

УДК 546.719:54-386

Е. В. Величко¹, Е. А. Плясовская², А. А. Голиченко¹, А. В. Штеменко¹¹ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
пр. Гагарина, 8, г. Днепр, 49005, Украина²Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара, пр. Гагарина, 72,
г. Днепр, 49005, Украина

email: lenavelichko87@gmail.com

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ
ЦИС-ТЕТРАГАЛОГЕНОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТОДИРЕНИЙ(III) –
1,3,5-ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ
В АЦЕТОНИТРИЛЕ**

С помощью вольтамперометрии было изучено электрохимическое поведение кластерного соединения дирения(III) при реакции с ТФВ-радикалом в ацетонитриле. Было установлено, что взаимодействие в системе цис-Re₂(C₁₀H₁₅COO)₂Cl₄·2CH₃CN – ТФВ носит сложный характер и, наиболее вероятно, осуществляется путём переноса одного электрона на четверную связь рений-рений, тем самым снижая ее порядок.

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

С момента открытия четверной связи металл-металл комплексные соединения, содержащие кластерный фрагмент Re₂⁶⁺, привлекают значительный интерес как с теоретической точки зрения, так в качестве веществ, которые при низкой токсичности проявляются различные виды биологической активности [1-4].

Исследование окислительно-восстановительных свойств кратной связи металл-металл является актуальным, так как для комплексных соединений дирения(III) доказана редокс-активация процесса взаимодействия этих соединений с ДНК в клетках опухолей [5].

В наших предыдущих работах было сделано предположение о механизме радикального действия комплексных соединений дирения(III) [6] и в работе [7] впервые было исследовано взаимодействие комплекса дирения(III) с ТФВ (1,3,5-трифенилвердазильный)-радикалом в ацетонитриле с помощью электронной абсорбционной спектроскопии. На основании полученных данных [6], было подтверждено предположение о маршруте реакции производных кластера Re₂⁶⁺ со свободными радикалами, согласно которому, на первом этапе происходит координация радикала к фрагменту Re₂⁶⁺, а затем образование производного Re₂⁵⁺ с порядком связи Re-Re 3,5 и ТФВ-катиона. Однако, полученные результаты не позволяют установить какое количество электронов (один или два) переходит на δ^* орбиталь четверной связи металл-металл при взаимодействии соединений дирения(III) с ТФВ-радикалом.

Для выяснения этого вопроса в данной работе проведено электрохимическое изучение системы комплексное соединение дирения(III) – ТФВ-радикал с помощью циклической вольтамперометрии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемое комплексное соединение дирения(III) – цис- $Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ был синтезирован по методике, описанной в работе [8], а ТФВ-радикал получен по методике [2], модифицированной авторами.

С целью детализации механизма взаимодействия координационных соединений дирения(III) и вердазильных радикалов были проведены электрохимические исследования системы ТФВ–цис- $Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ в среде ацетонитрила с добавлением фонового электролита 0,05 М $LiClO_4$ [9], так как этот растворитель обладает высокой электрохимической устойчивостью в широком диапазоне потенциалов [10], полностью растворяет исходные вещества цис- $Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ и ТФВ-радикал, не вступает в химическое взаимодействие с другими компонентами системы.

Выбранное комплексное соединение стабильно в твердом виде, растворимо и устойчиво в ацетонитриле и содержит в своем составе кластерный фрагмент Re_2^{6+} . Электрохимическое поведение вердазильных радикалов было рассмотрено в ряде работ [11, 12] и установлено, что ТФВ-радикал способен присоединять или отдавать один электрон, превращаясь в анион или катион соответственно.

Вольтамперометрические исследования проводили в стандартной триэлектродной ячейке с платиновыми рабочим и вспомогательным электродами. В качестве электрода сравнения выступал насыщенный хлорсеребряный электрод. Источником поляризации выступал импульсный потенциостат ПИ-50-01; силу тока определяли комбинированным цифровым прибором Щ 4300; циклические кривые регистрировали с помощью потенциометра Н 307/1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сравнении циклических вольтамперных кривых (рис. 1), снятых для чистого ацетонитрила и ацетонитрила с фоновым электролитом, было обнаружено, что добавление $LiClO_4$ в чистый растворитель приводит к появлению анодного пика при 1500 мВ (кривая II, пик 1, i_{max1}), что предположительно связано с электроокислением перхлорат-аниона [10], первой стадией которого является образование радикала: $ClO_4^- \rightarrow ClO_4^{\cdot} + e^-$.

