

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК: 543.632.545; 544.653.2; 544.653.3; 547.881; 547.886

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ГЛАДКОГО ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ МОСТИКОВОГО 1,2,4-ТРИОКСАЛАНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2025 г. М. В. Поляков^{a,*}, М. Д. Веденяпина^a, А. М. Скундин^b, И. А. Яременко^a,
П. С. Радулов^a

^aФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

^bФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*e-mail: SatPolyak@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.03.2024 г.

После доработки 27.03.2024 г.

Принята к публикации 09.04.2024 г.

Поведение гладкого золотого электрода в среде мостикового 1,2,4-триоксалана в ацетонитриле было изучено при помощи методов циклической вольтамперометрии и гравиметрии. Было установлено, что при протекании катодного процесса, на поверхности электрода происходит восстановление пероксидной связи в молекуле мостикового 1,2,4-триоксалана с последующим образованием дикетонового фрагмента. При анодном окислении было обнаружено образование коллоидных частиц золота.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, катодное восстановление, анодное окисление, 1,2,4-триоксалан, золото.

DOI: 10.31857/S0044453725010157, **EDN:** EHQXIQ

Органические пероксиды обладают широким спектром биологической активности: фунгицидной [1–4], антигельминтной [5–8], противораковой [1, 9–13], противомалярийной [10, 14–16] и антипротазойной [5, 11, 17, 18], также данные соединения до сих пор интересны и в качестве инициаторов радикальной полимеризации для промышленных процессов [19–21], по этим причинам разработка различных методов их синтеза и анализа остаются актуальными и на сегодняшний момент [22–25].

Используя методы электрохимического анализа, можно определить потенциальную окислительно-восстановительную способность соединений, в частности органических пероксидов. Одним из наиболее распространенных таких методов является метод циклической вольтамперометрии [26–28]. Причем подобные исследования предпринимались, как для установления корреляции между биологической активностью и окислительно-восстановительной способностью соединений [10, 29], так и для того, чтобы определить протекающие процессы окисления и восстановления пероксидов на электродах [28, 30–32], созданных из определенных материалов, в различных органических и водных средах.

В работах [28, 30, 31, 33, 34] исследовали электрохимическое поведение органических перокси-

дов в среде органических растворителей с использованием стеклоуглеродного электрода в качестве рабочего. Также можно найти некоторое количество работ, в которых редокс-свойства органических пероксидов изучались уже в водной среде, однако в данном случае рабочим электродом выступали уже золото или платина [32, 35–38]. Таким образом, нам представилось крайне интересным исследование подобных соединений в неводных средах на электродах из благородных металлов.

Этил 2-(4-хлорбензил)-1,5-диметил-6,7,8-триоксабицикло[3.2.1]октан-2-карбоксилат (**3**) получали по методике [3] в две стадии из этилового эфира 2-(4-хлорбензил)-3-оксобутаноата (**1**) (схема 1).

Продуктом реакции восстановления 1,2,4-триоксалана (озонида) **3** выступал исходный 1,5-дикетон **2**, который был выделен в индивидуальном виде с использованием колоночной хроматографии. Соединения **2** и **3** охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на приборе “Bruker AM-300”, рабочая частота 300 (1H) или 75 (¹³C) МГц. Внутренний стандарт – CHCl₃. Химические сдвиги ЯМР ¹H приведены относительно остаточного сигнала растворителя (CDCl₃) 7.27 м.д. для ядер ¹H и 77.0 м.д. для ядер ¹³C.

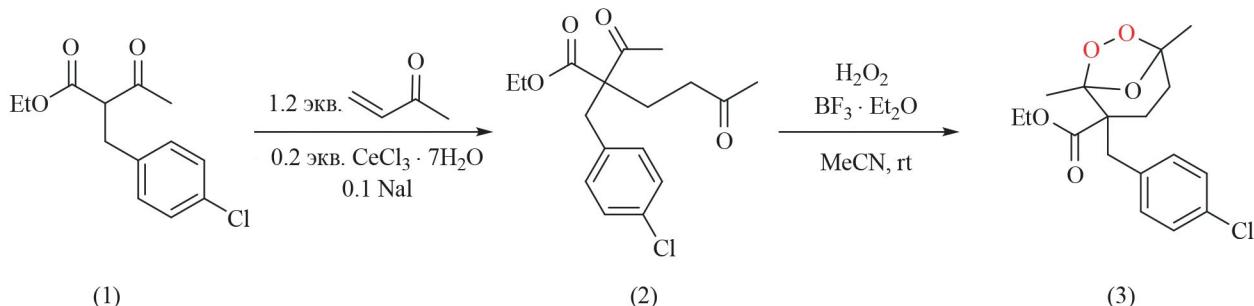


Схема 1. Получение исследуемого субстрата 3.

