

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СПИРОЦИКЛОПЕНТИЛМАЛОНИЛПЕРОКСИДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2020 г. М. Д. Веденяпина^{a,*}, А. М. Скундин^{b,**}, В. А. Виль^{a,***},
М. М. Казакова^{a,****}, Я. А. Барсегян^{a,*****}

^aРоссийская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

^bРоссийская академия наук, 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 21.05.2019 г.

После доработки 26.08.2019 г.

Принята к публикации 10.09.2019 г.

Проведено исследование электрохимического восстановления спироциклопентил-малонилпероксида в водной среде методом циклической вольтамперометрии на золотом стационарном электроде. На основании расчетов, произведенных по параметрам циклических вольтамперограмм, снятых при разных скоростях развертки, сделан вывод о двух одноэлектронных последовательных процессах восстановления исследуемого пероксида и предложена схема его катодного восстановления.

Ключевые слова: диацилпероксиды, электровосстановление, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0044453720040238

Развитие химии органических пероксидов обусловлено их высокой биологической активностью, что позволяет применять их в различных областях жизнедеятельности человека [1–3]. В медицинской химии органических пероксидов актуальны синтез и анализ таких соединений, обладающих антималярийной [4–6], противоопухолевой, антигельминтной и противовирусной активностью [7–10]. Поэтому синтез циклического пероксидного фрагмента привлекает в настоящее время повышенное внимание [11–18].

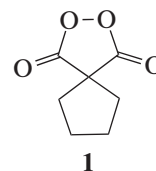
Биологическая активность пероксидов тесно связана с их окислительно-восстановительными свойствами. Поэтому электрохимические методы являются самыми востребованными для изучения свойств органических пероксидов [19–22]. Для этих соединений характерно наличие на циклических вольтамперограммах (ЦВА-кривых) необратимых пиков восстановления в широком интервале потенциалов [19, 20]. Изучение электрохимического восстановления природного пероксида Артемизинина (Qinghaosu), обладающего высокой противомаларийной активностью [4–6], а также родственных синтетических бициклических пероксидов методом ЦВА показало

наличие на кривых необратимых пиков восстановления [20–22].

В настоящей работе синтезирован спироциклопентилмалонилпероксид и исследовано электрохимическое восстановление его в водной среде с помощью метода ЦВА. В качестве рабочего электрода использована золотая проволока. Изучение поведения золотого электрода в водном растворе синтезированного пероксида проведено с целью определения области потенциалов протекания этой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спироциклопентилмалонилпероксид $C_7H_8O_4$ (1) получали по методике [23], его характеристики – с помощью спектроскопии 1H ЯМР и ^{13}C ЯМР. Спектры ЯМР регистрировали на приборе “Bruker AM 300”.



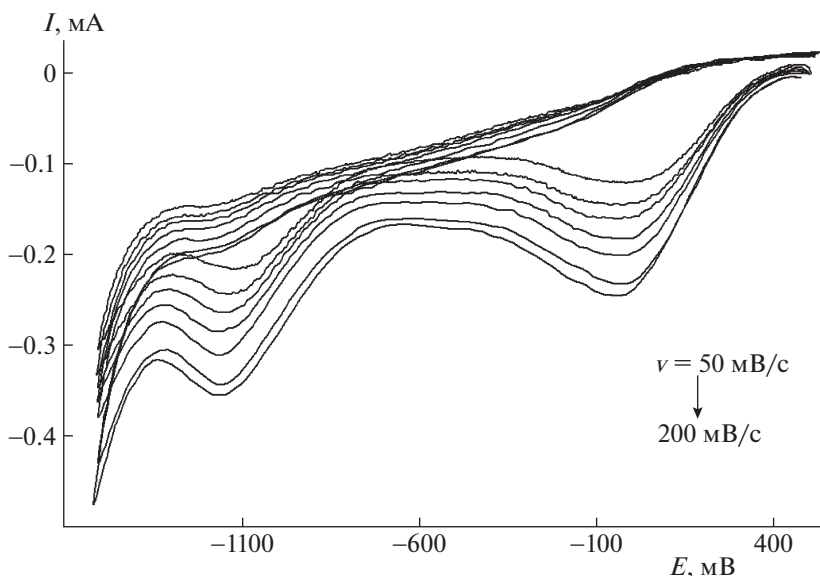


Рис. 1. ЦВА восстановления **1** на Au-электроде при различных скоростях сканирования потенциала v (50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 мВ/с).

