

## 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<sup>a, \*</sup>, М. Д. Веденяпина<sup>a</sup>, А. М. Скундин<sup>b</sup>, И. А. Яременко<sup>a</sup>,  
П. С. Радулов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>b</sup>ФГБУН 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 дикетонного 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: ENQXIQ

Органические пероксиды обладают широким спектром биологической активности: фунгицидной [1–4], антигельминтной [5–8], противораковой [1, 9–13], противомаларийной [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-триоксолана (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  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на приборе “Bruker AM-300”, рабочая частота 300 ( $^1\text{H}$ ) или 75 ( $^{13}\text{C}$ ) МГц. Внутренний стандарт —  $\text{CHCl}_3$ . Химические сдвиги ЯМР  $^1\text{H}$  приведены относительно остаточного сигнала растворителя ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.27 м.д. для ядер  $^1\text{H}$  и 77.0 м.д. для ядер  $^{13}\text{C}$ .

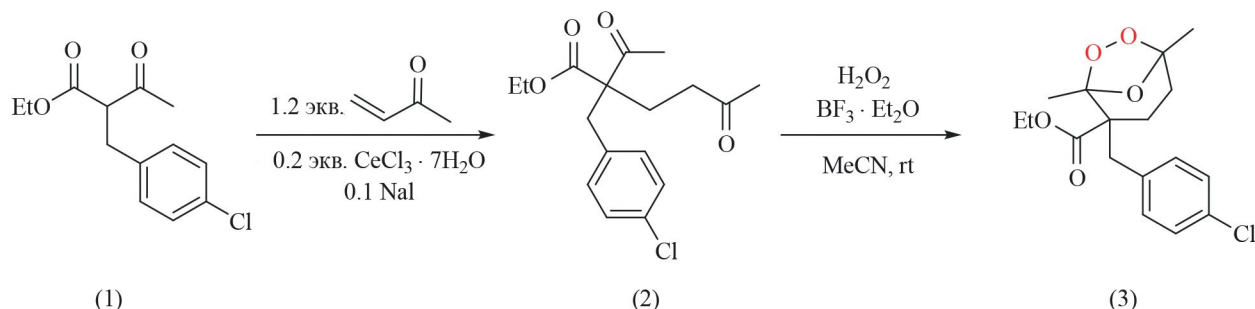


Схема 1. Получение исследуемого субстрата 3.

Хроматографию продуктов проводили на силикагеле (0.060–0.200 мм, CAS7631–86–9). Дихлорметан, ацетонитрил, петролейный эфир (ПЭ), (40:70), этилацетат (ЭА), метилвинилкетон,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35% водный раствор),  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  были приобретены у Acros. Раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  в  $\text{Et}_2\text{O}$  (6.0 м) получали экстракцией  $\text{Et}_2\text{O}$  (5–100 мл) из 35% водного раствора (100 мл) с последующей сушкой над  $\text{MgSO}_4$  и удалением части  $\text{Et}_2\text{O}$  в вакууме водоструйного насоса при 20–25°C. Этиловый эфир 2-ацетил-2-(4-хлорбензил)-5-оксаксановой кислоты (2) получен по методике [3]. Спектральные характеристики соединений 2,3 соответствовали описанным ранее [3].

