ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 972–979

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК: 544.653;543.632.545;547-39;547-32

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КАЛИЕВОЙ СОЛИ МОСТИКОВОГО 1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА

© 2023 г. М. В. Поляков[a,*], М. Д. Веденяпина[a], А. М. Скундин[b], И. А. Яременко[a], П. С. Радулов[a], В. В. Кузнецов[a,]**

[a]*ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*

[b]*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской акаемии наук, Москва, Россия*

**e-mail: SatPolyak@yandex.ru*

***e-mail: kuznvv@yandex.ru*

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.
После доработки 26.01.2023 г.
Принята к публикации 30.01.2023 г.

Методом ЦВА изучено поведение гладкого золотого электрода в водных растворах калиевой соли мостикового 1,2,4,5-тетраоксана, содержащей биперокисдный циклический фрагмент. Подробно проанализирован катодный процесс, в котором показано участие четырех электронов, изучены продукты электролиза калиевой соли и предложен механизм протекания реакции.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, катодное восстановление, пероксид, тетраоксан

DOI: 10.31857/S0044453723070221, **EDN:** SMEKND

Редокс свойства органических пероксидов имеют большое значение в оценке потенциальных свойств биологически активных соединений. Установлено, что циклические пероксиды проявляют антигельминтную [1, 2], антипротозойную [3–5], фунгицидную [6–9], противовирусную [10–13] и противораковую активности [14–16]. Знания о редокс свойствах биологически активных соединений также позволяет предположить пути дальнейшего преобразования таких веществ в биологических системах.

Биологическая активность любых соединений, в том числе и органических пероксидов, тесно связана с их окислительно-восстановительными свойствами. Для изучения этих свойств применимы электрохимические методы анализа, одним из основных методов является метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Для органических пероксидов характерно наличие необратимых пиков восстановления на кривых ЦВА [17–20] в катодной области; в анодной области пики могут быть как обратимы [21, 22], так и необратимы [20].

В настоящей работе впервые были синтезированы натриевые и калиевые соли мостикового 1,2,4,5-тетраоксана для исследования их редокс-свойств методом ЦВА в водной среде. Соли, содержащие биперокисдный фрагмент, в отличие от их кислотной формы, растворимы в воде. Было изучено электрохимическое поведение гладкого золотого электрода в водных растворах Na_2SO_4 и K_2CO_3 полученных соединений для определения механизма их окисления-восстановления. Исследования ЦВА для гладкого платинового электрода показали отсутствие на них откликов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-(1,4-диметил-2,3,5,6-тетраоксабицикло[2.2.1]гептан-7-ил) пропановая кислота **1** была получена по литературной методике [23] (Схема 1). Это – белое кристаллическое твердое вещество, $T_{пл}$ = 92–93°C. Далее из нее были получены ее натриевые и калиевые соли (Схема 1).

Электрохимические исследования проводили в трехэлектродной ячейке с помощью метода ЦВА, при использовании потенциостата IPC-Pro MF, управляемого персональным компьютером, при температуре 293 K. В качестве рабочего электрода использовали золотую проволоку с диаметром 0.3 мм, погруженную в исследуемый раствор на 5 мм. Противоэлектродом служила таких же размеров платиновая проволока. Электродом сравнения являлся хлорсеребряный электрод с двойной мембраной (Ag|AgCl|KCl (3.5 M)). Рабочий и вспомогательный электроды травили в царской водке и, в дальнейшем, подвергали попеременной катодно-анодной поляризации в 0.1 н

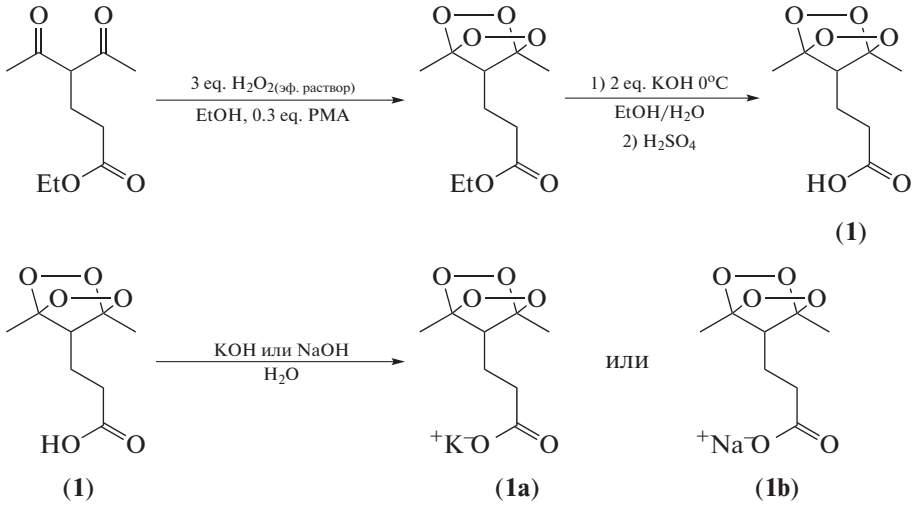


Схема 1. Синтез пропионовой кислоты, содержащей тетраоксановый фрагмент и дальнейшее получение калиевой и натриевой солей этой кислоты.

