

УДК 546.719:54-386

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *ТРАНС*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ С ИСКУССТВЕННЫМИ РАДИКАЛАМИ

Исучено взаимодействие *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ с искусственными радикалами: 1,3,5-трифенилвердазилом, гальвиноксидом и дифенилпикрилгидразилом. Показано, что *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ способствует разрушению свободных радикалов за счет δ^* компоненты четверной связи рений–рений, но в результате реакции в комплексе дирения(III) восстанавливается эта связь, поэтому *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ может выступать как антирадикальный агент многократного действия.

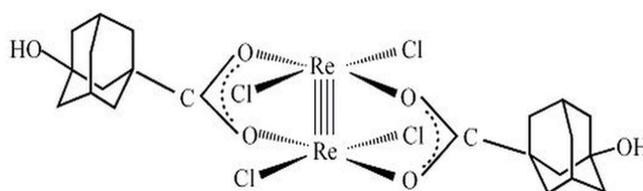
ВВЕДЕНИЕ. Большинство патологических процессов, протекающих в живых организмах, сопровождается неконтролируемым увеличением количества свободных радикалов, высокая реакционная способность которых приводит в физиологических условиях к ускорению процессов окисления, разрушающих молекулярную основу клетки. Поэтому поиск эффективных средств, позволяющих поддерживать скорость свободно-радикального окисления на оптимальном уровне и контролировать состояние этого процесса, является актуальной задачей.

Одним из способов определения антирадикальных свойств комплексных соединений является изучение их взаимодействия со свободными радикалами. Ранее [1–3] нами было установлено, что комплексные соединения дирения (III) проявляют антирадикальные свойства, а система комплекс рения—свободный радикал является эффективной моделью для определения антирадикальных свойств новых соединений.

Как было нами показано ранее [4], галогенкарбоксилаты дирения(III) с 1-адамантанкарбоновой кислотой (АКК) медленнее реагируют со свободными радикалами, чем аналогичные производные других алифатических кислот и могут быть использованы как модели для изучения такого взаимодействия. По этой причине актуальным является использование в качестве лигандов 3-замещенных АКК, поскольку такие производные проявляют различные виды биологической активности [5, 6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектом исследования был выбран *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$, являющийся производным 3-гидрокси-1-адамантанкарбоновой кислоты, кото-

рый был получен нами согласно работе [7]:

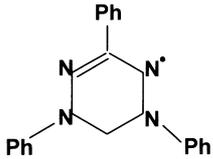
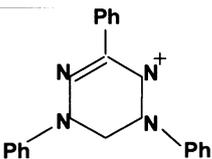
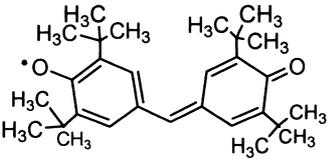
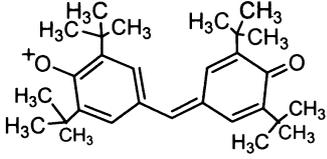
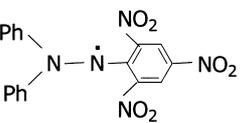


Для изучения антирадикальных свойств *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ использовались ТФВ, G1 и ДФПГ-радикалы (таблица), которые, согласно литературным данным [8, 9], являются модельными для проведения исследований подобного рода. В ряду представленных радикалов (ТФВ, G1, ДФПГ) электронодонорные свойства уменьшаются [10, 11], что оказывает существенное воздействие на скорость и направление процесса одноэлектронного переноса и позволяет всесторонне изучить антирадикальные свойства *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$.

При проведении подобного рода исследований важно, чтобы растворитель не взаимодействовал с исследуемыми свободными радикалами. В данной работе использовался 1,2-дихлорэтан, предварительно очищенный по методике, описанной в [12], который обладает слабыми электронодонорными свойствами ($\text{DN}(\text{SbCl}_5) = 0$) [13] и хорошо растворяет исходный *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$.

