

УДК 544.653; 543.632.545; 543.552.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОСТИКОВОГО 1,2,4,5-ТЕТРАОКСАНА

© 2012 М. Д. Веденяпина<sup>1</sup>, А. П. Симакова<sup>1</sup>, Д. А. Борисов<sup>1</sup>, А. О. Терентьев<sup>1</sup>,  
А. М. Скундин<sup>2</sup>, А. А. Веденяпин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т 47, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,

Ленинский пр-т 31, 119071 Москва, Россия

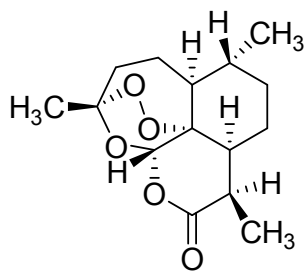
Поступила в редакцию 25.01.2012 г.

**Аннотация.** В работе методом циклической вольтамперометрии изучено поведение мостикового 1,2,4,5-тетраоксана на Au и Pt электродах. Показано, что тетраоксан восстанавливается на этих электродах, при этом происходит блокирование их поверхности продуктами восстановления. Обнаружено, что продукты восстановления легко удаляются *in situ* путем их анодного окисления. Сделан вывод о двухстадийности процесса распада пероксидной связи через быстрое образование неразделенного анион-радикала с последующим медленным разрывом O—O связи и возникновением разделенного анион-радикала, вступающего в цепную реакцию олигомеризации.

**Ключевые слова:** пероксиды, тетраоксаны, электроокисление, электровосстановление, циклическая вольтамперометрия.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие химии органических пероксидов в значительной степени обусловлено их высокой биологической активностью. Основным направлением медицинской химии пероксидов является поиск веществ, обладающих антималярийными и антигельминтными свойствами. По классификации ВОЗ малярия является одним из наиболее социально значимых заболеваний, количество больных оценивается примерно в 300—500 млн. человек, из которых 1—3 млн. ежегодно умирают [1, 2]. Основная проблема лечения малярии заключается в ее высокой резистентности к традиционным препаратам хлорохину и мефлохину. Заменителем этих препаратов стал артемизинин — природный сесквитерпеновый лактон с пероксидным фрагментом [2]:



Препараты на его основе: артеметр, артеэтер, артезунат и дигидроартемизинин, — в настоящее время наиболее эффективны для лечения малярии.

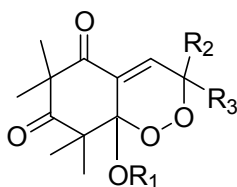
Высокая стоимость и ограниченная биодоступность артемизинина стимулировали поиск его заменителей — синтетических пероксидов; были получены 1,2,4,5-тетраоксаны [3, 4] с активностью, сравнимой или превосходящей артемизинин. Вследствие высокой стабильности 1,2,4,5-тетраоксаны представляются перспективным классом для разработки на их основе лекарственных средств.

Антималярийную активность пероксидов относят к свойствам именно пероксидного фрагмента, например, считается, что артемизинин и его производные проявляют свое биологическое действие следующим образом: интрапаразитарное железо или ионы железа гема при взаимодействии с пероксидом восстанавливают его с образованием анион-радикала с разделенным анионным и радикальным центрами на атомах кислорода. O-центрированный радикал перегруппировывается в C-центрированный радикал, действие которого и определяет антипаразитарные свойства пероксидов [5—7].

Таким образом, биологическая активность пероксидов тесно связана с пониманием их

окислительно-восстановительных свойств, что делает электрохимические методы востребованным инструментом изучения пероксидов [8].

В работах [9—14] исследовали электрохимическое восстановление артемизинина и родственных бициклических пероксидов, относящихся к шестичленным ненасыщенным циклическим эндопероксидам, которые являются природными соединениями, экстрагированными из листьев *Eucalyptus grandis*, их общая структура изображена ниже.



Найдено, что для всех этих пероксидов характерно наличие на циклических вольтамперограммах (ЦВА) пиков необратимого катодного восстановления в широком интервале потенциалов ( $E = -0.68$ — $-1.76$ ) В относительно насыщенного каломельного электрода).

На Au, Ag, Pt и стеклоуглеродном (СУЭ) электродах были получены сходные характеристики вольтамперограмм для *трет*-бутилпероксибензоата, лаурилпероксида и дибензоилпероксида [15], пероксиуксусной кислоты [16], ди-*трет*-бутилпероксида [17], 9,10-дифенил-9,10-эпидиоксиантрацена и 9,10-диметил-9,10-эпидиоксиантрацена [18], пероксилимонной кислоты [19], катодные пики восстановления которых находились в интервале потенциалов  $E = -0.23$ — $-2.10$  В.

Помимо структуры пероксидов заметное влияние на электрохимические характеристики восстановления оказывает природа электрода, например, пероксид водорода и пероксиуксусная кислота восстанавливаются на СУЭ, пирографите, Au, Ag, Cu, Pt, Pd электродах в ацетатном буферном растворе, а при использовании Fe, W электродов восстановление пероксиуксусной кислоты не наблюдается. Причем потенциалы восстановления пероксиуксусной кислоты на Au, Ag и Pt электродах лежат в более анодной области:  $E = 0.25$ ,  $-0.18$  и  $0.28$  В соответственно, — по сравнению с СУЭ и пирографитом:  $E = -1.30$  В и  $-1.40$  В соответственно (относительно Ag | AgCl | NaCl(нас.)) [16].

