

Е.В. Величко<sup>а</sup>, Е.А. Плясовская<sup>б</sup>, С.Ю. Третьяк<sup>а</sup>, А.А. Голиченко<sup>а</sup>, А.В. Штеменко<sup>а</sup>

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИС-ТЕТРАХЛОРОДИ- $\mu$ -АДАМАНТИЛКАРБОКСИЛАТОВ ДИРЕНИЯ(III) С 1,3,5-ТРИФЕНИЛВЕРДАЗИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

<sup>а</sup>ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”, г. Днепр  
<sup>б</sup>Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, г. Днепр

В экспериментах *in vivo* для тетрагалогеноди- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) цис- и транс-конфигурации было доказано наличие антиоксидантных и противоопухолевых свойств, а также редокс-активация комплексными соединениями дирения(III) процесса взаимодействия этих соединений с ДНК в клетках опухолей. В тоже время, окислительно-восстановительные свойства четверной связи рений-рений мало изучены. В данной работе исследовано взаимодействие цис-тетрахлороди- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) с алкильными и адамантильным лигандами со свободным 1,3,5-трифенилвердазильным (ТФВ) радикалом, в ацетонитриле с помощью электронной абсорбционной спектроскопии. Полученные спектральные данные позволяют сделать вывод о практически полной нейтрализации ТФВ-радикала при реакции с кластерными соединениями в ацетонитриле. Однако при этом наблюдается неполное превращение радикала в соответствующий катион, что является подтверждением образования интермедиата «комплекс рения(III)-радикал». В электронодонорном ацетонитриле такой промежуточный комплекс более устойчив, чем в 1,2-дихлорэтаноле ( $DN(SbCl_5)=0$ ), что подтверждается низкой долей образования ТФВ-катиона. Влияние природы экваториальных лигандов кластерных соединений дирения(III) на их антирадикальную активность определялось по изменению времени разложения ТФВ-радикала. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что увеличение длины и разветвленности алкильной цепи экваториальных лигандов приводит к увеличению скорости взаимодействия между ТФВ-радикалом и кластерными соединениями дирения(III).

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

С момента открытия четверной связи в кластерном фрагменте  $Re_2Cl_8^{2-}$  [1] в литературе было описано достаточно большое количество соединений, содержащих мультиплетные связи металл-металл. Были проведены кристаллографические определения структуры многих из них [2], а также детально описаны препаративная химия и реакционная способность этих соединений [2].

Для дикарбоксилатов дирения(III) цис- и транс-конфигурации в экспериментах *in vivo* было доказано наличие антиоксидантных и противоопухолевых свойств, а также редокс-активации комплексными соединениями дирения(III) процесса взаимодействия этих соединений с ДНК в клетках опухолей [3].

В наших предыдущих работах [4,5] было исследовано взаимодействие комплексных со-

единений рения(III) и определены их антирадикальные свойства в реакциях со стабильными радикалами в 1,2-дихлорэтаноле. Этот растворитель не проявляет электронодонорные свойства, не взаимодействует с реагирующими соединениями и не влияет на устойчивость исходных веществ.

В данной работе для определения влияния растворителя на антирадикальную активность было исследовано взаимодействие комплексных соединений дирения(III) цис-конфигурации с ТФВ (1,3,5-трифенилвердазильный)-радикалом в ацетонитриле.

### Материалы и методы

Антирадикальную активность определяли для ряда цис-тетрахлороди- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) с алкильными и адамантильным лигандами:

цис- $\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  
 цис- $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  
 цис- $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  
 цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ,  
 цис- $\text{Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (рис. 1),  
 синтезированные аналогично методикам [6–8].

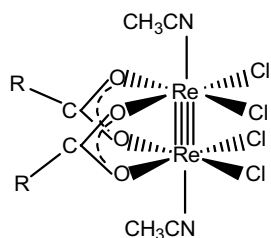


Рис. 1. Строение цис- $\text{Re}_2(\text{RCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , где R –  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{i-C}_3\text{H}_7$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}$

Для проведения исследований был использован ТФВ-радикал (рис. 2,а), синтезированный по методике [9]. Согласно [10], ТФВ-радикал является модельным для подобного рода реакций и позволяет всесторонне изучить антирадикальные свойства исследуемых веществ.