Для исходного радикала и образующегося в результате отдачи электрона катиона характерны различные максимумы поглощения в видимой области электронных спектров поглощения (ЭСП) (таблица). Также по данным ЭСП можно установить наличие четверной связи рений–рений в *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ по

Искусственные радикалы и соответствующие им катионы

Радикал	Максимум поглощения	Катион	Максимум поглощения
1,3,5-Трифенилвердазил (ТФВ)	 13900 см ⁻¹ (720 нм)	 18180 см ⁻¹ (560 нм)	
Гальвиноксил (G1)	 11428 см ⁻¹ (875 нм)	 19230 см ⁻¹ (520 нм)	
Дифенилпикрилгидразил (ДФПГ)	 18518 см ⁻¹ (540 нм)	Нерадикальная форма	В спектральной картине отсутствует пик

характеристическому максимуму поглощения, соответствующему $\delta \rightarrow \delta^*$ -электронному переходу [14, 15].

В наших предыдущих работах [1, 2, 4] было показано, что для полного прохождения реакции достаточно использовать двукратный молярный избыток радикала в сравнении с исследуемым галогенокарбоксилатом дирения(III). Для реакционного раствора, полученного смешиванием *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ и ТФВ в 1,2-дихлорэтане, регистрировали изменение ЭСП во времени (рис. 1).

В процессе прохождения реакции цвет раствора постепенно изменяется с зеленого на фиолетовый, что может свидетельствовать об образовании катионной формы из ТФВ-радикала. На это указывает уменьшение в ЭСП реакционного раствора максимума поглощения ТФВ-радикала при 13900 см⁻¹ (720 нм). Этот пик полностью исчезает в течение часа, в то же время в спектре появляется и постепенно увеличивается максимум поглощения при 18180 см⁻¹ (560 нм), характеризующий образование ТФВ-катиона [16]. Чтобы изучить форму существования исходного комплексного соединения необходимо зафиксировать изменения максимума поглощения при 15870 см⁻¹, соответствующего $\delta \rightarrow \delta^*$ -электронному переходу, для *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-$

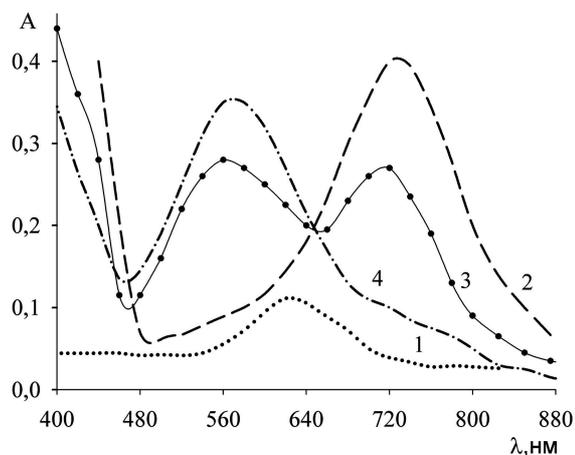


Рис. 1. ЭСП раствора *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ ($C_M^0 = 1.33 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан) с ТФВ-радикалом ($C_M^0 = 2.68 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан): 1 — *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$; 2 — ТФВ-радикал; 3 — через 20 мин; 4 — через 60 мин.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ [7]. В связи с этим было проведено исследование взаимодействия ТФВ-радикала с 10-кратным молярным избытком комплексного соединения (рис. 2), в результате чего было зафиксировано увеличение пика при 15870 см⁻¹. Анализ литературных данных [17] позволяет утверждать, что увеличение интенсивности максимума поглощения, соответствующего $\delta \rightarrow \delta^*$ -

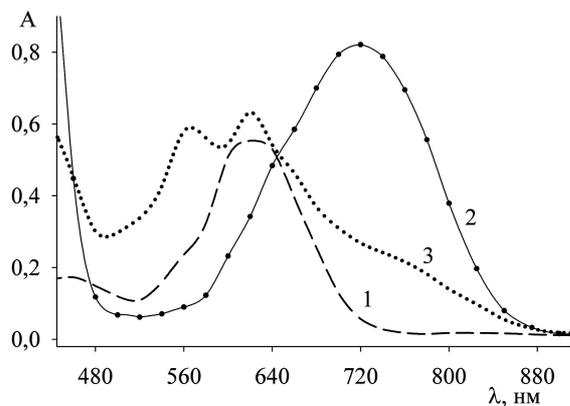


Рис. 2. ЭСП раствора $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ ($C_M^0=8.55 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан) с ТФВ-радикалом ($C_M^0=4.45 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан): 1 — $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$; 2 — ТФВ-радикал; 3 — через 50 мин.