Хроматографию проводили на силикагеле (0.060–0.200 мм, 60°, CAS7631–86–9). Дихлорметан, ацетонитрил, петролейный эфир (ПЭ). (40:70), этилацетат (ЭА), метилвинилкетон, H_2O_2 (35% водный раствор), MgSO_4 , NaHCO_3 , NaI , $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ были приобретены у Acros. Раствор H_2O_2 в Et_2O (6.0 м) получали экстракцией Et_2O (5–100 мл) из 35% водного раствора (100 мл) с последующей сушкой над MgSO_4 и удалением части Et_2O в вакууме водоструйного насоса при 20–25°С. Этиловый эфир 2-ацетил-2-(4-хлорбензил)-5-оксагексановой кислоты (2) получен по методике [3]. Спектральные характеристики соединений 2,3 соответствовали описанным ранее [3].

Этиловый эфир 2-ацетил-2-(4-хлорбензил)-5-оксагексановой кислоты, 2

Светло-желтое масло. Выход 85%.

Спектр ЯМР ^1H (300.13 МГц, δ , м.д., J /Гц, CDCl_3): 1.26 (т, 3Н, $J = 7.1$ Гц), 2.02–2.36 (м, 8Н), 2.38–2.65 (м, 2Н), 3.05–3.23 (дд, 2Н, $J=14.2$ Гц), 4.13–4.23 (м, 2Н), 7.00 (д, 2Н, $J = 8.2$ Гц), 7.22 (д, 2Н, $J = 8.2$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (75.48 МГц, δ , м.д., J /Гц, CDCl_3): 14.0, 25.6, 27.6, 30.1, 37.7, 38.2, 61.7, 63.9, 128.6, 129.2, 130.2, 131.3, 171.6, 205.2, 206.8.

Этил 2-(4-хлорбензил)-1,5-диметил-6,7,8-триоксабицикло[3.2.1]октан-2-карбоксилат, 3

Белые кристаллы. Выход 90%. $R_f = 0.46$ (TLC, PE: EA, 5: 1).

Спектр ЯМР ^1H (300.13 МГц, δ , м.д., J /Гц, CDCl_3): 1.22 (т, $J = 7.2$ Гц, 2.5Н), 1.26 (т, $J = 7.2$ Гц, 0.5Н), 1.48 (с, 2.5Н), 1.55 (с, 0.5Н), 1.59–2.11 (м, 4.2Н), 1.66 (с, 0.5Н), 1.79 (с, 2.5Н), 2.59 (д, $J = 12.9$ Гц, 1Н), 3.00 (д, $J = 12.9$ Гц, 0.2Н), 3.30 (д, $J = 12.9$ Гц, 0.2Н), 4.14 (кв, $J = 7.2$ Гц, 0.4Н), 4.19 (кв, $J = 7.2$ Гц, 1.6Н), 7.00 (д, $J = 8.8$ Гц, 1.6Н), 7.04 (д, $J = 8.8$ Гц, 0.4Н), 7.21 (д, $J = 8.8$ Гц, 1.6Н), 7.22 (д, $J = 8.8$ Гц, 0.4Н).

Спектр ЯМР ^{13}C (75.48 МГц, δ , м.д., J /Гц, CDCl_3): 14.2, 18.7, 19.0, 20.6, 20.8, 21.7, 25.7, 31.1,

32.8, 36.9, 40.3, 54.1, 54.4, 61.2, 61.4, 109.2, 109.8, 111.0, 111.2, 128.5, 128.6, 131.3, 131.4, 132.9, 134.6, 172.3, 172.4.

В настоящей работе 2-(4-хлорбензил)-1,5-диметил-6,7,8-триоксабицикло[3.2.1]октан-2-карбоксилат 3 был исследован на предмет электрохимического поведения на золотом электроде в среде ацетонитрила методом ЦВА (циклической вольтамперометрии), также был определен продукт катодного восстановления на золотом электроде и изучена кинетика коррозии золота при анодном окислении в присутствии соединения 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование методом ЦВА

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью потенциостата IPC-Pro MF, который управлялся персональным компьютером. Исследования проводили в трехэлектродной ячейке при температуре 293 К в области потенциалов E от –2800 до 2300 мВ. Скорость развертки потенциала варьировали в диапазоне от 100 до 500 мВ/с. В качестве рабочего электрода использовали золотую проволоку диаметром 0.3 мм, впаянную в стекло и погруженную в раствор электролита на 5 мм, вспомогательным электродом служила платиновая проволока такого же размера. Для детализации процессов, протекающих в анодной области, использовали золотой дисковой электрод с рабочей площадью 50.26 мм^2 . Электродом сравнения являлся хлорсеребряный электрод с двойной мембраной ($\text{Ag}|\text{AgCl}||\text{KCl}$ (3.5 моль л^{-1})). Перед проведением эксперимента платиновый и золотой электрод травили в царской водке и подвергали катодной поляризации в 0.1 н. растворе серной кислоты при $j=20.9$ $\text{mA}/\text{см}^2$.

