малонил пероксидом в качестве лиганда, причем, коррозия золота в этом случае протекает при менее положительных потенциалах (около 500 мВ), чем в фоновом растворе.

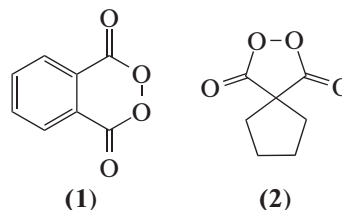
Ключевые слова: диацилпероксиды, электроокисление, циклическая вольтамперометрия, поверхностные комплексные соединения, спироциклопентил малонил пероксид.

DOI: 10.31857/S0044453721010313

Пероксиды широко применяются в различных областях жизнедеятельности [1–4]. В настоящее время интенсивно исследуются противомаларийные свойства пероксидов. Современным направлением медицинской химии пероксидов стал поиск веществ с антигельминтной, фунгицидной, и противовирусной активностью [5, 6]. Синтетические подходы к конструированию циклического пероксидного фрагмента привлекают повышенное внимание в настоящее время [7–10].

Электрохимия органических пероксидов получила активное развитие при разработке методов их анализа [11, 12], и изучении механизмов окисления – восстановления O–O-фрагмента [13, 14]. Нами ранее было изучено [15] электрохимическое поведение фталоил пероксида (1) на Au электроде в водном растворе. Была показана высокая активность в катодном процессе восстановления и образование поверхностных комплексов золота с фталоил пероксидом в процессе анодного окисления пероксида. При изучении электрохимического поведения спироциклопентил малонил пероксида (2) в катодной области на золотом электроде в водном растворе был сделан

вывод о двух одноэлектронных последовательных процессах восстановления исследуемого пероксида и предложена схема его катодного восстановления [16].



Золото часто рассматривается как идеальный металл для исследования электрохимического поведения органических соединений на твердых электродах в водных средах. Такой упрощенный вывод можно сделать на основании того, что золото обладает очень слабыми хемосорбирующими свойствами и, соответственно, обширной двойнослойной областью потенциалов, в которой в присутствии большинства чистых электролитов не протекают фарадеевские процессы.

Однако во многих исследованиях показано, что электрохимия поликристаллического золота

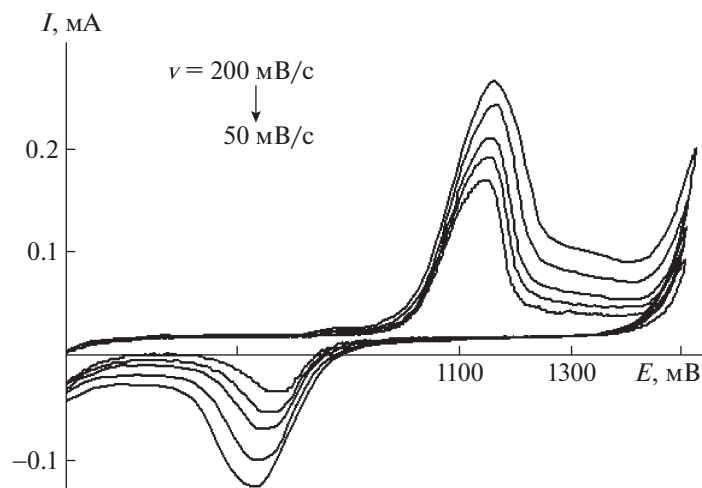


Рис. 1. ЦВА в растворе **2** в 0.05 М Na_2SO_4 при скоростях развертки потенциала 50, 75, 100, 150 и 200 мВ/с.

в водном растворе является значительно более сложной. Некоторые важные общие особенности процессов электрохимического поверхностного окисления благородных металлов связаны с эффектами специфической адсорбции анионов [17, 18].

Чтобы иметь общую картину поведения спироциклопентил малонил пероксида (**2**) в широком диапазоне потенциалов в настоящей работе было изучено электрохимическое поведение спироциклопентил малонил пероксида (**2**) в анодной области на золотом электроде в водном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спироциклопентил малонил пероксид $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ (**2**) был получен по литературной методике [19]. Белое кристаллическое твердое вещество, $T_{\text{пл}} = 39\text{--}40^\circ\text{C}$ (лит. т. пл. = 41°C [20]).

^1H ЯМР (300.13 МГц, CDCl_3 , δ): 1.96–2.01 (м, 4H), 2.22–2.27 (м, 4H).

^{13}C ЯМР (75.48 МГц, CDCl_3 , δ): 26.6, 37.6, 46.8, 175.6.

