



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC:546.54-328

INTERACTION OF COMPLEX COMPOUNDS OF 1,3,7 – TRIMETHYLXANTHINE WITH ANIONS OF POLYOXOMETALATES OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN WITH ARTIFICIAL RADICAL

Olha S. Panteleieva¹, Kateryna A. Plyasovskaya², Olexandr V. Shtemenko¹

¹ Ukrainian State University of Chemical Technology

² Oles Honchar Dnipro National University

Received 10 August 2019; accepted 24 November 2019; available online 20 December 2019

Abstract

In the course of research on interaction of artificial radicals of triphenyl-verdazyl (TPV) and diphenyl picryl hydrazyl (DPPH) with complex compounds of 1,3,7-trimethylxanthine with anions of polyoxometalates of molybdenum and tungsten, an anti-radical action of the coordination compounds mentioned above was proved. During the interaction of these compounds with the TPV-radical, deactivation of the latter occurs. This is evidenced, firstly, by a decrease followed by vanishing of characteristic absorption maximum in the visible area of spectroscopy for the radical form – 720 nm and, secondly, by disappearance on i,E-curves of maxima of TPV-radical transition into the anionic form. Unequal decrease in absorption maxima of the cationic and anionic forms of TPV can give evidence of complicated nature of the interaction of the TPV-radical with the complex (Hcaf)₃[PMe₁₂O₄₀]-6H₂O (where Me = Mo, W). According to the spectroscopy data, compounds (Hcaf)₃[PMo₁₂O₄₀]-6H₂O showed greater anti-radical action compared to (Hcaf)₃[PW₁₂O₄₀]-6H₂O. That is, the antiradical effect of the complex compounds (Hcaf)₃[PMo₁₂O₄₀]-6H₂O, (Hcaf)₃[PW₁₂O₄₀]-6H₂O was proved.

Keywords: polyoxometalates; 1,3,5-triphenyl-verdazyl radical; DPPH-radical; 1,3,7-trimethylxanthine; complex compounds; anti-radical action

ВЗАЄМОДІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПЛУК 1,3,7- ТРИМЕТИЛКСАНТИНІЮ ІЗ АНІОНАМИ ПОЛІОКСОМЕТАЛАТІВ МОЛІБДЕНУ ТА ВОЛЬФРАМУ З ШТУЧНИМИ РАДИКАЛАМИ

Ольга С. Пантелеева¹, Катерина А. Плясовська², Олександр В. Штеменко¹

¹ ДВНЗ «Український хіміко-технологічний університет»

² ДВНЗ «Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара»

Анотація

В процесі досліджень взаємодії штучних радикалів 1,3,5-трифенілвердазил (ТФВ) та дифенілпікрілгідразил (ДФПГ) із комплексними сполуками 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму було доведено антирадикальну дію вказаних координаційних сполук. При взаємодії даних сполук із ТФВ-радикалом відбувається дезактивація останнього. Про це свідчить, по-перше, зниження, а потім і взагалі зникнення характерного максимуму поглинання у видимій області ЕСП для радикальної форми – 720 нм, а по-друге, зникнення на і,Е-кривих максимуму переходу ТФВ-радикала у аніонну форму. Нерівномірне зростання максимумів поглинання катіонної та аніонної форм ТФВ може свідчити про складний характер взаємодії ТФВ-радикалу з комплексом (Hcaf)₃[PMe₁₂O₄₀]-6H₂O (де Me = Mo, W). За даними спектроскопії сполуки (Hcaf)₃[PMo₁₂O₄₀]-6H₂O виявили більшу антирадикальну активність у порівнянні з (Hcaf)₃[PW₁₂O₄₀]-6H₂O.

Ключові слова: поліоксометалати; ТФВ-радикал; ДФПГ-радикал; антирадикальна дія; 1,3,7-триметилксантин; комплексні сполуки.

*Corresponding author: Tel.: +380668775094; e-mail address: panniolga3788@gmail.com

© 2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081915

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 1,3,7-ТРИМЕТИЛКСАНТИНА С АНИОНАМИ ПОЛИОКСОМЕТАЛАТОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С ИСКУССТВЕННЫМИ РАДИКАЛАМИ

Ольга С. Пантелеева¹, Екатерина А. Плясовская², Александр В. Штеменко¹

¹ ГВУЗ «Украинский химико-технологический университет»

² ГВУЗ «Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара»

Аннотация

В процессе исследований взаимодействия радикалов 1,3,5-трифенилвердазил и дифенилпикрилгидразил с комплексными соединениями 1,3,7-триметилксантина с анионами полиоксометалатов молибдена и вольфрама было доказано антирадикальное действие указанных координационных соединений. При взаимодействии данных соединений с ТФВ-радикалом происходит дезактивация последнего. Об этом свидетельствует, во-первых, снижение, а затем и полное исчезновение характерного максимума поглощения в видимой области ЭСП для радикальной формы – 720 нм, а во-вторых, исчезновение на *i*, *E*-кривых максимума перехода ТФВ-радикала в анионную форму. Неравномерный рост максимумов поглощения катионной и анионной формам ТФВ может свидетельствовать о сложном характере взаимодействия ТФВ-радикала с комплексом $(Hcaf)_3[PM_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ (где Me = Mo, W). По данным спектроскопии обнаружили, что соединения $(Hcaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ проявляют большую антирадикальную активность по сравнению с $(Hcaf)_3[PM_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$.

