

(in Russian).

10. Ikeda Y., Tang T., Gordon G. Iodometric method for determination of trace chlorate ion. *Analytical Chemistry*, 1984, vol. 56, pp.71-73.

11. Girenko D.V., Velichenko A.B. *Elektrokhimicheskii reaktor dl'ya polucheniya nizkokontsentrirrovannykh rastvorov gipokhlorita natriya vysokoi chistoty* [An electrochemical reactor for the synthesis of high-pure low-concentrated sodium hypochlorite solutions]. *Vestnik NTU «KhPI»*, 2014, no. 51, pp. 25-36. (in Russian).

12. Adam L.C., Gordon G. Direct and sequential potentiometric determination of hypochlorite, chlorite, and chlorate ions when hypochlorite ion is present in large excess. *Analytical Chemistry*, 1995, vol. 67, pp. 535-540.

13. DSTU-N RMG 43: 2006 *Metrologiya. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Primeneniye «Rukovodstva po vyrazheniyu neopredelennosti izmereniy»* [Metrology. State system for ensuring the uniformity of measurements. The use of «Guide to the expression of uncertainty of measurement»]. (in Russian).

14. Siddiqui M.S. Chlorine-ozone interactions: formation of chlorate. *Water Research*, 2006, vol. 30, no. 9, pp. 2160-2170.

УДК 546.719:54-386

А.А. Голиченко, С.Ю. Третьяк, А.В. Штеменко

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТОВ ДИРЕНИЯ(III)

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепрпетровск

Методом электронной спектроскопии исследована антирадикальная активность цис-тетрахлороди- μ -карбоксилатов дирения(III) в различных растворителях. Проведенные на примере $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ исследования взаимодействия с 1,3,5-трифенилвердазильным радикалом в 1,2-дихлорэтано показали, что комплексные соединения дирения(III) с насыщенными алифатическими кислотами способны нейтрализовать многократный избыток свободных радикалов, проходя через стадию образования промежуточного состояния «комплекс рения(III) – радикал». При использовании аналогичных производных кластера Re_2^{6+} с лигандами, которые содержат π -связи (феруловая, индолил-3-уксусная кислота) происходит стабилизация переходной структуры «комплекс рения(III) – радикал». Показано, что скорость разрушения свободного радикала зависит от природы растворителя и обусловлена его сольватирующей способностью, в результате чего в метаноле уменьшается устойчивость промежуточного состояния «комплекс рения(III) – радикал» и увеличивается скорость разрушения радикала.

Ключевые слова: рений, комплексные соединения, антирадикальные свойства, четверная связь, свободный радикал.

Согласно литературным данным взаимодействие между свободными радикалами и соединениями металлов переменной валентности могут протекать через стадию образования промежуточных состояний, в которых затем происходит перенос электрона [1,2]. Однако для некоторых комплексных соединений такое взаимодействие может останавливаться на стадии образования устойчивого комплекса с переносом заряда [2,3].

Ранее [4] нами была изучена антирадикальная активность алкильных производных цис-конфигурации на модельной реакции со свободным 1,3,5-трифенилвердазильным радикалом (Vd^\bullet) в 1,2-дихлорэтано. Было показано, что происходит полная нейтрализация многократного избытка радикала, который переходит в соот-

ветствующий катион, с сохранением конфигурации кластера Re_2^{6+} . В результате проведенных исследований было сделано предположение об образовании промежуточных состояний между кластерными соединениями рения(III) и радикалом [5]. В работе [6] использовались комплексные соединения рения(III) с лигандами довольно сложной конфигурации – феруловой и индолил-3-уксусной кислотами, взаимодействие которых с Vd^\bullet , в отличие от аналогичных алкильных производных, не сопровождается образованием катиона Vd^+ .

В данной работе проведены исследования некоторых кинетических параметров реакции комплексных соединений рения(III) со свободным радикалом, которые могут позволить количественно подтвердить возможность образо-

© А.А. Голиченко, С.Ю. Третьяк, А.В. Штеменко, 2016

вания промежуточного комплекса с переносом заряда и установить зависимость его устойчивости от лигандного окружения кластера Re_2^{6+} .