Рабочие растворы готовили с использованием предварительно обезвоженного над P_2O_5 ацетонитрила (MeCN). В качестве фонового электролита применяли 0.05 М раствор гексафторфосфата тетрабутиламмония (Bu_4NPF_6 , TBAFP)

в ацетонитриле, концентрация исследуемого соединения **3** в случае исследования на гладком золотом электроде в катодной области составляла 0.05 М, при проведении сканирования на золотом дисковом электроде в анодной области концентрация **1** была равна 0.03 М.

Электролиз с использованием Au в качестве катода

Электролиз проводился в двухэлектродной ячейке без разделения анодного и катодного пространств при токе $I=1$ мА с использованием золотой проволоки ($d=0.3$ мм) в качестве катода и платиновой проволокой ($d=0.3$ мм) в качестве анода в 5 мл раствора соединения **3** (концентрация 0,075 моль л^{-1}) в ацетонитриле, с использованием для проводимости тетрафторбората тетрабутиламмония (Bu_4NBF_4 , TBAFB) концентрацией 0.05 моль л^{-1} .

Электролиз с использованием Au в качестве анода

Коррозия золотого анода в процессе электролиза изучали в двухэлектродной ячейке без разделения анодного и катодного пространств при токе $I=5$ мА. В качестве катода использовалась платиновая проволока ($d=0.3$ мм), золотой анод также представлял собой проволоку ($d=0.3$ мм), оба электрода были погружены в раствор на 11–12 мм. Концентрация используемого соединения **3** в растворе Bu_4NPF_6 (0.05 М) в ацетонитриле составляла 0.05 М, объем рабочего раствора 5 мл. С целью оценки потери (или прироста) массы электродов через определенные промежутки времени проводили их взвешивание на электронных аналитических весах “ABJ220-4NM” (“Kern”, США) ($d=0.0001$ г).

Наличие золотых частиц в растворе определяли при помощи рентгено-флуоресцентной спектрометрии с градуировкой по методу фундаментальных параметров на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL PFX-101 (Thermo ARL, Швейцария).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При погружении золотого электрода в исследуемый раствор устанавливался стационарный потенциал 0.4 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения, далее регистрировали ЦВА раствора соединения **3** концентрацией 0.05 М.

На рис. 1 приведены ЦВА, зарегистрированные для золотого электрода в растворе **3** в интервале потенциалов E от 400 мВ до -2800 мВ, при различных скоростях развертки потенциала v от 100 до 500 мВ/с. На ЦВА наблюдаются два необратимых пика: первый, неявно выраженный в интервале потенциалов от -800 до -1150 мВ, и второй, в интервале потенциалов от -1500 до -2600 мВ.

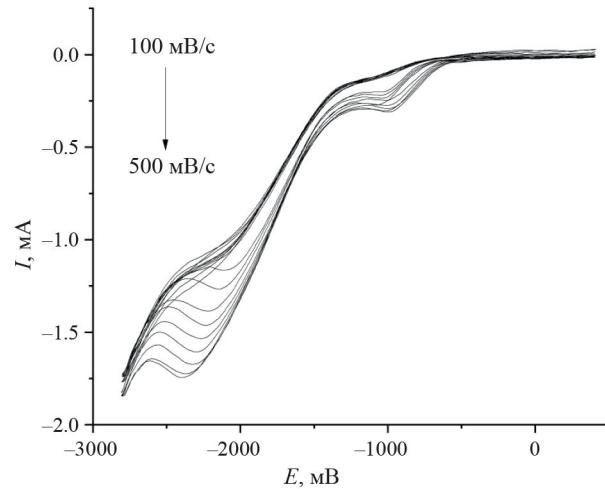


Рис. 1. ЦВА **3** в катодной области на Au-электроде, $v = 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500$ мВ/с.