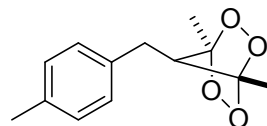
В работе [20] показано, что в результате разрыва O—O связей в 3,3,6,6-тетраарил-1,2-диоксанах при восстановлении на стеклоуглеродном электроде в ацетонитриле образуются разделенные анион-

радикалы, затем происходит фрагментация молекулы с образованием кетонов и олефинов.

В продолжение наших исследований по электрохимии органических пероксидов [21] в настоящей работе методом циклической вольтамперометрии изучено поведение типичного по своим физико-химическим свойствам мостикового 1,2,4,5-тетраоксана (1,4)-1,4-диметил-7-(4-метилбензил)-2,3,5,6-тетраоксибицикло[2.2.1]гептана с целью определения потенциалов окисления и восстановления при различных режимах сканирования и понимания механизма распада.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мостиковый тетраоксан I, структура которого приведена ниже, был синтезирован по методике [22].



Для проведения электрохимических исследований использовали трехэлектродную ячейку с разделением пространств электродов: рабочего, вспомогательного и сравнения. В качестве рабочего использовали стационарные электроды из золотой и платиновой проволоки длиной 10 мм и диаметром 0.5 мм. Электроды перед использованием подвергали катодно-анодной поляризации в растворе 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока ( $D = 0.5$  мм), электродом сравнения — хлорсеребряный электрод (Ag | AgCl | KCl (нас.)). Концентрация I составляла 10 ммоль/л.

Эксперименты проводили при комнатной температуре в атмосфере аргона. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали при помощи потенциостата IPC-Compact, управляемого компьютером. Фоновым служил 1%-ный раствор LiClO<sub>4</sub> (Acros) в ацетонитриле. Препаративные опыты проводили с использованием дисковых Au и Pt электродов с площадью поверхности 0.785 см<sup>2</sup> при заданном потенциале. Анализ продуктов электролиза I проводили при помощи <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопии (спектрометр “Bruker AM-300”, растворитель — CDCl<sub>3</sub>).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

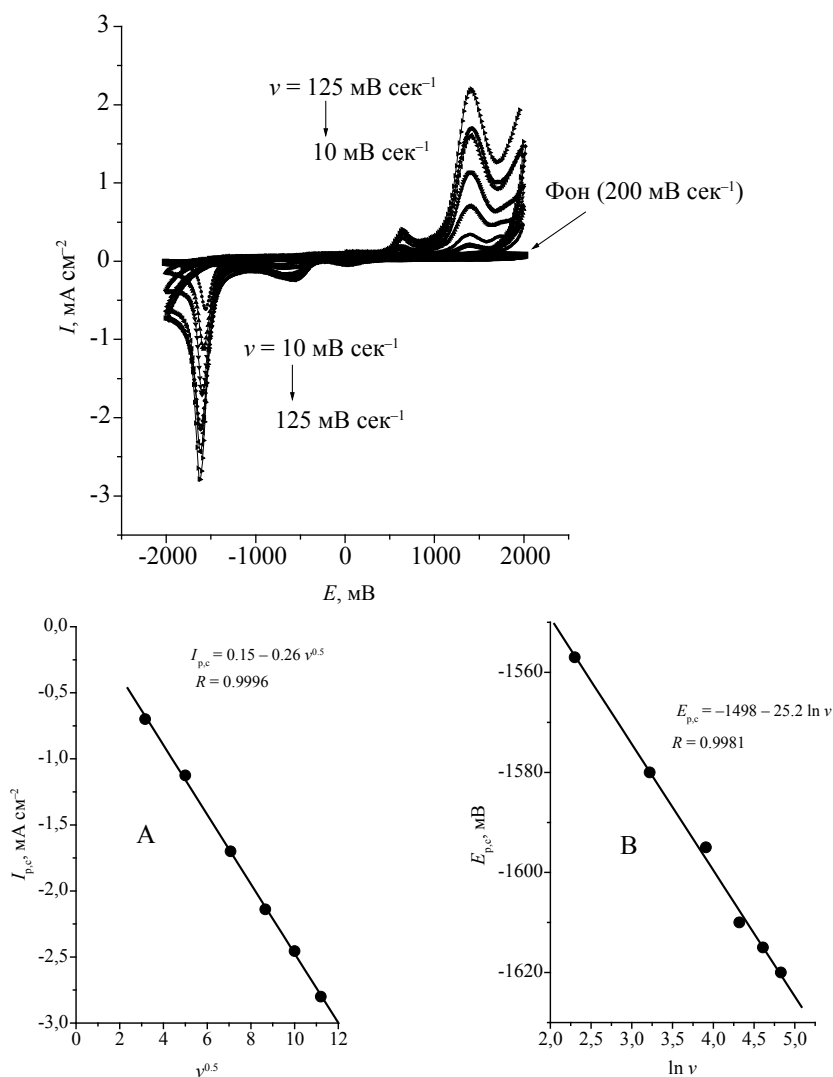
При регистрации ЦВА на Au и Pt электродах в интервале потенциалов от  $E = 0.0$  В до  $E = -2.0$  В были получены катодные пики необратимого вос-