Ключевые слова: полиоксометалаты; ТФВ-радикал;ДФПГ-радикал; антирадикальное действие; 1,3,7-триметилксантин; комплексные соединения.

Вступ

У даній роботі наведені дані досліджень взаємодії поліоксометалатів (ПОМ) молибдену та вольфраму з 1,3,7-триметилксантином зі штучними радикалами. В попередній роботі [1] авторами було описано синтез та будову вказаних комплексних сполук іонного типу, які мають загальні формули: $(Hcaf)_3[PM_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(Hcaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$.

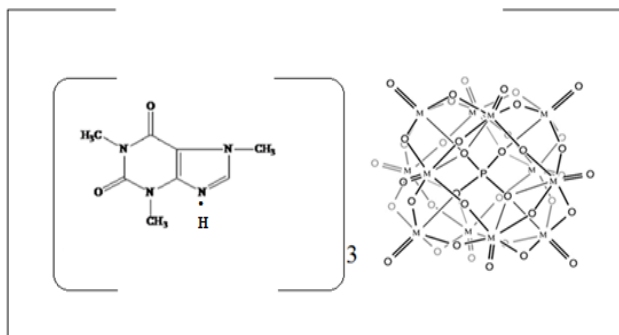


Рис. 1. Будова синтезованих комплексів $(Hcaf)_3[PM_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, де (M = Mo, W)

Fig. 1. The structure of the synthesized complexes $(Hcaf)_3[PM_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, where (M = Mo, W)

Актуальним питанням сьогодення є дослідження нових сполук, які проявляють біоактивність та пригнічують дію вільних радикалів. Це пов'язано зі збільшенням у навколишньому середовищі чинників, які призводять до зростання кількості вільних радикалів, що, в свою чергу, має згубний вплив на живі організми, а саме: змінюється структура білків, спосіб кодування генетичної інформації та її передачі від однієї клітини до іншої. Такі зміни в організмі призводять до

ослаблення імунної системи та розвитку ряду патологій [2–3, 17–19].

Оскільки відомо, що деякі поліоксометалати $(H_3PM_{12}O_{40})$ успішно пройшли тест на протипухлинну дію кишково-шлункового тракту [1; 4], то доцільно дослідити новоутворені комплексні сполуки на антирадикальну дію. Для вказаних досліджень було обрано наступні штучні радикали: 1,3,5-трифенілвердазил (ТФВ) та дифенілпикрилгидразил (ДФПГ) [5; 9–10]. Дані радикали були обрані не випадково. Так, ТФВ є одним з найстабільніших штучних радикалів [5–6; 8], ДФПГ – це так званий «харчовий» радикал, бо є стандартом у проведенні досліджень антирадикальної дії харчових продуктів, фармацевтичних препаратів та БАД [5; 7–8].

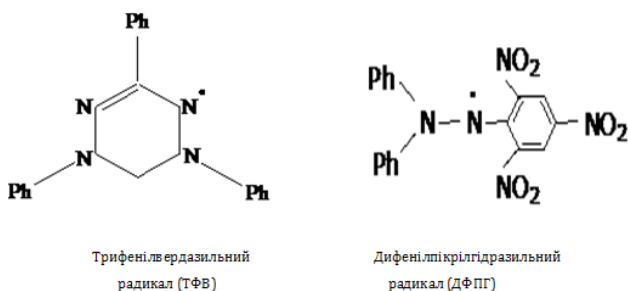


Рис. 2. Будова штучних радикалів, використаних для досліджень

Fig. 2. The structure of artificial radicals used for research

У всіх опрацьованих літературних джерелах відзначається надзвичайна лабільність гідрогенів у складі структур ПОМ, і при взаємодії з кофеїном відбувається

протонування останнього за атомом нітрогену, як показано на рис. 1. До складу розглянутих вольфрамо- та молібдофосфатних сполук входить по 40 атомів кисню, причому (рис. 1) спостерігається чергування подвійних та одинарних зв'язків, подібно до карбоксильних груп карбонових кислот, але замість Карбона – Молібден або Вольфрам.

Відомо, що карбоксильні групи (особливо у складі комплексних сполук) здатні каталізувати реакції диспропорціювання вільних радикалів, і можна провести аналогію між групами $O=Me-O$ гетерополікислот та карбоксильними групами карбонових кислот при їх взаємодії із радикалами ТФВ та ДФПГ. Але у поліоксометалатів повинно спостерігатися значне підсилення поляризації зв'язку $Me-O$ у порівнянні зі зв'язком $C-O$, тому їх каталітична активність менша. При формуванні сполук $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(Hcaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ (підтверджено рентгеноструктурним аналізом [1]), вірогідно, повинні утворюватись водневі зв'язки $=O \dots N-N=$, тобто делокалізація електронної густини у групах $[O-Me-O]$ підсилиться, і, як наслідок, каталітична активність теж зросте.

