

**ФИО соискателя:** Поляков Михаил Владимирович

**Название диссертации:** Электрохимическое окисление и восстановление  
эндопероксидов на золоте в среде ацетонитрила и воды

**Шифр специальности** – 1.4.4. – физическая химия

**Химические науки**

**Шифр диссертационного совета:** 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/>

18 мая 2026 года

Дата приема к защите

16 июня 2026 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.gisnauka.ru/>

17 июня 2026 года

*На правах рукописи*



ПОЛЯКОВ МИХАИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ  
ЭНДОПЕРОКСИДОВ НА ЗОЛОТЕ В СРЕДЕ АЦЕТОНИТРИЛА И ВОДЫ

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

**Научный руководитель:**  
доцент, д.х.н. Веденяпина Марина Дмитриевна

Работа выполнена в Группе жидкофазных каталитических и электрокаталитических процессов № 34 Федерального государственного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук.

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:** **Веденяпина Марина Дмитриевна,**  
доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, руководитель Группы жидкофазных каталитических и электрокаталитических процессов № 34 Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:** **Кулова Татьяна Львовна,**  
доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник, заведующая Лабораторией процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН

**Колесников Артем Владимирович,**  
доктор технических наук, доцент, исполняющий обязанности заведующего кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева.

**ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ).

Защита диссертации состоится «20» октября 2026 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и на официальном сайте института (<http://zioc.ru>).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять ученому секретарю диссертационного совета 24.1.092.02 по адресу: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47.

Учёный секретарь  
диссертационного совета  
24.1.092.02 ИОХ РАН



к.х.н. Е.А. Редина

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследования.** Органические пероксиды имеют широкий спектр применения: реагенты в органическом синтезе (например, мета-хлорпербензойная кислота, используемая в реакциях получения эпоксидов, диолов или амидов), инициаторы радикальной полимеризации (бензоилпероксид) и лекарственные соединения (артемизинин, артесунат). Исследования всевозможных свойств этих соединений являются важной задачей для химиков.

Со второй половины прошлого века широко изучалась биологическая активность органических пероксидов. Это связано с открытием противомаларийных свойств у природного пероксида – артемизинина. За это открытие ученым Ту Юю была удостоена Нобелевской премией по медицине в 2015 году. В дальнейшем были разработаны полусинтетические аналоги артемизинина – артесунат, дигидроартемизинин и другие, которые показали не меньшую противомаларийную активность. Также было обнаружено, что синтетические органические пероксиды могут обладать и другой биологической активностью: противораковой, антипротазойной, фунгицидной и антигельминтной. До сих пор механизм противомаларийной активности артемизинина и его производных остается не до конца изученным в плане воздействия данного вещества на организм человека и на паразита, вызывающего малярию.

Более подробно изучить биологическое действие артемизинина позволил электрохимический метод анализа – циклическая вольтамперометрия. Этот метод позволяет определить потенциалы восстановления и окисления различных соединений и рассчитать параметры согласно известным электрохимическим уравнениям. Для органических пероксидов циклическая вольтамперометрия применяется для решения тех же задач, а также позволяет представить механизм электрохимических реакций, оценить насколько легко вещество восстанавливается или окисляется.

**Цель:** Изучить электрохимическое поведение органических пероксидов с различными фрагментами структур цикла на золотом электроде.

### **Задачи:**

1. Изучить электрохимическое поведение органических пероксидов с различными эндопероксидными циклами, рассчитать параметры электрохимических процессов согласно известным электрохимическим уравнениям.

2. Определить количество электронов, участвующих в исследованных процессах восстановления и окисления.

3. Предложить механизмы процессов восстановления и окисления эндопероксидов, протекающих на золотом электроде.

4. Проанализировать полученные результаты электрохимического поведения эндопероксидов и установить взаимосвязь их строения и редокс-свойств.

**Научная новизна:** впервые изучено электрохимическое поведение 1,2,4,5-тетраоксана, 1,2,4-триоксолана, 1,2,4-диоксазолидина и трициклических 1,2,4,6-тетраоксепана и 1,2,4,6-триоксазепана на золотом электроде в среде ацетонитрила при помощи метода ЦВА. Для 1,2,4,5-тетраоксана также было изучено электрохимическое поведение и в водной среде для сравнения влияния среды. Предложены механизмы восстановления изученных эндопероксидов на золотом катоде. Установлено влияние фонового электролита на электрохимические процессы, протекающие в ходе реакций. Впервые был обнаружен квазиобратимый пик восстановления пероксидной связи в катодном процессе ЦВА на примере 1,2,4-диоксазолидина. Установлена возможность получения наночастиц золота при анодной коррозии золотого электрода в растворах эндопероксидов в ацетонитриле.

**Практическая значимость работы:** установленные потенциалы восстановления могут послужить в органическом синтезе для модификации соединений в месте разрыва пероксидной связи в ходе электрохимических превращений. Исследование вносит практический вклад в разработку новых методов получения наночастиц золота посредством коррозии золотого электрода. Полученные результаты исследований электрохимического поведения эндопероксидов могут помочь разработать новые методы аналитического определения органических пероксидов в растворе.

**Достоверность результатов и выводов** обеспечена использованием современных методов анализа: спектроскопией ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS), хромато-масс спектроскопия (ХМС), рентгенно-флюоресцентным анализ (РФА), ИК-спектрометрия, элементный анализ, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Достоверность результатов и выводов обеспечена также апробацией результатов исследований в форме докладов на научных конференциях и публикацией результатов исследования в рецензируемых научных изданиях.

### **Апробация работы.**

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 3 международных рецензируемых научных журналах и прошли апробацию в форме докладов на научных конференциях.

Поляков М. В., Веденяпина М. Д. X Молодежная конференция ИОХ РАН, Москва ИОХ РАН (29-31 мая 2023 г). М. В. Поляков, М. Д. Веденяпина, А. М. Скундин, Всероссийская международная конференция по электрохимии, Москва, ИФХЭ РАН (23-27 октября 2023). Поляков М. В., Веденяпина М. Д. Скундин А. М. 11-ый Международный Фрумкинский Симпозиум по электрохимии, Сочи (6-12 октября, 2024 г). Поляков М. В., Веденяпина М. Д. Ломоносов – 2025, секция «Химия», подсекция «Электрохимия, химия высоких энергий, спиновая химия» (11-25 апреля 2025 г).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Изучено электрохимическое поведение органических пероксидов с различными эндопероксидными циклами в водной среде и в среде ацетонитрила. Подтверждена высокая чувствительность золотого электрода к процессу гомолитического разрыва пероксидной связи O–O, а также к последующему процессу переноса электрона на радикал.

2. Определены потенциалы восстановления и окисления эндопероксидов на золотом электроде. Установлена зависимость протекания процессов разрыва пероксидной связи согласно уравнению Рендлса-Шевчика. Определено количество электронов, задействованных в каждом электрохимическом процессе.

3. Предложены механизмы электрохимического восстановления пероксидной связи на золотом катоде. Выявлена важность роли растворителя и фонового электролита в ходе восстановления интермедиатов химических реакций.

4. Установлена возможность получения наночастиц золота в растворе ацетонитрила в присутствии эндопероксидов различных структур, при использовании четвертичных аммонийных солей в качестве электролита.