растворе серной кислоты (последний процесс – катодный), только после этого электроды использовались в проведении эксперимента. Концентрация исследуемого раствора соли бипироксида составляла 0.05 М, фоновым электролитом служили 0.05 М растворы сульфата натрия и карбоната калия.

Для определения продуктов электровосстановления исследуемого субстрата на золотом электроде был проведен электролиз 0.05 М **1a** в водном растворе 0.05 М K_2CO_3, объемом 10 мл, при токе 10 мА в течение 40 ч; в качестве анода использовался гладкий платиновый электрод, а в качестве катода – гладкий золотой электрод, погруженные в раствор на 1 см с расстоянием между электродами 0.5 см. После проведения электролиза в раствор добавляли несколько капель концентрированной серной кислоты, для того чтобы перевести соль в кислоту. Далее смесь обрабатывали 3 × 10 мл этилацетатом, органическую фазу сушили над $MgSO_4$, кристаллогидрат которого после отфильтровывали. Этилацетат удаляли из раствора на ротационном испарителе. Была получена смесь белых твердых кристаллических веществ массой 32 мг. Предполагалось, что продуктом реакции должна быть органическая кислота с восстановленным тетраоксановым фрагментом. Так как разделение смеси органических кислот является довольно трудоемким процессом, а в данном случае такую смесь разделить не удалось в принципе, в дальнейшем была проанализирована именно полученная смесь при помощи методов масс-спектрометрии высокого разрешения, хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Масс-спектрометрия высокого разрешения была выполнена на масс-спектрометрическом комплексе Bruker MaXis Bryker Micro-TOF. Хромато-масс-спектрометрия была выполнена на ГХ-МС хромато-масс-спектрометре DSQ-Trace GC Ultra.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При погружении золотого электрода в исследуемый раствор устанавливался стационарный потенциал около 0.4 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. В дальнейшем была проведена регистрация кривых ЦВА для растворов 0.05 М солей **1a** и **1b** в фоновом электролите 0.05 М Na_2SO_4.

При использовании платинового электрода в качестве рабочего в таких же условиях эксперимента не было получено сигналов для идентефикации редокс-процессов. При использовании фонового раствора K_2CO_3 вид кривых ЦВА не менялся.

На рис. 1 приведены кривые ЦВА, зарегистрированные для золотого электрода в растворе **1a** в интервале потенциалов E от −1.5 В до 0.3 В, при различных скоростях сканирования потенциала v от 50 мВ/с до 250 мВ/с. На ЦВА наблюдается один необратимый максимум катодного тока в широком интервале потенциалов, от −1300 мВ до −300 мВ. При увеличении скорости сканирования потенциала, значение максимума катодного тока $I_{p,c}$ увеличивалась и смещалась в катодную область.

Следует также отметить, что в случае исследуемого тетраоксана для первых циклов на ЦВА наблюдается один широкий и неразделенный пик, что осложняет определение механизма электрохимического процесса и сложно оценить суммар-

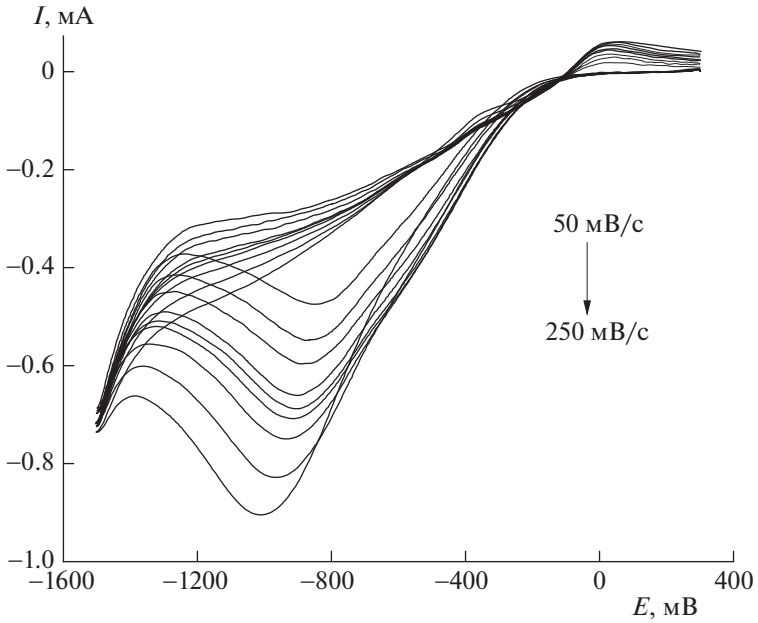


Рис. 1. ЦВА **1a** на Au-электроде ν = 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250 мВ/с.