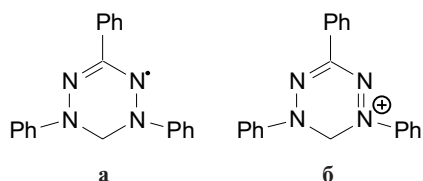


Рис. 2. Строение ТФВ-радикала (а) и ТФВ-катиона (б)

В работах [4,5] было установлено, что для полного прохождения реакции достаточно использовать двукратный молярный избыток радикала по сравнению с кластерным соединением дирения(III), поэтому в данной работе также было использовано соотношение взаимодействующих веществ 2:1.

Для исходного радикала и образующегося в результате передачи электрона ТФВ-катиона (рис. 2,б) в электронных спектрах поглощения (ЭСП) в видимой области, согласно [11], наблюдаются максимумы поглощения при 720 нм и 550 нм соответственно, что позволяет исследовать данное взаимодействие с помощью спектрофотометрии. ЭСП регистрировались в диапазоне  $25000\text{--}10000\text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре Spesord M-40.

Растворителем, выбранным для проведения исследования, является ацетонитрил квалификации «ч.д.а.», без предварительной очистки, который полностью растворяет исходные вещества, проявляет электронодонорные свойства ( $\text{DN}(\text{SbCl}_5)=14,1$ ) [12], а также может быть использован для проведения электрохимических исследований, поскольку обладает высокой электрохимической устойчивостью в широком ди-

апазоне потенциалов [13] и не вступает в химическое взаимодействие с другими компонентами системы.

### Результаты и их обсуждение

Для реакционного раствора, полученного смешиванием галогенокарбоксилатов дирения(III), например,



и ТФВ-радикала в ацетонитриле, во времени регистрировали ЭСП (рис. 3).

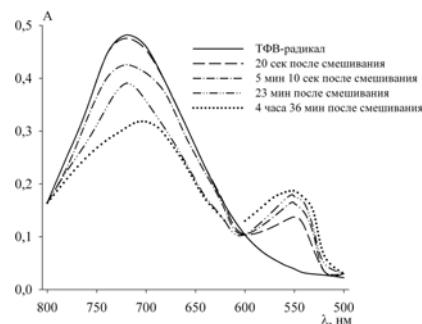


Рис. 3. ЭСП раствора цис- $\text{Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $C_{\text{M}}^0=3,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л) с ТФВ-радикалом ( $C_{\text{M}}^0=7,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в ацетонитриле

В процессе взаимодействия окраска реакционного раствора постепенно изменяется с зеленого на фиолетовый, а в ЭСП с течением времени наблюдается уменьшение максимума, соответствующего поглощению ТФВ-радикала при 720 нм, с одновременным увеличением пика при 550 нм, характеризующее образование ТФВ-катиона [11].

Было обнаружено, что для исследованных цис-тетрахлороди-μ-карбоксилатов дирения(III) уже на первом этапе реакции (до 30 с) расходуется в несколько раз больше радикала, чем образуется катиона. Так, например, для  $\text{cis-Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  за первые 30 с реакции с ТФВ наблюдается разложение  $\approx 59\%$  радикала с образованием только  $25,32\%$  катиона, а для  $\text{cis-Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  в этих же условиях расходуется  $\approx 32\%$  ТФВ-радикала и образуется одновременно только  $4\%$  ТФВ-катиона (рис. 4).

При прохождении реакции для комплексных соединений происходит одновременное расходование радикала и образование катиона, в результате чего становится возможным рассчитать их доли в реакционном растворе по формулам, предложенными авторами [14]:

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

$$\alpha_{\text{ТФВ}} = \frac{A(\text{ТФВ}_0) - A(\text{ТФВ}_\tau)}{A(\text{ТФВ}_0)} \cdot 100\%;$$

где  $A(\text{TФВ}^{\bullet}_0)$  и  $A(\text{TФВ}^{\bullet}_\tau)$  – поглощение исследуемого раствора при 720 нм в начальный момент времени и ко времени  $\tau$ , соответственно;  $A(\text{TФВ}^+)$  – поглощение этого же раствора при 550 нм ко времени  $\tau$ ;  $\epsilon(\text{TФВ}^{\bullet})$   $\epsilon(\text{TФВ}^+)$  – коэффициенты молярного поглощения радикала и катиона, соответственно. При расчётах  $\alpha(\text{TФВ}^{\bullet})$  и  $\alpha(\text{TФВ}^+)$  учитывали вклад в величину  $A(\text{TФВ}^{\bullet})$  и  $A(\text{TФВ}^+)$  поглощения комплексов при использованных концентрациях.