**Личный вклад соискателя** состоит в синтезе исследуемых соединений, анализе электрохимического поведения эндопероксидов, проведении необходимых расчетов для установления коэффициентов и механизмов катодных и анодных процессов. Соискатель активно участвовал в написании научных статей и тезисов докладов, лично участвовал в апробации результатов на конференциях, а также самостоятельно провел анализ научной литературы.

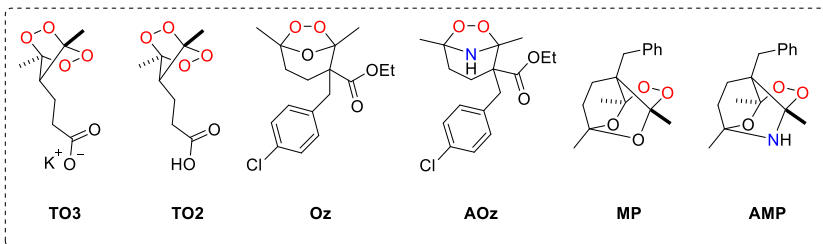
**Структура работы и объем работы.** Диссертационное исследование включает в себя введение, шесть глав, выводы, список публикаций и список литературы, в каждом разделе используется отдельная нумерация. Библиографический список включает 152 источника. Работа изложена на 147 страницах, включая 53 рисунка, 41 схему и 4 таблицы.

Диссертационное исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

## **Основное содержание работы**

### **Обсуждение результатов**

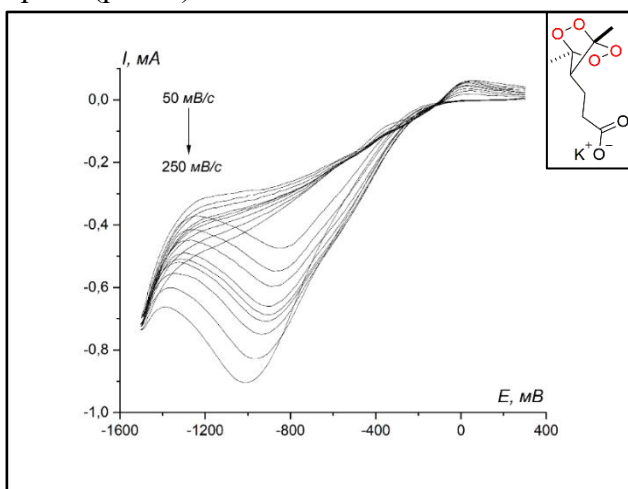
В работе было изучено электрохимическое поведение 1,2,4,5-тетраоксанов (**TO3** и **TO2**), 1,2,4-триоксолана (**Oz**), 1,2,4-диоксазолидина (**AOz**), трициклических 1,2,4,6-тетраоксепана (**MP**) и 1,2,4,6-триоксазепана (**AMP**) на золотом электроде (рис. 1). Эндопероксид **TO3** был изучен в катодной области ЦВА в водной среде, все остальные органические пероксиды были исследованы в катодной и анодной областях ЦВА в среде ацетонитрила.



**Рисунок 1.** Структуры изученных в работе эндопероксидов

### 1. Электрохимическое поведение 1,2,4,5-тетраоксанов на золотом электроде в катодной области в водной среде и в среде ацетонитрила.

Изначально изучалось электрохимическое поведение соединения **ТО3** в водной среде в присутствии токопроводящей соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  на золотом электроде (рис. 2).



**Рисунок 2.** ЦВА **ТО3** на золотом электроде в водной среде.

На ЦВА раствора наблюдается один необратимый пик восстановления эндопероксида при различных скоростях сканирования потенциала ( $\nu = 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250$  мВ/с). При увеличении скорости развёртки наблюдается смещение пика восстановления в более катодную область потенциала. В дальнейшем

была установлена линейная зависимость максимального значения катодного тока ( $I_{p,c}$ ) от корня скорости сканирования потенциала ( $v^{1/2}$ ) (рис. 3), что означает протекание процесса восстановления согласно приведенному уравнению Рендлса-Шевчика (1), то есть скорость процесса связана со скоростью подведения субстрата к поверхности электрода.

$$I_{p,c} = 0.496S\alpha^{0,5}n\alpha^{0,5}nFc_0\left(\frac{FD}{RT}\right)^{0,5}v^{0,5}, \quad (1)$$

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

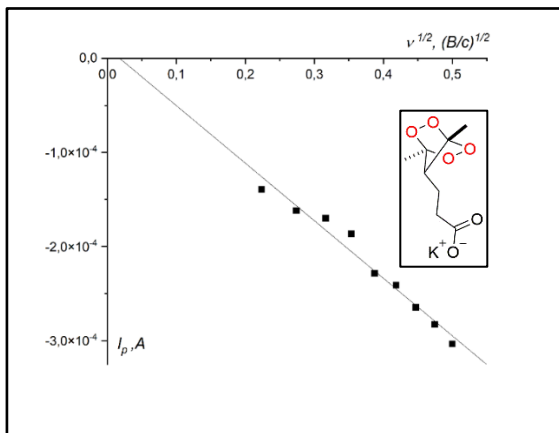


Рисунок 3. Зависимость  $I_{p,c} - v^{1/2}$  ТОЗ в водной среде.

Далее были рассчитаны коэффициенты переноса  $\alpha$  для каждой скорости развёртки (2) и установлено среднеарифметическое значение этого коэффициента.

$$\alpha n_a = \frac{1.857RT}{F\Delta E_d} \quad (2)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\frac{Дж}{К \text{ моль}}$ ,  $T$  – значение абсолютной температуры при проведении опыта,  $K$ ,  $F$  – число Фарадея, Кл/моль,  $E_{d/2}$  – значение потенциала для  $0.5I_{p,c}$ , В.

Таким образом, рассчитав коэффициент электропереноса  $\alpha = 0.27$  и коэффициент диффузии  $D = 2.25 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , было установлено, что процесс восстановления протекает за счет переноса 4 электронов.