Спироциклопентилмалонилпероксид (**1**) – белое кристаллическое твердое вещество, т.пл. = 39–40°C (41°C [24]). ^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 0.5 см. Вспомогательным электродом служила такая же размеров платиновая проволока, а электродом сравнения – хлорсеребряный электрод с двойной мембраной ($\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(3.5\text{ M})$). Рабочий и вспомогательный электроды перед началом работы обрабатывали смесью $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3) 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 готовили в день проведения эксперимента. Фоновым электродом служил 0.05 М водный раствор Na_2SO_4 . Эксперименты проводили при температуре 25°C в атмосфере аргона. Циклические вольтаммограммы (ЦВА) регистрировали при помощи потенциостата ИРС-Сомраст, управляемого компьютером.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При регистрации ЦВА соединения **1** на Au-электроде в интервале потенциалов E от –1.5 до –0.5 В (рис. 1) получены необратимые катодные пики, высота которых при регистрации следующих циклов практически не уменьшалась. На ка-

тодной ветви зарегистрированы два пика в интервале потенциалов E_1 от –750 до 380 В и E_2 от –1350 до –830 В, а на анодной ветви откликов на ЦВА не выявлено. Мы предполагаем, что два максимума соответствуют двум последовательным процессам – присоединению одного и второго электронов.

На рис. 1 приведены кривые ЦВА, полученные для различных скоростей сканирования потенциала от 50 до 200 мВ/с. Видно, что с увеличением скорости развертки потенциала оба катодных максимума смещаются в отрицательную область, а высота пиков $I_{p,c}$ увеличивается. Из рис. 2 видно, что значения максимумов токов $I_{p,c}$ для пика в интервале потенциалов E_1 ложатся на прямую в координатах $I_{p,c}-v^{0.5}$, которая проходит через начало координат. Из этого следует, что восстановление пероксида в данном интервале потенциалов лимитируется стадией диффузионного подвода субстрата к поверхности электрода. Аналогичные зависимости наблюдались и для электрохимических превращений других пероксидов [25–27]. Следует отметить, что значения токов в максимуме, приведенные на рис. 2, были отсчитаны от фонового тока при соответствующих потенциалах. Эта поправка, как видно из рис. 1, невелика. С определенным приближением можно считать, что здесь применимо уравнение Рэндлса–Шевчика [28]:

$$I_{p,c} = 0.496S\alpha^{0.5}n_a^{0.5}nFc_0(FD/RT)^{0.5}v^{0.5}, \quad (1)$$

где S – площадь поверхности рабочего электрода, c_0 – концентрация пероксида в ячейке, F – число

Фарадея, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура опыта, D – коэффициент диффузии, α – коэффициент переноса электрона и n_a – число электронов, участвующих в лимитирующей стадии переноса заряда, n – число электронов, переносимых диффундирующей частицей. Как правило, $n_a = 1$.

Для определения коэффициента α можно воспользоваться двумя методами расчета. Во-первых, его можно рассчитать из зависимости потенциала максимума от логарифма скорости развертки [21, 22]:

$$dE_p/d \lg v = -1.151 \times 0.0257 / \alpha n_a. \quad (2)$$

Во-вторых, коэффициент α можно оценить из формы ЦВА. Известно соотношение между этим коэффициентом и разностью потенциалов в максимуме тока и при токе, равном половине максимального ($\Delta E_{p/2}$):

$$\alpha n_a = 1.857 \times 0.025 / \Delta E_{p/2}. \quad (3)$$

На рис. 3 приведена зависимость потенциала первого максимума от логарифма скорости развертки. Аппроксимация данных с помощью метода наименьших квадратов приводит к линейной функции с угловым коэффициентом 0.134 В, что дает значение $\alpha n_a = \alpha = 0.22$. Расчеты по уравнению (3) для максимумов, зарегистрированных при разных скоростях развертки потенциала, дают значения α в диапазоне от 0.20 до 0.23. Таким образом, можно считать, что оба метода расчета α дают согласующиеся результаты.

