

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ СПОЛУК КОФЕЇНУ З ПОЛІАНІОНАМИ Мо ТА W З 1,3,5-ТРИФЕНІЛВЕРДАЗИЛЬНИМ РАДИКАЛОМ

Ольга С. Пантелеєва^{1*}, Катерина А. Плясовська², Олександр В. Штеменко¹

¹Український державний хіміко-технологічний університет, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005, Україна

²Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 702, м. Дніпро, 49005, Україна

*e-mail: panniolga3788@gmail.com

АНОТАЦІЯ

У роботі продовжено вивчення особливостей взаємодії сполук 1,3,7-триметилксантинію (кофеїну) з поліоксометалатами Мо та W із 1,3,5-трифенілвердазилем (ТФВ). Результати досліджень показали, що характер руйнування радикалу при взаємодії з $(\text{HCaf})_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (де М = Мо, W) відрізняється від більшості відомих систем, для яких характерним є механізм диспропорціювання. Одержані дані підтвердили зроблене раніше припущення щодо хімічного характеру цих взаємодій. Для встановлення стехіометрії реакції між ТФВ та $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проведено електрохімічні дослідження, які показали, що активність радикалу відновлюється після перевищення співвідношення концентрацій 12 : 1 відповідно. Показано синергізм дії компонентів сполуки $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: за взаємодії ТФВ із $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ характерний для ТФВ максимум катодного струму з'являється вже при співвідношенні концентрацій 4 : 1 відповідно, а кофеїн взагалі не проявляє антирадикальної дії. Наведені дані корелюють із раніше отриманими результатами спектрофотометричного аналізу та даними РСА.

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

ВСТУП. Поліоксометалати (ПОМ) – великий клас металоокисневих кластерів з О-збагаченими поверхнями. У каркаси ПОМ може бути включено велику кількість інших елементів [1], таких як Мо, W, V, Nb, Cr, Ta, Al тощо, і це призводить до їхньої структурної універсальності та широкого спектру фізико-хімічних властивостей [1]. Тому не дивно, що ПОМ використовують

у різних промислових сферах, включаючи катализ [2,3], матеріалознавство [4], хімічний аналіз, медицину [5] і таке інше.

Відомо, що поліоксометалати завдяки противірусній, антибактеріальній та протипухлинній активностям є актуальними кандидатами у матеріали для розроблення ліків нового покоління [6–8]. Також відомо, що деякі поліоксометалати ($\text{H}_3\text{PM}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}$)

успішно пройшли тест на протипухлинну дію кишково-шлункового тракту [1; 4] та, наприклад, значну протипухлинну ефективність $[\text{NH}_3\text{Pri}]_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ було виявлено на аденокарциномі MM46 і саркомі MethA [9]. Науковці спостерігали значну протипухлинну активність $[\text{CoW}_{11}\text{O}_{39}(\text{CrTi})]_7$ на трьох типах ракових клітин: HL-60 (лейкемія), SSMC-7721 (клітина раку печінки) і HLC (клітина раку товстої кишки) [10, 11]. Однією з найбільш важливих причин, що перешкоджає застосуванню ПОМ у медицині, є нестабільність поліоксометалатів за фізіологічного рН: вони зазвичай деградують у суміш неорганічних продуктів. Більш того, надлишкові оксоліганди ПОМ призводять до появи негативно заряджених поверхонь, чиї розміри набагато більші, ніж у малих наномолекулярних протипухлинних молекул [10–12]. Очікували, що поверхнева модифікація ПОМ органічними молекулами (наприклад, 1,3,7-триметилксантинієм) надасть гібридним органічно-неорганічним сполукам нових властивостей, функцій або створить синергетичний ефект. Цей підхід вже призвів до появи та використання великої кількості органofункціональних сполук [13]. Експериментальні тести показали посилений протипухлинний ефект органогібридів на основі ПОМ [11]. Виходячи з вищеописаного, синтезовані нами органічно-неорганічні гібридні сполуки $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [11] є актуальними для більш детального вивчення їхньої антирадикальної дії.