Введение в систему $CH_3CN - 0,05$ М $LiClO_4$ ТФВ-радикала (рис. 2) приводит к появлению пика при 1200 мВ (рис 2, пик 2), и с увеличением концентрации ТФВ-радикала растет и величина этого максимума. Анодный пик, соответствующий окислению перхлорат-иона (при 1500 мВ), также возрастает с добавлением ТФВ.

Однако значение углового коэффициента линейной зависимости в координатах $lgi_{max2} - lgc(TФВ)$ равно 0,2. Дробное значение углового коэффициента указывает на сложную природу исследуемого электрохимического процесса.

Изменение вольтамперных кривых при добавлении ТФВ-радикала может объясняться его влиянием, если предположить, что ТФВ-радикал способен легче передавать электрон на ClO_4^- , чем окисляться электрохимически. При этом, радикал может переходить в катион по схеме: $ClO_4^{\cdot} + TФВ^{\cdot} \rightarrow ClO_4^- + TФВ^+$

С добавлением к фоновому электролиту только кластерного соединения дирения(III) цис- $Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$, в отсутствие ТФВ-радикала, вид вольтамперной кривой также меняется, как показано на рис. 3.

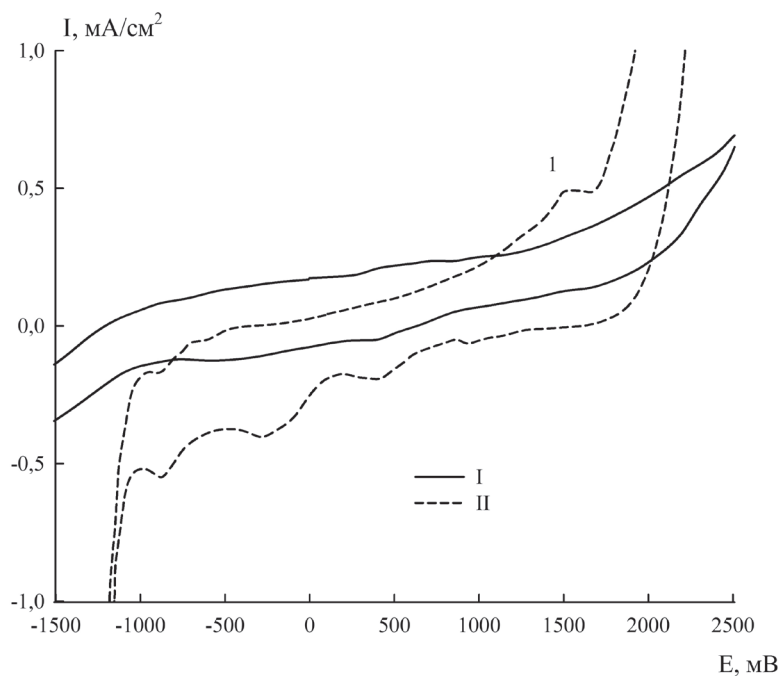


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на Pt-электроде:
I – чистый CH_3CN ; II – $\text{CH}_3\text{CN} + 0,05 \text{ M LiClO}_4$