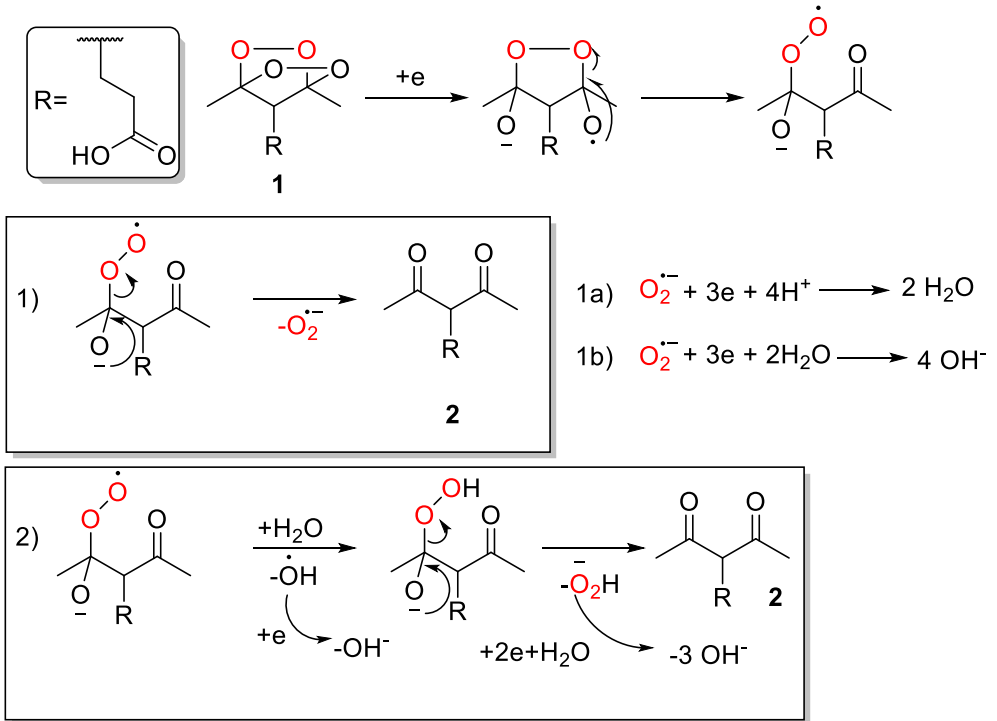


Схема 1.

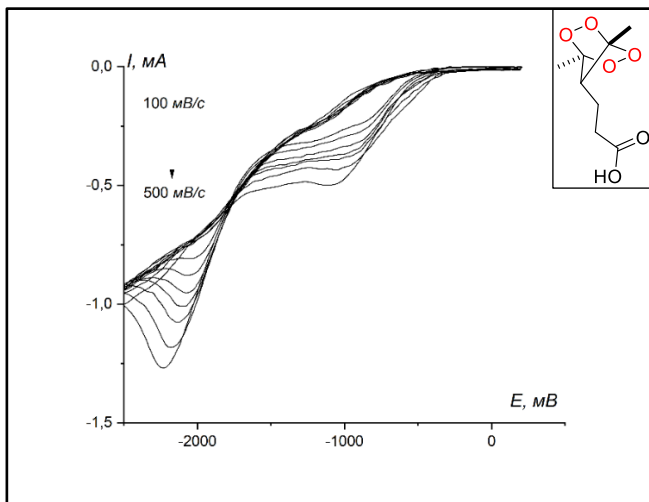
За счет установленного числа участвующих электронов и проведенной реакции в двухэлектродной ячейке, были предложены

следующие пути механизма электровосстановления на золотом катоде (схема 1).

Для уточнения наиболее вероятного пути протекания процесса на схеме 1, также был произведен квантово-химический расчет по методу DFT с функционалом m062x с валентно-расщепленным базисом 6-311++g(2df, p). Таким образом было рассчитано, что первый путь является гораздо более энергетически выгодным ( $\Delta G_1 = + 12.76$  ккал/моль супротив  $\Delta G_2 = + 35.14$  ккал/моль).

Как видно из механизма, на восстановление пероксидного фрагмента необходим один электрон, оставшиеся три электрона задействованы в восстановлении образующегося супероксид радикала. Подобное протекание реакции на золотом электроде было предложено нами только в водной среде, как будет показано далее, процесс восстановления эндопероксидов в ацетонитриле происходит по более «классическому» пути, который подразумевает перенос двух электронов на восстановление пероксидной связи.

Схожий по строению тетраоксан **Т02** в дальнейшем был изучен методом ЦВА в растворе ацетонитрила (Рис. 4), в качестве токопроводящей соли использовался тетрабутиламмония гексафторфосфат (ТВАФР). В данном случае не было необходимости переводить соединение в форму калиевой соли, ведь сама кислота растворяется в ацетонитриле.



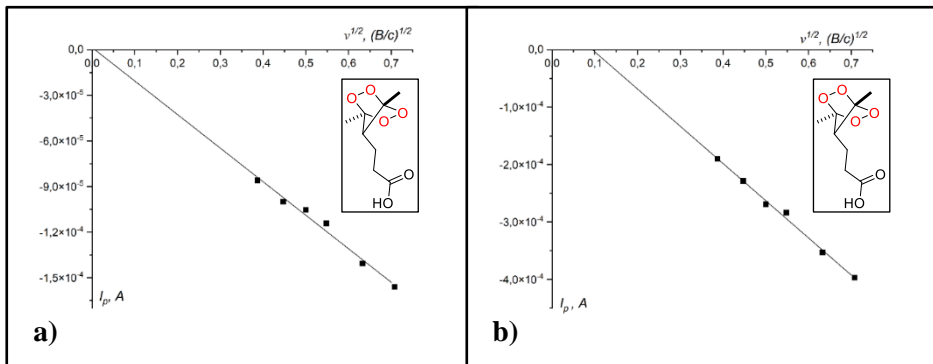
**Рисунок 4.** ЦВА **TO2** на золотом электроде в среде ацетонитрила

По виду ЦВА (рис. 4) сразу заметны ключевые отличия в электрохимическом поведении соединения **TO2** в среде ацетонитрила, это разделенные пики восстановления, наблюдаемые в катодной области.

В растворе ацетонитрила нами также была установлена линейная зависимость  $I_{p,c} - \nu^{1/2}$  у обоих катодных пиков, как и в случае восстановления пероксида в водной среде (рис. 5). Далее по формулам (1, 2) были рассчитаны коэффициенты диффузии  $D$  и коэффициенты электропереноса  $\alpha$  для двух пиков в катодной области.

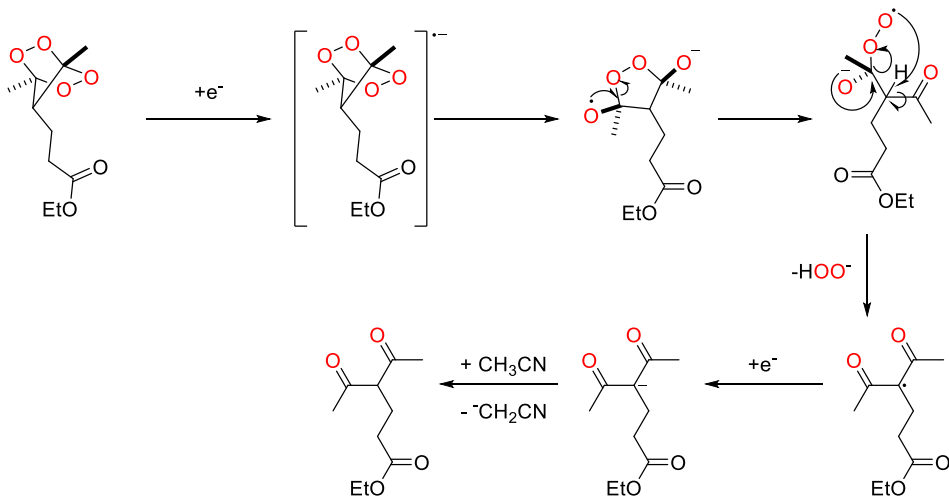
Коэффициенты электропереноса  $\alpha$  соответственно равны  $\alpha_1 = 0.5$  и  $\alpha_2 = 0.42$  для каждого пика, эти значения различаются незначительно, и оба входят в диапазон  $0 < \alpha < 0,5$ , из-за чего можно считать, что  $n\alpha=1$ . Коэффициенты диффузии  $D$  отличаются между собой уже в большей степени,  $D_1 = 1.88 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ , а  $D_2 = 1.93 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  для первого и второго пиков соответственно, данную разницу можно объяснить тем, что в первом случае восстанавливается электронейтральная молекула пероксида, тогда как в случае второго процесса восстанавливается уже анион-радикал, то есть скорость его восстановления логически должна

быть выше, как и вышло по расчетам. При этом также необходимо отметить, что в каждом из процессов происходит перенос одного электрона, а суммарное число электронов, необходимых для восстановления соединения **Т02** равно двум.