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали золотую проволоку диаметром 0.3 мм, погруженную в рабочий раствор на 5 мм. Вспомогательным электродом служила таких же размеров платиновая проволока, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод с двойной мембраной ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(3.5\text{M})$). Рабочий и вспомогательный электроды перед началом работы травили в царской водке и затем подвергали попеременной катодно-анодной поляризации в растворе 0.5 М H_2SO_4 . Концентрация исследуемого пероксида составляла 0.02 моль/л. Используемые растворы готовились в день проведения

эксперимента. Фоновым служил 0.05 М раствор Na_2SO_4 . Эксперименты проводили при температуре 25°C в атмосфере аргона. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали при помощи потенциостата IPC-Compact, управляемого компьютером.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При погружении золотого электрода в исследуемый раствор на этом электроде устанавливался стационарный потенциал около 0.4 В относительно хлорсеребряного электрода. Именно этот потенциал обычно использовался в качестве начального потенциала при регистрации ЦВА. На рис. 1 приведены ЦВА, полученные в диапазоне потенциалов от 0.4 до 1.5 В при разных скоростях развертки потенциала.

На ЦВА, зарегистрированных в указанных выше условиях, отмечаются четкие анодный и катодный максимумы, причем форма анодного максимума близка к форме максимумов на ЦВА с диффузионным контролем [21]. Зависимость тока анодного максимума $I_{a,p}$ от корня из скорости развертки потенциала v линейна и проходит через начало координат (рис. 2). Наклон прямой на рис. 2 составляет 5.8×10^{-4} ($\text{A c}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$), что совпадает с наклоном аналогичной зависимости для первого катодного максимума, приведенного в [16], где исследовалось восстановление **2** в том же растворе на золотом электроде методом ЦВА в диапазоне потенциалов от 0.5 до -1.5 В. Это совпадение позволяет предполагать, что в обоих случаях диффундируют одни и те же частицы. Но в [16] исследовался катодный процесс, в котором восстанавливался собственно диффундирующий **2**, а в настоящей работе рассматривается анодный процесс, не связанный непосредственно с его

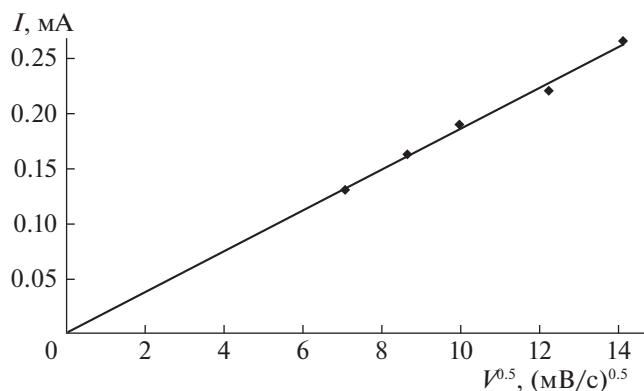


Рис. 2. Зависимость тока анодного максимума от квадратного корня из скорости развертки потенциала по данным ЦВА рис. 1.

окислением. Можно предполагать, однако, что в данном случае анодный процесс сводится к окислению золота с образованием комплексного соединения ионов Au(I) с **2**. Именно такой механизм анодного процесса на золоте был предложен в [22] при исследовании в растворах диазиридинов и их предшественников и **2**, 4-дихлорфеноксисукусной кислоты. Важно подчеркнуть, что именно комплексообразование иона золота с молекулами субстрата обеспечивает протекание анодного процесса с достаточно заметной скоростью в интервале потенциалов $E = 0.92-1.30$ В. Именно энергия комплексообразования, т.е. процесса



обеспечивает деполаризацию анодного растворения золота. Образовавшиеся комплексные катионы хемосорбируются на поверхности золота, а их избыток удаляется в объем раствора. Отношение площади анодного пика (Q_a) к площади катодного (Q_k) пика на ЦВА **2** для скорости развертки 50 мВ/с равно 2.9, что еще раз подтверждает, что продукт окисления **2** только частично остается на поверхности электрода, а значительная часть его переходит в раствор. Если регистрировать ЦВА в тех же условиях в фоновом растворе, не содержащем **2**, то окисление золота происходит при гораздо более положительных потенциалах, и никаких максимумов в области 0.92–1.30 В не проявляется (рис. 3). В целом ЦВА, представленные на рис. 3, относящиеся к раствору без субстрата, согласуются с данными литературы [17, 18, 23].