ное количество переносимых электронов (n) в процессе.

На рис. 2 изображена линейная зависимость $I_{p,c} - \nu^{0.5}$($I_{p,c}$ – это показатель значения максимального тока в пике, отнесенный к основанию пика; основание пика – это касательная, начальная и конечная точки которой находятся в точках начала и конца пика [24], определяемых путем дифференцирования кривой ЦВА), которая проходит через начало координат, что дает нам основание предполагать о том, что восстановление исследуемого соединения **1a** в исследуемом интервале потенциалов лимитируется стадией диффузионного подвода субстрата к поверхности электрода, поэтому в данном случае применимо уравнение:

$$I_{p,c} = 0.496S\alpha^{0.5}n_\alpha^{0.5}nFc_0\left(\frac{FD}{RT}\right)^{0.5}v^{0.5}, \qquad (1)$$

где S – площадь погруженной поверхности рабочего электрода см^2, c_0 – концентрация исследуемого вещества в ячейке, моль/л, F – число Фарадея, Кл/моль, R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К моль), T – значение абсолютной температуры при проведении опыта, К, D – коэффициент диффузии, см^2/с, α – коэффициент переноса электрона, n_α – число электронов, принимающих участие в лимитирующей стадии переноса заряда, n – суммарное число электронов переносимых диффундирующей частицей. Как правило, $n_\alpha = 1$ [25].

На рис. 3 изображена кривая ЦВА **1a** на золотом электроде, зарегистрированная в интервале потенциалов E (−1.5) – (+1.4) В, для трех последовательных циклов при ν = 225 мВ/с. При снятии ЦВА на золотом электроде следует ограничиться пределом E = +1.4 В в анодной области, так как при E = +1.5 В ионы Au^{+3} могут переходить в раствор [26].

ЦВА были зарегистрированы для ν = от 50 до 250 мВ/с (Δν = 25 мВ/с). На рис. 4 изображены вторые циклы ЦВА соединения **1a** на золотом электроде для различных скоростей сканирования потенциала.

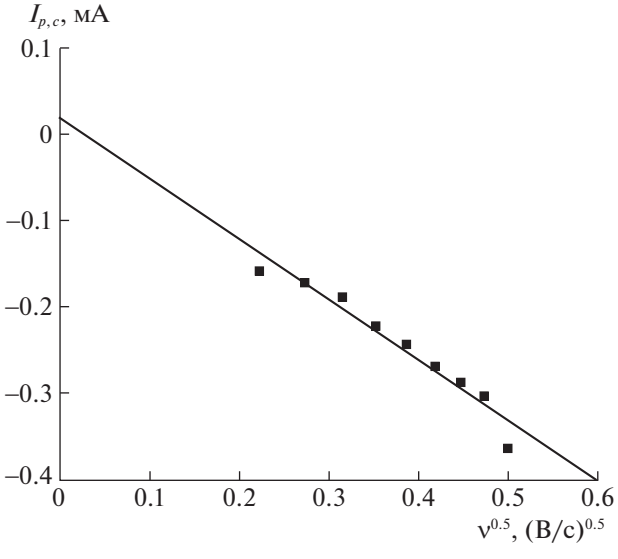


Рис. 2. Зависимость значений $I_{p,c}$ на рис. 1 от корня скорости сканирования потенциала ν $^{0.5}$.