Материалы и методы исследования

В данной работе проведено исследование антирадикальной активности $\text{cis-Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ (где ДМСО – диметилсульфоксид), $\text{cis-Re}_2(\text{Fer})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ (где Fer – остаток феруловой кислоты) (рис. 1,а) и $\text{cis-Re}_2(\text{IAA})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (где IAA – остаток индоллил-3-уксусной кислоты) (рис. 1,б), синтезированных на кафедре неорганической химии УГХТУ по методикам [7–9].

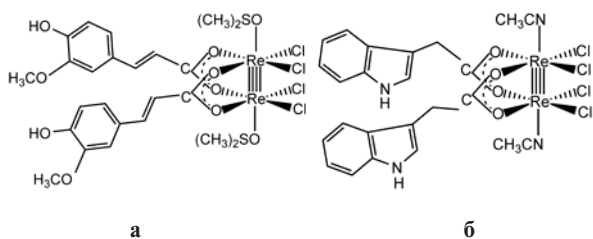


Рис. 1. Структура $\text{cis-Re}_2(\text{Fer})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ (а) и $\text{cis-Re}_2(\text{IAA})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (б)

Синтез Vd^{\bullet} (рис. 2), осуществлялся по методике [10], модернизированной авторами [4].

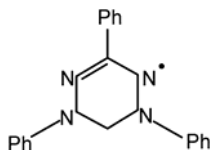


Рис. 2. Структура 1,3,5-трифенилвердазильного радикала

Исследования антирадикальной активности проводились в 1,2-дихлорэтаноле и метаноле, которые предварительно очищали по методике [11].

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в диапазоне $25000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ регистрировались на спектрофотометре СФ-46.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ данных ЭСП смеси $\text{cis-Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ с ТФВ-радикалом в 1,2-дихлорэтаноле показал (рис. 3,4), что в первые 5 ч реакции происходит уменьшение концентрации Vd^{\bullet} (720 нм) без образования соответствующего катиона (550 нм).

В последующем происходит одновременное расходование радикала и образование катиона, в результате чего мы можем определить их доли в реакционном растворе по следующим формулам [12]:

$$\alpha_{\text{Vd}^+} = \frac{A(\text{Vd}_\tau^+) \cdot \epsilon(\text{Vd}^{\bullet})}{A(\text{Vd}_\tau^{\bullet}) \cdot \epsilon(\text{Vd}^+)} \cdot 100\%;$$

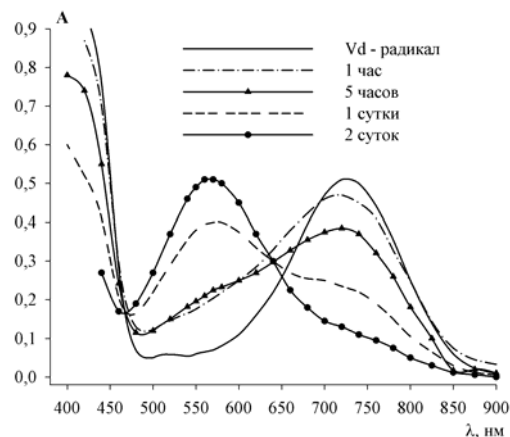


Рис. 3. Взаимодействие Vd^{\bullet} ($C_M^0=1,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л) с $\text{cis-Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ ($C_M^0=9,54 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в 1,2-дихлорэтаноле

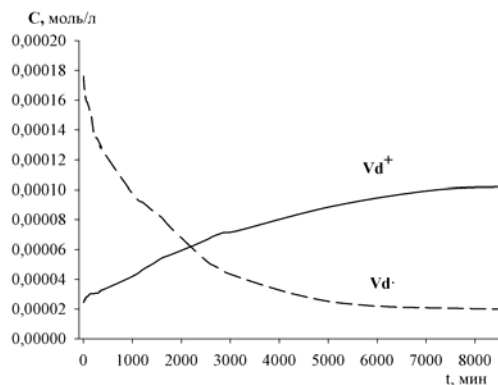


Рис. 4. Изменение концентрации Vd^{\bullet} ($C_M^0=1,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и Vd^+ в процессе реакции с $\text{cis-Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ ($C_M^0=9,54 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в 1,2-дихлорэтаноле

$$\alpha_{\text{Vd}^{\bullet}} = \frac{A(\text{Vd}_0^{\bullet}) \cdot A(\text{Vd}_\tau^+)}{A(\text{Vd}_0^+)} \cdot 100\% ,$$

где $A(\text{Vd}_0^{\bullet})$ и $A(\text{Vd}_\tau^+)$ – поглощение исследуемого раствора при 720 нм в начальный момент времени и ко времени τ , соответственно; $A(\text{Vd}^+)$ – поглощение этого же раствора при 550 нм ко времени τ ; $\epsilon(\text{Vd}^{\bullet})$ $\epsilon(\text{Vd}^+)$ – коэффициенты молярного поглощения радикала и катиона, соответственно.