становления, высота которых уже при регистрации второго цикла уменьшалась на порядок, а для 3-го и 4-го циклов падала практически до нуля, по-видимому, в результате блокирования поверхности электрода продуктами восстановления **I**. Для удаления этих продуктов интервал сканирования потенциала электрода был расширен от  $E = -2.0$  В до  $E = +2.0$  В с использованием программы изменения потенциала электрода (0.0) — (-2.0В) — (+2.0В) — (-2.0В). Регистрация вольтамперограмм в соответствии с такой программой привела к воспроизводимым ЦВА. ЦВА для **I**, полученные на Au электроде при разных скоростях сканирования ( $\nu$ ) (ЦВА-1), имеют хорошо выраженные катодные пики, соответствующие восстановлению **I**, и отчетливые анодные пики, соответствующие окислению продуктов этого восстановления (рис. 1). Та-

ким образом, происходит анодная очистка поверхности Au электрода. Наличие в анодной области пиков окисления продуктов катодного восстановления пероксидов при сканировании потенциала стеклоуглеродного электрода в области потенциалов  $E = (-)2 — (+)2$  В отмечено также в работах [10, 23].

Из рис. 1 (вставка А) видно, что значения токов пиков катодных ветвей ( $I_{p,c}$ ) ложатся на прямую в координатах  $I_{p,c} — \nu^{0.5}$ , где  $\nu$  — скорость сканирования потенциала рабочего электрода (мВ/сек). Эта прямая проходит через начало координат. Из этого следует, что восстановление пероксида лимитируется стадией диффузионного подвода субстрата к поверхности электрода [24].

Величины потенциалов катодных пиков на ЦВА-1 в координатах  $E_{p,c} — \ln \nu$  (вставка В на



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы тетраоксана **I** в 1 % растворе LiClO<sub>4</sub> в ацетонитриле на Au электроде в интервале потенциалов  $E = -2.0—2.0$  В (ЦВА-1). Скорость сканирования потенциала 10, 25, 50, 75, 100 и 125 мВ/сек. Вставки: зависимости  $I_{p,c}$  (А) и  $E_{p,c}$  (В) от  $\nu$

**Таблица 1.** Характеристики циклических вольтамперограмм, полученных для **I** на Au и Pt электродах

Электрод	$dE/d \ln v$ , В	$I_{p,c}$ , А/см <sup>2</sup> ( $v = 125$ мВ/сек)	$E_{p,c}$ , В ( $v = 125$ мВ/сек)	$\alpha^*$	$E_{p,c} - E_{p,c/2}$ , В	$\alpha^{**}$	$\alpha$ среднее	$I_{p,a}/I_{p,c}$ ( $v = 125$ мВ/сек)
Au	-0.0252	-2.8	-1.620	0.53	0.0895	0.51	0.52	0.78
Pt	-0.0396	-2.7	-1.260	0.33	0.102	0.46	0.4	0.82

Примечание: \* — рассчитано по формуле (1); \*\* — рассчитано по формуле (2).

рис. 1) ложатся на прямую линию в соответствии с уравнением (1) [24]:

$$E_{p,c} = E^\circ + RT/(2\alpha nF) \{ \ln[(RTk_s)/(\alpha nF)] - \ln v \}, \quad (1)$$

где  $E^\circ$  — формальный потенциал,  $F$  — число Фарадея,  $R$  — газовая постоянная, равная 8.135 Дж/моль·К,  $T$  — абсолютная температура опыта (298°К),  $k_s$  — константа скорости реакции,  $\alpha$  — коэффициент переноса электрона и  $n$  — число электронов, участвующих в лимитирующей стадии. Из наклона прямой, приведенной на вставке В (рис. 1), для реакции одноэлектронного переноса было найдено значение  $\alpha$ , приведенное в таблице 1.

По формуле (2) [23] на основе значений ширины катодных пиков на рис. 1 было рассчитано еще одно значение  $\alpha$  для  $n = 1$ :

$$\alpha = 1.857 nRT / \Delta E_{p/2} F. \quad (2)$$

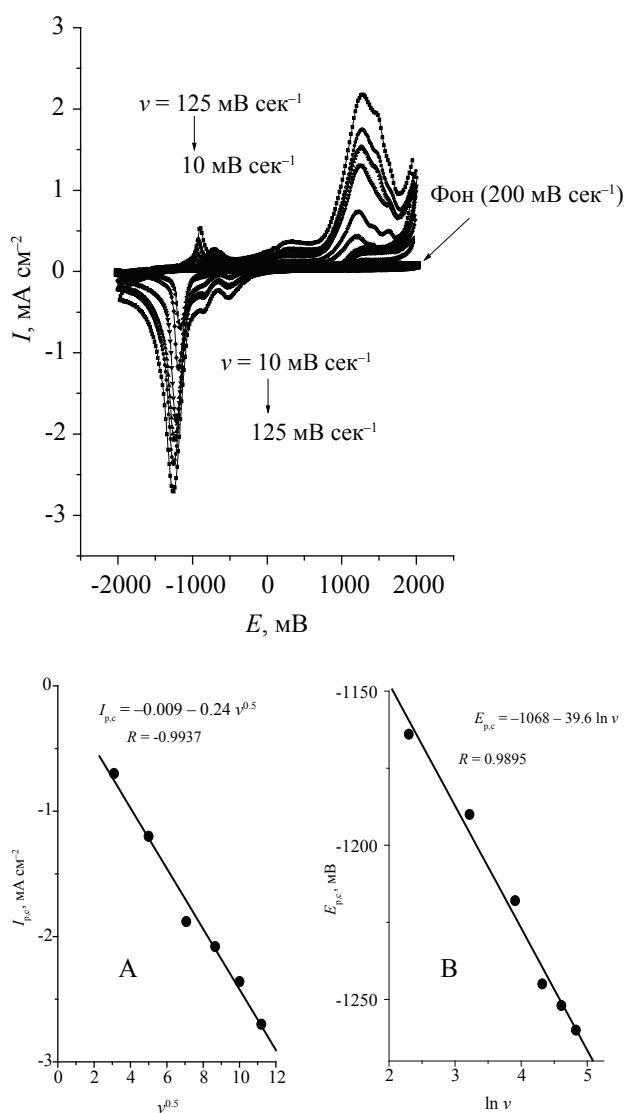
В формуле (2)  $\Delta E_{p/2}$  — разность между значениями  $E_{p,c}$  (потенциала катодного пика) и  $E_{p,c/2}$  (потенциала для  $I = 1/2 I_{p,c}$ ). Среднее значение  $\alpha$  для Au электрода оказалось равным 0.52.