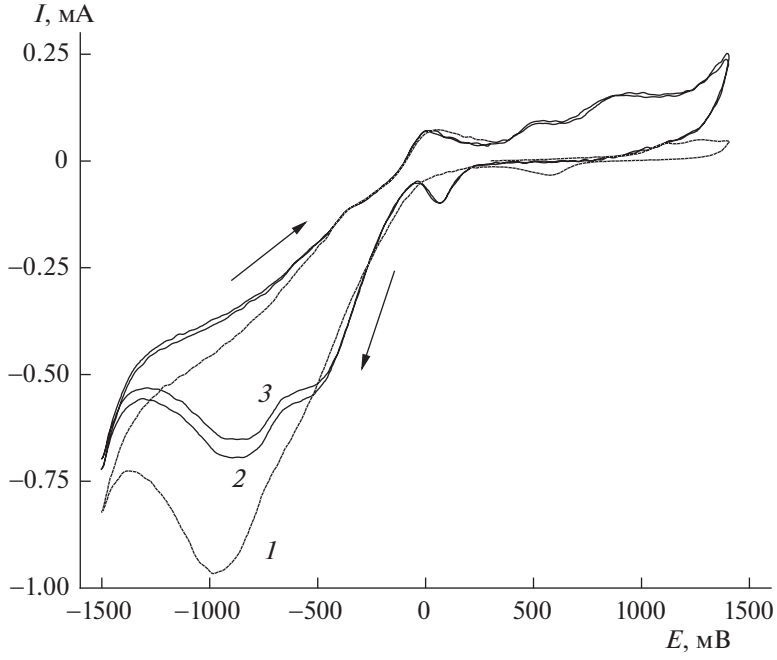


Рис. 3. ЦВА **1а** на Au-электроде, зарегистрированные для трех последовательных циклов. ν = 225 мВ/с.

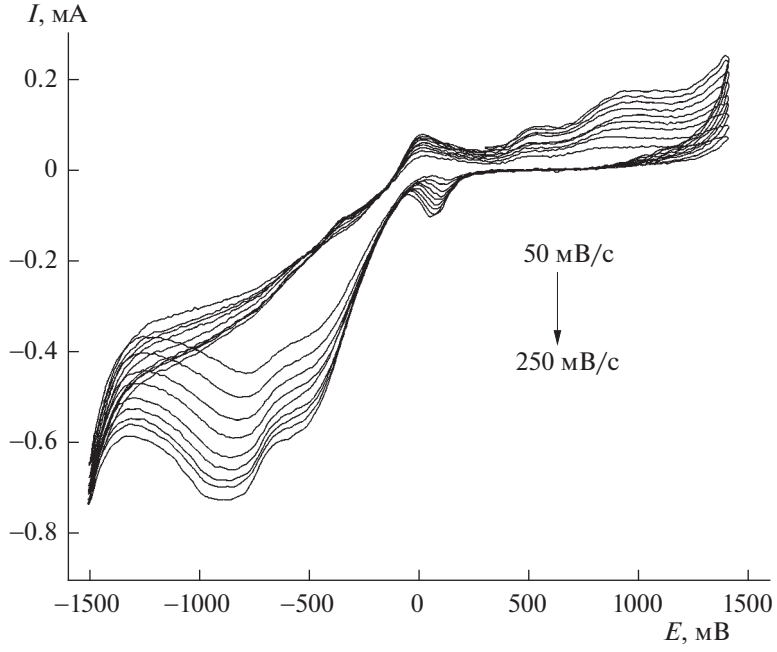


Рис. 4. Вторые циклы ЦВА на Au-электроде в растворе **1а**, ν = 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250 мВ/с.

Как видно из вида кривых на рис. 3 и 4, начиная со второго цикла на катодной ветви катодной области наблюдается уже два разделяемых пика, вместо одного неделимого в той же области потенциалов, от –1300 мВ до –300 мВ. Мы предполагаем, что в анодной области ЦВА наблюдаются пики на анодной ветви кривой, характеризующие десорбцию или окисление продукта, и один пик на катодной ветви кривой. Также, как и при регистрации ЦВА только в катодной области (рис. 1), пики восстановления смещаются в катодную сторону при увеличении скорости сканирования потенциала.

На рис. 5 изображена зависимость $I_{p,c} - \nu^{0.5}$ по данным рис. 4, которая линейна и проходит через

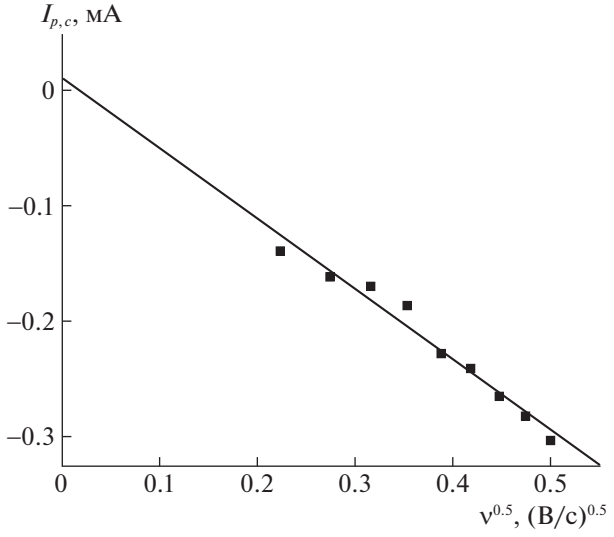


Рис. 5. Зависимость значений $I_{p,c}$ на рис. 4 от корня скорости сканирования потенциала $\nu^{0.5}$.