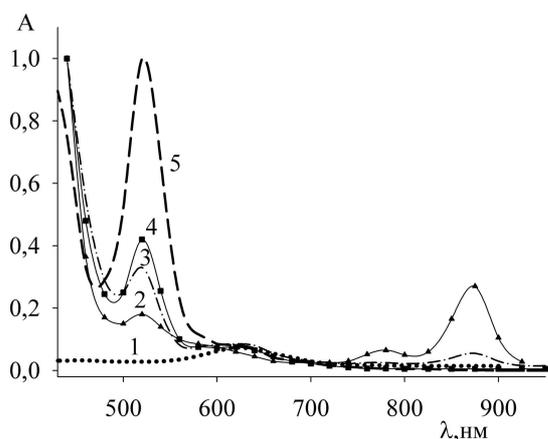


Рис. 3. ЭСП раствора $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ ($C_M^0=1.55 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан) с G1-радикалом ($C_M^0=2.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан): 1 — $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$; 2 — G1-радикал; 3 — через 40 мин; 4 — через 2 ч; 5 — через 1 сут.

электронному переходу для галогенокарбоксилатов дирения(III), без изменения его расположения свидетельствует о сохранении четверной связи рений-рений и состава экваториальных лигандов, а также о координации электронодонорного вещества (в данном случае ТФВ-радикала) в аксиальные положения кластера Re_2^{6+} .

При взаимодействии G1-радикала с $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ в таких же условиях (мольное соотношение 1:2, среда — 1,2-дихлорэтан, 15 °С) максимум поглощения радикала в ЭСП при 11428 см^{-1} (875 нм) исчезает также в

течение часа, затем появляется максимум поглощения G1-катиона при 19230 см^{-1} (520 нм), интенсивность которого продолжает увеличиваться еще в течение 2 сут (рис. 3), что связано с уменьшением донорности G1-радикала в сравнении с ТФВ [11]. В результате прохождения реакции исходный раствор светло-коричневого цвета приобретает насыщенно оранжевую окраску, при этом сохраняется характеристический для $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ максимум поглощения при 15870 см^{-1} .

Взаимодействие соединения $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ с ДФПГ-радикалом проводили при таком же мольном соотношении, что ТФВ и G1. В ЭСП реакционного раствора (рис. 4) максимум поглощения при 18518 см^{-1} (540 нм), характеризующий свободный ДФПГ-радикал, исчезает в течение 3 сут, а исходный пик при 15870 см^{-1} , соответствующий $\delta \rightarrow \delta^*$ -электронному переходу четверной связи рений-рений в $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$, сохраняется. В случае ДФПГ-радикала не удается зафиксировать образование соответствующего катиона, так как разложение данного радикала приводит к получению сложной смеси продуктов взаимодействия, которые не поглощают в видимой области ЭСП [18].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Анализ изменений в ЭСП реакционных растворов (рис. 1–4) показал, что при реакции ТФВ, G1 и ДФПГ с $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ на первом этапе

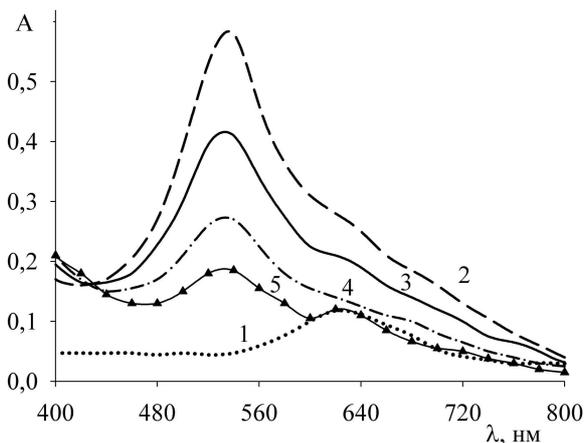


Рис. 4. ЭСП раствора $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ ($C_M^0=0.71 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан) с ДФПГ-радикалом ($C_M^0=1.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1,2-дихлорэтан): 1 — $\text{trans-Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$; 2 — ДФПГ-радикал; 3 — через 200 мин; 4 — через 1 сут; 5 — через 3 сут.