В работе [25] для восстановления [1,2-бис(*трет*-бутилперокси)этил]бензола на платиновом электроде было получено $\alpha n_a = \alpha = 0.14$. Столь низкое значение коэффициента α было объяснено одновременным протеканием двух реакций – присоединения электрона к молекуле пероксида и разрывом в нем O–O-связи. Можно предполагать, что такое объяснение справедливо и для первого этапа восстановления спироциклопентилмалонилпероксида.

Уравнение (1) дает возможность рассчитать коэффициент диффузии реагирующего вещества с учетом известного значения коэффициента α . Если рабочий электрод – проволока диаметром 0.3 мм, погруженная на глубину 0.5 см, то площадь ее поверхности составляет 0.5 см². Тогда из формулы (1) с учетом наклона прямой (рис. 2), составляющего $5.67 \times 10^{-4} \text{ Ас}^{1/2}/\text{В}^{1/2}$, имеем коэффициент диффузии $D = 1.8 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Второй катодный максимум отражает процесс восстановления продукта, образовавшегося в результате первого восстановительного процесса. Зависимость тока второго максимума от скорости сканирования потенциала (с учетом фонового то-

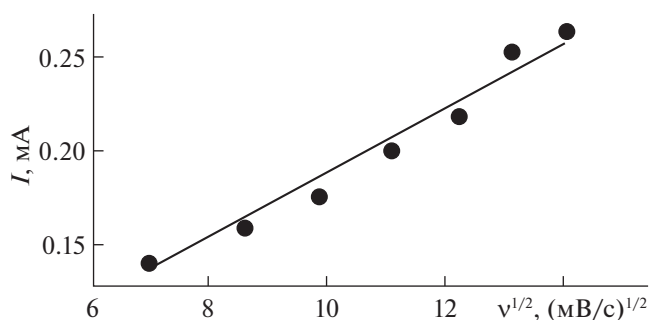


Рис. 2. Зависимость значений тока первого пика ($I_{p,c}$) ЦВА на рис. 1 от скорости сканирования потенциала.

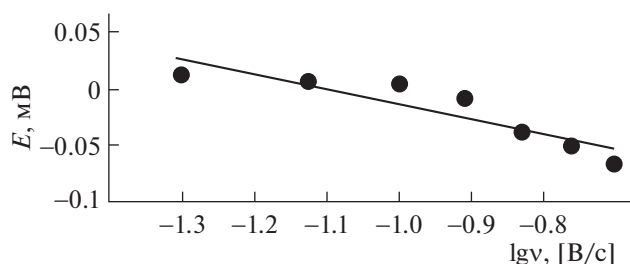


Рис. 3. Зависимость значений потенциалов первого пика (E_{1p}) ЦВА на рис. 1 от скорости развертки потенциала.

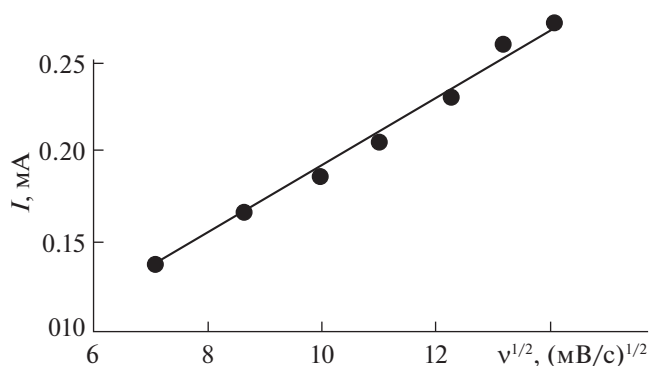


Рис. 4. Зависимость значений тока второго пика ($I_{p,c}$) ЦВА на рис. 1 от скорости сканирования потенциала.

ка при потенциалах этого максимума) приведена на рис. 4.