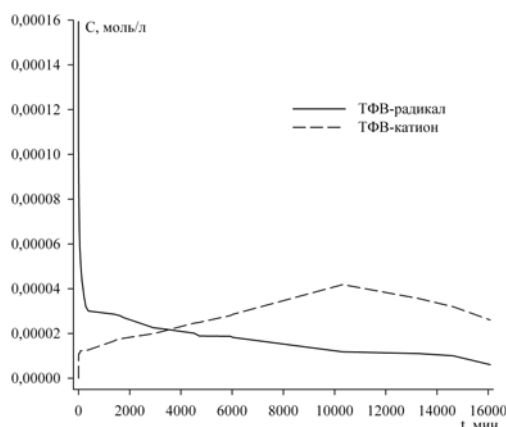


Рис. 4. Изменение концентрации ТФВ<sup>•</sup> ( $C_m^0=3,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л) и ТФВ<sup>+</sup> в процессе реакции с цис- $\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  ( $C_m^0=1,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в ацетонитриле

Полученные результаты показали, что в каждый момент взаимодействия радикала расходуется больше, чем образуется катиона, что, согласно [5], свидетельствует об образовании довольно устойчивого интермедиата “комплекс рения(III) – радикал”. Для цис-тетрахлорид-μ-карбоксилатов дирения(III) с ацетатными, пропионатными, изобутиратными экваториальными лигандами расход радикала в 2–3 раза превышает образование катиона, а с пивалатными и адамантильными лигандами – соотношение составляет от 5 до 7 раз.

Концентрация образующегося ТФВ<sup>+</sup> со временем достигает своего максимума и в дальнейшем фиксируется снижение его концентрации с одновременным уменьшением количества ТФВ-радикала. В ряду от цис-тетрахлорид-μ-ацетата до цис-тетрахлорид-μ-адамантаната  $\text{Re}(\text{III})$  время достижения максимальной доли образования ТФВ-катиона увеличивается с 22 мин до 27341 мин соответственно. При этом время практически полного разрушения ТФВ-радикала также увеличивается с 1740 мин до 38966 мин (таблица).

Влияние лигандного окружения координационных соединений дирения(III) на их антирадикальную активность определялось по изменению времени разложения ТФВ-радикала.

Полученные данные, представленные в таблице, позволяют сделать вывод о том, что чем больше длина и разветвленность алкильной цепи экваториальных лигандов, тем быстрее происходит взаимодействие между ТФВ-радикалом и кластерными соединениями дирения(III).

**Максимальные доли прореагировавшего ТФВ<sup>•</sup> и образовавшегося ТФВ<sup>+</sup> в реакции с цис-тетрахлорид-μ-карбоксилатами дирения(III) в ацетонитриле**

Вещество	$\alpha_{\text{max}}(\text{TФВ}^{\bullet})$ ( $\tau$ )	$\alpha_{\text{max}}(\text{TФВ}^+)$ ( $\tau$ )
$\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	93,74% (29 ч)	26,53% (22 мин)
$\text{Re}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	90,9% (9,5 сут)	23,48% (2,5 сут)
$\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	93,15% (9,8 сут)	43,41% (5 сут)
$\text{Re}_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	96% (11 сут)	26,26% (7 сут)
$\text{Re}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$	95,60% (27 сут)	11,02% (19 сут)