**Рисунок 5.** Зависимости  $I_{p,c} - v^{1/2}$  для первого **a** и второго катодного пика **b**

Установив основной продукт восстановления этилового эфира соединения **Т02** в двухэлектродной ячейке, был предложен следующий механизм реакции (схема 2).



**Схема 2.**

В данном случае процесс восстановления пероксида, как говорилось выше, происходит более «классическим» путем в отличие от предложенного механизма соединения **ТOЗ** в водной среде. Однако, в случае тетраоксана есть некоторое отклонение от стандартного представления этого процесса – это образование уходящей гидропероксидной группы, а не её последующий гомолитический распад в ходе электрохимического восстановления. Также стоит отметить, что протонирующим агентом в данном случае является ацетонитрил, о влиянии растворителя на ход протекания электрохимического восстановления эндпероксидов мы более подробно поговорим на примере изучения следующих соединений. Здесь же отметим, что в случае образования C-центрированных радикалов и анионов в растворе, ацетонитрил становится способным к протонированию данных частиц в условиях протекания электрического тока на различных электродах.

## **2. Электрохимическое поведение 1,2,4-триоксолана и 1,2,4-диоксазолидина на золотом электроде в среде ацетонитрила в катодной области ЦВА**

Дальнейшим нашим шагом стало изучение электрохимического поведения пятичленных эндпероксидов – 1,2,4-триоксаланов и 1,2,4-диоксазолидинов на примере соединений **Oz** и **AOz** соответственно в среде ацетонитрила. Эти соединения в пероксид-содержащем цикле содержат лишь одну пероксидную связь O-O в отличие от тетраоксанов **1** и **1a**, у которых в цикле находятся четыре попарно связанных атомов кислорода.

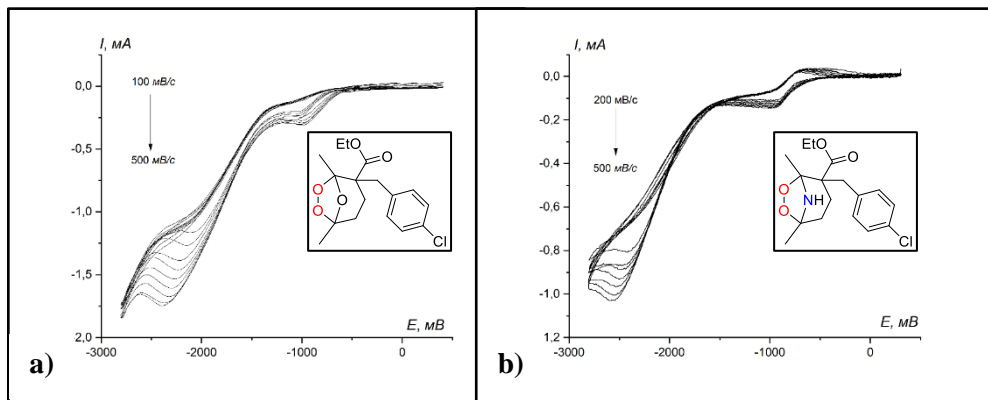
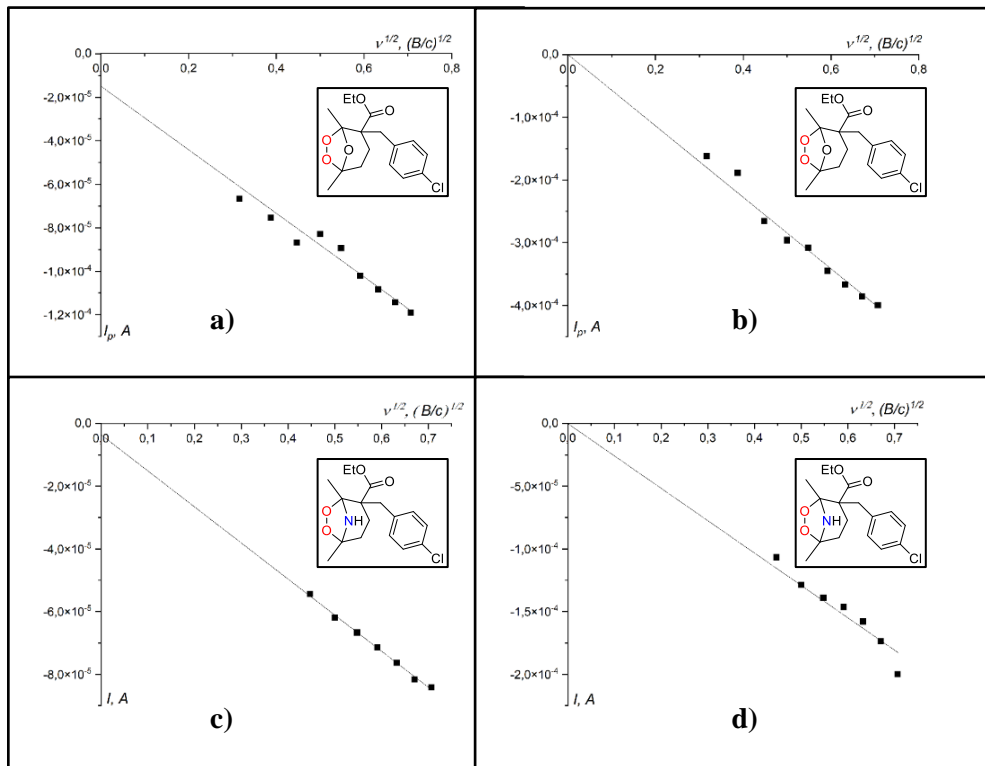


Рисунок 6. ЦВА **Oz** (а) и **AOz** (б) на золотом электроде в катодной области

По виду ЦВА соединений **Oz** и **AOz** (рис. 6) можно заметить ключевое отличие между ними – это наличие квазиобратимого пика окисления у 1,2,4-диоксазолидина. Мы предполагаем, что данный пик наблюдается из-за наличия NH-группы в пероксид-содержащем цикле, то есть интермедиат, образующийся после первого переноса электрона на эндопероксид, является более стабильным, а пероксидная связь медленнее по сравнению с ранее изученными пероксидами.