Дослідження для доведення антирадикальних властивостей було проведено не лише з новими комплексами $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(Hcaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, а також зі складовими комплексів: окремо досліджували взаємодію радикалів з кофеїном, окремо з ПОМ молібдену та вольфраму. За одержаними результатами було проведено порівняльні характеристики щодо антирадикальних властивостей складових комплексів та самих комплексів. За результатами проведених досліджень було зроблено висновок, що сумарна дія катіону і аніону підсилюється, тобто спостерігається синергізм дії ПОМ та кофеїну.

Матеріали та методи

Для дослідження антирадикальної дії $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(Hcaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ були використані такі реактиви: 1,3,7 – триметилксантин (кофеїн) марки ч.д.а; 12-молібдофосфатна гетерополікислота $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 26H_2O$ (ПОМ молібдену) марки ч.д.а; 12-вольфрамофосфатна гетерополікислота $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ (ПОМ вольфраму) марки ч.д.а.

Комплексні сполуки $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(Hcaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ були синтезовані за

методикою, що описана у [1]. Дифенілпікрілгідразил (ДФПГ) використовували марки ч.д.а, а 1,3,5-трифенілвердазил (ТФВ) був синтезований авторами за методикою [12; 24]. Дослідження проводили за допомогою спектрофотометра Spесord M-40 в УФ- та видимій областях, бо ТФВ-радикал має характерний максимум при 720 нм, а відповідна катіонна форма – при 540 нм, аніонна – при 320 нм [5; 14–15]; ДФПГ має максимум при 540 нм в спиртових розчинах [5; 11; 13].

В якості розчинника було обрано етиловий спирт. У даному розчиннику добре розчинні складові комплексів та самі комплекси, радикали також добре розчиняються та стабільні, щонайменше, протягом: ТФВ – 6 місяців, ДФПГ – 1.5 місяців.

Додатково взаємодію штучних радикалів з комплексами 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену досліджували електрохімічними (вольтамперометрія) методами. При дослідженнях використовували потенціостат ПИ-50-1 та стандартну триелектродну комірку з платиновими електродами. Усі виміряні потенціали в статті наведені відносно хлоридносрібного електроду.

Результати та обговорення

Дослідження з ТФВ. ТФВ належить до вердазильних радикалів, які є одними з найстабільніших, та відрізняється високою реакційною здатністю. Даний радикал має максимум поглинання при 720 нм [8; 12]. З літературних джерел відомо, що при руйнуванні ТФВ-радикал може перейти в катіонну форму (максимум поглинання 540 нм), а може утворитися лейковердазил, так звана аніонна форма (має максимум при 320 нм) [5; 8; 14]. Але відомі випадки, коли одночасно чи поступово радикал диспропорціонує з утворенням і катіону, і аніону [5; 8]. При взаємодії комплексних сполук 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму відбувається гальмування радикальної дії (див. рис. 3): максимум поглинання при 720 нм вже у перші хвилини реакції знижується, а потім і зовсім зникає. При цьому виникають максимуми поглинання при 540 нм та 320 нм, що свідчить про утворення сполук нейтрального характеру (див. рис. 3; 4).

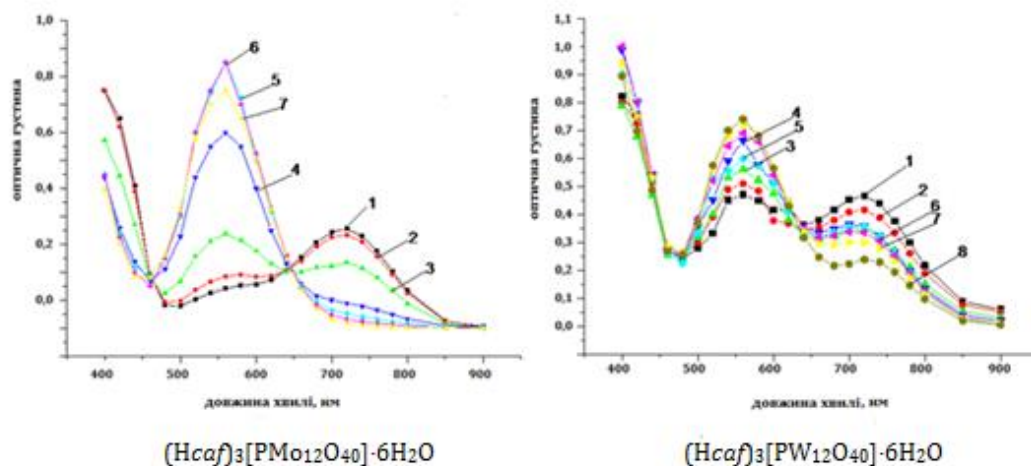


Рис 3. Спектри поглинання при взаємодії комплексів $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(Hcaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ із радикалом ТФВ у видимій області, $c = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л впродовж 1 – 10 хв.; 2 – 30 хв.; 3 – 3 год.; 4 – 1 доба; 5 – 2 доби; 6 – 4 доби; 7 – 7 діб; 8 – 10 діб

Fig. 3. Absorption spectra of the interaction of complexes $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(Hcaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ with the TPV radical in the visible region, $c = 1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l for 1 – 10 min.; 2 – 30 min.; 3 – 3 hours; 4 – 1 day; 5 – 2 days; 6 – 4 days; 7 – 7 days; 8 – 10 days