На рис. 2 изображены линейные зависимости $I_{p,c} - v^{0.5}$, проходящие через начала координат или близко к началу координат, что свидетельствует о том, что восстановление в обоих катодных процессах в исследуемых интервалах потенциалов лимитируется стадией диффузионного подвода субстрата к поверхности электрода [39, 40], поэтому в данном случае применимо уравнение

$$I_{p,c} = 0.496 S \alpha^{0.5} n_e^{0.5} n F c_0 \left(\frac{FD}{RT} \right)^{0.5} v^{0.5},$$

где S – площадь поверхности рабочего электрода, погруженного в раствор, см^2 , c_0 – концентрация исследуемого вещества в ячейке, моль/см 3 , F – число Фарадея, Кл/моль, R – универсальная газовая постоянная, Дж/к моль, T – значение абсолютной температуры при проведении опыта, К, D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$, α – коэффициент переноса электрона, n_e – число электронов, принимающих участие в лимитирующей стадии переноса заряда, n – суммарное число электронов, переносимых диффундирующими частицами. Как правило, $n_e = 1$.

Были рассчитаны значения αn_e для катодных процессов. Расчет значений αn_e проводили по формуле

$$\alpha n_e = \frac{1.857 RT}{F \Delta E_{p/2}}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/к моль, T – значение абсолютной температуры при проведении опыта, К, F – число Фарадея, Кл/моль, $E_{p/2}$ – значение потенциала для $0.5 I_{p,c}$, В. Для каждой скорости развертки потенциала для каж-

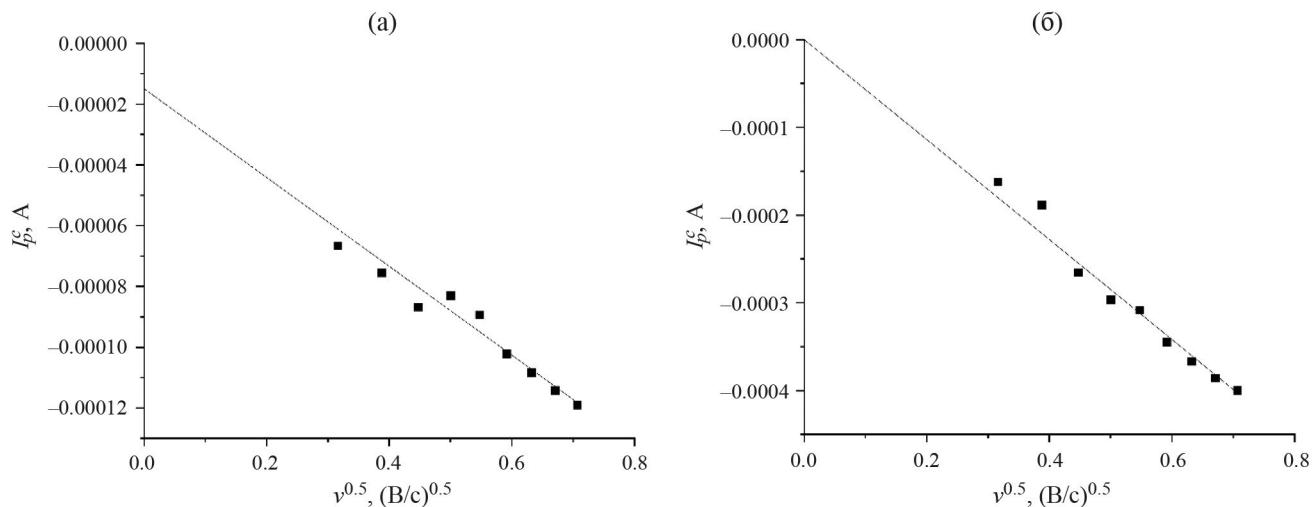


Рис. 2. Зависимости $I_p^c - v^{0.5}$ для первого (а) и второго (б) катодных пиков ЦВА.

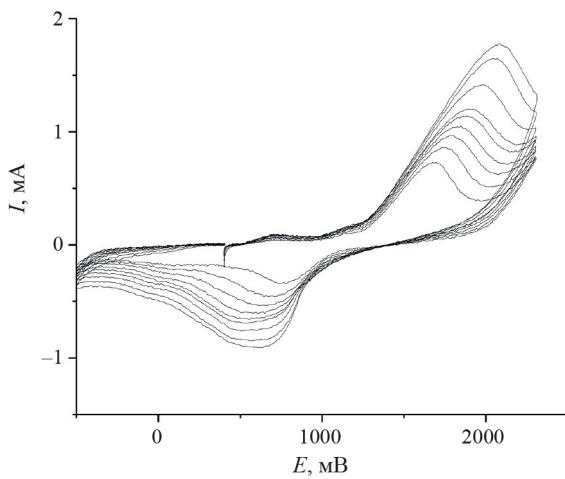


Рис. 3. ЦВА 3 в анодной области на Au-электроде, $v = 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500$ мВ/с.

дого катодного пика, после были найдены средние арифметические значения αn_a .