При расчётах $\alpha(\text{Vd}^+)$ и $\alpha(\text{Vd}^{\bullet})$ учитывали вклад в величину $A(\text{Vd}^{\bullet})$ и $A(\text{Vd}^+)$ поглощения комплексов при использованных концентрациях.

Полученные данные представлены на рис. 5, из которого мы можем сделать вывод о том, что в результате реакции с комплексными соединениями рения(III) в каждый момент реакции радикала расходует больше, чем образуется катиона. Например, через 1000 мин от

начала реакции израсходовалось 50% радикала тогда как в этот же момент времени образовалось только 12% катиона, а при полной нейтрализации радикала образуется только около 50% от теоретически возможного количества катиона. Такие данные позволяют сделать вывод о неполном превращения Vd^{\square} в соответствующий катион, что, согласно литературным данным [12], является подтверждением образования промежуточного состояния «комплекс рения(III)-радикал».

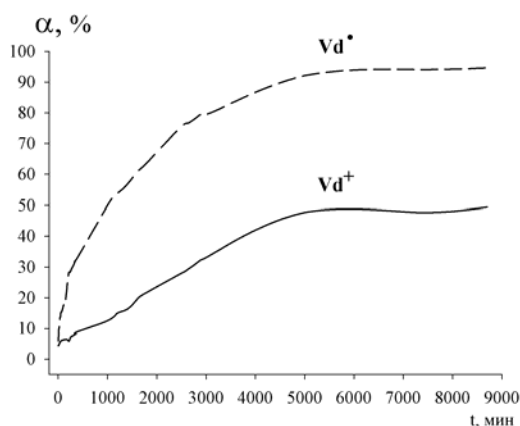


Рис. 5. Доли прореагировавшего с $cis-Re_2(CH_3COO)_2Cl_4 \cdot 2DMCO$ Vd^{\bullet} и образующегося Vd^+ во времени (растворитель — 1,2-дихлорэтан)

Полученные количественные данные на примере $cis-Re_2(CH_3COO)_2Cl_4 \cdot 2DMCO$ подтверждают, что для алкильных производных кластера Re_2^{6+} наблюдается следующий маршрут взаимодействия со свободными радикалами: в первый момент реакции проходит образование переходного состояния «комплекс-радикал», в дальнейшем же происходит перенос электрона (рис. 6), что соответствует в ЭСП появлению и увеличению интенсивности характеристического максимума поглощения Vd^+ (рис. 3).

В наших предыдущих исследованиях было показано [4–6], что комплексные соединения дирения(III) проявляют антирадикальные свойства за счёт наличия четверной связи рений-рений с активной δ -компонентой, способной вы-

ступать ловушкой свободных радикалов.

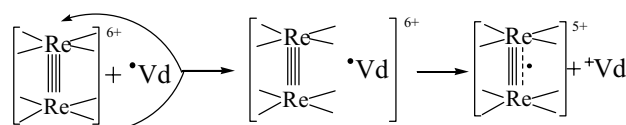


Рис. 6. Маршрут взаимодействия кластера Re_2^{6+} со свободными радикалами

В дальнейшем проводились аналогичные исследования для комплексных соединений рения(III) с более сложными лигандами, которые содержат π -связи. Для установления более детального маршрута реакции Vd^{\bullet} с $cis-Re_2(Fe)_2Cl_4 \cdot 2DMCO$ в 1,2-дихлорэтане, было изучено взаимодействие этих веществ при различных мольных соотношениях. Полученные экспериментальные данные показали, что, в отличие от алкильных производных, комплексное соединение $cis-Re_2(Fe)_2Cl_4 \cdot 2DMCO$ не может в 1,2-дихлорэтане разрушать многократные избытки радикала, наблюдается полная нейтрализация только не более чем четырёхкратных избытков Vd^{\bullet} . Как видно из таблицы, при большем избытке часть радикала остается непрореагировавшим, что может происходить за счет образования устойчивого переходного состояния «радикал-комплекс» без дальнейшего перехода в Vd^+ [12].