У попередній роботі [14] авторами було описано синтез та будову вказаних сполук іонного типу, які мають загальні формули: $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot$

$\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. У роботі [15] було доведено, що цим іонним солям притаманна антирадикальна дія, причому доведено, що у сполуці катіон та аніон проявляють синергізм щодо зниження активності радикалів. Але дані електронної спектроскопії (ЕСП) взаємодії розчинів $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ із модельним штучним радикалом 1,3,5-трифенілвердазілом (ТФВ) показали, що характер руйнування радикалу відрізняється від більшості відомих систем, у яких спостерігають диспропорціювання радикалу на катіон та аніон:



де: RN^* – вердазильні радикали; RN^+ – катіонна форма; RNH – лейкосполука.

У цій роботі продовжено дослідження взаємодії поліоксометалатів (ПОМ) молібдену та вольфраму з 1,3,7-триметилксантинієм зі штучними радикалами електрохімічним методом.

Проведення поглиблених електрохімічних досліджень є цілком доцільним для більш детального розуміння взаємодії синтезованих сполук кофеїну з ПОМ і ТФВ.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Для дослідження антирадикальної дії $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ було використано такі реактиви: 1,3,7-триметилксантин (кофеїн) марки ч. д. а; 12-молібдофосфатна гетерополікислота $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (ПОМ молібдену) марки ч. д. а; 12-вольфрамофосфатна гетерополікислота $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ (ПОМ вольфраму) марки ч. д. а. На сьогодні відома велика кількість штучних радикалів, але враховуючи, що 1,3,5-трифенілвердазіл (ТФВ) є

одним із найстабільніших штучних радикалів [16–18], ми визнали його використання обґрунтованим.

Сполуки $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ було синтезовано за методикою, яку описано у [1]. 1,3,5-трифенілвердазил (ТФВ) було синтезовано авторами за методикою [12; 24].

Етиловий 50%-розчин як розчинник було обрано, виходячи з того, що для модельних досліджень на антирадикальну дію, як стверджують автори [16–18], найкраще підходять розчини метилового або етилового спирту (ТФВ у етиловому розчині є стабільним упродовж 6 місяців). І треба зазначити, що саме в етиловому розчині є добре розчинними сполуки $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Для дослідження взаємодії штучних радикалів зі сполуками 1,3,7-триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів електрохімічними методами використовували потенціостат «ПІ-50-1» та стандартну триелектродну комірку з платиновими електродами. Електроди підготовлювали шляхом витримування у суміші концентрованої сульфатної кислоти та гідрогенпероксиду з подальшим ретельним промиванням у бідистильованій воді. 0,1 моль/л розчин LiClO_4 готували за точною наважкою відповідної солі. Розчини робочих концентрацій від 10^{-3} до $13 \cdot 10^{-3}$ моль/л ТФВ-радикалу готували шляхом розведення $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л відповідного розчину. Розчини $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та його компонентів – кофеїну та ПОМ – готували шляхом розведення відповідних розчинів із концентрацією 10^{-2} моль/л. рН розчинів електродолів, які містили $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, становило близько 2,8.

Інші електроліти мали нейтральне середовище. Усі виміряні потенціали в статті наведено відносно насиченого (KCl) хлоридно-срібного електроду.