начало координат, также, как и в случае катодного восстановления, показанного на рис. 2. При регистрации вторых циклов ЦВА в интервале E от –1.5 до 1.4 В восстановление исследуемого соединения **1a** лимитируется стадией диффузионного подвода субстрата к поверхности электрода, также как и в случае катодного восстановления (рис. 1). В этом случае можно утверждать о наличии, как минимум, двух процессов передачи электронов за счет разделения пиков.

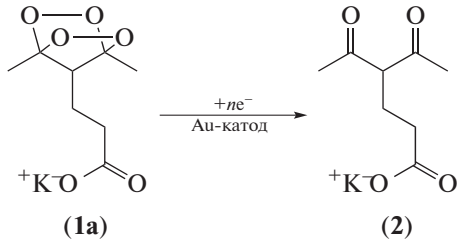
Так как данный процесс лимитируется стадией диффузионного подвода субстрата к поверхности электрода, то можно считать, что в этом случае также применимо уравнение (1).

Были рассчитаны значения αn_a для катодного процесса. Для получения достоверных результатов расчеты проводили с использованием данных катодных ветвей ЦВА, зарегистрированных в разных интервалах потенциалов (рис. 1 и 4). Расчет значения αn_a проводили по формуле

$$\alpha n_a = 1.857RT/(F\Delta E_{d/2}) \qquad (2)$$

(где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К моль), T – значение абсолютной температуры при проведении опыта, К, F – число Фарадея, Кл/моль, $E_{d/2}$ – значение потенциала для $0.5I_{p,c}$, моль) для каждой скорости развертки потенциала. После чего были найдены средние арифметические значения αn_a.

По расчетам, сделанным из данных рис. 1, $\alpha n_a = 0.27$, а для рис. 4 – $\alpha n_a = 0.19$. Оба этих значения находятся в пределах $0 < \alpha < 0.5$, поэтому мы можем считать, что $n_a = 1$ [25].



(**1a**) (**2**)

Схема 2. Предполагаемая основная реакция электролиза соли **1a.**

По уравнению (1) был рассчитан коэффициент диффузии субстрата с учетом уже найденного значения коэффициента α. Площадь поверхности S составляла 0.472 см^2 с учетом того, что диаметр рабочего электрода 0.3 мм, а погружение в раствор 5 мм. Из формулы (1), с учетом наклона прямых рис. 2 и рис. 5, можно найти D, однако мы точно не знаем, какое число электронов участвует в процессе катодного восстановления. Тем не менее, было бы логично предположить, что, если для восстановления одной пероксидной связи необходимо 2 электрона, то для восстановления двух пероксидных связей необходимо уже 4 электрона. Учитывая это допущение, что $n = 4$, а наклон прямой (рис. 2) составляет $dI/dv^{0,5} = -7.0 \times \times 10^{-4}$ Ас$^{1/2}$/В$^{1/2}$, коэффициент диффузии $D = 2.25 \times 10^{-5}$ см^2/с.

Если применить то же условие по числу электронов для рис. 5, наклон прямой которой составляет $dI/dv^{0,5} = -6.1 \times 10^{-4}$ Ас$^{1/2}$/В$^{1/2}$, $\alpha = 0.19$, тогда коэффициент диффузии будет $D = 2.42 \times \times 10^{-5}$ см^2/с.

Близкие значения коэффициентов диффузий D позволяют сделать вывод о том, что в процессе участвуют четыре электрона. Близкие значения D в водных средах органического пероксида были получены в работе [19].

Для определения продуктов электровосстановления исследуемого субстрата **1a** на золотом электроде был проведен электролиз.

После выделения продуктов, описанным в экспериментальной части способом, они были проанализированы различными физико-химическими методами анализа: хромато-масс-спектроскопией, масс-спектрометрией высокого разрешения и ИК-спектрометрией. По совокупности результатов вышеперечисленных анализов можно сделать вывод, что основным продуктом будет соединение **2** (Схема 2).