Для необратимого переноса электронов ток восстановления зависит от  $v$  в соответствии с уравнением Рэндлса — Шевчика [25] (3):

$$I_{p,c} = 0.496 \alpha^{0.5} n^{0.5} n_1 F c_0 (FD/RT)^{0.5} v^{0.5}, \quad (3)$$

где  $c_0$  — концентрация **I** в объеме раствора,  $n$  — число электронов, участвующих в лимитирующей стадии, в расчете на 1 молекулу (1.0),  $n_1$  — общее число электронов, участвующих в восстановлении вещества (1.0), и  $D$  — коэффициент диффузии **I**. Значение  $D$ , рассчитанное из экспериментальных данных, оказалось равным  $1.5 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup> сек<sup>-1</sup>.

Исследование электрохимического поведения **I** на Pt электроде показало, что в интервале потенциалов  $E = (-2,0) - 2,0$  В ЦВА в целом имеют сходный вид (рис. 2, кривые ЦВА-2) с кривыми ЦВА-1, полученными на Au электроде. Однако катодные пики на Pt расположены при более анод-



**Рис. 2.** Циклические вольтамперограммы тетраоксана **I** в 1 % растворе LiClO<sub>4</sub> в ацетонитриле на Pt электроде в интервале потенциалов  $E = -2.0 - 2.0$  В. (ЦВА-2). Скорость сканирования потенциала 25, 50, 75, 100 и 125 мВ/сек. Вставки: зависимости  $I_{p,c}$  (А) и  $E_{p,c}$  (В) от  $v$

ных потенциалах, чем на Au: разница в значениях  $E_{p,c}$  (для  $v = 0.125$  В/сек) составляет 0.360 В. Как и для Au электрода, для Pt также наблюдается линейная зависимость токов пиков от скорости развертки потенциала (вставка А рис. 2). По данным вставки В на рис. 2 по уравнению (1) и по полуширине пиков ЦВА на рис. 2 (уравнение (2)) было рассчитано среднее значение  $\alpha$  для процесса восстановления I на Pt электроде. Оно оказалось равно 0.4, что заметно меньше по сравнению с Au электродом. Коэффициент D для процесса восстановления I на Pt оказался равным  $1.6 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup> сек<sup>-1</sup>, что близко к значению D, найденному для Au электрода.

Смещение потенциала катодного процесса в отрицательную сторону, т. е. увеличение перенапряжения на золоте по сравнению с платиной прямо указывает на то, что скорость катодного процесса на золоте намного больше, чем на платине. Это соответствует различной электрокаталитической активности разных металлов. Различия в величинах коэффициента  $\alpha$  для этих металлов также отражает различие в их электрокаталитической активности в процессе катодного восстановления I. Зависимость параметров ЦВА пероксидов от природы электрода наблюдалась также в работе [16].

Сопоставление электрохимического поведения I с описанными в литературе пероксидами позволяет отметить общность их электрохимических свойств: при восстановлении пероксидов наблюдаются катодные пики, характерные для необратимого процесса.

Сравнение катодных и анодных пиков, наблюдаемых на ЦВА-1 и ЦВА-2, показывает, что площади анодных пиков несколько больше, чем площади катодных пиков. Это может свидетельствовать о том, что в анодной области окислению подвергаются не только продукты восстановления I, но и, возможно, молекулы I, адсорбирующиеся на свободных участках поверхности электродов непосредственно из раствора. На возможность анодного окисления I на Au и Pt показывают ЦВА (ЦВА-3 и ЦВА-4), снятые в растворе I на этих электродах в интервале потенциалов  $E = 0—2.0$  В (рис. 3, 4). ЦВА-3, характеризующие анодное поведение I на Au электроде, содержат один узкий пик, полностью перекрывающийся анодным пиком на ЦВА-1 (рис. 3). ЦВА-4 относится к Pt электроду и содержит два пика (рис. 4). При этом токи окисления здесь быстро возрастают при увеличении потенциала электрода от  $E = 1.5$  до  $E = 2.0$  В. Это указывает на то, что окисление I может приводить, по крайней мере в случае Pt электрода, к продуктам,