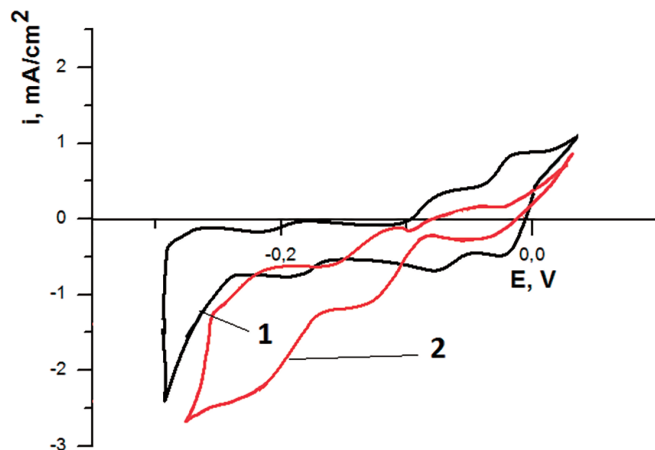


Рис. 1. Вольтамперні залежності ($V_{\phi} = 20$ мВ/с), зареєстровані в розчинах 0.1 М H_2SO_4 за присутності: 1. – $1 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2. – $1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

Електрохімічні дослідження системи ТФВ- $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводили спочатку з фоновим електролітом – сульфатною кислотою. Але для стабільної відтворюваності результатів вольтамперометрії для розчинів поліоксокислот та їхніх сполук із кофеїном (рис. 1), якість поляризаційних кривих для розчину ТФВ залишалася незадовільною, що могло свідчити про складні взаємодії між компонентами такої системи. Тоді фоновий електроліт було замінено на LiClO_4 , який поведився інертно у широкому діапазоні потенціалів (рис. 2, крива 3). Слід відзначити, що за присутності обох фонових електролітів на вольтамперних залежностях як у розчинах $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, так і $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ спостерігали три хвилі струму (рис 1, 2), які, найвірогідніше, відповідають триелектронним

переходам ПОМ-аніона. Також відзначимо, що електроактивність ПОМ нижча порівняно з її сполукою з кофеїном. В обох випадках дослідження проводили у широко-

му інтервалі потенціалів, але в анодній області електроактивність не було помічено до області виділення кисню.

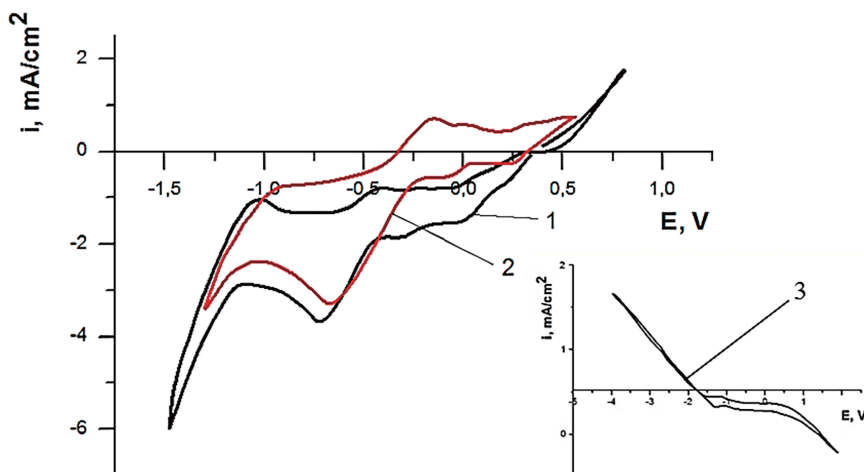


Рис. 2. Вольтамперні залежності ($V_{\phi} = 20$ мВ/с), зареєстровані в розчинах 0.1 М LiClO_4 за присутності: 1. – $1 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2. – $1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$; 3. – без добавок $0,1$ М розчин LiClO_4

Як було зазначено у [15], вольтамперна залежність ТФВ-радикала у розчинах 0.1 М LiClO_4 має характерний катодний максимум при $E = -0,35$ В, який зникає за присутності $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ навіть за умови десятикратного надлишку радикала. Але цей процес відповідає утворенню тільки ТФВ-аніона, а будь-які ознаки того, що виникає ТФВ-катион, є відсутніми. Це добре узгоджується з спектрофотометричними дослідженнями взаємодії $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ та ТФВ [15] у видимій та УФ-областях. На цих спектрах спостерігали чітко зниження характеристичного максимуму радикала та виникнення характеристичного максимуму ТФВ-аніона за майже повної відсутності максимуму катіона. Ми висловлю-