Для определения влияния природы растворителя на антирадикальные свойства комплексов дирения исследовано взаимодействие $cis-Re_2(Fe)_2Cl_4 \cdot 2DMCO$ с Vd^{\bullet} в метаноле, который используется для определения антиоксидантных свойств различных веществ в медицине и пищевой промышленности [13]. Полученные результаты показали, что в метаноле, в отличие от 1,2-дихлорэтана, образуется Vd^+ (рис. 7).

Процесс не останавливается на соотношении 1:4, а проходит разрушение даже 10-кратного избытке радикала. В данном случае также было зафиксировано в первый момент реакции (около 70 мин) падение максимума поглощения радикала при 720 нм без образования катиона Vd^+ . Таким образом, в метаноле комплексное соединение рения(III) с феруловой кислотой реагирует с радикалом по схеме, представленной выше для ацетатного производного: на пер-

Доля прореагировавшего Vd^{\square} при его реакции с $cis-Re_2(Fe)_2Cl_4 \cdot 2DMCO$ в 1,2-дихлорэтане

$C_m^0(\text{complex}) \cdot 10^4$, моль/л	$C_m^0(Vd^{\bullet}) \cdot 10^{-4}$, моль/л	$C_m(\text{complex}):C_m(Vd^{\bullet})$		$\alpha(Vd^{\bullet})$, %
		исходное	10 суток	
2,23	2,23	1:1	1:0,95	95
1,12	2,23	1:2	1:1,94	97
0,54	2,23	1:4	1:3,92	98
0,37	2,23	1:6	1:4	66
0,22	2,23	1:10	1:3,94	39

где $C_m(\text{complex})$ — молярная концентрация $cis-Re_2(Fe)_2Cl_4 \cdot 2DMCO$

вом этапе реакции происходит образование переходного состояния, а далее проходит процесс переноса электрона с образованием катиона. Кроме того, при изучении кинетических параметров реакции было установлено, что в метаноле скорость реакции $\text{cis-Re}_2(\text{Fer})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ с Vd^\bullet выше в 2,5 раза, чем в дихлорэтаноле.

Взаимодействие $\text{cis-Re}_2(\text{IAA})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, который также содержит с Vd^\bullet проходит аналогично производному феруловой кислоты: в 1,2-дихлорэтаноле не образуется катион Vd^+ , а в метаноле реакция происходит полностью с образованием Vd^+ .

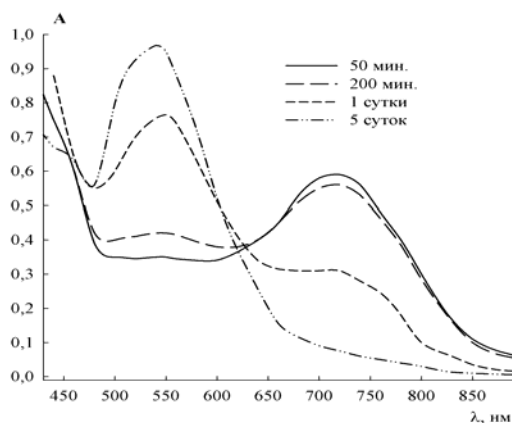


Рис. 7. Взаимодействие $\text{cis-Re}_2(\text{Fer})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{DMCO}$ ($C_M^0 = 8,62 \cdot 10^{-5}$ моль/л) с Vd^\bullet ($C_M^0 = 1,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л) в метаноле

Проведенные на примере



исследования взаимодействия с Vd^\bullet в 1,2-дихлорэтаноле показали, что комплексные соединения дирения(III) с насыщенными алифатическими кислотами реагируют с Vd^\bullet в 1,2-дихлорэтаноле с образованием Vd^+ и способны нейтрализовать многократный избыток свободных радикалов, проходя через стадию образования промежуточного состояния «комплекс рения(III) – радикал». При использовании аналогичных производных кластера Re_2^{6+} с более сложными лигандами, которые содержат π -связи (феруловая, индолил-3-уксусная кислота) в 1,2-дихлорэтаноле происходит стабилизация переходной структуры «комплекс рения(III) – радикал», вследствие чего происходит нейтрализация не более чем четырёхкратного избытка Vd^\bullet без образования Vd^+ .