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

Светло-желтое масло. Выход 85%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300.13 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.26 (т, 3H,  $J = 7.1$  Гц), 2.02–2.36 (м, 8H), 2.38–2.65 (м, 2H), 3.05–3.23 (дд, 2H,  $J = 14.2$  Гц), 4.13–4.23 (м, 2H), 7.00 (д, 2H,  $J = 8.2$  Гц), 7.22 (д, 2H,  $J = 8.2$  Гц).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.48 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 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  $^1\text{H}$  (300.13 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 1.22 (т,  $J = 7.2$  Гц, 2.5H), 1.26 (т,  $J = 7.2$  Гц, 0.5H), 1.48 (с, 2.5H), 1.55 (с, 0.5H), 1.59–2.11 (м, 4.2H), 1.66 (с, 0.5H), 1.79 (с, 2.5H), 2.59 (д,  $J = 12.9$  Гц, 1H), 3.00 (д,  $J = 12.9$  Гц, 0.2H), 3.30 (д,  $J = 12.9$  Гц, 0.2H), 4.14 (кв,  $J = 7.2$  Гц, 0.4H), 4.19 (кв,  $J = 7.2$  Гц, 1.6H), 7.00 (д,  $J = 8.8$  Гц, 1.6H), 7.04 (д,  $J = 8.8$  Гц, 0.4H), 7.21 (д,  $J = 8.8$  Гц, 1.6H), 7.22 (д,  $J = 8.8$  Гц, 0.4H).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75.48 МГц,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ): 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 дисковый электрод с рабочей площадью 50.26 мм<sup>2</sup>. Электродом сравнения являлся хлорсеребряный электрод с двойной мембраной ( $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$  (3.5 моль л<sup>–1</sup>)). Перед проведением эксперимента платиновый и золотой электрод травили в царской водке и подвергали катодной поляризации в 0.1 н. растворе серной кислоты при  $j = 20.9$  мА/см<sup>2</sup>.

Рабочие растворы готовили с использованием предварительно обезвоженного над  $\text{P}_2\text{O}_5$  ацетонитрила (MeCN). В качестве фонового электролита применяли 0.05 М раствор гексафторфосфата тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ , 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<sup>-1</sup>) в ацетонитриле, с использованием для проводимости тетрафторбората тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , TBAFB) концентрацией 0.05 моль л<sup>-1</sup>.

#### 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  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (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 спектроскопии 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.

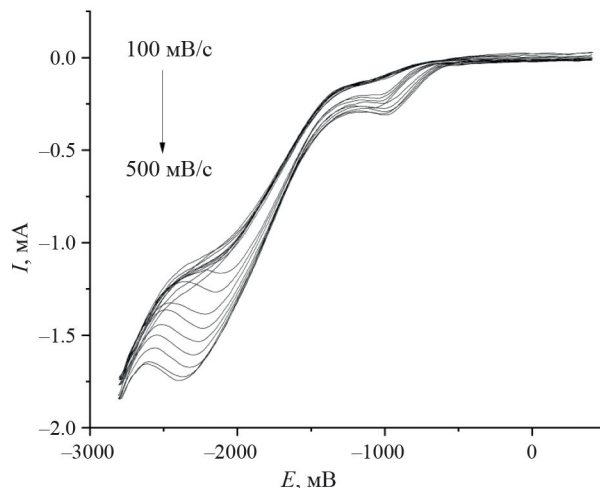


Рис. 1. ЦВА **3** в катодной области на *Au*-электроде,  $v = 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500$  мВ/с.

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

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

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

Были рассчитаны значения  $\alpha n_{\alpha}$  для катодных процессов. Расчет значений  $\alpha n_{\alpha}$  проводили по формуле