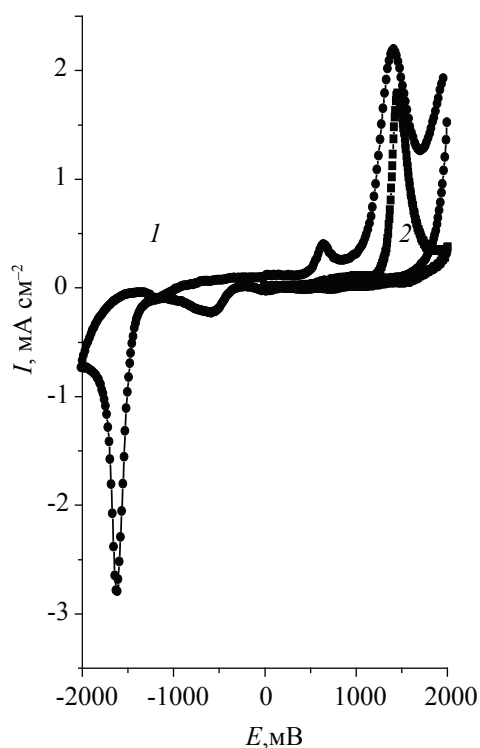


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы тетраоксана I на Au электроде: 1 — ЦВА-1, 2 — ЦВА-3. Скорость сканирования потенциала 125 мВ/сек

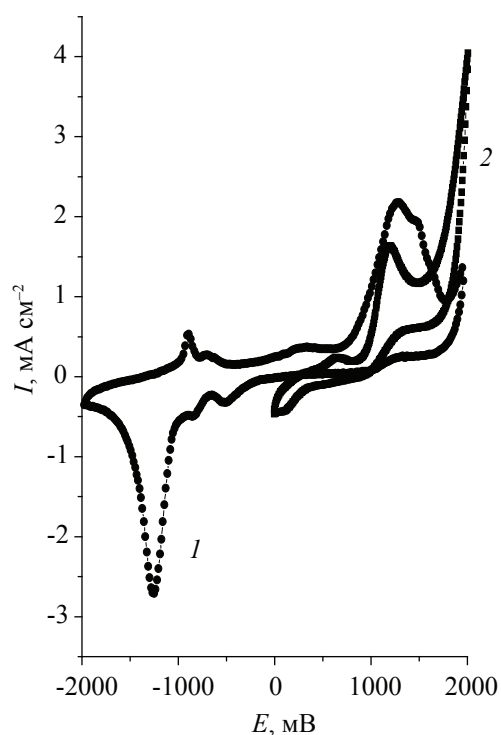
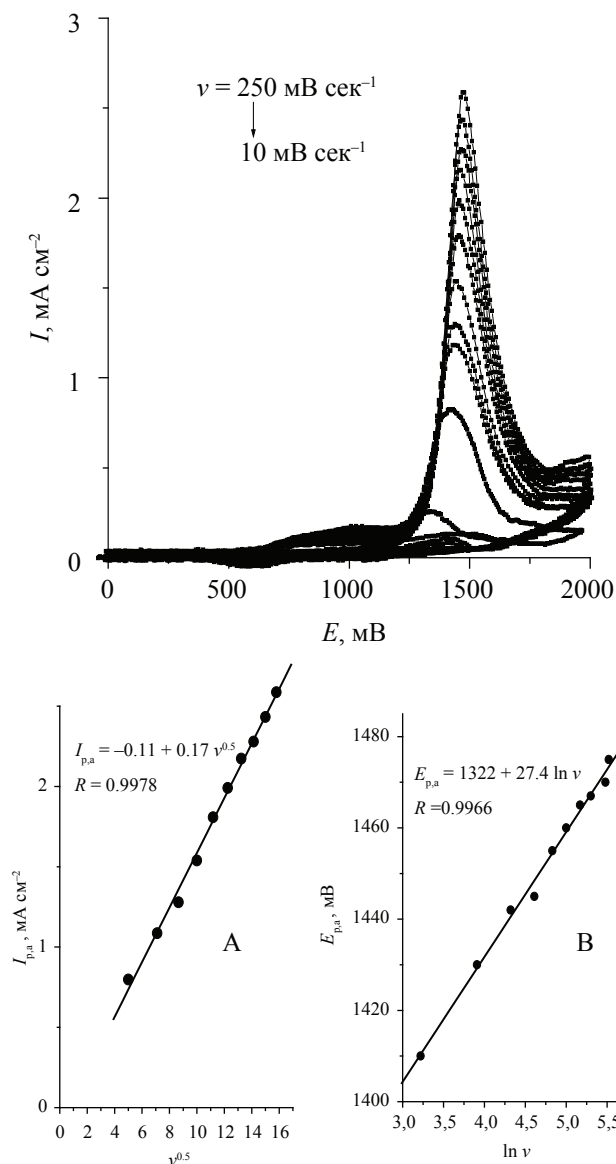