Как видно из рис. 1, при катодной поляризации в диапазоне потенциалов от +1.5 до +0.9 В (после анодного импульса) электрод остается пассивным и катодный ток на нем ничтожен. Если после достижения потенциала +0.9 В вновь начать анодную поляризацию, то никакой анодный максимум тока не регистрируется, т.е. электрод остается пассивным. Несомненно, что пассивация электрода обусловлена блокированием поверхности электрода продуктами анодного процесса (комплексным катионом $[C_7H_8O_4 \cdot Au]^+$). Если, однако, регистрировать катодную ветвь ЦВА до потенциала не +0.9, а +0.4 В (как на рис. 1), то проявляется катодный максимум в области потенциалов 0.7–0.8 В, и электрод депассивируется. На анодной ветви ЦВА, снятой от потенциала +0.4 В, проявляется нормальный анодный максимум, соответствующий анодному процессу,

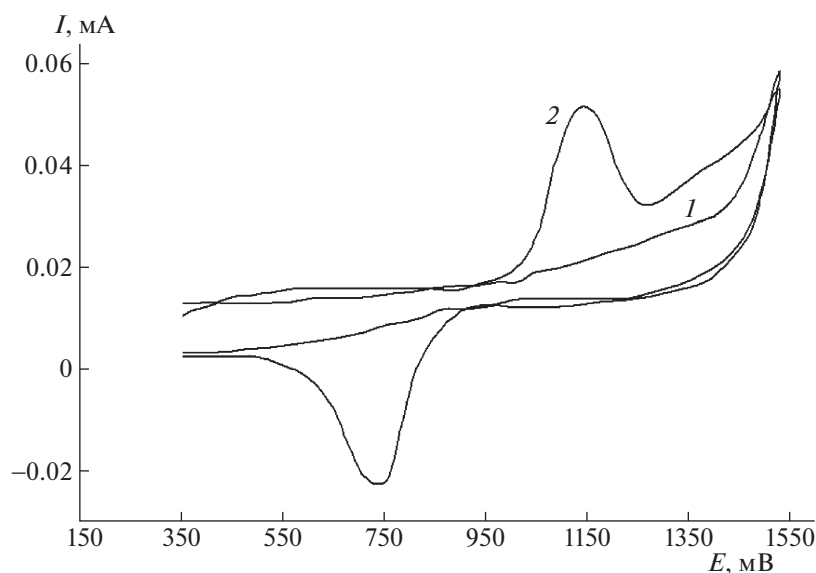


Рис. 3. ЦВА в растворе фона, 0.05 М Na₂SO₄ (1) и в растворе **2** на фоне 0.05 М Na₂SO₄ (2). Скорость развертки потенциала 200 мВ/с.

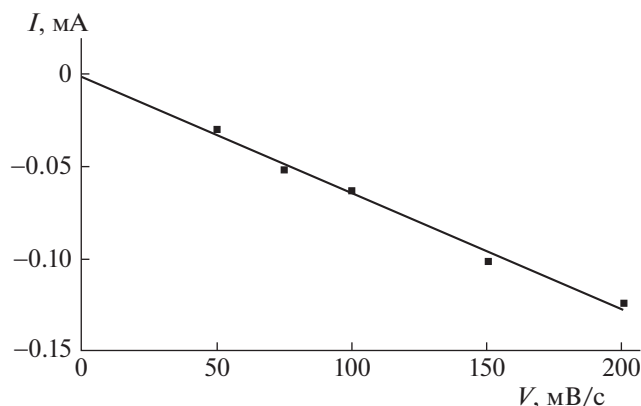


Рис. 4. Зависимость тока катодного максимума от скорости развертки потенциала по данным ЦВА рис. 1.

протекающему на “чистой” поверхности золотого электрода.

Значение тока катодного максимума увеличивается пропорционально скорости развертки потенциала (рис. 4). Таким образом, количество электричества, соответствующее этому катодному максимуму, не зависит от скорости развертки потенциала и может служить мерой количества вещества, хемосорбированного на электроде при потенциале +1.15 В.

Как уже отмечалось, ток в анодном максимуме возрастает пропорционально корню из скорости развертки потенциала. Следовательно, количество электричества в этом анодном максимуме уменьшается пропорционально корню из скорости развертки потенциала. При использованных в настоящей работе скоростях развертки потенциала 50, 75, 100, 150 и 200 мВ/с количество электричества в анодном максимуме составило около 0.33, 0.39, 0.27, 0.22 и 0.185 мКл. Количество электричества в катодном максимуме при всех скоростях развертки потенциала было близко к 0.1 мКл. С учетом возможного фактора шероховатости поверхности золотого электрода (несколько единиц) это количество электричества примерно соответствует плотному мономолекулярному заполнению поверхности электрода хемосорбированным веществом [17].