Угловой коэффициент линейной аппроксимированной функции на рис. 5 составляет $6.27 \times 10^{-4} \text{ Ас}^{1/2}/\text{В}^{1/2}$, что незначительно отличается от наклона соответствующей прямой для первого максимума. Такая близость значений угловых коэффициентов указывает на близость произведений $c_0 D^{1/2} \alpha^{1/2}$ для исходного спироциклопентилмалонилпероксида и продукта его одноэлектронного восстановления на первом катодном

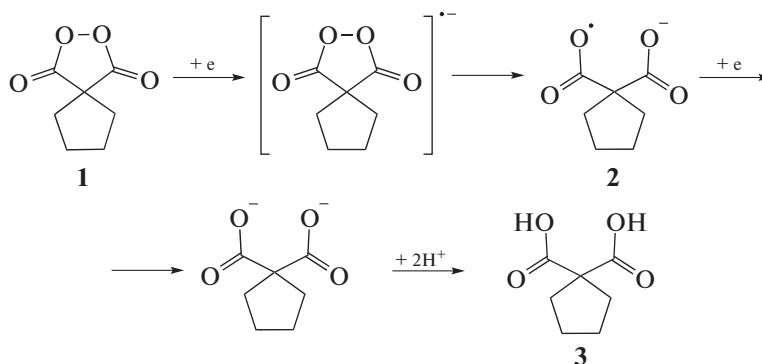


Схема 1. Предполагаемый механизм катодного восстановления пероксида 1.

максимуме. О значении коэффициента переноса α для процесса при втором максимуме можно также судить по форме второго максимума и по зависимости потенциала этого максимума от логарифма скорости развертки потенциала. Такая зависимость показана на рис. 5. Аппроксимация данных на рис. 5 также выполнена с помощью метода наименьших квадратов. Угловой коэффициент полученной линейной функции составляет 0.0675 В, и ему соответствует значение $\alpha = 0.57$. Существенное отличие этой величины от коэффициента переноса в процессе первого максимума указывает на различие механизмов процессов присоединения первого электрона к молекуле 1, и присоединения второго электрона к продукту первичного восстановления 1. В данном случае процесс сводится к присоединению электрона, и значение α близко к классическому $\alpha = 0.5$.

Продукт первичного восстановления пероксида 1 образуется в процессе восстановления при первом максимуме и сосредоточен в объеме раствора около поверхности электрода. Толщина этого слоя составляет примерно $\sqrt{\pi Dt}$, где t – время прохождения максимума. В данном случае для скорости развертки потенциала 200 мВ/с значение $t \approx 3$ с [29, 30].

Можно предположить, исходя из проведенных электрохимических исследований и расчетов, что переход электронов на связь О–О происходит по

диссоциативному восстановительному механизму (Схема 1) [19–22]. При переносе электрона связь О–О расщепляется с образованием анион-радикала 2, который впоследствии восстанавливается на электроде во втором гетерогенном электронном переносе, что приводит к образованию дикарбоновой кислоты 3.

Таким образом, на основании расчетов, произведенных по параметрам ЦВА, снятых при разных скоростях развертки со спироциклопентил-малонилпероксида в водной среде на золотом стационарном электроде, можно сделать вывод о двух одноэлектронных последовательных процессах восстановления исследуемого пероксида в широком диапазоне потенциалов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patnaik P. Peroxides, Organic. N.J.: John Wiley & Sons, Inc., 2006. P. 719–740.
2. The Chemistry of Peroxides / Ed. by Z. Rappoport. N.J.: John Wiley & Sons, 2006. 1440 p.
3. Klapötke T.M., Wloka T. Peroxides Explosived. N.J.: John Wiley & Sons, Ltd., 2009. 28 p.
4. Xu T., Feng Q., Jacob M.R., Avula B. et al. // Antimicrob. Agents Chemother. 2011. T. 55. № 4. P. 1611.
5. Tu Y.Y., Ni M.Y., Zhong Y.R. et al. // Yao Xue Xue Bao. 1981. V. 16. № 5. P. 366.
6. Miller L.H., Su X. // Cell. 2011. V. 146. № 6. P. 855.
7. Vil' V.A., Yaremenko I.A., Ilovaisky A.I. et al. // Molecules. 2017. V. 22 (11). P. 1881. <https://doi.org/10.3390/molecules22111881>
8. Cowan N., Yaremenko I.A., Krylov I.B. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2015. V. 23 (16). P. 5175.
9. Yaremenko I.A., Syroeshkin M.A., Levitsky D.O. et al. // Med. Chem. Res. 2017. V. 26 (1). P. 170.
10. 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>