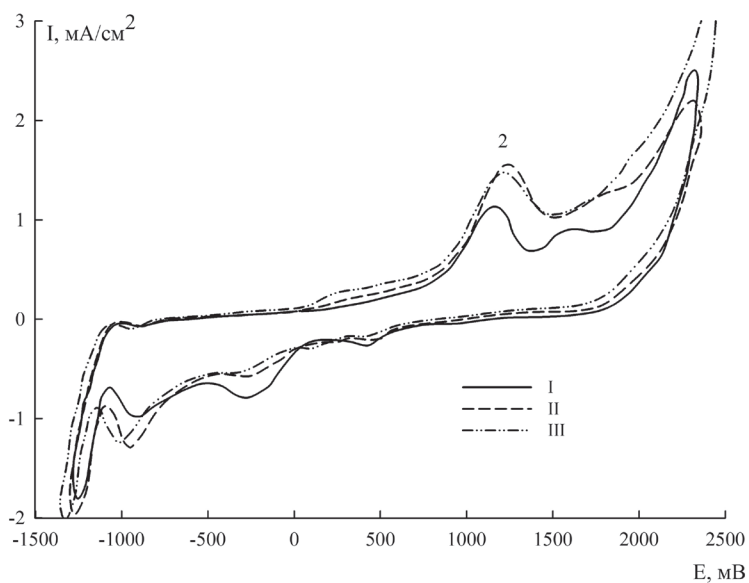


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на Pt-электроде в системе ТФВ-радикал- $0,05 \text{ M LiClO}_4$ - CH_3CN , где I – $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ТФВ-радикала; II – $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ТФВ-радикала; III – $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ТФВ-радикала;

На вольтамперограммах наблюдаются два анодных пика: при 850 (пик 3 рис. 3) и 1200 мВ (пик 2 рис. 3), высота которых очень незначительно возрастает с увеличением концентрации $cis-Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ в отличие от i_{max1} (рис. 3, кривые 1-3), зато они становятся более выраженными.

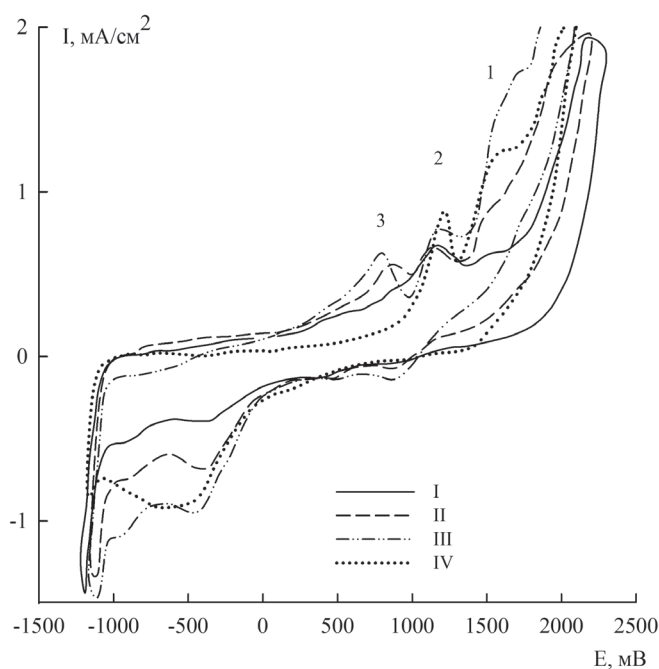


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на Pt-электроде в системе $cis-Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN - 0,05 M LiClO_4 - CH_3CN$ при различных концентрациях $cis-Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$: I – $2,5 \cdot 10^{-4} M$; II – $1 \cdot 10^{-3} M$; III – $2 \cdot 10^{-3} M$; IV – $1 \cdot 10^{-3} M$, перемешивание

При катодной развертке потенциала в данной системе расположение анодных и катодных пиков сохраняется, но катодный максимум при $-1250 V$ уменьшается почти в три раза. Вероятно, это связано с отсутствием в исследуемой системе продуктов окисления перхлорат-аниона при катодной развертке потенциала.

Как и в случае присутствия ТФВ-радикала, можно предположить химическое взаимодействие комплексного соединения дирения(III) с продуктами электроокисления перхлорат-аниона, исходя из нижеследующих рассуждений.

При сравнении вольтамперных кривых для обеих систем (рис.2, рис.3) можно видеть сходство их катодного поведения, также отметим, что зависимости $lg i_{max1} - lg C(ТФВ)$ и $lg i_{max1} - lg C(Re)$ линейны и значения их угловых коэффициентов весьма близки (равны 0,36 и 0,38 соответственно). Это позволяет предположить сходство процессов, которые проходят между перхлорат-анионом и вероятным донором электронов.

Перемешивание электролита, который содержит $cis-Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ в растворе ацетонитрила с фоновым электролитом, при той же скорости развёртки потенциала приводит к исчезновению пика 4 (рис 3, кривая 4) и заметно увеличению анодного тока при 1200 мВ по сравнению с кривой 2 рис. 3.