Полученные данные обнаруживают для Au-электрода существование характерной электрохимической коррозии в среде не только азот- и хлорсодержащих органических соединений, с образованием продуктов, прочно адсорбированных на поверхности электрода, но и в среде спироциклопентил малонил пероксида. Поэтому можно предполагать существование на поверхности Au электрода в условиях сканирования потенциала равновесия между свободной поверхностью электрода и поверхностным комплексом субстрата с золотом. При этом каждому из этих гранич-

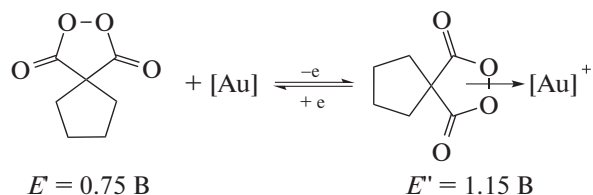


Рис. 5. Образование поверхностного комплекса спироциклопентил малонил пероксида с золотым электродом.

ных состояний Au отвечают свои значения потенциалов (рис. 5). Причем эти значения будут отличаться для разных субстратов [15].

Найденная электрохимическая активность изученного в данной работе пероксида на золотом массивном электроде может быть использована для разработки электрохимических методов анализа подобных веществ, а также для изучения механизма окисления-восстановления ацилпероксидов в широком интервале потенциалов и для выявления наиболее активных соединений этого класса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Chemistry of Peroxides / Сост. Rappoport Z. John Wiley & Sons, 2006. 1440 p.
2. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Kashin A.S. et al. // Tetrahedron. 2008. V. 64. P. 7944–7948.
3. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Kutkin A.V. // Central Eur. J. Chem. 2006. V. 4. P. 207–215.
4. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Krylov I.B. et al. // Org. Biomol. Chem. 2008. V. 6. P. 4435–4441.
5. Cowan N., Yaremenko I.A., Krylov I.B., Terent'ev A.O., Keiser J. // Bioorg. Med. Chem. 2015. V. 23. P. 5175.
6. Vil' V.A., Yaremenko I.A., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O. // Molecules 2017. V. 22. P. 1881.
7. Terent'ev A.O., Kutkin A.V., Troizky N.A. et al. // Synthesis. 2005. V. 13. P. 2215. <https://doi.org/10.1055/s-2005-872093>
8. Terent'ev A.O., Vil' V.A., Gorlov E.S. et al. // J. Org. Chem. 2016. V. 81. P. 810.
9. Vil' V.A., Gomes G.D., Bityukov O.V., Lyssenko K.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 3372. <https://doi.org/10.1002/anie.201712651>.
10. Yaremenko I.A., Terent'ev A.O., Vil' V.A. et al. // Chem. A Eur. J. 2014. V. 20. P. 10160–10169.
11. Horozova E., Dimcheva N., Jordanova Z. // Bioelectrochemistry 2002 V. 58. P. 181.
12. Laine D.F., Roske Ch.W., Cheng I.F. // Analytica Chimica Acta. 2008. V. 608. P. 56.
13. Ferdousi B.N., Islam M., Okajima T., Ohsaka T. // Electrochimica Acta. 2007. V. 53. P. 968.

14. *Baron R., Darchen A., Hauchard D.* // *Electrochimica Acta*. 2006. V. 51. P. 1336.
15. *Веденяпина М.Д., Виль В.А., Терентьев А.О., Веденяпин А.А.* // *Изв. РАН сер. хим.* 2017. № 11. С. 2044.
16. *Веденяпина М.Д., Скундин А.М., Виль В.А. и др.* // *Журн. физ. хим.* 2020. № 4. С. 624.
17. *Burke L.D. and P.F. Nugent P.F.* // *Gold Bulletin*. 1997. V. 30. № 2. P. 43.
18. *Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E., Barnett B., Mozota J.* // *J. Electroanal. Chem.* 1979. V. 100. P. 417.
19. *Terent'ev A.O., Vil' V.A., Gorlov E.S. et al.* // *Chemistry Select*. 2017. V. 2 (11). P. 3334–3341. <https://doi.org/10.1002/slct.201700720>
20. *Griffith J.C., Jones K.M., Picon S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132 (41). P. 14409.
21. *Galus Z.* *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, Wiley, Chichester–New York, 1976, 520 p.
22. *Симакова А.П., Веденяпина М.Д., Кузнецов В.В. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2014. № 2. С. 344.
23. *Ferro C.M., Calandra G.J., Arvia A.-J.* // *J. Electroanal. Chem.* 1975. V. 65. P. 963–988.