По расчетам, проведенным на основе полученных данных рис. 2, $\alpha_1 n_a = 0.5$ для первого катодного пика и $\alpha_2 n_a = 0.32$ для второго катодного пика. Оба этих значения находятся в пределах $0 < \alpha < 0.5$, поэтому можно считать, что $n_a = 1$.

При регистрации ЦВА на золотом дисковом электроде с радиусом 4 мм в интервале потенциалов E от 400 до 2300 мВ были получены воспроизводимые ЦВА. Анодный пик был зафиксирован в интервале потенциалов от 1200 до 2300 мВ. При увеличении скорости развертки потенциала значение потенциала максимального значения тока смешалось в более анодную область. Также

наблюдался квазиобратимый пик восстановления в катодной ветви развертки ЦВА (рис. 3).

По уравнению (1) были рассчитаны коэффициенты диффузии субстрата с учетом уже найденного значения коэффициента α . Площадь поверхности S составляла 4.78×10^{-6} м² с учетом того, что диаметр рабочего электрода 0.3 мм, а погружение в раствор 5 мм. Из формулы (1), с учетом наклонов прямых рис. 4 были рассчитаны коэффициенты диффузии D , при условии, что в каждом из процессов передается по одному электрону $n=1$. Наклоны прямых соответственно составляют $dI/dv^{0.5} = -1.33 \times 10^{-4} \text{ Ас}^{1/2}/\text{В}^{1/2}$ для первого катодного пика и $dI/dv^{0.5} = -5.695 \times 10^{-4} \text{ Ас}^{1/2}/\text{В}^{1/2}$ для второго катодного пика, а рассчитанные коэффициенты диффузии при этом будут равны $D_{c,1} = 6.85 \times 10^{-8}$ см²/с, $D_{c,2} = 1.95 \times 10^{-6}$ см²/с.

Стоит отметить разницу между коэффициентами диффузии, которые отличаются друг от друга на полтора порядка, причем, наибольшее значение D было рассчитано для второго процесса. Подобная разница в коэффициентах диффузии наблюдалась и при исследовании электрохимического поведения 1,2,4,5-тетраоксана в среде ацетонитрила [41]. По всей видимости, радикал, образованный в результате первого катодного процесса, является более подвижным, чем исходный циклический пероксид, из-за чего и наблюдается разница между коэффициентами диффузии $D_{c,1}$ и $D_{c,2}$.

Зависимость $I_{p,a}$ от квадратного корня скорости сканирования потенциала $v^{0.5}$ является прямой линией, проходящей через начало координат (рис. 4), что свидетельствует о том, что протекание анодного процесса в исследуемом интервале потенциалов лимитируется стадией диффузионного подвода

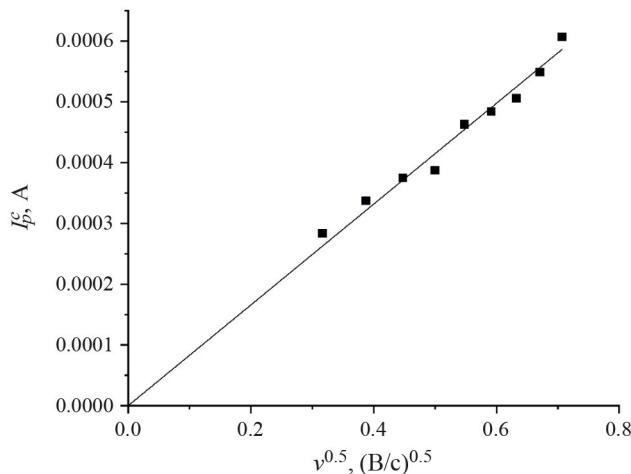
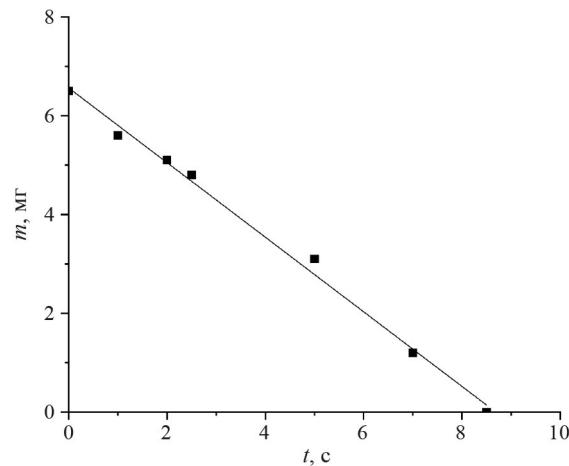
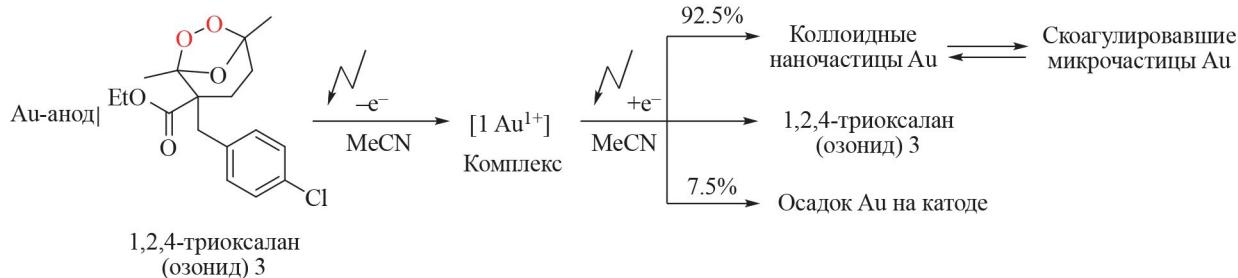
Рис. 4. Зависимость $I_{p,a}$ от $v^{0.5}$.Рис. 5. Изменение массы золотого анода, при $I = 5$ мА, в растворе MeCN, концентрация соединения 3 составляла 0.05 М.