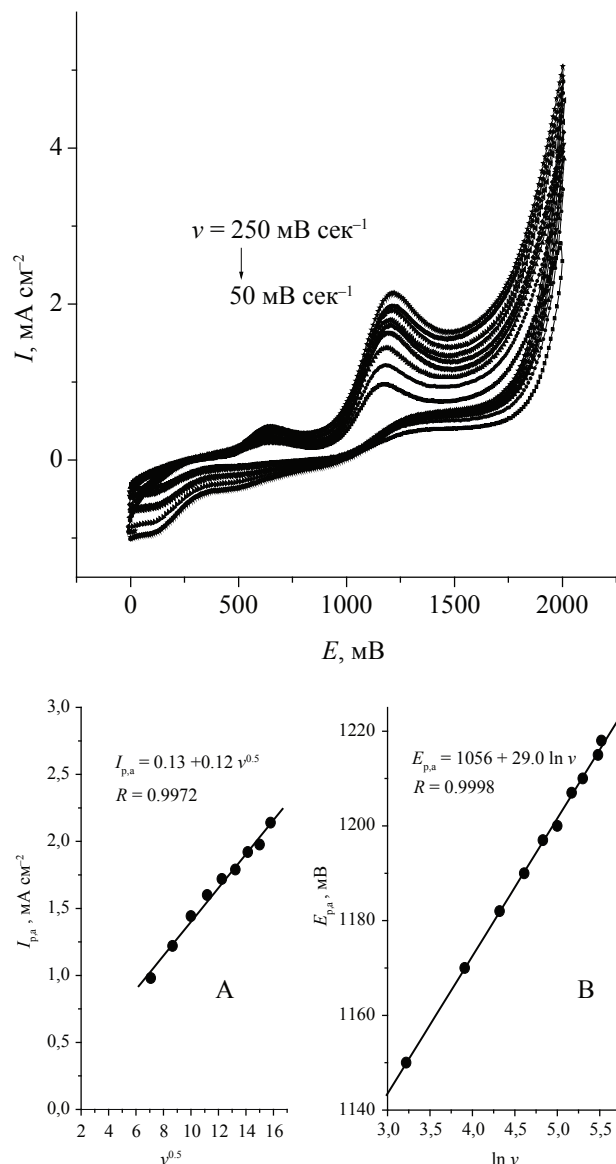
Рис. 4. Циклические вольтамперограммы тетраоксана I на Pt электроде: 1 — ЦВА-2, 2 — ЦВА-4. Скорость сканирования потенциала 125 мВ/сек

способным к дальнейшему анодному окислению. Сопоставление ЦВА-3 и ЦВА-4 с ЦВА-1 и ЦВА-2 показывает (рис. 3, 4), что их анодные ветви расположены в одних и тех же интервалах потенциалов, а площади пиков на ЦВА-3 и ЦВА-4 меньше площадей анодных пиков ЦВА-1 и ЦВА-2. Из этого можно сделать вывод, что анодные пики на ЦВА-1 и ЦВА-2 действительно отражают одновременное окисление продуктов катодного восстановления **I** и окисление молекул **I**, адсорбирующихся из раствора на свободных участках поверхностей Au и Pt электродов.

Положение пиков на ЦВА-3 и ЦВА-4 смещается в анодную область при увеличении  $\nu$  (рис. 5 и 6). Из наклона прямых на вставках В рис. 5 и 6 были рассчитаны значения  $\alpha$  для анодного окисления **I** на Au и на Pt (для пика при  $E = 1.25$  В). Оказалось, что они равны 0.47 и 0.44 соответственно. Из наклона прямых  $I_{p,a} \sim \nu^{0.5}$  (вставки А на рис. 5 и 6) были рассчитаны коэффициенты  $D$  для Au и Pt, которые оказались равны  $0.7 \times 10^{-5}$  и  $0.4 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$  соответственно. Различие в значениях коэффициента диффузии можно объяснить тем, что пероксид **I** восстанавливается на свободной от адсорбирован-



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы тетраоксана **I** в 1 % растворе  $\text{LiClO}_4$  в ацетонитриле на Au электроде в интервале потенциалов  $E = 0\text{—}2.0$  В (ЦВА-3). Скорость сканирования потенциала 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225 и 250 мВ/сек. Вставки: зависимости  $I_{p,a}$  (А) и  $E_{p,a}$  (В) от  $\nu$



**Рис. 6.** Циклические вольтамперограммы тетраоксана **I** в 1 % растворе  $\text{LiClO}_4$  в ацетонитриле на Pt электроде в интервале потенциалов  $E = 0\text{—}2.0$  В (ЦВА-4). Скорость сканирования потенциала 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225 и 250 мВ/сек. Вставки: зависимости  $I_{p,a}$  (А) и  $E_{p,a}$  (В) от  $\nu$

ных молекул пероксида поверхности электрода, а окисляется на поверхности, частично закрытой адсорбированными продуктами.

Для определения природы продуктов анодного окисления **I** на Pt аноде были проведены препаративные опыты по его анодному окислению при постоянном потенциале  $E = 2.0$  В. Данные ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  свидетельствуют о том, что в результате анодного окисления **I** образуется сложная смесь продуктов. Основным продуктом является 3-(4-метилбензил)пентан-2,4-дион. С учетом этих данных анодное окисление **I** можно представить следующим образом [27—29] (Схема I).

В приведенной схеме начальной стадией анодного окисления является электрохимическая стадия, в которой участвует один электрон.

С целью определения природы продуктов восстановления **I** на исследованных электродах была сделана попытка восстановления его в потенциостатическом режиме при  $E = -1.5$  —  $(-2.0)$  В. Однако в этих опытах ток электролиза быстро падал до нуля, как это было показано выше, из-за блокирования поверхности катода продуктами реакции. Однако после размыкания цепи даже после кратковременного включения тока на катоде (как Au,

так и Pt) образовывался осадок, плотно покрывающий электрод. Поскольку образование такого осадка не является фарадеевским процессом, то здесь мы, по-видимому, имеем дело с инициированной полимеризацией. Возможность инициирования последующих химических реакций цепного характера при восстановлении пероксидов показана, например, в работе [20].

В литературе обсуждается возможность протекания восстановления пероксидов по двум возможным маршрутам [15, 17, 20, 26] (схема II).