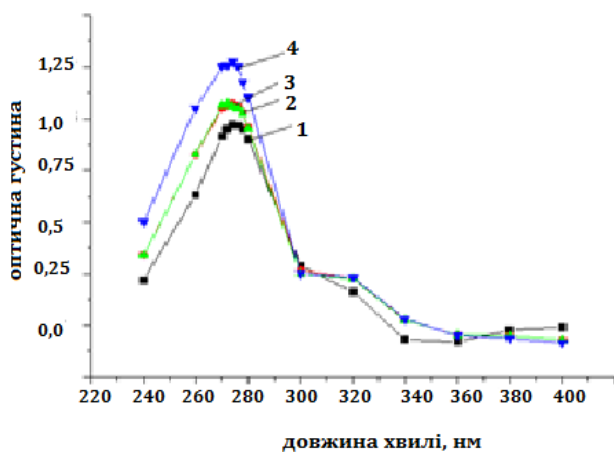


Рис 4. Спектри поглинання при взаємодії $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ радикалом ТФВ в УФ-області, $c = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л впродовж 1 – 30 хв.; 2 – 2 год.; 3 – 4 год.; 4 – 1 доба

Fig. 4. Absorption spectra of interaction $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ by the TPV radical in the UV region, $c = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l for 1 – 30 min.; 2 – 2 hours; 3 – 4 hours; 4 – 1 day

Реакцію взаємодії з радикалом ТФВ було проведено для комплексів 1,3,7-триметилксантинію з полівольфраматом та полімолібдатом у спиртовому розчині.

Оскільки кофеїн проявляє біологічну активність [21–23], то доцільним було дослідити його взаємодію зі стабільними радикалами. За даними про взаємодію кофеїну з радикалом ТФВ було виявлено, що максимум поглинання радикалу починає знижуватися, але при цьому не з'являється максимум катіонної форми. У свою чергу, в УФ-області

характерний максимум для кофеїну присутній та не знижується протягом проведення всього дослідження. Тобто з експериментальних даних слідує, що сам 1,3,7-триметилксантин пригнічує дію штучних радикалів та проявляє антирадикальну дію, хоча руйнування проходить повільніше, ніж при взаємодії ТФВ із комплексом.

Слід відзначити, що окремі дослідження ПОМ молібдену та вольфраму з ТФВ виявили, що гальмування дії радикалу проходить вже за першу годину дослідження. Паралельно спостерігаємо появу максимуму при 540 нм, що свідчить про утворення катіонної форми. Руйнування радикалу проходить протягом двох тижнів, що значно повільніше, ніж у дослідженнях з комплексами.

За даними, що зафіксовані на рис. 3, 4, робимо висновки: комплексні сполуки спочатку гальмують дію радикала, потім повністю руйнують. Руйнування радикалу відбувається вже у перші хвилини як у комплексі з полівольфраматом, так і у комплексі з полімолібдатом, але повне руйнування ТФВ за наявності $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, відбувається швидше – за 7 діб – у порівнянні з $(Hcaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, для якого час руйнування складає 10 діб.

Можна припустити, що під дією синтезованих комплексних сполук ТФВ-радикал диспропорціонує, а $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}]$ проявляє каталітичну дію, оскільки поліоксометалати відомі як активатори органічних речовин та каталізатори

гомогенної типу. Але зростання у часі максимумів при 540 нм та 320 нм відбувається нерівномірно, максимум аніонної форми зростає повільніше, ніж катіонної, тому в той же час можна припустити і хімічну взаємодію даних комплексів із радикалами. Визначення механізму цієї взаємодії потребує додаткових досліджень, але сполуки $(\text{Hcaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Hcaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проявляють антирадикальну дію та дезактивують ТФВ.

Вольтамперометричні дослідження. Відтворенні дані при електрохімічних дослідженнях системи ТФВ – $(\text{Hcaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вдалось отримати у розчиннику складу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$, узятих у об'ємних співвідношеннях 1 : 1. У якості фонового електроліта був використаний LiClO_4 , який показав відсутність електроактивності у розглянутому інтервалі потенціалів та задовільну розчинність у обраному розчиннику.