Схема 2. Электрохимическая коррозия золота в присутствии соединения 3 в среде ацетонитрила.

субстрата к поверхности электрода. Поэтому в данном случае применимо уравнение (1), так же, как и для процессов, протекающих в катодной области ЦВА.

Расчет, проведенный по уравнению (2), с использованием данных, полученных по рис. 4, позволил вычислить значение $\alpha_{1\text{pa}}$ для анодного процесса. Это значение, равное 0.28, находится в пределе $0 < \alpha < 0.5$, поэтому можно считать, что $n_a = 1$.

По уравнению (1) рассчитали коэффициент диффузии субстрата D с учетом площади поверхности S , равной $4.94 \times 10^{-5} \text{ м}^2$ для дискового Au-электрода, и наклона прямой (данные рис. 4), составляющей $dI/dv^{0.5} = 8.29 \times 10^{-4} \text{ Ас}^{1/2}/\text{В}^{1/2}$. Величина коэффициента диффузии для анодного процесса $D_a = 1.25 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

С целью изучения продуктов окисления проведен гравиметрический эксперимент, где в качестве анода использовался гладкий золотой электрод, а в качестве катода — платиновый (рис. 5). За все время эксперимента масса платинового катода

увеличилась на 0.5 мг, при этом масса растворенного с анода золота составила 6.5 мг. При проведении электролиза с платиновым катодом наблюдается линейная зависимость растворения золота от времени эксперимента.

Нами предложен следующий механизм анодного процесса коррозии золотого электрода (Схема 2):

При проведении электролиза с использованием золотого электрода в качестве катода с $I = 1$ мА, было зафиксировано образование 1,5-дикетона **2**, который являлся исходным соединением для синтеза мостикового 1,2,4-триоксалана **3** (Схема 3). Стоит отметить, что выход продукта **2** за 45 часов электролиза составил 39%. При попытке проведения реакции при более высоких значениях тока ($I = 5$ мА, $I = 10$ мА) продукт **2** был обнаружен только в следовых количествах по данным ЯМР-спектроскопии. По-видимому, соединение **2** не образуется при более высоких значениях тока.

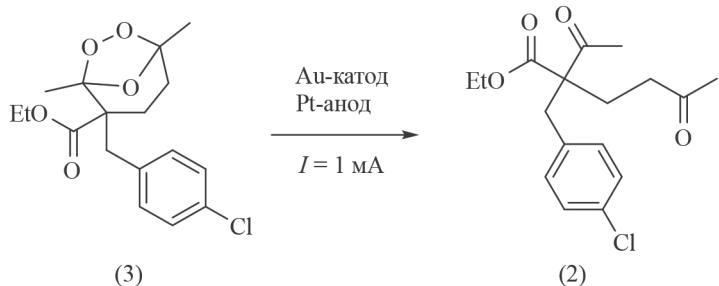


Схема 3. Реакция катодного восстановления соединения 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении электрохимического поведения гладкого золотого электрода в растворе мостикового 1,2,4-триоксалана в ацетонитриле, было установлено, что в катодной области протекает восстановление пероксидной связи с переносом двух электронов с последующим разрывом цикла в соединении 3, вследствие чего образуется 1,5-дикетонный фрагмент. Гравиметрическим методом показано, что в анодном пространстве происходит коррозия золотого электрода с образованием наночастиц золота, причем перенос золотых частиц на катод практически не наблюдается.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН (тема FFZZ-2022-03).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении электрохимического поведения гладкого золотого электрода в растворе мостикового 1,2,4-триоксалана в ацетонитриле, было установлено, что в катодной области протекает восстановление пероксидной связи с переносом двух электронов с последующим разрывом цикла в соединении 3, вследствие чего образуется 1,5-дикетонный фрагмент. Гравиметрическим методом показано, что в анодном пространстве происходит коррозия золотого электрода с образованием наночастиц золота, причем перенос золотых частиц на катод практически не наблюдается.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОХ РАН (тема FFZZ-2022-03).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ НОРМ