Mass-spectra (EI, 70 eV), m/z (%): 172 (6) [M], 171 (1) [M – H]$^+$, 126 (5) [M – –COOH –H]$^+$, 154 (4) [M – –OH–H]$^+$, 139 (5) [M – –CH$_3$ – –OH–H]$^+$, 130 (24) [M – (CH$_3$–C(O)–) + H], 129 (4) [M –

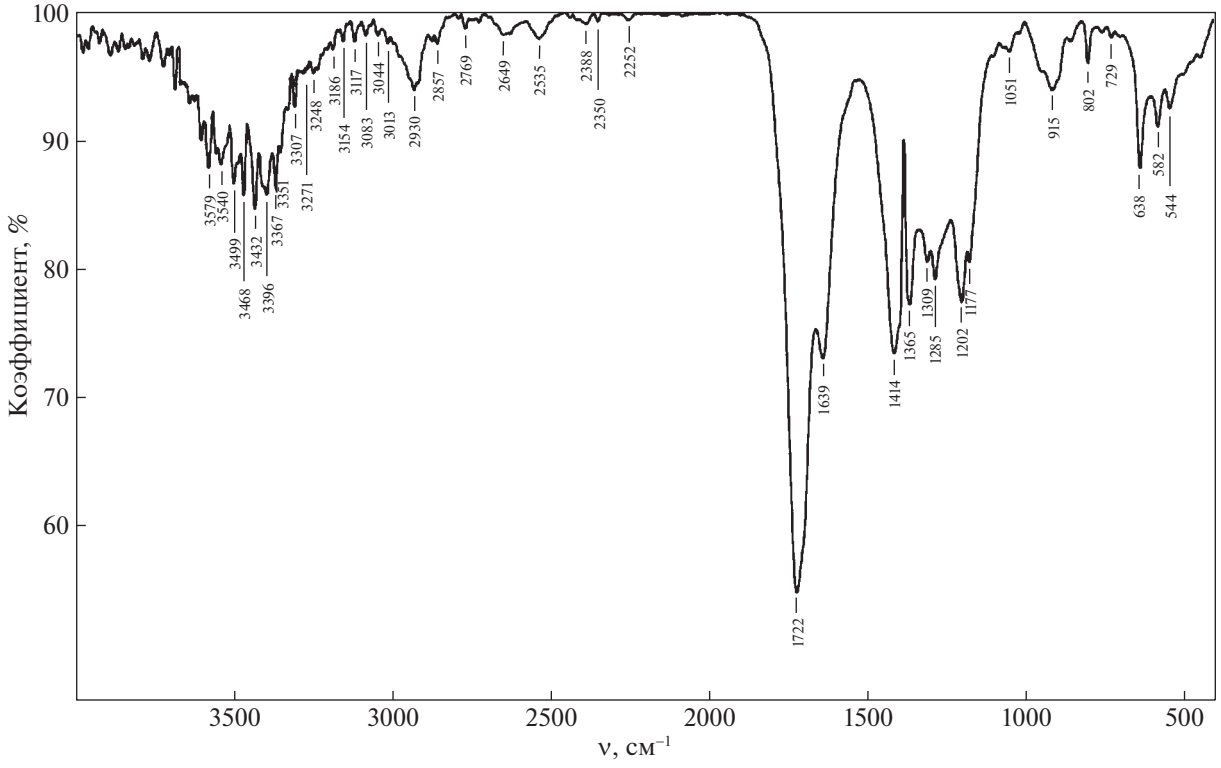


Рис. 6. ИК-спектр продукта электролиза **2**.

$(CH_3–C(O)–)]^+$, 126 (5) [M – –COOH–H]$^+$, 113 (16) [M – $–CH_2–$COOH]$^+$, 112 (68) [M – ($CH_3–$C(O)–) – –OH]$^+$ [M – $–CH_2–$COOH–H]$^+$ [M – –COOH – $–CH_3$]$^+$, 111 (10) [M – ($CH_3–$C(O)–) – –OH–H]$^+$, 97 (11) [M – ($CH_3–$C(O)–) – –OH – $–CH_3$], 85 (4) [M – ($CH_3–$C(O)–) – –COOH + H]$^+$ [:CH–$CH_2–CH_2–$COOH–H]$^+$, 84 (29) [M – ($CH_3–$C(O)–) – –COOH]$^+$, 83 (6) [M – ($CH_3–$C(O)–) – –OOH–H]$^+$, 72 (2) [$–CH_2–$COOH–H]$^+$, 71 (27) [M – ($CH_3–$C(O)–) – $–CH_2–$COOH + H]$^+$, 70 (5) [M – ($CH_3–$C(O)–) – $–CH_2–$COOH]$^+$, 69 (9) [M – ($CH_3–$C(O)–) – $–CH_2–$COOH–H]$^+$, 60 (2) [$CH_3–$COOH], 56 (1) [$CH_3–$C(O)–HC:]$^+$, 55 (8) [$CH_3–$C(O)–HC– – H]$^+$, 45 (6) [–COOH]$^+$, 44 (6) [$CH_3–$CHO], 43 (100) [$CH_3–$C(O)–]$^+$, 42 (16) [$CH_3–$C(O)– – H]$^+$ [:CH–$CH_2–CH_2–$]$^+$, 27 (3) [:CH–$CH_2–$]$^+$, 26 (3) [:CH–$CH_2–$ – H]$^+$, 18 (14) [H_2O], 17 (1) [–OH]$^+$.