Если бы возникновение анодного пика 3 при электроокислении кластерного фрагмента Re_2^{6+} было вызвано последовательной передачей двух электронов, перемешивание электролита не изменило бы формы вольтамперной кривой. В данном же случае можно предположить, что замедление анодного процесса после 850 мВ вызвано недостаточной скоростью отвода продуктов окисления перхлорат-иона от поверхности электрода. После накопления достаточного количества реагента, способного взаимодействовать с кластером Re_2^{6+} , процесс возобновляется.

В системе, содержащей ТФВ-радикал, подобного разделения пика 2 в анодной области не наблюдается, вероятно, в силу большей реакционной способности радикала (в сравнении с комплексным соединением рения(III)) и, следовательно, большей скорости реакции между ТФВ-радикалом и окисленным перхлорат-ионом.

Для системы с кластерным соединением дирения(III) и системы с ТФВ-радикалом зависимости $i - V^{1/2}$ носят линейный характер, что указывает на диффузионный контроль скорости электрохимических реакций. Критерий Семерано для исследованных систем составил 0,42 и 0,45 соответственно, что также свидетельствует в пользу как вышеприведенного предположения, так и предположения о сходстве данных окислительных процессов.

В системе, содержащей одновременно комплексное соединение рения(III) и ТФВ-радикал (рис. 4) в анодной области наблюдается наложение пиков при 1200 мВ, а максимум 3 практически полностью исчезает, что указывает на конкуренцию реакций допирования ClO_4^- кластером Re_2^{6+} и ТФВ-радикалом. Значение $i_{\text{max}2}$ ближе к аналогичному в системе, содержащей только ТФВ-радикал, что подтверждает высказанное выше допущение о более высокой реакционной способности ТФВ $^+$ в рассматриваемых условиях.