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 1. *Ann Casteel D.* // *Nat. Prod. Rep.* 1999. V. 16. № 1. P. 55.
<https://doi.org/10.1039/A705725C>
 2. *Phillipson D.W., Rinehart K.L. Jr.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. № 26. P. 7735–7736.
<https://doi.org/10.1039/A705725C>
 3. *Yaremenko I.A., Radulov P.S., Belyakova Y.Y. et al.* // *Chem. Europ. J.* 2020. V. 26. № 21. P. 4734.
<https://doi.org/10.1002/chem.201904555>
 4. *Yaremenko I.A., Syromyatnikov M.Y., Radulov P.S. et al.* // *Molecules*. 2020. V. 25. № 8. P. 1954.
<https://doi.org/10.3390/molecules25081954>
 5. *Panic G., Duthaler U., Speich B., Keiser J.* // *Int. J. Parasitol. Drugs Drug. Resist.* 2014. V. 4. № 3. P. 185.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpddr.2014.07.002>
 6. *Vil' V.A., Yaremenko I.A., Illovaisky A.I., Terent'ev A.O.* // *Synthesis and Reactions. Molecules*. 2017. V. 22. № 11. P. 1881.
<https://doi.org/10.3390/molecules22111881>
 7. *Kiuchi F., Itano Y., Uchiyama N. et al.* // *J. Am. Pharm. Assoc.* 2002. V. 65. № 4. P. 509.
<https://doi.org/10.1021/np010445g>
 8. *Wenzel D.G., Smith C.M.* // *J. Am. Pharm. Assoc. Am. Pharm. Assoc.* 1958. V. 47. № 11. P. 792.
<https://doi.org/10.1002/jps.3030471109>
 9. *Herrmann L., Yaremenko I.A., Çapıcı A. et al.* // *Chem. Med. Chem.* 2022. V. 17. № 9.
<https://doi.org/10.1002/cmdc.202200005>
 10. *Coghi P., Yaremenko I.A., Prommana P. et al.* // *Ibid.* 2022. V. 17. № 20.
<https://doi.org/10.1002/cmdc.202200328>
 11. *Slade D., Galal A.M., Gul W. et al.* // *Bioorg. Med. Chem.* 2009. V. 17. № 23. P. 7949.
<https://doi.org/10.1016/j.bmc.2009.10.019>
 12. *Yaremenko I.A., Coghi P., Prommana P. et al.* // *Chem. Med. Chem* 2020. V. 15. № 13. P. 1118–1127.
<https://doi.org/10.1002/cmdc.202000042>
 13. *Yaremenko I.A., Syroeshkin M.A., Levitsky D. et al.* // *Med. Chem. Res.* 2017. V. 26. № 1. P. 170.
<https://doi.org/10.1007/s00044-016-1736-2>
 14. *Tiwari M.K., Chaudhary S.* // *Med. Res. Rev.* 2020. V. 40. № 4. P. 1220.
<https://doi.org/10.1002/med.21657>
 15. *Uddin A., Chawla M., Irfan I. et al.* // *RSC Med. Chem.* 2020. V. 12. № 1. P. 24.
<https://doi.org/10.1039/d0md00244e>
 16. *Woodley C.M., Amado P.S.M., Cristiano M.L.S., O'Neill P.M.* // *Med. Res. Rev.* 2021. V. 41. № 6. P. 3062.
<https://doi.org/10.1002/med.21849>