вали думку, що мають місце хімічні взаємодії між $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ і ТФВ, але для хімічних взаємодій характерною є певна стехіометрія. Співвідношення відповідно із зарядом ПОМ (3-) явно не здійснюється. Як свідчать дані рентгеноструктурного аналізу сполук $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [1], орієнтація протонованого кофеїну відносно поліоксаметалат-аніона можлива завдяки водневим зв'язкам $=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}=\text{O}$ (рис. 3). Цей процес може призвести до делокалізації заряду за усю O -збагаченою поверхнею всіма дванадцятьма групами $[\text{O}-\text{Me}-\text{O}]^-$, які входять у ПОМ, зробивши останні активними центрами, що здатні взаємодіяти з ТФВ.

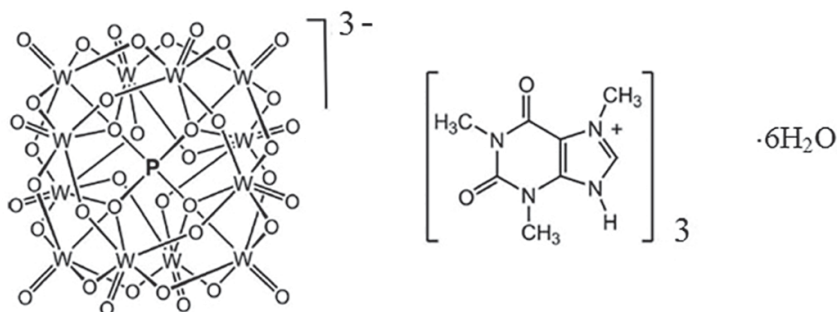


Рис.3. – Графічне зображення сполуки аніон $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ з кофеїнієм [14]

Для перевірки запропонованої гіпотези нами було проведено додаткові дослідження, в ході яких концентрацію ТФВ послідовно збільшували до співвідношення з концентрацією $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}]$ як 13 : 1 відповідно. Результати наведено на рис. 4.

Як видно з рис. 4, характер Е-залежності при збільшенні концентрації ТФВ до $13 \cdot 10^{-3}$ М помітно змінюється. Виникає катодний максимум при $E = -0,42$ В, якого не було за співвідношення ТФВ: $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}] = 12 : 1$. Значення потенціалу цього максимуму близьке до потенціалу відновлення чистого ТФВ ($-0,35$ В), що дає можливість припустити, що при збіль-

шенні стехіометричного відношення 1 : 12 у розчині залишається надлишок ТФВ. Звісно, запропонована нами гіпотеза потребує більш ретельного дослідження іншими методами, але отримані факти свідчать на її користь.

Також було цікаво перевірити вплив саме кофеїнію на антирадикальну дію ПОМ. Тому було проведено аналогічні вищеписаним дослідження, але замість $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}]$ виступав $H_3[PW_{12}O_{40}]$. Так само послідовно змінювали співвідношення реагентів, збільшуючи концентрацію ТФВ. Результати наведено на рис. 5.