происходит передача электрона от свободного радикала к комплексу дирения(III), поскольку наблюдается исчезновение максимума поглощения исходного радикала и появление пика соответствующего катиона. Кроме того, анализ ЭСП (рис. 2–4) показал сохранение максимума поглощения при 15870 см^{-1} , соответствующего $\delta \rightarrow \delta^*$ -электронному переходу четверной связи рений–рений для *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$. Это позволяет утверждать, что исследуемое комплексное соединение не разрушается в результате реакции со свободным радикалом и может быть использовано как антиоксидант многократного действия, что подтверждается нашими предыдущими исследованиями [19] для других галогенокарбоксилатов дирения(III).

Исследования кинетических параметров реакции показало, что скорость взаимодействия *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ в ряду радикалов ТФВ, G1,ДФПГ падает [10, 11, 20]. Так, например, полное разрушение ТФВ-радикала при его двукратном избытке в сравнении с *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ происходит в течение часа, G1 — в течение суток, а ДФПГ — в течение трех суток. Полученные результаты согласуются с литературными данными, из которых известно, что электронодонорные свойства в ряду ТФВ, G1,ДФПГ уменьшаются [21], что приводит к снижению скорости реакции этих радикалов с *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$.

Обработка полученных экспериментальных данных показала, что взаимодействие *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ с ТФВ и ДФПГ радикалами описывается уравнением реакции первого порядка, что показано на примере ТФВ на рис. 5, а.

По углу наклона прямой зависимости $\ln C$ от времени рассчитана константа скорости для процесса взаимодействия *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ с ТФВ-радикалом: 0.0072 с^{-1} и ДФПГ-радикалом: 0.000031 с^{-1} . В случае G1-радикала взаимодействие происходит по кинетическому уравнению второго порядка, полученные экспериментальные данные дают прямую на графике $1/C=f(t)$ (рис. 5, б). Константа скорости для данного процесса составила $24.6\text{ л/моль}\cdot\text{с}$. Другой порядок реакции при взаимодействии *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ с G1 свидетельствует об ином механизме этого процесса, что характерно для взаимодействия G1-радикала с биядерными

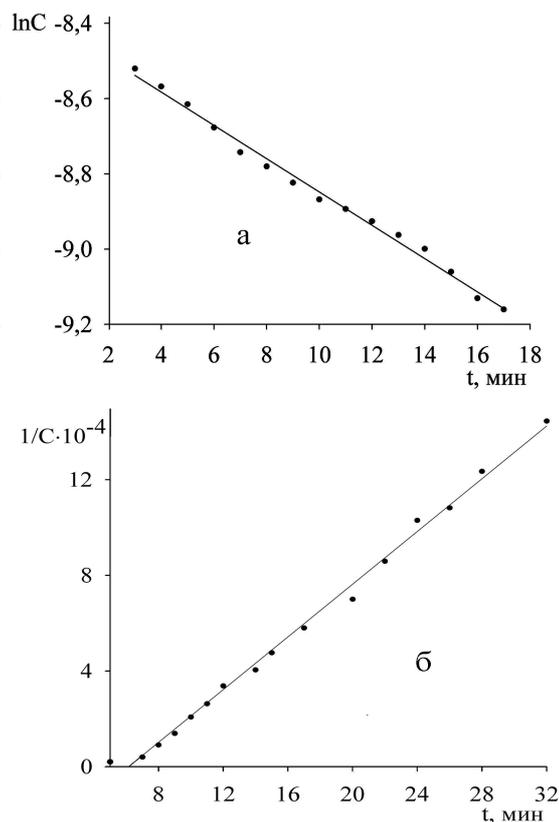


Рис. 5. Кинетическая кривая, полученная при взаимодействии ТФВ-радикала (а) и G1-радикала (б) с *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$.

кластерными соединениями рения(III) [19].

Сравнение констант скорости для реакции между *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ и свободными радикалами с полученными ранее нами данными [4, 19, 22] для других биядерных кластерных соединений рения(III) подтверждает предположение о том, что галогенокарбоксилаты дирения(III) с адамантанкарбоновыми кислотами реагируют медленнее, чем аналогичные алкильные производные, поскольку адамантангильная группа обладает значительным индукционным эффектом [23].

ВЫВОДЫ. Проведенные исследования показали, что *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ способствует разрушению свободных радикалов за счет δ^* -компоненты четверной связи рений–рений. Поскольку конфигурация изученного соединения в конечных продуктах взаимодействия с радикалом сохраняется, то *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO-C}_{10}\text{H}_{14}\text{-COO})_2\text{Cl}_4$ может нейтрализовать даже де-

сятикратный и более избыток радикала, что позволяет рекомендовать его для дальнейшего изучения на биологических объектах как антирадикальное вещество многократного действия.