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

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-

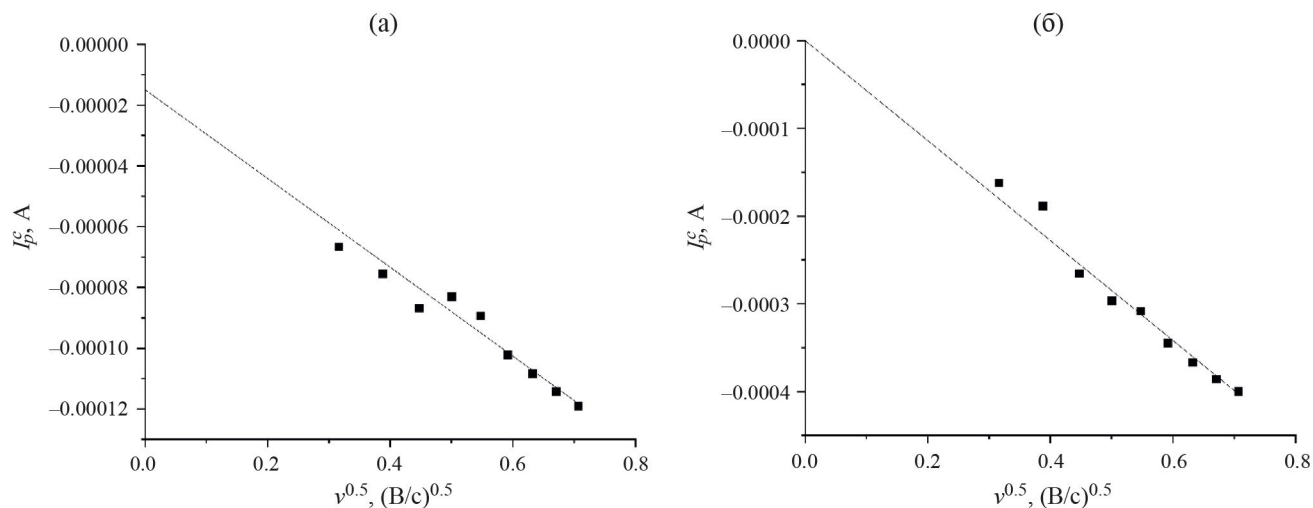


Рис. 2. Зависимости  $I_p^c - v^{0.5}$  для первого (а) и второго (б) катодных пиков ЦВА.

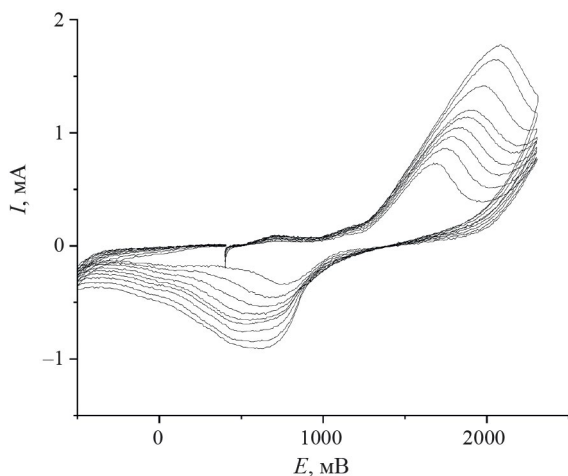


Рис. 3. ЦВА 3 в анодной области на Au-электрод,  $v = 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500$  мВ/с.

дого катодного пика, после были найдены средние арифметические значения  $\alpha n_a$ .

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 смещалось 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  $\alpha$ . Площадь поверхности  $S$  составляла  $4.78 \times 10^{-6} \text{ м}^2$  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 переносится 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  $D_{c,1} = 6.85 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $D_{c,2} = 1.95 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ .

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

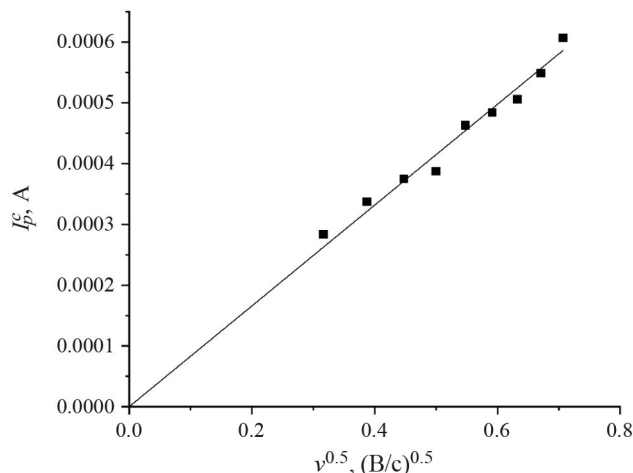


Рис. 4. Зависимость  $I_{p,a}$  от  $v^{0.5}$ .