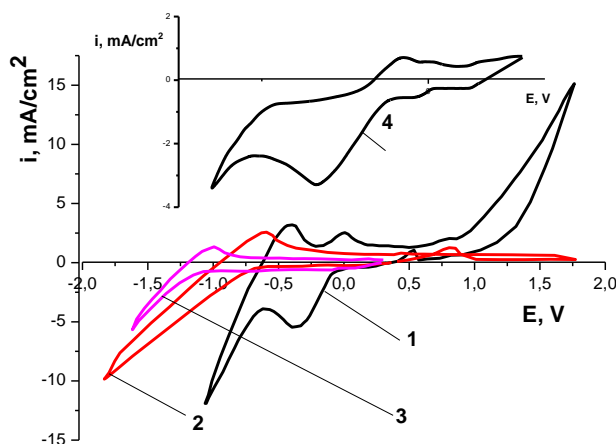


Рис. 5. Вольтамперні залежності ($V_\varphi = 20$ мВ/с), зареєстровані в розчинах 0.1 М LiClO_4 у присутності: 1 – $1 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала; 2 – $1 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала + $1 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{Hcaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала + $1 \cdot 10^{-2}$ М, $(\text{Hcaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 4 – $1 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{Hcaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fig. 5. Voltamperometric dependencies ($V_\varphi = 20$ mV/c) registered in solutions of 0.1 M LiClO_4 in the presence of: 1 – $1 \cdot 10^{-3}$ M TPV radical; 2 – $1 \cdot 10^{-3}$ M TPV radical + $1 \cdot 10^{-3}$ M $(\text{Hcaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 3 – $1 \cdot 10^{-3}$ M TPV radical + $1 \cdot 10^{-2}$ M, $(\text{Hcaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 4 – $1 \cdot 10^{-3}$ M $(\text{Hcaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Як видно з рис. 5, крива 1, ТФВ-радикал в даній системі має катодний максимум при $E = -0.35$ В, який може відповідати переходу радикала в аніонну форму. Зворотній хід кривої свідчить про оборотність згаданого процесу. Крива відтворюється при значній кількості проведених циклів (> 10). Після введення $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $(\text{Hcaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ спостерігається зникнення цього максимуму (рис. 5, крива 2). Крім того, зникають три хвили відновлення самого комплексу (рис. 5, крива 4), причому ситуація не змінюється навіть при десятикратному збільшенні концентрації ТФВ-радикалу, що видно з кривої 3.

Повний механізм взаємодії радикалу з $(\text{Hcaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ за проведеними дослідженнями встановити неможливо, але незворотне зникнення активності як радикалу, так і комплексу може свідчити про

хімічну взаємодію між ними. Наведені дані, подібно даним спектроскопії, підтверджують дезактивацію ТФВ-радикалу у присутності $(\text{Hcaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Дослідження з ДФПГ. ДФПГ належить до класу гідрозильних радикалів, стійких на повітрі та інтенсивно забарвлених. Даний радикал використовується для визначення антирадикальної дії в харчових продуктах, фармацевтичних препаратів та БАД. Про руйнування радикала свідчить той факт, що максимум, характерний для радикальної форми ДФПГ, знижується. В обох комплексах кофеїну з ПОМ максимум поглинання радикалу спочатку знижується, а потім і зовсім зникає, але, як і у попередньому досліді, при взаємодії комплексу $(\text{Hcaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, з радикалом максимум ДФПГ зникає швидше (рис. 6).

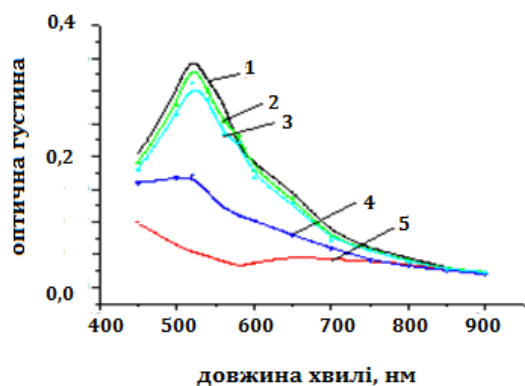


Рис. 6. Спектри поглинання при взаємодії комплексів $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ з радикалом ДФПГ у видимій області, $c = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 1 - 0 хв. до початку реакції; 2 - 30 хв.; 3 - 1 год.; 4 - 3 год.; 5 - 5 год.

Fig. 6. Absorption spectra of the interaction of complexes $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ with the DPPH radical in the visible region, $c = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mol/l, 1 - 0 min. before the reaction; 2 - 30 min.; 3 - 1 hour; 4 - 3 hours; 5 - 5 hours

Взаємодія чистого кофеїну та ПОМ молібдену і вольфраму з радикалом ДФПГ підтвердила попередні твердження про наявність антирадикальної дії вказаних сполук. При взаємодії кофеїну з ДФПГ спостерігаємо зниження максимум при 540 нм (характерний для радикалу) та спостерігаємо максимум при 274 нм (характерний для кофеїну), котрий є незмінний протягом всього досліджу [8]. Також спостерігаємо зниження максимуму, характерного для радикалу, і при взаємодії ПОМ молібдену і вольфраму з ДФПГ.

Одержані дані підтверджують висновки попередніх дослідів з ТФВ про антирадикальні властивості комплексів $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$, $(Hcaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ та окремо їх складових частин.

Висновки

У результаті проведених досліджень взаємодії комплексних сполук 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму зі штучними радикалами ТФВ та ДФПГ, було встановлено, що руйнація радикалів проходила швидше у присутності комплексу $(Hcaf)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ порівняно з $(Hcaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$. Також доведено, що комплекси при взаємодії з радикалами є активнішими, ніж їх складові частини, у чому проявляється синергізм дії катіону та аніону. Механізм взаємодії між комплексами $(Hcaf)_3[PM_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$ ($M = Mo, W$) та штучними радикалами ТФВ та ДФПГ потребує додаткових досліджень, але чітко видно, що

координаційні сполуки 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму проявляють значну антирадикальну дію.