**Маршрут I.** Двухстадийный распад пероксидной связи через быстрое образование неразделенного анион-радикала (стадия 1) и последующий медленный разрыв O—O связи с возникновением разделенного анион-радикала, у которого радикальный и анионный центры локализованы в разных частях молекулы (стадия 2).

**Маршрут II.** Одностадийное образование разделенного анион-радикала по концертному механизму (диссоциативный перенос электрона) [17] (стадия 3).

От того, по какому механизму протекает восстановление пероксида, зависит характер последующих химических реакций [15]. В случае кон-

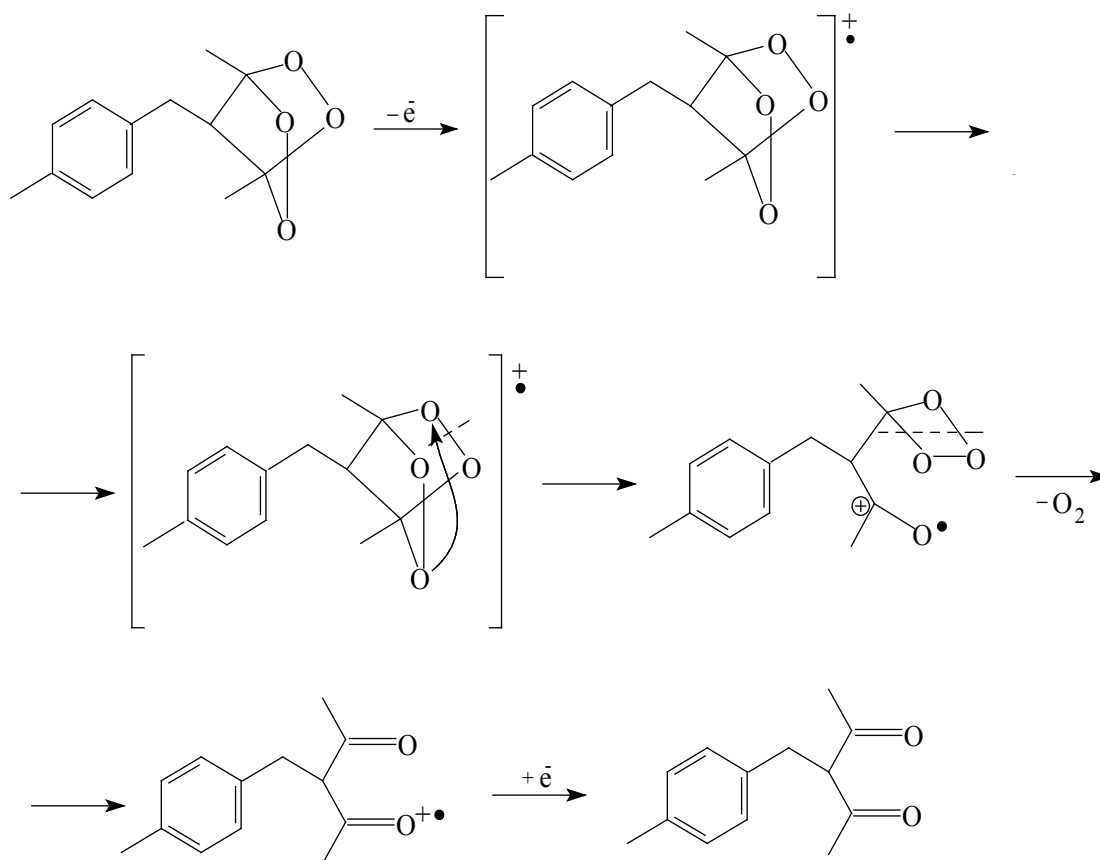


Схема I

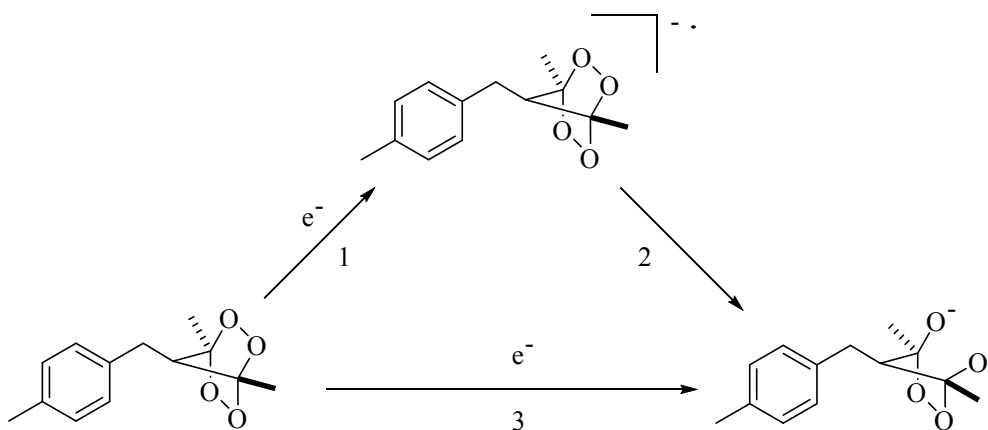


Схема II

цетного механизма в результате переноса электрона на поверхности электрода образуются радикалы, которые немедленно дают анионы, что приводит далее к химическим реакциям с участием анионов. Если восстановление пероксида идет по двухстадийному механизму, то образующиеся радикалы могут диффундировать в объем раствора и подвергаться дальнейшим превращениям. В нашем случае идет двухстадийный процесс образования неразделенного анион-радикала с последующим образованием олигомеров.