HRMS (ESI): m/z для $C_8H_{12}O_4$ $(M + H)^+$: расчитано – 173.0808, получено – 173.0813.

Методом ИК-спектроскопии (рис. 6) получен спектр продукта. Здесь стоит обратить внимание на самые интенсивные пики при 1722 см$^{-1}$ и 1639 см$^{-1}$, которые соотносятся с β-дикетонами (кетоформа и енольная форма соответственно). Пик 1722 см$^{-1}$ также может отражать наличие карбоксильной группы в молекуле.

Также был предложен механизм протекания реакции (Схема 3).

Исходя из предположения, что в ходе катодного процесса происходит перенос четырех электронов, был предложен следующий механизм реакции (Схема 3).

На первой стадии восстановления пероксидов обычно происходит гомолитический разрыв связи O–O [18, 19]. Следующий шаг предполагаемого механизма заключается в гомолитическом разрыве связи C–O, образованным на первой стадии радикалом кислорода. За счет этого образуется двойная связь между кислородом и ближайшим углеродом, а радикал будет уже на другом атоме кислорода. Дальнейший путь протекания реакции оценить сложно, однако, так как молекулярный кислород крайне маловероятно будет выделяться на катоде, мы предполагаем, что выделяться должен либо супероксид-радикал (первый путь), либо, после взаимодействия радикала с водой, гидропероксильный радикал (второй путь). В отличие от генерации молекулярного кислорода на катоде, в литературе есть сведения об образовании подобных радикалов на катоде [27, 28]. Независимо от пути протекания процесса образовываться будет один и тот же продукт восстановления **2** (Схема 2). Оставшиеся три электрона

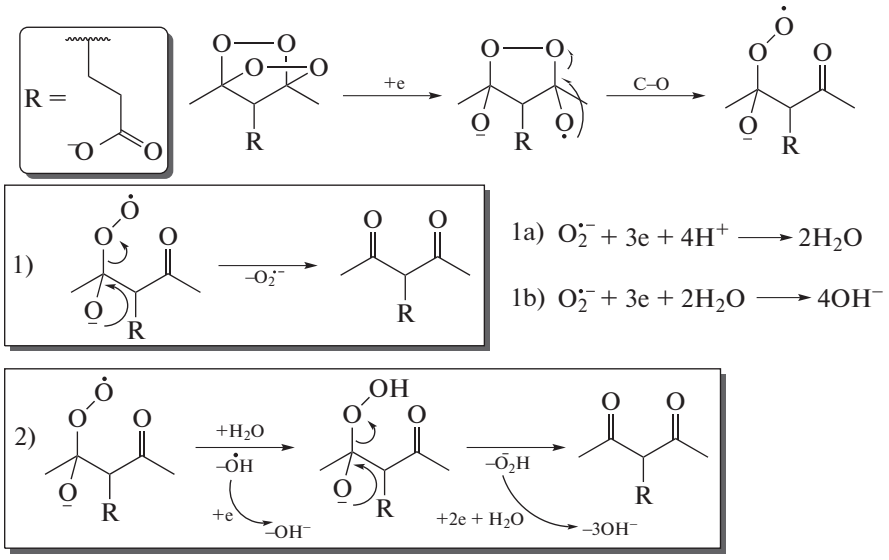


Схема 3. Предполагаемый механизм катодного восстановления аниона соединения **1a** на золотом электроде.

учавствуют в процессе восстановления образовавшихся радикалов или анионов до гидроксид-анионов.

Таким образом, на основании расчетов, произведенных по параметрам ЦВА, снятых при разных скоростях развертки с 3-(1,4-диметил-2,3,5,6-тетраоксобицикло-[2.2.1]гептан-7-ил) пропионата в водной среде на золотом стационарном электроде, можно сделать вывод о четырехэлектронном процессе восстановления исследуемого диперокси да.