Полученные данные позволяют сделать вывод о практически полной нейтрализации ТФВ-радикала при реакции с цис-тетрахлорид-μ-карбоксилатами дирения(III) в ацетонитриле. Однако при этом наблюдается неполное превращение ТФВ<sup>•</sup> в соответствующий катион, что, согласно [5], является подтверждением образования интермедиата «комплекс рения(III)-радикал» [14]. При этом в ацетонитриле такой промежуточный комплекс более устойчив, чем в 1,2-дихлорэтане и метаноле, о чем свидетельствует более низкий процент образования ТФВ-катиона в этом растворителе. Основной причиной этому является более высокая электронодонорность ацетонитрила в сравнении с 1,2-дихлорэтаном и метанолом.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Cotton F.A. Metal-Metal Bonding in  $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$  Ions and Other Metal Atom Clusters // Inorg. Chem. – 1965. – Vol.4. – № 3. – P.334-336.
2. 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.
3. Synthesis and X-ray crystal structure of the dirhenium complex  $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_4\text{Cl}_2$  and its interactions with the DNA purine nucleobases / Shtemenko A.V., Chifotides H.T., Yegorova D.E. et al. // J. of Inorg. Biochem. – 2015. – Vol.153. – P.114-120.
4. Голиченко А.А., Третьяк С.Ю., Штеменко А.В. Антирадикальная активность цис-тетрахлорид-μ-карбоксилатов

## Взаимодействие *cis*-тетрахлороди- $\mu$ -адамантилкарбоксилатов дирения(III) с 1,3,5-трифенилвердазильным радикалом в ацетонитриле

дирения(III) // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2016. – № 2 – С.21-25.

5. Голиченко А.А., Третьяк С.Ю., Штеменко А.В. Взаимодействие дигалогенотетра- $\mu$ -карбоксилатов дирения(III) с 1,3,5-трифенилвердазильным радикалом // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2006. – № 6. – С.22-24.

6. *Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти т. Т.5.* / Г. Брауэр и др. – М.: Мир, 1985. – 360 с.

7. Мельник С.Г. Синтез и кристаллическая структура комплекса  $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{N},\text{N}'\text{-диметилацетамид})_2]$  // *Координационная химия.* – 2004. – № 11. – С.786-791.

8. Голиченко А.А., Штеменко А.В. Синтез и свойства кластерных соединений рения(III) с адамантилкарбоновыми кислотами // *Координационная химия.* – 2006. – № 4. – С.252-260.

9. Katritzky A.R., Belyakov S.A. A direct one-step preparation of triarylverdazylum salts from the corresponding triarylformazans // *Synthesis.* – 1997. – № 1. – P.17-19.

10. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. Методы исследования антиоксидантов // *Химия растительного сырья.* – 2004. – № 3. – С.63-75.

11. Полумбрик О.М. Химия вердазильных радикалов. – К.: Наукова думка, 1984. – 251 с.

12. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.

13. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах. – М.: Химия, 1974. – 479 с.

14. *Взаимодействие* между трифенилвердазильным радикалом и комплексами меди, железа, алюминия и цинка с N-3-трифторметилфенилантраниловой кислотой / Григорьева А.С., Конахович Н.Ф., Крисс Е.Е. и др. // *Координационная химия.* – 1985. – № 12. – С.1620-1625.

Поступила в редакцию 07.05.2016

### INTERACTION OF CIS-TETRACHLORODI- $\mu$ -ADAMANTYL CARBOXYLATE OF DIRHENIUM(III) WITH 1,3,5-TRIPHENYLVERDAZYLE RADICAL IN ACETONITRILE

E.V. Velichko <sup>a</sup>, E.A. Plyasovskaya <sup>b</sup>, S.Y. Tretyak <sup>a</sup>, A.A. Golichenko <sup>a</sup>, A.V. Shtemenko <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

<sup>b</sup> Dnipropetrovsk National University Oles Honchar, Dnipro, Ukraine

*The occurrence of antioxidant and anticancer properties for cis- and trans-tetrahalogenodi- $\mu$ -carboxylates of dirhenium(III) in experiments in vivo has been already established and the redox-activation of the process of interaction of these compounds with DNA in the tumour cells by rhenium(III) complex compounds has been demonstrated. At the same time, the redox properties of the rhenium-rhenium quadruple bond were not sufficiently studied. In this work, the interaction of the cis-tetrachlorodi- $\mu$ -carboxylates of dirhenium(III) which contain alkyl and adamantyl ligands with free 1,3,5-triphenylverdazyle (TPV) radical in acetonitrile was studied by electronic absorption spectroscopy. The resulting spectral data allow us to conclude about the almost complete neutralization of TPV radical by reaction with cluster compounds in acetonitrile. However, incomplete conversion of radical to the corresponding cation is observed that confirms the formation of intermediate «complex of rhenium(III)-radical». Such intermediate complex is more stable in*