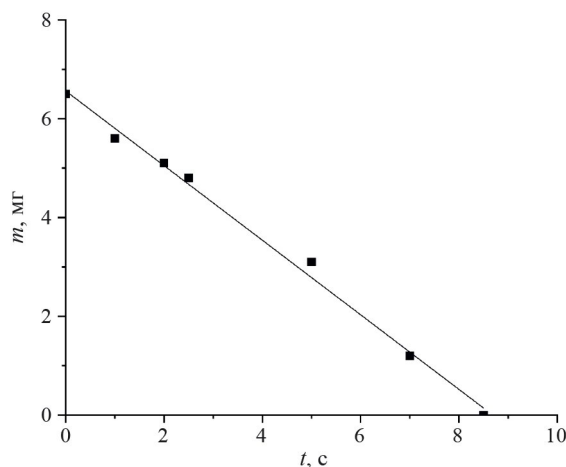


Рис. 5. Изменение массы золотого анода, при  $I = 5$  мА, в растворе MeCN, концентрация соединения 3 составляла 0.05 М.

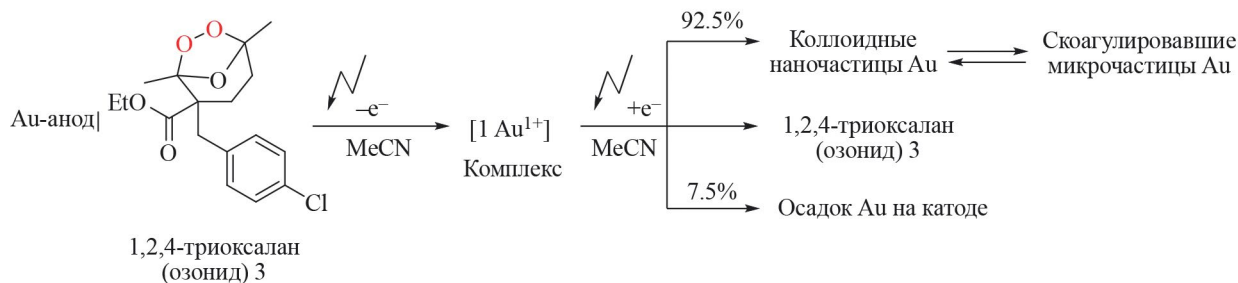


Схема 2. Электрохимическая коррозия золота в присутствии соединения 3 в среде ацетонитрила.

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  $\alpha_p n \alpha$  для анодного процесса. Это значение, равное 0.28, находится в пределе  $0 < \alpha < 0.5$ , поэтому можно считать, что  $n_{\alpha} = 1$ .

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  $dI/dv^{0.5} = 8.29 \times 10^{-4} \text{ А с}^{1/2}/\text{В}^{1/2}$ . 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.



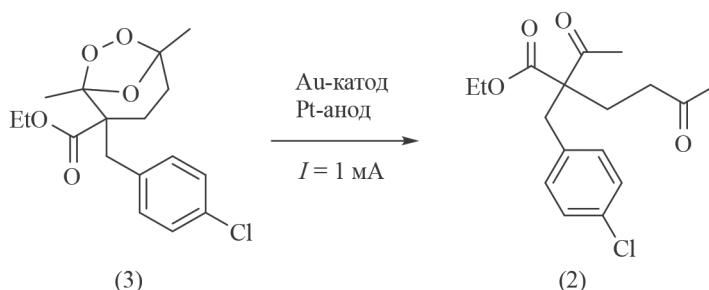


Схема 3. Реакция катодного восстановления соединения 3.

### 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

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., Ilovaisky 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., Çapcı 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. Otaguro 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. Electroanal. 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. Polyakov<sup>a,\*</sup>, M. D. Vedenyapina<sup>a</sup>, A. M. Skundin<sup>b</sup>, I. A. Yaryomenko<sup>a</sup>, and P. S. Radulov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*<sup>b</sup>A. 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