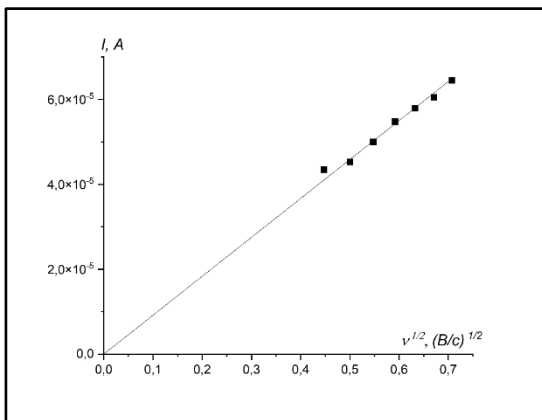
Для пиков ЦВА приведенных пятичленных эндопероксидов также были установлены линейные зависимости  $I_{p,c} - \nu^{1/2}$  (рис. 7), что позволило в дальнейшем рассчитать коэффициенты электропереноса  $\alpha$  и коэффициенты диффузии  $D$ . У 1,2,4-триоксалана **Oz** коэффициенты электропереноса  $\alpha$  соответственно составили  $\alpha_1=0.5$  и  $\alpha_2=0.32$  для первого и второго пиков, а коэффициенты диффузии  $D_1= 6.85 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D_2= 1.95 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ , у 1,2,4-диоксазолидина **AOz** данные коэффициенты соответственно составляют  $\alpha_1=0.5$  и  $\alpha_2=0.35$ , и  $D_1= 1.57 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $D_2= 1.02 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Значительную разницу для  $D_1$  можно объяснить следующим образом, соединение **Oz** изначально подвергается именно гомолитическому разрыву пероксидной связи, в то время как соединение **AOz** лишь принимает электрон в делокализованном виде, это также подтверждается наличием квазиобратимого пика, что говорит о более стабильном первичном интермедиате, образующимся после первого переноса электрона, в то

же самое время, по-видимому, само соединение **Oz** имеет более стабильный пероксидный цикл.



**Рисунок 7.** Зависимости  $I_{p,c} - v^{1/2}$  для соединений **Oz** (а – первый пик, б – второй пик) и **AOz** (с – первый пик, д – второй пик)

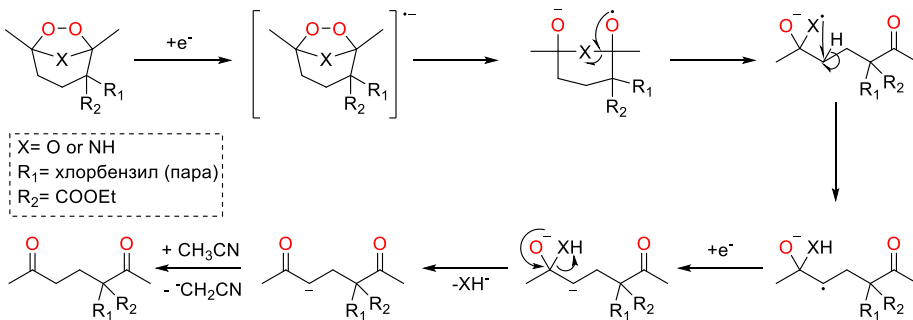
Подобная линейная зависимость  $I_{p,c} - v^{1/2}$  была установлена и для квазиобратимого пика соединения **AOz** (рис. 8), нами также были рассчитаны коэффициенты  $\alpha$  и  $D$  для этого процесса, которые имеют следующие значения:  $\alpha_{a,r}=0.40$ ,  $D_{a,r} = 1.13 \times 10^{-7}$ .



**Рисунок 8.** Зависимость  $I_{p,c} - v^{1/2}$  для квазиобратимого пика окисления соединения **AOz**

Полученные значения несколько ниже, чем у прямого катодного пика восстановления соединения **AOz**, что говорит о том, что скорость процесса окисления восстановленной молекулы несколько медленнее и менее предпочтителен, чем прямой процесс восстановления.

Далее нами были проведены реакции восстановления пятичленных эндопероксидов на золотом катоде в двухэлектродной ячейке, основным продуктом реакции в обоих случаях оказался 1,5-дикетон, который является исходным реагентом для синтеза этих соединений. На основании вида ЦВА, мы предложили следующий механизм восстановления соединений **Oz** и **AOz** (схема 3).

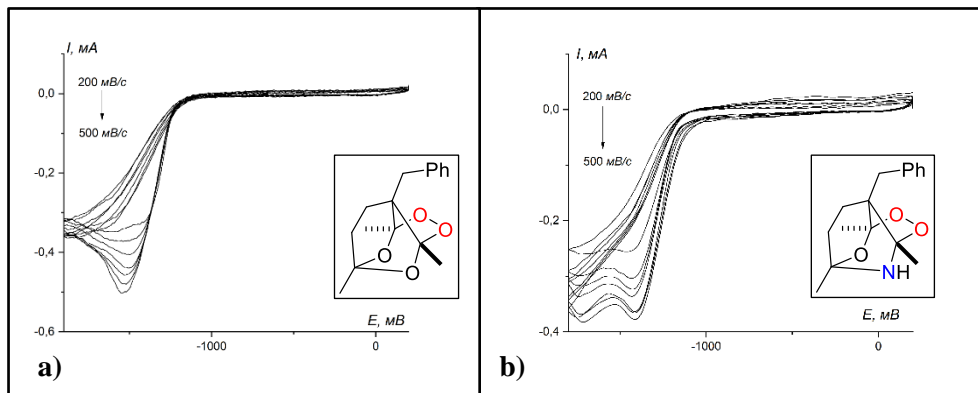


**Схема 3.**

Как уже говорилось ранее, ацетонитрил может играть роль донора протона при протекании электрического тока на различных электродах (Pt, GCE) при этом будет образовываться цианометанид-анион ( $^-\text{CH}_2\text{CN}$ ), имеющий желтый цвет. В случае проведения реакции в условиях, где иного, более «удобного» донора протонов, не существует в системе, протонировать С-центрированные анионы остается только ацетонитрилу, что мы и наблюдали в ходе протекания описанных нами процессов, так как изменялся цвет раствора с бесцветного на желтоватый. Цианометанид-анион способен вызывать побочные процессы при проведении реакций, что может существенно влиять на выход продуктов, однако в наших исследованиях стояла задача провести реакции в условиях максимально приближенным к тем, которые были при изучении электрохимического поведения методом ЦВА.

### 3. Электрохимическое поведение трициклических 1,2,4,6-тетраоксепана и 1,2,4,6-триоксазепана на золотом электроде в среде ацетонитрила в катодной области ЦВА

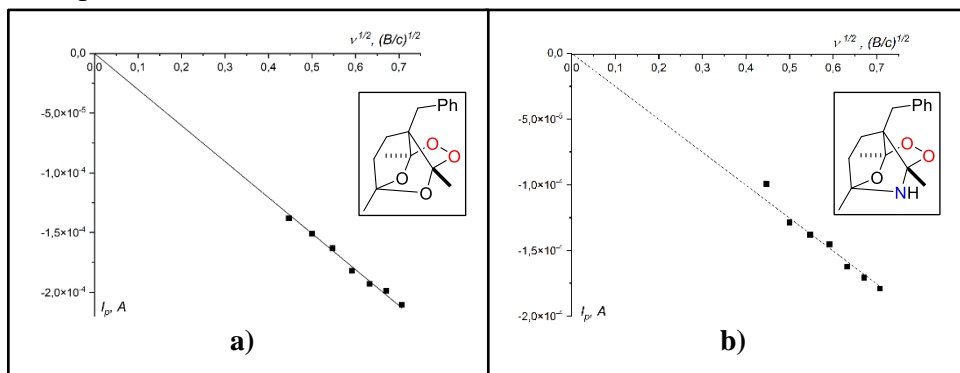
Далее было изучено электрохимическое поведение трициклических монопероксидов **MP** и **AMP**, которые также отличаются друг от друга наличием атома азота внутри эндопероксидного цикла.