Кроме того, показано, что скорость разрушения свободного радикала зависит от природы растворителя и обусловлена его сольватирующей способностью, в результате чего в метаноле уменьшается устойчивость промежуточного

состояния «комплекс рения(III) – радикал» и увеличивается скорость разрушения Vd^\bullet .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вассерман А.М., Бучаченко А.Л. Кинетика реакций стабильных радикалов с различной спиновой плотностью на реакционном центре // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – № 9. – С.1947-1952.
2. Полумбрик О.М., Сергучев Ю.А., Василькевич Н.Г. Трифенилвердазильные радикалы и соли в реакциях одоно-электронного переноса // Журн. общ. химии. – 1976. – Т.46. – № 1. – С.160-162.
3. Походенко В.Д., Платонова Э.П. Одноэлектронное электрохимическое окисление стабильных феноксильных радикалов // Электрохимия. – 1974. – № 10. – С.789-790.
4. Shtemenko A.V., Tretiyak S.Y., Golichenko A.A. Interaction of quadruple bonding rhenium unit with free radicals // Chemistry journal of Moldova. – 2007. – Vol.2. – P.93-97.
5. Третьяк С.Ю., Голиченко А.А., Штеменко А.В. Механизм реакции взаимодействия производных кластера Re_2^{6+} с ТФВ- и GI-радикалами // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 6. – С.92-97.
6. Антирадикальные свойства цис-тетрахлороди- μ -карбоксилатов дирения(III) с индолил-3-уксусной и феруловой кислотами / А.А. Голиченко, Е.В. Хохотва, С.Ю. Третьяк, А.В. Штеменко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 6. – С.88-91.
7. Synthesis, X-ray Structure, Interactions with DNA, Remarkable in vivo Tumor Growth Suppression and Nephroprotective Activity of cis-Tetrachloro-dipivalato Dirhenium(III) / Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z. Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2013 – Vol.129. – P.127-134.
8. Голиченко А.А., Роман А.А., Штеменко А.В. Синтез, строение и свойства цис-тетрахлороди- μ -карбоксилата дирения(III) с феруловой кислотой // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 4. – С.112-115.
9. Голиченко А.А., Петросян Ю.С., Штеменко А.В. Синтез, строение и свойства цис-тетрахлороди- μ -карбоксилата дирения(III) с индолил-3-уксусной кислотой // Вісник Одеського нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2012. – Т.17. – № 1. – С.28-35.
10. Полумбрик О.М. Химия вердазильных радикалов. – К.: Наук. думка, 1984. – 251 с.
11. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. – Burlington: Elsevier Inc., 2009. – 760 p.
12. Взаимодействие между трифенилвердазильным радикалом и комплексами меди, железа, алюминия и цинка с N-3-трифторметилфенилантрапиновой кислотой / Григорьева А.С., Конахович Н.Ф., Крисс Е.Е. и др. // Координационная химия. – 1985. – № 12. – С.1620-1625.
13. Sharma O.P., Bhat T.K. DPPH antioxidant assay revisited // Food Chemistry. – 2009 – V.113(4). – P.1202-1205.

Поступила в редакцию 18.02.2016

THE ANTIRADICAL ACTIVITY OF CIS-TETRACHLORODI- μ -CARBOXYLATE OF DIRHENIUM(III)

A.A. Golichenko, S.Y. Tretyak, A.V. Shtemenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

The antiradical activity of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate of dirhenium(III) in various solvents was studied by electron spectroscopy. Carried investigations of interaction of 1,3,5-triphenylverdazyle radical with $Re_2(CH_3COO)_2Cl_4 \cdot 2DMSO$ as an example in 1,2-dichloroethane showed that dirhenium(III) complex compounds with the saturated aliphatic acids are able to neutralize multiple excess of free radicals passing through the step of formation of the intermediate state «complex of rhenium(III) – radicals». The use of similar Re_2^{6+} derivatives with ligands which contain π -bond (ferulic, indolile-3-acetic acid) causes stabilization of transition state «complex of rhenium(III) – radical» structure. It is shown that the rate of free radical destruction depends on the nature of the solvent. Solvating ability of methanol causes decrease of stability of intermediate state «complex of rhenium(III) – radical» and increase of rate of radical destruction.