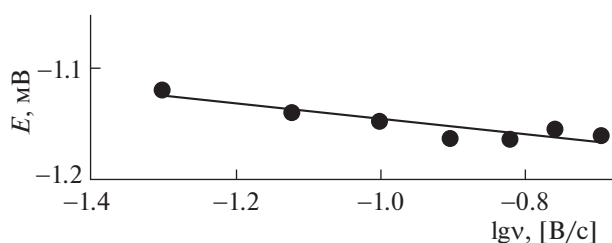


Рис. 5. Зависимость значений потенциалов второго пика (E_{2p}) ЦВА на рис. 1 от скорости развертки потенциала.

11. *Terent'ev A.O., Platonov M.M., Krylov I.B. et al.* // *Org. Biomol. Chem.* 2008. V. 6 (23). P. 4435.
<https://doi.org/10.1039/b809661a>
12. *Terent'ev A.O., Borisov D.A., Semenov V.V. et al.* // *Synthesis.* 2011. V. 13. P. 2091.
<https://doi.org/10.1055/s-0030-1260027>
13. *Terent'ev A.O., Sharipov M.Y., Krylov I.B. et al.* // *Org. Biomol. Chem.* 2015. V. 13(5). P. 1439.
<https://doi.org/10.1039/c4ob01823k>
14. *Terent'ev A.O., Yaremenko I.A., Chernyshev V.V. et al.* // *J. Org. Chem.* 2012. V. 77 (4). P. 1833.
<https://doi.org/10.1021/jo202437r>
15. *Gomes G.D., Yaremenko I.A., Radulov P.S. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56 (18). P. 4955.
<https://doi.org/10.1002/anie.201610699>
16. *Vil' V.A., Gomes G.D., Bityukov O.V., Lyssenko K.A. et al.* // *Ibid.* 2018. V. 57(13). P. 3372–3376.
<https://doi.org/10.1002/anie.201712651>
17. *Yaremenko I.A., Terent'ev A.O., Vil' V.A. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20 (32). P. 10160.
<https://doi.org/10.1002/chem.201402594>
18. *Terent'ev A.O., Yaremenko I.A., Vil' V.A., Dembitsky V.M. et al.* // *Synthesis.* 2013. V. 45. P. 246.
<https://doi.org/10.1055/s-0032-1317895>
19. *Stringle D.L.B., Magri D.C., Workentin M.S.* // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 178–188.
20. *Donkers R.L., Workentin M.S.* // *Ibid.* 2001. 7. 18. P. 4012.
21. *Magri D.C., Workentin M.S.* // *Ibid.* 2008. V. 14. P. 1698.
22. *Donkers R.L., Workentin M.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 1688.
23. *Terent'ev A.O., Vil' V.A., Gorlov E.S. et al.* // *Chemistry Select.* 2017. V. 2 (11). P. 3334.
<https://doi.org/10.1002/slct.201700720>
24. *Griffith J.C., Jones K.M., Picon S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132 (41). P. 14409.
25. *Веденяпина М.Д., Шарипов М.Ю., Терентьев А.О. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90 (2). С. 290.
26. *Веденяпина М.Д., Симакова А.П., Борисов Д.А. и др.* // *Конденс. среды и межфаз. гран.* 2012. Т. 14. № 3. С. 297.
27. *Веденяпина М.Д., Симакова А.П., Платонов М.М. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87 (3). С. 418.
28. *Хенце Г.* Полярография и вольтамперометрия. М.: “БИНОМ. Лаборатория знаний”, 2008. 284 с.
29. *Delahay P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. iss. 5. P. 1190–1196
30. *Делахей П.* Новые приборы и методы в электрохимии / Пер. с англ. под ред. Б.В. Эршлера. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 510 с.