**Рисунок 9.** ЦВА соединений **MP** (a) и **AMP** (b) в катодной области на золотом электроде в растворе ацетонитрила.

В отличие от ранее представленных ЦВА, у соединений **МР** и **АМР** наблюдается только один пик восстановления (рис. 9) пероксидной связи. Стоит отметить, что у соединения **АМР** второй пик восстановления ЦВА, не относится к процессу восстановления O–O связи, так как наблюдается иная зависимость: не по Рендлсу-Шевчику, а по Лавирону ( $I_{p,c} - \nu$ ), то есть появление этого пика связано с образованием адсорбированного интермедиата на поверхности электрода после восстановления пероксида **АМР**.

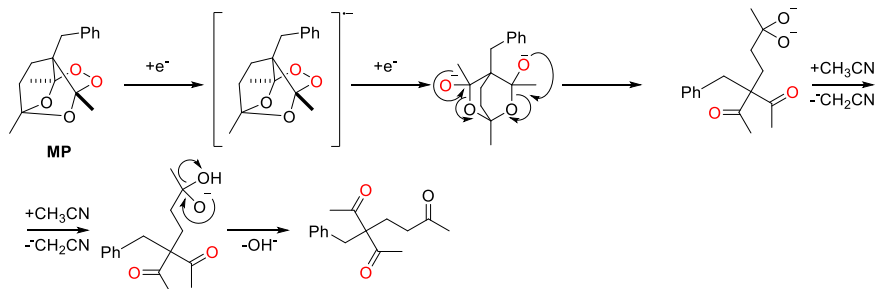
В дальнейшем для пиков восстановления были установлены линейные зависимости  $I_{p,c} - \nu^{1/2}$  (рис. 10) и рассчитаны коэффициенты  $\alpha$  и  $D$ . Для соединения **МР**:  $\alpha = 0.44$ ,  $D = 3.97 \times 10^{-7}$ , а для соединения **АМР** (первый пик):  $\alpha = 0.5$ ,  $D = 3.20 \times 10^{-7}$ , в случае восстановления данных соединений наблюдается совместный перенос сразу двух электронов, то есть  $n = 2$ .



**Рисунок 10.** Зависимости  $I_{p,c} - \nu^{1/2}$  катодного пика восстановления **МР** (a) и первого катодного пика **АМР** (b)

Для определения механизма восстановления эндопероксидов **МР** и **АМР** на золотом катоде нами были проведены реакции электрохимического восстановления в гальваностатических условиях. В случае проведения такого эксперимента с соединением **АМР** нами не было выделено каких-либо идентифицируемых продуктов, поэтому также была произведена попытка электролиза в потенциостатических условиях, однако и в этом случае никаких продуктов нам выделить не

удалось, что, наиболее вероятно, связано с адсорбцией интермедиата на поверхности золотого электрода (с чем связано наличие второго пика ЦВА в катодной области). Адсорбированный первичный продукт восстановления **АМР**, видимо, в дальнейшем разлагается в другие низкомолекулярные продукты восстановления, которые нам не удалось идентифицировать методом ЯМР-спектроскопии. Соединение **МР** в гальваностатических условиях восстанавливается до трикетона, при этом не было зафиксировано других продуктов электровосстановления, благодаря чему мы предлагаем следующий механизм реакции (схема 4).



**Схема 4.**

Краткие результаты исследования электрохимического поведения изученных органических пероксидов на золотом электроде в катодной области ЦВА приведены сводную таблицу (таблица 1).

В-во	Р-тель	Хар-ки ЦВА	$D_{c,1}$ , $\text{cm}^2/\text{c}$	$D_{c,2}$ , $\text{cm}^2/\text{c}$	$\alpha_1$	$\alpha_1$	$n_1$	$n_2$
<b>ТО3</b>	H <sub>2</sub> O	Один пик (необр.)	$2.25 \times 10^{-5}$		0.27		4	
<b>ТО2</b>	MeCN	Два пика (необр.)	$1.88 \times 10^{-7}$	$1.93 \times 10^{-6}$	0.5	0.42	1	1
<b>Oz</b>	MeCN	Два пика (необр.)	$6.85 \times 10^{-8}$	$1.95 \times 10^{-6}$	0.5	0.32	1	1
<b>AOz</b>	MeCN	Первый квазиобр. пик., второй необр. пик	$1.57 \times 10^{-7}$	$1.02 \times 10^{-6}$	0.5	0.35	1	1
<b>MP</b>	MeCN	Один пик (необр.)	$3.91 \times 10^{-7}$		0.44		2	
<b>AMP</b>	MeCN	Один пик (необр.),	$3.20 \times 10^{-7}$		0.5		2	

**Таблица 1.** Сводная таблица результатов работы в катодной области ЦВА.

#### 4. Электрохимическое поведение эндопероксидов на золотом электроде в анодной области в среде ацетонитрила.

Изученные органические эндопероксиды проявляют электрохимическую активность на золотом электроде не только в катодной области, но и в анодной области. Данные процессы были обнаружены и изучались в среде ацетонитрила. В водной среде соединение **ТОЗ** не изучалось в анодной области потенциалов.

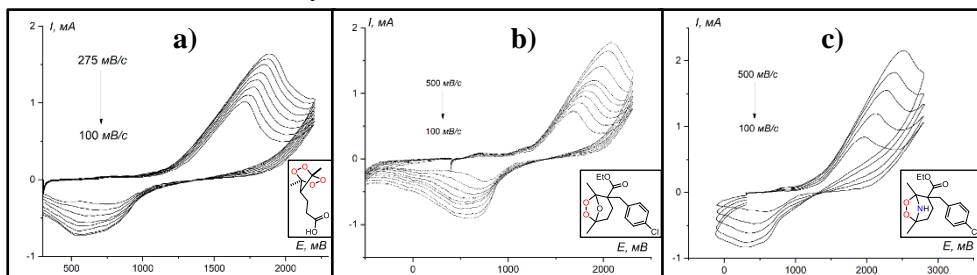
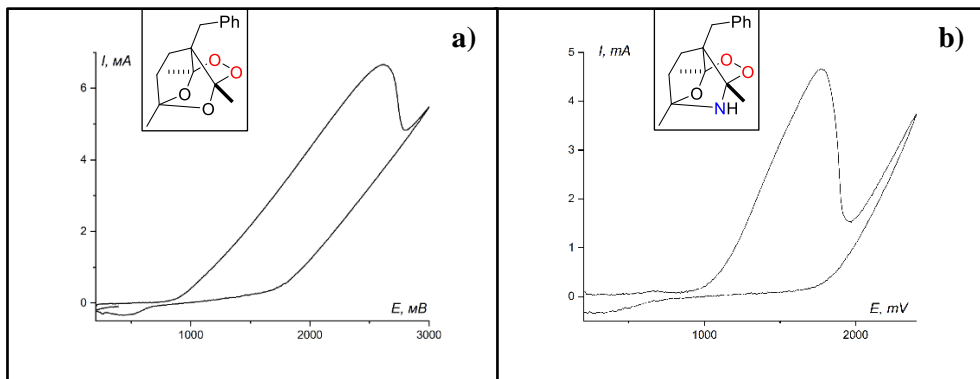