Бібліографічні посилання

- [1] Panteleieva O. S. Face-to-face stacking of caffeinium and $[PM^{VI}_{12}O_{40}]^{3-}$ ions: A synthon for crystal engineering with purine bases / O. S. Panteleieva, A. V. Shtemenko, K. V. Domasevitch // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2018. – Vol. 94. – P. 119–122.
- [2] Трохимович А. А. Вільнорадикальне окислення і антиоксидантна система в серцево - судинній патології / А. А. Трохимович, М. М. Кишко, Я. І. Сливка, О. Т. Ганич // *Науковий вісник Ужгородського університету, Сер. Медицина*, – 2011. – Т. 94. – № 2 – С. 361–363.
- [3] Nakanishi I Disproportionation of a 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical as a model of reactive oxygen species catalysed by Lewis and/or Bronsted acids / I. Nakanishi, T. Kawashima, K. Ohkubo, T. Waki, Y. U., T. Kamada, T. Ozawa, K. Matsumotoa and S. Fukuzumi // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50 – P. 814–816.
- [4] Mukherjee H. Treatment of cancer of the intestinal tract with a complex compound of phosphotungstic phosphomolybdic acids and caffeine / H. Mukherjee // *J. Indian Med. Assoc.* – 1965. – Vol. 44 – P. 477 - 479.
- [5] Третьяк С. Ю. Взаимодействие биядерных кластеров рения(III), содержащих связь металл - металл повышенной кратности со свободными радикалами: дисс. ... кандидата хим. наук: 02.00.01 / Светлана Юрьевна Третьяк. – Д., 2009. – 138 с.
- [6] Дегтярев Л. С. О диспропорционировании вердазильных радикалов в присутствии ионов цинка и кадмия / Л. С. Дегтярев, Ю. А. Малетин, А. А. Стеценко // *Журн. Общей химии*. – 1981. – Т. 51, № 10. – С. 2387–2388.
- [7] Sharma N. K. Spectrophotometric and physicochemical studies of newly synthesized anticancer Pt(IV) complexes and their interactions with CT-DNA / N. K. Sharma, R. K. Ameta, M. Singh // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – Vol. 222 – P. 752–761.
- [8] Пантелеєва О. С. Синтез, будова та антирадикальна дія комплексних сполук 1,3,7 - триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму / О. С. Пантелеєва, О. В. Штеменко // XVII Наукова конф. «Львівські хімічні читання – 2019». : збірник наукових праць. XVII Наукова конф. «Львівські хімічні читання – 2019» (Львів, 2-5 червня 2019 р.) – Львів, 2019. – С. 11.
- [9] Totta X. Nickel(II) complexes of the non-steroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid: Synthesis, structure, antioxidant activity and interaction with albumins and calf-thymus DNA / X. Totta, A. G. Hatzidimitriou, A. N. Papadopoulos, G. Psomas // *Polyhedron*. – 2016. – Vol. 117 – P. 172–183.
- [10] Пантелеєва, О. С. Синтез комплексних сполук 1,3,7 - триметилксантинію з аніонами, що містять кластери диренію(III) та інші біоактивні речовини /

- О. С. Пантелеєва, К. В. Домасевич, О. В. Штеменко // XX Укр. конф. з неорг. хім. : тези допов. XX Укр. конф. з неорг. хім. за участю закордонних учених (Дніпро, 17-20 вересня 2018 р.) – Дніпро, 2018. – С. 44.
- [11] Kedare S. B. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay / S. B. Kedare, R. P. Singh // *J Food Sci Technol.* – 2011. – Vol. 48, № 4 – P. 412–422.
- [12] Katritzky A. R. A direct one – step preparation of triarylverdazylum salts from the corvespordiny triarylformazans / A. R. Katritzky, S. A. Belyanov // *Synthesis.* – 1997. - № 4 – P. 17–19.
- [13] Третяк С.Ю. Взаимодействие ДФПГ- радикала с цис-тетрахлороди- μ -карбоксилатами дирения(III) / С.Ю. Третяк, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко // *Вісник ОНУ, Сер. Хімія,* – 2016. – Т. 21, вип. (3) 59 – С. 51–57.
- [14] Величко Е. В. Взаимодействие цис-тетрахлороди- μ -адамантилкарбоксилатов дирения(III) с 1, 3, 5, трифенилвердазильнім радикалом в ацетонитриле / Е. В. Величко, Е. А. Плясовская, С. Ю. Третяк, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко // *Вопросы химии и химической технологии* – 2016. – Т. 4 – № 108 - С. 4–7.
- [15] Голиченко А. А. Антирадикальная активность цис-тетрахлороди- μ -карбоксилатов дирения(III) / А. А. Голиченко, С. Ю. Третяк, А. В. Штеменко // *Вопросы химии и химической технологии* – 2016. – Т. 2 – № 106 - С. 21–25.
- [16] Величко Е. В. Вольтамперометрическое изучение системы цис-тетрагалогеноди- μ -карбоксилато-дирений(III) – 1,3,5-трифенилвердазильный радикал в ацетонитриле / Е. В. Величко, Е. А. Плясовская, А. А. Голиченко, А. В. Штеменко // *Вісник ОНУ, Сер. Хімія,* – 2017. – Т. 22. – Вип. (3) 63 – С. 16–23.
- [17] Cho Jung Min Scavenging of galvinoxyl spin 1/2 radicals in the processing of organic spintronics / Jung Min Cho, Chang Eun Song, Sang-jin Moon, Won Suk Shin, Sugyeong Hong, Sun Hee Kim, Sanghee Cho, Jung-Keun Lee // *Organic Electronics.* – 2018. – Vol. 55. – P. 21–25.
- [18] Lampp L. Galvinoxyl radicals: Synthesis of new derivatives, determination of low oxygen contents, and stability studies / L. Lampp, M. Azarkh, M. Drescher, P. Imming // *Tetrahedron.* – 2019. – Vol. 75 – P. 2737–2747.
- [19] Roberts James G. The Hydroxyl Radical is a Critical Intermediate in the Voltammetric Detection of Hydrogen Peroxide / James G. Roberts, Maxim A. Voinov, Andreas C. Schmidt, Tatyana I. Smirnova, and Leslie A. Sombers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138. – P. 2516–2519.
- [20] Kulikov V. Polyoxotungstates in molecular boxes of purine bases / V. Kulikov, G. Meyer, // *Crystals.* – 2014. – Vol. 4. – P. 64–73.
- [21] Nehlig A. Caffeine and the central nervous system: mechanisms of action, biochemical, metabolic and psychostimulant effects / A. Nehlig, J. -L. Daval, Gérard Debry // *Brain Research Reviews.* – 1992. – Vol. 17. – № 2. -P. 139–170.
- [22] Cappelletti S. Caffeine: Cognitive and Physical Performance Enhancer or Psychoactive Drug? / S. Cappelletti, P. Daria, G. Sani, M. Aromatario // *Curr Neuropharmacol.* – 2015. – Vol. 13. – № 1- P. 71–88.
- [23] Augusto da Silva L. Mechanisms and biological effects of Caffeine on substrate metabolism homeostasis: A systematic review / Luiz / L. Augusto da Silva, J. Wouk, V. Müller R. Weber, C. da Luz Eltchechem, P. de Almeida, J. Cesar Lacerda Martins, C. Ricardo Maneck Malfatti, R. Osiecki // *Journal of Applied Pharmaceutical Science* – 2017. – Vol. 7. – № 6 - .P. 215–221.
- [24] Lipunova G. N. Verdazyls: synthesis, properties, application / G. N. Lipunova, T. G. Fedorchenko, O. N. Chupakhin // *Russ. Chemi. Rev.* - 2013. – Vol. 82. – № 8 - .P. 701–734.
- [25] Gilroy J. B. Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals / J. B. Gilroy, St. D. J. McKinnon, B. D. Koivisto, R. G. Hicks // *Org. Lett.* - 2007 Vol. 23. – № 9 - .P. 4837–4840.