На ЦВА, полученных на Au и Pt электродах, имеется только один четко выраженный пик восстановления, поэтому можно считать, что разрывается только одна O-O связь, а другая остается.

Эти данные поясняют факт блокирования поверхности использованных в работе электродов в ходе сканирования потенциала в катодной области при регистрации ЦВА.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом циклической вольтамперометрии изучено поведение мостикового 1,2,4,5-тетраоксана на Au и Pt электродах. Показано, что тетраоксан восстанавливается на этих электродах, при этом происходит блокирование их поверхности продуктами восстановления (вероятно, за счет полимеризации). Обнаружено, что продукты восстановления легко удаляются *in situ* путем их анодного окисления. На основании результатов исследования сделан вывод о двухстадийности процесса распада пероксидной связи через быстрое образование неразделенного анион-радикала с последующим медленным разрывом O-O связи и возникновением разделенного анион-радикала, вступающего в цепную реакцию олигомеризации.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (грант № 11.519.11.2038) и РФФИ (грант № 11-03-00857а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wiesner J., Ortmann R., Jomaa H., et al. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2003. V. 42. P. 5274.
2. O'Neill P. M., Posner G. H. // *J. Med. Chem.* 2004. V. 47. P. 2945.
3. Vennerstrom J. L., Fu H.-N., Ellis W.Y., et al. // *J. Med. Chem.* 1992. V. 35. P. 3023.
4. O'Neill P. M., Amewu R. K., Nixon G. L., et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 5693.
5. Kamchonwongpaisan S., Meshnic S. R. // *Gen. Pharmac.* 1996. V. 27. P. 587.
6. Ames J. R., Ryan M. D., Klayman D. L., et al. // *J. Free Radic. Biol. Med.* 1985. V. 1. P. 353.
7. Cai H.-H., Cai J., Yang P.-H. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009. V. 19. P. 863.
8. Abreu F. C., Ferraz P. A. de L., Goulart M. O. F. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2002. V. 13. P. 19.
9. Najjar F., Freville F., Desmoulin F., et al. // *Tetrahedron Letters.* 2004. V. 45. P. 6919.
10. Najjar F., Baltas M., Gorrichon L., et al. // *Eur. J. Org. Chem.* 2003. V. 2003. P. 3335.
11. Zhang F., Gosser Jr. D. K., Meshnick S. R. // *Biochemical Pharmacology.* 1992. V. 43. P. 1805.
12. Wu W.-M., Wu Y.-L. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2000. V. 1. P. 4279.
13. Gavrilan M., Andre-Barres Ch., Baltas M., Tzedakis Th., et al. // *Tetrahedron Letters.* 2001. V. 42. P. 2465.
14. Donkers R. L., Workentin M. S. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. V. 102. P. 4061.
15. Baron R., Darchen A., Hauchard D. // *Electrochimica Acta.* 2006. V. 51. P. 1336.
16. Denggerile A., Awad M. I., Okajima T., et al. // *Electrochimica Acta.* 2004. V. 49. P. 4135.
17. Workentin M. S., Maran F., Wayner D. D. M. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 2120.



18. *Donkers R. L., Workentin M. S.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 1688.
19. *Ferdousi B. N., Islam Md. M., Okajima T., et al.* // Electrochemical Acta. 2007. V. 53. P. 968.
20. *Stringle D. L. B., Magri D. C., Workentin M. S.* // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. P. 178.
21. *Веденяпина М. Д., Терентьев А. О., Платонов М. М. и др.* // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 2. С. 251.
22. *Terent'ev A. O., Borisov D. A., Chernyshev V. V., et al.* // J. Org. Chem. 2009. V. 74. P. 3335.
23. *Workentin M. S., Donkers R. L.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. P. 2664.
24. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
25. Электроаналитические методы / Под ред. Ф. Шольца. М.: БИНОМ, 2009. 326 с.
26. *Baron R., Darchen A., Hauchard D.* // Electrochimica Acta. 2004. V. 49. P. 4841.
27. *Takano S., Sugihara T., Samizu K., et al.* // Chemistry Letters. 1989. V. P. 1781.
28. *Brink G.-J., Arends I. W. C. E., Sheldon R. A.* // Chemical Reviews. 2004. V. 104. P. 4105.
29. *Nyffeler P. T., Boyle N. A., Eltepu L., et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 4656.

*Веденяпина Марина Дмитриевна* — д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

*Симакова Александра Павловна* — аспирант, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

*Борисов Дмитрий Александрович* — к.х.н., научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

*Терентьев Александр Олегович* — д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; e-mail: alterex@yandex.ru

*Скундин Александр Мордухаевич* — д.х.н., заведующий отделом, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН; e-mail: askundin@mail.ru

*Веденяпин Альберт Александрович* — д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН; e-mail: aav@ioc.ac.ru

*Vedenyapina Marina D.* — grand PhD (Chem.), leading scientific worker, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; e-mail: mvedenyapina@yandex.ru

*Simakova Alexandra P.* — postgraduate student, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS

*Borisov Dmitry A.* — PhD (Chem.), scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences

*Terent'ev Alexander O.* — grand PhD (Chem.), leading scientific worker, N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; e-mail: alterex@yandex.ru

*Skundin Alexander M.* — grand PhD (Chem.), head of department, A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS; e-mail: askundin@mail.ru

*Vedenyapin Albert A.* — grand PhD (Chem.), professor, main scientific worker, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS; e-mail: aav@ioc.ac.ru