Keywords: rhenium; complex compounds; antiradical activity; quadruple bond; free radical.

REFERENCES

- Vasserman A.M., Buchachenko A.L. Kinetika reaktsii stabil'nykh radikalov s razlichnoi spinovoi plotnost'yu na reaktsionnom tsentre [The kinetics of stable radical reactions with various spin density at the reaction center]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimiya*, 1967, vol. 9, pp.1947-1952. (in Russian).
- Polumbrik O.M., Serguchev Ju.A., Vasil'kevich N.G. Trifenilverdazil'nye radikal'y i soli v reaktsiyah odnoelektronnogo perenosa [Triphenylverdazyle radicals and salts in reactions of one-electron transfer]. *Zhurnal Obshchei Khimii*, 1976, vol. 1, no. 46, pp. 160-162. (in Russian).
- Pohodenko V.D., Platonova E.P. Odnoelektronnoe elektrokhimicheskoe okislenie stabil'nykh fenoksil'nykh radikalov [Single-electron electrochemical oxidation of stable phenoxy radicals]. *Elektrokhimiya*, 1974, vol. 10, pp. 789-790. (in Russian).
- Shtemenko A.V., Tretyak S.Y., Golichenko A.A. Interaction of quadruple bonding rhenium unit with free radicals. *Chemistry Journal of Moldova*, 2007, vol. 2, pp. 93-97.
- Tretyak S.Y., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Mekh-anizm reaktsii vzaimodeistviya proizvodnykh klastera Re_2^{6+} s Vd i Gl radikalami [Mechanism of interaction of Re_2^{6+} cluster derivatives with Vd and Gl radicals]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2010, vol. 6, pp. 92-97. (in Russian).
- Golichenko A.A., Khokhotva Ye.V., Tretyak S.Y., Shtemenko A.V. Antiradikal'nye svoystva cis-tetrakhlorodi- μ -karboksilatov direniya(III) s indolil-3-uksusnoi i ferulovoi kislotami [Antiradical properties of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate of dirhenium(III) with indole-3-acetic and ferulic acids]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, vol. 6, pp. 88-91. (in Russian).
- Shtemenko N.I., Chifotides H.T., Domasevitch K.V., Golichenko A.A., Babiy S.A., Li Z., Paramonova K.V., Shtemenko A.V., Dunbar K.R. Synthesis, X-ray structure, interactions with DNA, remarkable in vivo tumor growth suppression and nephroprotective activity of cis-tetrachloro-dipivalato dirhenium(III). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2013, vol. 129, pp. 127-134.
- Golichenko A.A., Roma. A.A., Shtemenko A.V. Sintez i svoystva cis-tetrakhlorodi- μ -karboksilata direniya(III) s ferulovoi kislotoi [The synthesis and properties of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate of dirhenium(III) with ferulic acid]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2012, vol. 4, pp. 112-115. (in Russian).
- Golichenko A.A., Petrosyan Ju.S., Shtemenko A.V. Sintez, stroenie i svoystva cis-tetrakhlorodi- μ -karboksilata direniya(III) s indolil-3-uksusnoi kislotoi [The synthesis, structure and properties of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate of dirhenium(III) with indole-3-acetic acid]. *Odesa National University Herald. Chemistry*, 2012, vol. 1, no. 17, pp. 28-35. (in Russian).
- Polumbrik O.M., *Khimiya verdazil'nykh radikalov* [Chemistry of verdazyle radicals]. Naukova Dumka, Kyiv, 1984. 251 p. (in Russian).
- Armarego W.L.F., Chai C.L.L., *Purification of laboratory chemicals*. Elsevier Inc., Burlington, 2009. 760 p.
- Grigor'eva A.S., Konahovich N.F., Kriss E.E. Vzaimodeistvie mezhdru trifenilverdazil'nym radikalom i kompleksami medi, zheleza, al'yuminiya i tsinka s N-3- triflormetilfenilantranilovoi kislotoi [Interaction between triphenylverdazyle radical and complexes of copper, iron, aluminum and zinc with N-3-trifluoromethylphenylanthranilic acid]. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 1985, vol. 12, pp. 1620-1625. (in Russian).
- Sharma O.P., Bhat T.K. DPPH antioxidant assay revisited. *Food Chemistry*, 2009, vol. 113, no. 4, pp. 1202-1205.