References

- [1] Panteleieva, O. S., Shtemenko, A. V., Domasevitch, K. V. (2018). Face-to-face stacking of caffeinium and $[PM^{VI}_{12}O_{40}]^{3-}$ ions: A synthon for crystal engineering with purine bases. *Inorganic Chemistry Communications.* 94, 122.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.06.014>
- [2] Trokhymovych, A. A., Kyshko, M. M., Slyvka, Ya. I., Hanych, O. T. (2011). [Free-radical peroxidation and antioxidant system of cardiovascular pathology]. *Naukovyi visnyk Uzhhorodskoho universytetu, Ser. Medytsyna.* 94(2), 361–363. (in Ukrainian).
- [3] Nakanishi, I, Kawashima, T., Ohkubo, K., Waki, T., Kamada, T., Ozawa, T., Matsumoto, K., Fukuzumi, S. (2014) Disproportionation of a 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical as a model of reactive oxygen species catalysed by Lewis and/or Bronsted acids *Chem. Commun.* 50, 814–816.
<https://doi.org/10.1039/c3cc47819j>
- [4] Mukherjee, H. (1965). Treatment of cancer of the intestinal tract with a complex compound of phosphotungstic phosphomolybdic acids and caffeine *J. Indian Med. Assoc.* 44, 477–479.
- [5] Tretiak, S. Yu. (2009) [Interaction of dinuclear clusters of rhenium(III) that contain metal-metal bond of higher multiplication with free radicals]. *Candidate's thesis.* Dnipro (in Russian).
- [6] Dehtiarov L. S., Maletyn Yu. A., Stetsenko A. A. (1981). [On the disproportionation of verdazyl radicals in the presence of zinc and cadmium ions]. *Zhurn. Obshchei khymii.* 51(10), 2387–2388 (in Russian).
- [7] Sharma, N. K., Ameta, R. K., Singh, M. (2016). Spectrophotometric and physicochemical studies of newly synthesized anticancer Pt(IV) complexes and their interactions with CT-DNA *Journal of Molecular Liquids.* 222, 752–761.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.1010167-7322>
- [8] Panteleieva, O. S., Shtemenko, O. V. (2019). [Synthesis, structure and antiradical action of complex compounds 1,3,7 - trimethylxanthinium with anions of molybdenum