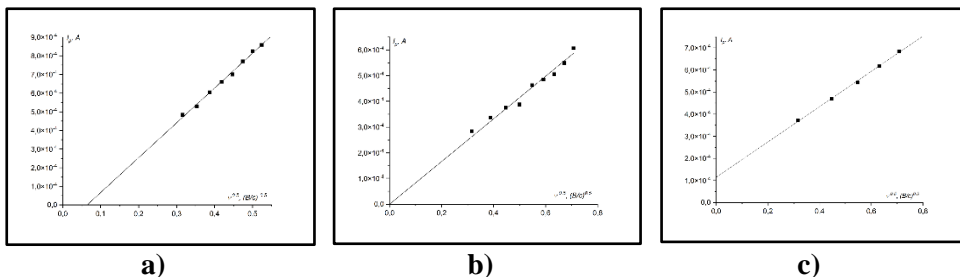
Рисунок 11. ЦВА соединений **ТО2** (a), **Oz** (b) и **АОz** (c) в анодной области на золотом электроде в среде ацетонитрила

Исследования ЦВА в анодной области проводились на дисковом золотом электроде, благодаря чему были получены воспроизводимые вольтамперограммы для соединений **ТО2**, **Oz** и **АОz** на нескольких скоростях сканирования (рис. 11). Для соединений **MP** и **AMP** были получены ЦВА лишь на одной скорости сканирования, дальнейшие циклы сканирования не оказывались воспроизводимыми (рис. 12). Мы предполагаем, что в случае анодного взаимодействия веществ **MP** и **AMP**, что заметно даже по исключительно высокому значению анодного тока, а также практически полностью отсутствующему обратному пику восстановления, поверхность электрода не способна продолжать в полной мере взаимодействовать в последующих циклах сканирования ЦВА в отличие от соединений **ТО2**, **MP** и **AMP**, где переход от гладкой золотой проволоки к золотому дисковому электроду позволило добиться воспроизводимых результатов ЦВА при различных скоростях сканирования.



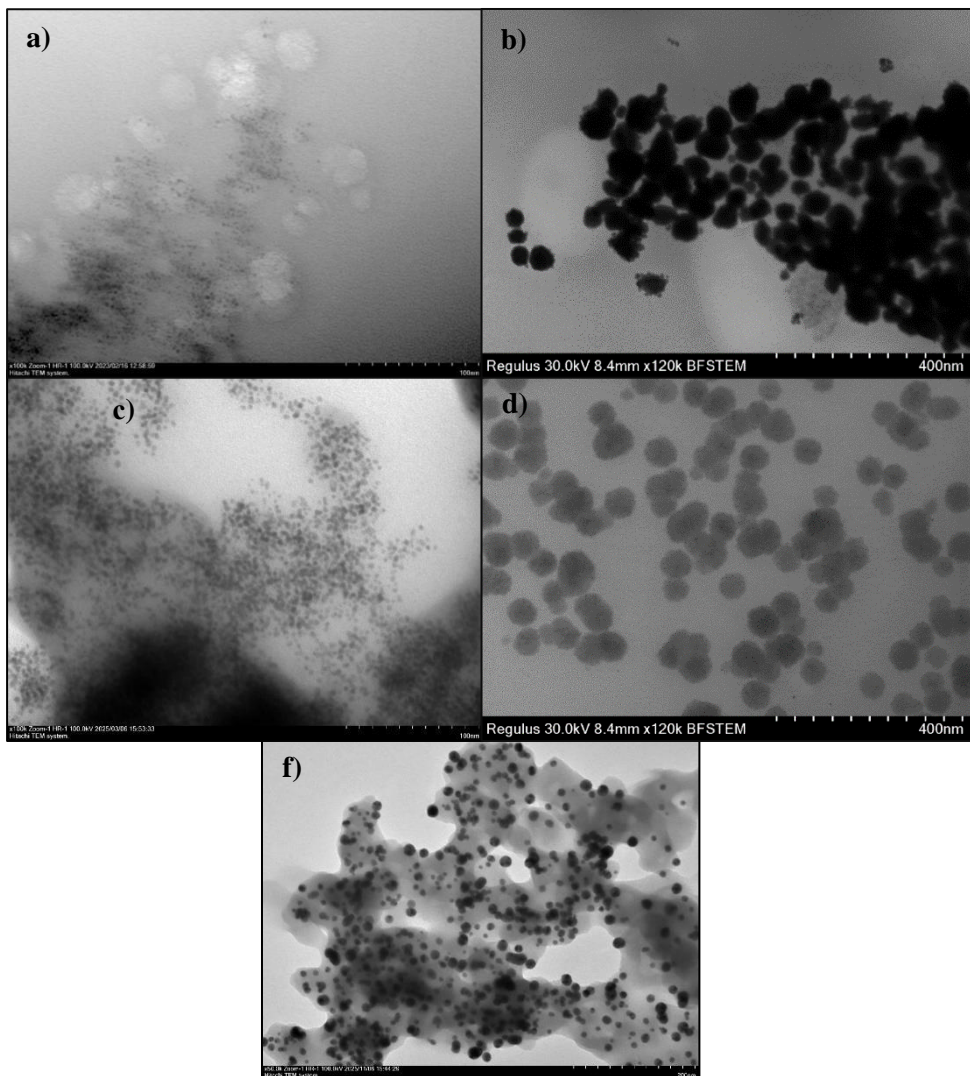
**Рисунок 12.** ЦВА **MP** (а) и **AMP** (б) в анодной области;  $\nu = 100$  мВ/с (а),  $\nu = 300$  мВ/с (б)

Для соединений **TO2**, **Oz** и **AOz** были установлены линейные зависимости  $I_{p,a} - \nu^{1/2}$  (рис. 13) и рассчитаны коэффициенты диффузии  $D$  и переноса  $\alpha$  для прямых анодных пиков.



**Рисунок 13.** Зависимости  $I_{p,a} - \nu^{1/2}$  для анодных пиков соединений **TO2** (а), **Oz** (б) и **AOz** (с)

Для соединения **TO2**:  $\alpha = 0.24$ , а  $D_a = 1.58 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, для соединения **Oz**:  $\alpha = 0.28$ , а  $D_a = 1.25 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, для соединения **AOz**:  $\alpha = 0.19$ , а  $D_a = 2.14 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, при условии переноса одного электрона.



**Рисунок 14.** ПЭМ-изображения наночастиц золота в растворе ацетонитрила, содержащего эндопероксид: **a) TO<sub>2</sub>**; **b) Oz**; **c) MP**; **d) AOz**; **f) AMP**, после электролиза

Для установления пути процесса анодного окисления эндопероксидов были проведены электрохимические реакции в

двухэлектродных ячейках в растворе ацетонитрила в присутствии изученных соединений. Оказалось, что эндопероксиды способствуют образованию наночастиц золота в среде ацетонитрила, причем, в зависимости от структуры соединения зависит и размер наночастиц, которые в дальнейшем образуются в ходе анодной коррозии золота (рис. 14).