Авторы благодарят центр коллективного пользования ИОХ РАН за выполнение всех приведенных в статье анализов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wenzel D.G., Smith C.M.* // J. Am. Pharm. Assoc. Am. Pharm. Assoc. 1958. V. 47. № 11. P. 792–794. https://doi.org/10.1002/jps.3030471109
2. *Panic G., Duthaler U., Speich B., Keiser J.* // Int. J. Parasitol. Drugs Drug. Resist. 2014. V. 4. № 3. P. 185–200. https://doi.org/10.1016/j.ijpddr.2014.07.002
3. *Perry T.L., Dickerson A., Khan A.A. et al.* // Tetrahedron. 2001. V. 57. № 8. P. 1483–1487. https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)01134-0
4. *Otoguro K., Iwatsuki M., Ishiyama A. et al.* // Phytochemistry. 2011. V. 72. № 16. P. 2024–2030. https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2011.07.015
5. *Coghi P. Yaremenko I.A., Prommana P. et al.* // ChemMedChem. 2022. V. 17. № 20.
6. *Chen Y., Killday K.B., McCarthy P.J. et al.* // J. Nat. Prod. 2001. V. 64. № 2. P. 262. https://doi.org/10.1021/np000368+
7. *Gunasekera S.P., Gunasekera M., Gunawardana G.P. et al.* // J. Nat. Prod. 2004. V. 53. № 3. P. 669. https://doi.org/10.1021/np50069a021
8. *Yaremenko I.A., Radulov P.S., Belyakova Y.Y. et al.* // Chem Eur. J. 2020. V. 26. № 21. P. 4734.
9. *Yaremenko I.A., Radulov P.S., Belyakova Y.Y. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 8. P. 1954.
10. *Yu D.Q., Chen R.Y., Huang L.J. et al.* // J. Asian Nat. Prod. Res. 2008. V. 10. № 9–10. P. 851. https://doi.org/10.1080/10286020802144677
11. *Dias D.A., Urban S.* // Nat. Prod. Commun. 2009. V. 4. № 4. P. 489. https://doi.org/10.1177/1934578X0900400409
12. *Vil' V.A., Yaremenko I.A., Ilovaisky A.I., Terent'ev A.O.* // Synthesis and Reactions. Molecules. 2017. V. 22. № 11. P. 1881. https://doi.org/10.3390/molecules22111881
13. *Herrmann L., Yaremenko I.A., Çapcı A. et al.* // ChemMedChem. 2022. V. 17. № 9.
14. *Yaremenko I.A., Coghi P., Prommana P. et al.* // ChemMedChem. 2020. V. 15. № 13. P. 1118. https://doi.org/10.1002/cmdc.202000042
15. *Tyumkina T.V., Makhmudiyarova N.N., Kiyamutdinova G.M. et al.* // Tetrahedron. 2018. V. 74. № 15. P. 1749. https://doi.org/10.1016/j.tet.2018.01.045
16. *Yaremenko I.A., Syroeshkin M.A., Levitsky D. et al.* // Med. Chem. Res. 2017. V. 26. № 1. P. 170.
17. *Stringle D.L., Magri D.C., Workentin M.S.* // Chemistry. 2010. V. 16. № 1. P. 178. https://doi.org/10.1002/chem.200902023
18. *Magri D.C., Donkers R.L., Workentin M.S.* // J. Photochem. Photobiol., A. 2001. V. 138. № 1. P. 29. https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00386-5
19. *Веденяпина М.Д., Скундин А.М., Виль В.А. и др.* // Журн. физ. хим. 2020. Т. 94. № 4. С. 624. https://doi.org/10.1134/S0036024420040238
20. *Веденяпина М.Д., Виль В.А., Терентьев А.О., Веденяпин А.А.* // Изв. АН. Сер. Хим. 2017. Т. 66. № 11.

С. 2044.
https://doi.org/10.1007/s11172-017-1979-1

21. *Веденяпина М.Д., Симакова А.П., Платонов М.М. и др.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 418. https://doi.org/10.1134/S0036024413030333
22. *Веденяпина М.Д., Скундин А.М., Виль В.А. и др.* // Там же. 2021. Т. 95. № 1. С. 147. https://doi.org/10.1134/S0036024421010313
23. *Terent'ev A.O., Borisov D.A., Chernyshev V.V., Nikishin G.I.* // J. Org. Chem. 2009. V. 74. № 9. P. 3335. https://doi.org/10.1021/jo900226b
24. *Хенце Г.* пер. с нем. А.В. Гармаша и А.И. Каменева. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. С. 43.
25. *Savéant J.* // Advances in Physical organic chemistry. 2000. V. 35. P. 117. https://doi.org/10.1016/s0065-3160(00)35013-4
26. *Rand D.A.J., Woods R.* // J. Electroanal. Chem. 1972. V. 35. № 1. P. 209. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80308-5
27. *Mohammad M., Khan A.Y., Subhani M.S. et al.* // Res. Chem. Intermed. 2001. V. 27. № 3. P. 259. https://doi.org/10.1163/156856701300356473
28. *Chang X., Batchelor-McAuley C., Compton R.G.* // Chem. Sci. 2020. V. 11. P. 4416. https://doi.org/10.1039/d0sc00379d