17. *Otoguro K., Iwatsuki M., Ishiyama A. et al.* // *Phytochem.* 2011. V. 72. № 16. P. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2011.07.015>
18. *Perry T.L., Dickerson A., Khan A.A. et al.* // *Tetrahedron.* 2001. V. 57. № 8. P. 1483. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)01134-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)01134-0)
19. *Kumar M., Gehlot P.S., Parihar D. et al.* // *Eur. Pol. J.* 2021. V. 152. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110448>
20. *Lee M., Minoura Y.* // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1978. V. 74. № 0. P. 1726. <https://doi.org/10.1039/f19787401726>
21. *Przybysz-Romatowska M., Haponiuk J., Formela K.* // *Polymers.* 2020. V. 12. № 1. <https://doi.org/10.3390/polym12010228>
22. *Радулов П.С., Белякова Ю.Ю., Демина А.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2019. Т. 68. № 6. С. 1289–1292. (*Radulov P.S., Belyakova Y.Y., Demina A.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. № 6. P. 1289. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2555-7>)
23. *Matsumoto A., Maruoka K.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2020. V. 94. № 2. P. 513. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20200321>
24. *Gemki M., Taspinar Ö., Adler A. et al.* // *Org. Proc. Res. Dev.* 2021. V. 25. № 12. P. 2747. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.1c00364>
25. *Zdvizhkov A., Terent'ev A., Radulov P. et al.* // *Tetrahedron Lett.* 2016. V. 57. № 8. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.01.061>
26. *Rountree E.S., McCarthy B.D., Eisenhart T.T., Dempsey J.L.* // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 19. P. 9983.
27. *Savéant J.-M.* // *Advances in Physical organic chemistry.* 2000. V. 35. P. 117. [https://doi.org/10.1016/s0065-3160\(00\)35013-4](https://doi.org/10.1016/s0065-3160(00)35013-4)
28. *Magri D.C., Workentin M.S.* // *Org. Biomol. Chem.* 2008. V. 6. № 18. P. 3354. <https://doi.org/10.1039/b809356c>
29. *Yaremenko I.A., Coghi P., Prommana P. et al.* // *Chem. Med. Chem.* 2020. V. 15. № 13. P. 1118. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202000042>
30. *Magri D.C., Workentin M.S.* // *Molecules.* 2014. V. 19. № 8. P. 11999. <https://doi.org/10.3390/molecules190811999>
31. *Magri D.C., Workentin M.S.* // *Chemistry.* 2008. V. 14. № 6. P. 1698. <https://doi.org/10.1002/chem.200701740>
32. *Веденяпина М.Д., Симакова А.П., Платонов М.М. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2013. Т. 87. № 3. С. 418. (*Vedenyapina M.D., Simakova A.P., Platonov M.M. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem.* <https://doi.org/10.1134/S0036024413030333>)
33. *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](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00386-5)
34. *Stringle D.L., Magri D.C., Workentin M.S.* // *Chemistry.* 2010. V. 16. № 1. P. 178. <https://doi.org/10.1002/chem.200902023>
35. *Веденяпина М.Д., Скундин А.М., Виль В.А. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. № 4. С. 624–628. (*Vedenyapina M.D., Skundin A.M., Vil' V.A. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem.* <https://doi.org/10.1134/S0036024420040238>)
36. *Веденяпина М.Д., Скундин А.М., Виль В.А. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2021. Т. 95. № 1. С. 147–151. (*Vedenyapina M.D., Skundin A.M., Vil' V.A. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem.* <https://doi.org/10.1134/S0036024421010313>)
37. *Веденяпина М.Д., Виль В.А., Терентьев А.О., Веденяпин А.А.* // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2017. Т. 66. № 11. С. 2044–2047. (*Vedenyapina M.D., Vil' V.A., Terent'ev A.O., Vedenyapin A.A.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 11. С. 2044.)
38. *Поляков М.В., Веденяпина М.Д., Скундин А.М. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 7. С. 972. <https://doi.org/10.31857/S0044453723070221> (*Polyakov M.V., Vedenyapina M.D., Skundin A.M. et al.* // *Russ. J. Phys. Chem. V.* 97. P. 1438. <https://doi.org/10.1134/S0036024423070221>)
39. *Batchelor-McAuley C., Compton R.G.* // *J. Electroan. Chem.* 2012. V. 669. P. 73. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.01.016>
40. *Salah N., Lanez T.* // *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 2013. V. 4. P. 37.
41. *Поляков М.В., Веденяпина М.Д., Скундин А.М. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2024. Т. 74. № 4. С. 863.

Electrochemistry. Generating and storing energy from renewable sources

STUDYING THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF A SMOOTH GOLD ELECTRODE IN A SOLUTION OF BRIDGED 1,2,4-TRIOXALANE IN ACETONITRILE

M. V. Polyakova^a, *, M. D. Vedenyapina^a, A. M. Skundin^b, I. A. Yaryomenko^a, and P. S. Radulov^a

^a*N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

*^bA. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia*

Abstract. The behavior of a smooth gold electrode in the medium of bridged 1,2,4-trioxalane in acetonitrile is studied by cyclic voltammetry and gravimetry methods. It is found that during the cathodic process, the reduction of the peroxide bond in the bridged 1,2,4-trioxalane molecule takes place at the electrode surface followed by the formation of a diketone moiety. During anodic oxidation, the formation of colloidal gold particles is detected.

Keywords: cyclic voltammetry, cathodic reduction, anodic oxidation, 1,2,4-trioxalane, gold