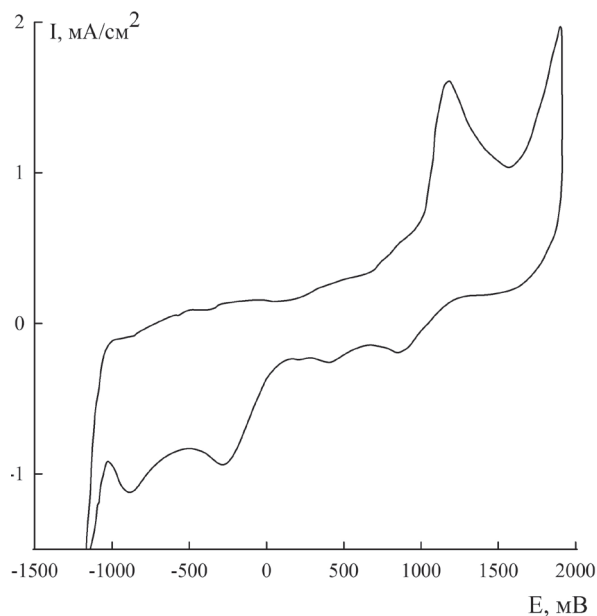


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на Pt-электроде в системе $\text{CH}_3\text{CN} - 0,05 \text{ M LiClO}_4 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ M ТФВ} - 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M цис-Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований было изучено электрохимическое поведение в среде ацетонитрила кластерного соединения дирения(III), ТФВ-радикала, а также комплексного соединения дирения(III) в присутствии стабильного свободного радикала. Было установлено, что взаимодействие в системе $Re_2(C_{10}H_{15}COO)_2Cl_4 \cdot 2CH_3CN$ – ТФВ носит сложный характер, на что указывает расчеты порядков реакции и критерия Семерано, и наиболее вероятным является механизм взаимодействия донора электронов и кластерного соединения дирения(III) путем переноса только одного электрона на четверную связь кластерного фрагмента Re_2^{6+} , тем самым снижая ее порядок. Такой вывод подтверждает высказанное ранее предположение об образовании в результате одноэлектронного переноса Re_2^{5+} , который является стабильным лишь короткое время [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. Multiple Bonds between Metal Atoms. – Springer Science and Business Media, Inc., New York, 2005. – 818 p.
2. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties // Russ. J. Coord. Chem. – 2006. – Vol.32, № 4. – P.242-249. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328406040038>
3. Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin // Dalton Trans. – 2009. – № 26. – P.5132–5136. <http://dx.doi.org/10.1039/b821041a>
4. 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) // J. Inorg. Biochem. – 2013. – Vol.129. – P.127–134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>
5. Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E., Shtemenko N.I., Dunbar K.R. Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $Re_2(i-C_3H_7CO_2)_4Cl_2$ and its interactions with the DNA purine nucleobases // J. Inorg. Biochem. – 2015. – Vol.153. – P.114–120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.06.012>
6. 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.
7. Величко Е.В., Плясовская Е.А., Голиченко А.А., Штеменко А.А. Взаимодействие цис-тетрахлороди-μ-адамантил-карбоксилата дирения(III) с 1,3,5-трифенилвердазильным радикалом в ацетонитриле // Вопр. химии и хим. технологии. – 2016. – 4(108). – С. 4–7.
8. Katritzky A.R., Belyakov S.A. A direct one-step preparation of triarylverdazylum salts from the corresponding triarylformazans // Synthesis. – 1997. – №1. – P.17–19. <http://dx.doi.org/10.1055/s-1997-1516>
9. Электрохимия металлов в неводных растворах / Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Мир, 1974. – 440 с.
10. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. – М.: Химия, 1974. – 479 с.
11. Lipunova, G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. Verdazyls: synthesis, properties, application // Russ. Chem. Rev. – 2013. – Vol.82. – № 8. – P.701–734. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2013v082n08ABEH004341>
12. Gilroy J.B., McKinnon St.D.J., Koivisto B.D., Hicks R.G. Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals // Org. Lett. – 2007. – Vol.23. – № 9. – P.4837–4840. <http://dx.doi.org/10.1021/ol702163a>
13. Cotton F.A., Pedersen E. Magnetic and electrochemical properties of transition metal complexes with multiple metal-to-metal bonds. I. $[Re_2Cl_8]^{n-}$ and $[Tc_2Cl_8]^{n-}$ with $n=2$ and 3 // Inorg. Chemistry. – 1975. – Vol.14. – № 2. – P.383–387. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50144a034>

Стаття надійшла до редакції 13.06.2017

О. В. Величко¹, К. А. Плясовська², О. А. Голиченко¹, О. В. Штеменко¹

¹ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,

пр. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна

²Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, м. Дніпро, 49005, Україна

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИВЧЕННЯ СИСТЕМИ ЦИС-ТЕТРАГАЛОГЕНОДИ- μ -КАРБОКСИЛАТОДИРЕНІЙ(III) – 1,3,5-ВЕРДАЗИЛЬНИЙ РАДИКАЛ В АЦЕТОНИТРИЛІ

За допомогою вольтамперометрії була вивчена електрохімічна поведінка кластерної сполуки диренію(III) в реакції з ТФВ-радикалом в ацетонітрилі. Було встановлено, що взаємодія в системі $\text{cis-Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ – ТФВ носить складний характер і, найвірогідніше, здійснюється шляхом переносу одного електрону на почверний зв'язок реній-реній, тим самим знижуючи її порядок.

Ключові слова: реній, комплексні сполуки, почверний зв'язок, вільний радикал.

E. V. Velychko¹, E. A. Plyasovskaya², A. A. Golichenko¹, A. V. Shtemenko¹

¹Ukrainian State University of Chemical Technology,

Gagarin Av. 8, Dnipro, 49005, Ukraine

¹Oles Honchar Dnipro National University,

Gagarin Av. 72, Dnipro, 49005, Ukraine

VOLTAMMETRIC STUDY OF THE SYSTEM CIS-TETRACHLORODI- μ -CARBOXYLATODIRHENIUM(III) – 1,3,5-TRIPHENYLVERDAZYL RADICAL IN ACETONITRILE

Voltammetric study of the system consisted of cis-tetrachlorodi- μ -carboxylate dirhenium(III) and stable radical was conducted for detailization of the mechanism of interaction between the Re(III) coordination compounds with the metal-metal quadruple bond and the artificial radical. As a result of voltammetric studies, the electrochemical behavior of the cluster dirhenium(III) compound, triphenylverdazyl radical (TPV), and the mixture of the complex dirhenium(III) compound and the TPV – radical in acetonitrile were studied. It was found that the electrochemical behavior of the cluster dirhenium(III) compound $\text{cis-Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ and TPV – radical was similar in the cathode and anode regions. The selected dirhenium(III) complex and TPV interacted with the electron donor, and the TPV radical was more active than the dirhenium(III) complex under the investigated conditions. The results of calculations indicated the diffusion control of the rate of these electrochemical reactions. Positions of waves on the voltammetric curves, calculations of the reaction orders and the Semerano's criterion showed that the interaction in the $\text{cis-Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ – TPV system was complex. Basing on the data obtained, the most probable mechanism is: the interaction of the electron donor and the cluster dirhenium(III) compound by transferring of only one electron to the quadruple bond of the Re_2^{6+} cluster fragment takes place, thereby reducing its order. Such a conclusion is confirmed the previously stated assumption about formation of a single-electron transfer of a stable for a short time particle of Re_2^{5+} in reactions with radicals.