*the electron-donating acetonitrile than in 1,2-dichloroethane ( $DN_{(SbCl_5)}=0$ ), which is confirmed by the low proportion of the formation of TPV-cation. The influence of the nature of the equatorial ligands of dirhenium(III) cluster compounds on their anti-radical activity was determined by the change in time of TFV-radical decomposition. The obtained data allow us to conclude that an increase in the rate of the interaction of TFV-radical with dirhenium(III) cluster compounds occurs with increasing length and branching of the alkyl chain of the equatorial ligands.*

**Keywords:** rhenium complexes; antiradical properties; quadruple bond; free radical; interaction.

### REFERENCES

1. Cotton F.A. Metal-metal bonding in  $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$  ions and other metal atom clusters. *Inorganic Chemistry*, 1965, vol. 4, no. 3, pp. 334-336.
2. 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.
3. 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  $\text{Re}_2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{CO}_2)_4\text{Cl}_2$  and its interactions with the DNA purine nucleobases. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2015, vol. 153, pp. 114-120.
4. Golichenko A.A., Tretyak S.Yu., Shtemenko A.V. Antiradikal'naya aktivnost' tsis-tetrakhlordi- $\mu$ -karboksilatov direniya(III) [Antiradical activity of cis-tetrachlorodi- $\mu$ -carboxylates of dirhenium(III)]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2016, vol. 2, pp. 21-25. (in Russian).
5. Golichenko A.A., Tretyak S.Yu., Shtemenko A.V. Vzaimodeystvie digalogenotetra- $\mu$ -karboksilatov direniya(III) s 1,3,5-trifenilverdazil'nym radikalom [Interaction of dihalogenotetra- $\mu$ -carboxylates of dirhenium(III) with 1,3,5-triphenylverdazyle radical]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2006, vol. 6, pp. 22-24. (in Russian).
6. Brauer G., *Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu* [The guide for inorganic synthesis in 6 volumes. Vol. 5]. Mir, Moscow, 1985. 360 p. (in Russian).
7. Mel'nik S.G. Sintez i kristallicheskaya struktura kompleksa  $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{N},\text{N}'\text{-dimetilacetamid})_2]$  [Synthesis and crystal structure of the complex  $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4(\text{N},\text{N}'\text{-dimethylacetamide})_2]$ ]. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 2004, no. 11, pp. 786-791. (in Russian).
8. Golichenko A.A., Shtemenko A.V. Sintez i svoystva klasternykh soedinenii reniya(III) s adamantankarbonovymi kislotami [Synthesis and properties of cluster compounds of rhenium(III) with adamantanecarboxylic acids]. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 2006, no. 4, pp. 252-260. (in Russian).
9. 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.
10. Khasanov V.V., Ryzhova G.L., Mal'tseva E.V. Metody issledovaniya antioksidantov [Methods of study of antioxidants]. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2004, no. 3, pp. 63-75. (in Russian).
11. Polumbrik O.M., *Khimiya verdazil'nykh radikalov* [Chemistry of verdazyl radicals]. Naukova Dumka, Kiev, 1984. 251 p. (in Russian).
12. Fialkov Yu.Ya., *Rastvoritel' kak sredstvo upravleniya khimicheskimi protsessami* [The solvent as a control means of chemical process]. Khimiya, Leningrad, 1990. 240 p. (in Russian).
13. Mann Ch., Barnes K., *Elektrokhimicheskie reaktsii v nevodnykh sistemakh* [Electrochemical reactions in nonaqueous systems]. Khimiya, Moscow, 1974. 479 p. (in Russian).
14. Grigor'eva A.S., Konakhovich N.F., Kriss E.E. Vzaimodeystvie mezhdru trifenilverdazil'nym radikalom i kompleksami medi, zheleza, alyuminiya i tsinka s N-3-trifortmetilfenilantranilovoi kislotoi [Interaction between triphenylverdazyle radical and complexes of copper, iron, aluminum and zinc with N-3-trifluoromethylphenylanthranilic acid]. *Koordinatsionnaya Khimiya*, 1985, no. 12, pp. 1620-1625. (in Russian).