Как видно по изображениям, при коррозии образуются наночастицы разных размеров, от 4-10 нм (**a**, **c**) до 40-80 нм (**b**, **d**). Также стоит отметить различную скорость коррозии анода в зависимости от используемого пероксида.

При проведении опытов в отсутствие эндопероксидов в растворе ацетонитрила нами также наблюдалась коррозия золотого анода, но, в этом случае, не было зафиксировано образования золотых наночастиц. Часть сошедшего в раствор золота осаждалась в виде осадка фиолетового цвета, другая часть формировала «золотое зеркало» на стенках электрохимической ячейки. При этом, масса корродированного золота превысила значения масс, которые были получены при проведении гравиметрических экспериментов в растворах эндопероксидов за одно и тоже количество времени. Наиболее вероятно, коррозия происходит за счет взаимодействия золотого анода с четвертичными аммонийными солями ( $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  или  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ) и ацетонитрилом, так как нами был установлен примерный качественный состав фиолетового осадка –  $\text{AuC}_{13}\text{H}_{22-24}\text{N}_2$ , в котором присутствуют атомы азота, которые содержались лишь в фоновом электролите.

По этим результатам можно предложить две функции органических эндопероксидов обуславливающих генерацию наночастиц золота в растворе ацетонитрила: частичное ингибирование коррозии золотого анода и «координирование» наночастиц корродирующего золота. Первая функция способствует более медленному сходу золота в раствор, а вторая – стабилизации наночастиц в растворе ацетонитрила. Таким образом, благодаря наличию эндопероксидов в среде ацетонитрила, не происходит образования стабильного комплекса фиолетового цвета, выпадающего в осадок, и протекания процесса, из-за которого наблюдается реакция «золотого зеркала», в ходе окисления.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено электрохимическое поведение органических пероксидов на гладком золоте с различными эндопероксидными циклами в среде ацетонитрила, а у тетраоксана и в водной среде. Методом ЦВА определены потенциалы восстановления и окисления эндопероксидных соединений, рассчитаны коэффициенты переноса  $\alpha$  и коэффициенты диффузии  $D$  для катодных процессов.

2. Суммарное количество электронов, принимающих участие в катодных процессах восстановления эндопероксидов в среде ацетонитрила, составило 2 электрона. У 1,2,4,5-тетраоксана в водной среде в катодном процессе задействовано 4 электрона.

3. На основании данных ЦВА и электрохимических реакций в двухэлектродной ячейке были предложены механизмы реакций восстановления пероксидов в средах ацетонитрила и воды на золотом электроде.

4. Установлено различие в электрохимическом поведении озонида и аминопероксида, которое заключается в наличии квазиобратимого пика окисления у аминопероксида, чего не было обнаружено у других эндопероксидов.

5. Трициклические монопероксид и аминопероксид в отличие от остальных изученных пероксидов имеют лишь один пик восстановления, связанный с процессом диссоциации пероксидной связи на золотом электроде в среде ацетонитрила. Трициклический аминопероксид имеет последующий пик восстановления, который не связан с восстановлением пероксидной связи, данный пик имеет иную зависимость  $I_p - \nu$ , что говорит о протекании последующего процесса уже на поверхности электрода.

6. Найдены условия получения наночастиц золота округлой формы, размерами 4-80 нм, образующихся в ходе анодной коррозии золотого электрода в присутствии эндопероксидов в среде ацетонитрила.

7. Установлено влияние токопроводящей соли – четвертичного аммонийного основания (ЧАС) и ацетонитрила на принципиальную возможность протекания электрохимических реакций. Ацетонитрил может быть протонирующим агентом в катодных реакциях восстановления.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Поляков М.В. Электрохимическое поведение золотого электрода в растворе трициклического аминопероксида в среде ацетонитрила / М.В. Поляков, М.Д. Веденяпина, А.М. Скундин, И.А. Ярёмченко, П.С. Радулов // Известия Академии наук. Серия химическая – 2026 – Т. 75, № 8. [В печати].
2. Polyakov M.V. Electrochemical Behavior of Tricyclic Monoperoxide in an Acetonitrile Solution on Smooth Gold / M.V. Polyakov, M.D. Vedenyapina, A.M. Skundin, I.A. Yaremenko, P.S. Radulov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2026 – Т. 100, № 1 – С. 141-147.
3. Polyakov M.V. Electrochemical behavior of bridged 1,2,4-dioxazolidine derivative in acetonitrile medium on the smooth gold / M.V. Polyakov, M.D. Vedenyapina, A.M. Skundin, I.A. Yaremenko, P.S. Radulov, Yu. Yu. Belyakova // Mend. Comm. – 2025 – Т. 35, № 4 – С. 417-419.
4. Поляков М.В. Исследование электрохимического поведения гладкого золотого электрода в растворе мостикового 1,2,4-триоксалана в ацетонитриле / М.В. Поляков, М.Д. Веденяпина, А.М. Скундин, И.А. Ярёмченко, П.С. Радулов // Журнал физической химии – 2025 – Т. 99, № 1 – С. 153-160.
5. Поляков М.В. Электрохимическое поведение гладкого золотого электрода в растворе 1,2,4,5-тетраоксана в ацетонитриле / М.В. Поляков, М.Д. Веденяпина, А.М. Скундин, И.А. Ярёмченко, П.С. Радулов // Известия Академии наук. Серия химическая – 2024 – Т. 73, № 4 – С. 863-870.
6. Поляков М. В. Электрохимическое поведение золотого электрода в водном растворе калиевой соли мостикового 1,2,4,5-тетраоксана / М.В. Поляков, М.Д. Веденяпина, А.М. Скундин, И.А. Ярёмченко, П.С. Радулов, В.В. Кузнецов // Журнал физической химии – 2023 – Т. 97, № 7 – С. 972-979.

7. Исследование электрохимического поведения мостиковых эндопероксидов на гладком золотом электроде / М.В. Поляков, М.Д. Веденяпина // *Ломоносов-2025, секция «Химия», подсекция «Электрохимия», химия высоких энергий, спиновая химия»*, Москва, 2025 г.
8. Электрохимическое поведение циклических озонида и аминпероксида в среде ацетонитрила на золоте / М.В. Поляков, М.Д. Веденяпина, А.М. Скундин // *11-ый Международный Фрумкинский Симпозиум по электрохимии в рамках XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*, Сочи, 2024 г.
9. Сравнение редокс-свойств 1,2,4,5-тетраоксана на золотом электроде в среде воды и ацетонитрила / М.В. Поляков, М.Д. Веденяпина, А.М. Скундин // *Всероссийская международная конференция по электрохимии*, Москва, 2023 г.
10. Электрохимическое поведение мостикового 1,2,4,5-тетраоксана в водной среде и в среде ацетонитрила на золотом электроде / М.В. Поляков, М.Д. Веденяпина // *X Молодежная конференция ИОХ РАН*, Москва 2023 г.