Keywords: rhenium, complex compounds, quadruple bond, free radical.

REFERENCES

1. Cotton F.A., Murillo C.A., Walton R.A. *Multiple Bonds between Metal Atoms*. – Springer Science and Business Media, Inc., New York, 2005. – 818 p.
2. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *Cluster Rhenium(III) Complexes with Adamantanecarboxylic Acids: Synthesis and Properties*. Russ. J. Coord. Chem., 2006, vol. 32, no 4, pp. 252-260. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328406040038>
3. Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. *Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin*. Dalton Trans, 2009, vol. 26, pp. 5132-5136. <http://dx.doi.org/10.1039/b821041a>
4. 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)*. J. Inorg. Biochem., 2013, vol. 129, pp. 127-134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.001>
5. Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E., Shtemenko N.I., Dunbar K.R. *Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex $Re_2(i-C_3H_7CO_2)_4Cl_2$, and its interactions with the DNA purine nucleobases*. J. Inorg. Biochem., 2015, vol. 153, pp. 114-120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.06.012>
6. Tretyak S.Yu., Golichenko A.A., Shtemenko A.V. *The mechanism of reaction of interaction of the derivatives of the Re_2^{6+} cluster with TPV- and Gl-radicals [Mekhanizm reaktsii vzaimodeystviya proizvodnykh klastera Re_2^{6+} s TFV- i Gl- radikalami]*. Vopr. khimii i khim. tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2010, no 6, pp. 92-97. (in Russian)
7. Velichko E.V., Plyasovskaya E.A., Golichenko A.A., Shtemenko A.A. *The interaction of cis-tetrachlorodi- μ -adamantylcarboxylate with 1,3,5-triphenylverdazyl radical in acetonitrile [Vzaimodeystvie tsis-tetrakhlordi- μ -adamantylkarboksilata direniya(III) s 1,3,5-trifenilverdazil'nyim radikalom v atsetonitrile]*. Vopr. khimii i khim. tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology, 2016, no 4(108), pp. 4-7. (in Russian)
8. Katritzky A.R., Belyakov S.A. *A direct one-step preparation of triarylverdazylum salts from the corresponding triarylformazans*. Synthesis, 1997, no. 1, pp.17–19. <http://dx.doi.org/10.1055/s-1997-1516>
9. Kolotyarkin Ya.M. *Electrochemistry of metals in non-aqueous solutions [Elektrokhimiya metallov v nevodnykh rastvorakh]*. Moscow, Mir, 1974, 440 p. (in Russian)
10. Mann Ch., Barnes K. *Electrochemical reactions in non-aqueous systems [Elektrokhimicheskie reaktsii v nevodnykh sistemakh]*. Moscow, Chemistry, 1974, 479 p. (in Russian)
11. Lipunova, G.N., Fedorchenko T.G., Chupakhin O.N. *Verdazyls: synthesis, properties, application*. Russ. Chem. Rev., 2013, vol. 82, no 8, pp.701–734. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2013v082n08ABEH004341>
12. Gilroy J.B., McKinnon St.D.J., Koivisto B.D., Hicks R.G. *Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals*. Org. Lett, 2007, vol. 23, no 9, pp.4837–4840. <http://dx.doi.org/10.1021/ol702163a>
13. Cotton F.A., Pedersen E. *Magnetic and electrochemical properties of transition metal complexes with multiple metal-to-metal bonds. I. $[Re_2Cl_n]^{n-}$ and $[Tc_2Cl_n]^{n-}$ with $n=2$ and 3*. Inorg. Chemistry, 1975, vol. 14, no 2, pp.383–387. <http://dx.doi.org/10.1021/ic50144a034>