РЕЗЮМЕ. Вивчено взаємодію *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ зі штучними радикалами — 1,3,5-трифенілвердазілом, гальвіноксилем та дифенілпікрілгідразилом. Показано, що *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ здатен руйнувати вільні радикали за рахунок δ^* -компоненти четверного зв'язку реній—реній, але внаслідок реакції у комплексі диренію(III) поновлюється цей зв'язок, тому *транс*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ може виступати антирадикальним агентом багаторазової дії.

SUMMARY. The interaction between *trans*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ and artificial radicals: 1,3,5-triphenylverdazyl, galvinoxyl, diphenylpicrylhydrazyl was investigated. It was shown that the *trans*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ were able to be degradation of the free radicals due to quadruple rhenium—rhenium bond existence but in complex of dirhenium(III) this bond restore as a result of reaction, and so the *trans*- $\text{Re}_2(\text{HO}-\text{C}_{10}\text{H}_{14}-\text{COO})_2\text{Cl}_4$ is antiradical agent of repeat effect.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штеменко А.В., Голиченко А.А., Третьяк С.Ю. // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 5. -С. 37—39.
2. Голиченко А.А., Третьяк С.Ю., Штеменко А.В. // Там же. -2006. -№ 6. -С. 22—24.
3. Третьяк С.Ю., Голиченко А.А., Штеменко А.В. // Там же. -2008. -№ 4. -С. 117—119.
4. Shtemenko A.V., Tretyak S.Y., Golichenko A.A. // Chem. J. Moldova. -2007. -№ 2. -Р. 93—97.
5. Ковтун В.Ю., Плахотник В.М. // Хим.-фарм.журн. -1987. -**28**, № 8. -С. 931—940.
6. Фридман А.Л., Моисеева И.К., Колобов Н.А., Долбилкин К.В. // Там же. -1974. -№ 7. -С. 6—8.

7. Величко Е.В., Голиченко А.А., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2011. -№ 1. -С. 98—102.
8. Починок Т.В., Тараховский М.Л., Портнягина В.А. и др. // Хим.-фарм. журн. -1985. -**19**, № 5. -С. 565—569.
9. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. // Химия раст. сырья. -2004. -№ 3. -С. 63—75.
10. Дворко Г.Ф., Дегтярев Л.С., Томащук А.К. // Докл. АН СССР. -1972. -**202**, № 5. -С. 1073—1075.
11. Кузнецов А.А., Новиков С.Н., Праведников А.Н. // Теорет. и эксперимент. химия. -1980. -**16**, № 2. -С. 266—269.
12. Вайсбергер Д., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
13. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных средах. -М.: Мир, 1970.
14. Голиченко А.А., Штеменко А.В. // Координац. химия. -2006. -№ 4. -С. 252—260.
15. Штеменко А.В., Багиров Ш.А., Котельникова А.С. и др. // Журн. неорган. химии. -1981. -**26**, № 1. -С. 111—114.
16. Полумбрик О.М. Химия вердазильных радикалов. -Киев: Наук. думка, 1984.
17. Мисаилова Т.В., Котельникова А.С., Голованева И.Ф. и др. // Журн. неорган. химии. -1981. -**26**, № 3. -С. 634—642.
18. Kost D., Aviram K., Raban M. // J. Org. Chem. -1989. -**154**. -Р. 4903—4908.
19. Третьяк С.Ю., Голиченко А.А., Штеменко А.В. // Вопросы химии и хим. технологии. -2010. -№ 6. -С. 92—97.
20. Полумбрик О.М., Дворко Г.Ф., Василькевич Н.Г. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -1973. -**9**. -С. 375—379.
21. Походенко В.Д., Платонова В.Д. // Электрохимия. -1974. -№ 10. -С. 789—790.
22. Shtemenko A., Golichenko A., Tretyak S. et al. // Metal ions in biology and medicine. -2008. -**10**. -Р. 229—234.
23. Мажейка И.Б., Янковская И.С., Полис Я.Ю. // Журн. общ. химии. -1971. -**41**, № 7. -С. 1633—1635.