- and tungsten polyoxometalates]. *Zbirnyk naukovykh prats. XVII Naukova konf. «Lvivski khimichni chytannia - 2019»*, 11 (in Ukrainian).
- [9] Totta, X., Hatzidimitriou, A. G., Papadopoulos, A. N., (2016). Psoomas G. Nickel (II) complexes of the non-steroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid: Synthesis, structure, antioxidant activity and interaction with albumins and calf-thymus DNA *Polyhedron*. 117, 172–183.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2016.05.050>
- [10] Panteleieva, O. S, Domasevych, K. V., O. Shtemenko, O. V. (2018). [Synthesis of complex compounds 1,3,7 - trimethylxanthinium with anions containing clusters of dyrene (III) and other bioactive substances]. *XX Ukr. konf. z neorh. khim. za uchastiu zakordonnykh uchenykh*, 44 (in Ukrainian).
- [11] Kedare, S. B., Singh, R. P. (2011). Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *J. Food Sci. Technol.* 48(4), 412–422.
<https://doi.org/10.1007/s13197-011-0251-1>
- [12] Katritzky, A. R., Belyanov, S. A (1997). A direct one – step preparation of triarylverdazylum salts from the corresponding triarylformazans. *Synthesis*. 1, 17–19.
- [13] Tretiak, S.Y, Holychenko, A. A., Shtemenko, A.V. (2016). [The interaction of dpph-radical with cistetrachlorodi- μ -carboxylates of dirhenium(III)] *Visnyk ONU, Ser. Khimiia*, 21, (3) 59, 51–57 (in Russian).
[https://doi.org/10.18524/2304-47.2016.3\(59\).79588](https://doi.org/10.18524/2304-47.2016.3(59).79588)
- [14] Velychko, E. V., Pliasovskaia, E. A., Tretiak, S. Yu., Holychenko A. A., Shtemenko A. V. (2016). [Interaction of cis-tetrachloride- μ -adamantylcarboxylates of dirhenium(III) with 1, 3, 5, triphenylverdazyl radical in acetonitrile]. *Voprosy khymyy y khymycheskoi tekhnolohyy*. 4(108), 4–7 (in Russian).
- [15] Holychenko, A. A. Tretiak, S. Yu., Shtemenko, A. V. (2016). [Antiradical activity of cis-tetrachloride- μ -carboxylates of dirhenium(III)]. *Voprosy khymyy y khymycheskoi tekhnolohyy*. 2(106), 21–25. (in Ukrainian).
- [16] Velychko, E. V., Pliasovskaia, E. A., Holychenko, A. A., Shtemenko, A. V. (2017). [Voltammetric study of the system tetragalogenodi cis- μ -karboksilatodireny (III) - 1,3,5-trifenilver dazilny radical in acetonitrile]. *Visnyk ONU, Ser. Khimiia*. 22, (3) 63, 16–23 (in Russian).
[https://doi.org/10.18524/2304-7.2017.3\(63\).109385](https://doi.org/10.18524/2304-7.2017.3(63).109385).
- [17] Cho, J. M., Song, C. E., Moon, S.-J., Shin, W. S., Hong, S., Kim, S. H., Cho, S., Lee, J.-K. (2018). Scavenging of galvinoxyl spin 1/2 radicals in the processing of organic spintronics. *Organic Electronics*. 55, 21–25.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.01.002>
- [18] Lampp, L., Azarkh, M., Drescher, M., Imming, P. (2019) Galvinoxyl radicals: Synthesis of new derivatives, determination of low oxygen contents, and stability studies. *Tetrahedron*. 75, 2737–2747.
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.03.051>
- [19] Roberts, J. G., Voinov, M. A., Schmidt, A. C., Smirnova, T. I., Sombers, L. A. (2016). The Hydroxyl Radical is a Critical Intermediate in the Voltammetric Detection of Hydrogen Peroxide *J. Am. Chem. Soc.* 138, 2516–2519.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b08856>
- [20] Kulikov, V., Meyer, G. (2014). Polyoxotungstates in molecular boxes of purine bases. *Crystals*. 4, 64–73.
<https://doi.org/10.3390/cryst4010064>
- [21] Nehlig, A., Dava, J.-L., Debry, G. (1992). Caffeine and the central nervous system: mechanisms of action, biochemical, metabolic and psychostimulant effects. *Brain Research Reviews*. 17(2), 139–170.
[https://doi.org/10.1016/0165-0173\(92\)90012-B](https://doi.org/10.1016/0165-0173(92)90012-B)
- [22] Cappelletti, S., Daria, P., Sani, G., Aromatario, M. (2015). Caffeine: Cognitive and Physical Performance Enhancer or Psychoactive Drug. *Curr Neuropharmacol*. 13(1), 71–88.
<https://doi.org/10.2174/1570159X13666141210215655>
- [23] Augusto da Silva, L., Wouk, J., V. Müller, R. Weber, C. da Luz Eltchechem, P. de Almeida, J. Cesar Lacerda Martins, C. Ricardo Maneck Malfatti, Osiecki, R. (2017). Mechanisms and biological effects of Caffeine on substrate metabolism homeostasis: A systematic review Luiz. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 7(6), 215–221.
https://doi.org/10.7324/JAPS.2017.70632ISSN_2231-3354
- [24] Lipunova, G. N., Fedorchenko, T. G., Chupakhin, O. N. (2013). Verdazyls: synthesis, properties, application. *Russ. Chem. Rev.* 82. (8), 701–734.
<https://doi.org/10.1070/RC2013v082n08ABEH004341>
- [25] Gilroy, J. B., McKinnon, St. D. J., Koivisto, B. D., Hicks, R. G. (2007). Electrochemical Studies of Verdazyl Radicals. *Org. Lett.* 23(9), 4837–4840.
<https://dx.doi.org/10.1021/o1702163a>