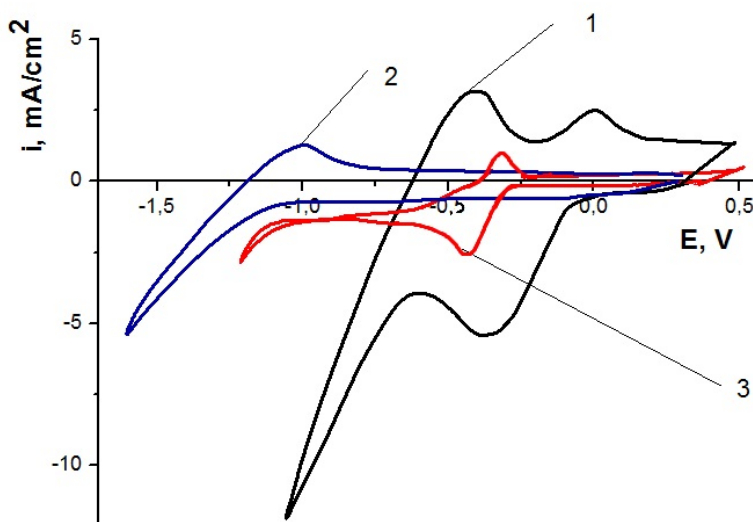


Рис. 4. Вольтамперні залежності ($V_{\phi} = 20$ мВ/с), зареєстровані в розчинах 0.1 моль/л $LiClO_4$ за присутності: 1. – $1 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала [2]; 2. – $12 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала + $1 \cdot 10^{-3}$ М $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$; 3. – $13 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала + $1 \cdot 10^{-3}$ М $(HCaf)_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$

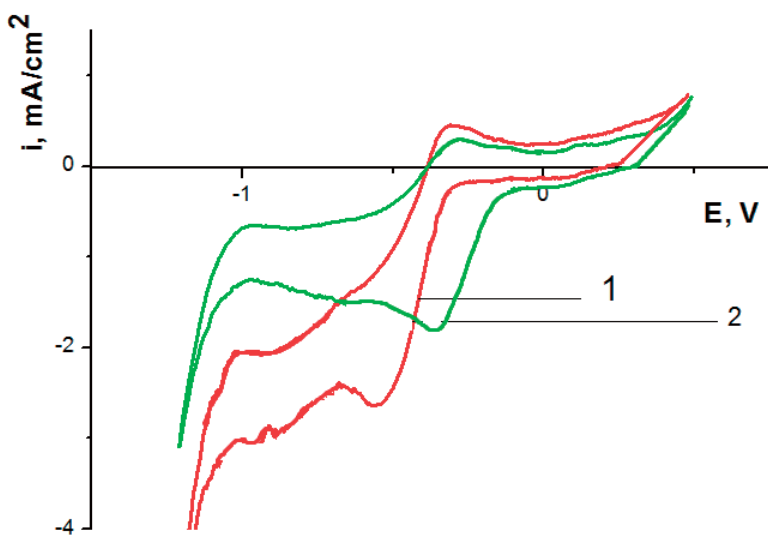


Рис. 5. Вольтамперні залежності ($V_{\phi} = 20$ мВ/с), зареєстровані в розчинах 0.1 М LiClO_4 за присутності: 1. – $2 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала + $1 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{H Caf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 2. – $4 \cdot 10^{-3}$ М ТФВ-радикала + $1 \cdot 10^{-3}$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

Вже за 4-кратного надлишку ТФВ катодний максимум при $E = -0,7$ В, який спостерігали на рис. 2, крива 2 у розчині чистого ПОМ зсувається до $E = -0,38$, що є характерним для ТФВ. Таким чином враховуючи, що кофеїн взагалі не виявив антирадикальної активності, можна зробити висновок про синергічну дію ПОМ та кофеїну у сполучі $(\text{H Caf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ щодо руйнування ТФВ.

ВИСНОВКИ

У результаті вивчення взаємодії сполук ПОМ (на прикладі аніонів $[\text{PW}(\text{Mo})_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) з кофеїном і штучним радикалом 1,3,5-трифенілвердазилем було зроблено припущення, що характер руйнування радикалу відрізняється від більшості відомих систем. Одержані результати підтвердили зроблені раніше припущення щодо хімічного характеру цих взаємодій.

Проведені електрохімічні дослідження виявили, що активність радикала відновлюється після перевищення співвідношення концентрацій $12 : 1$ (ТФВ до $(\text{H Caf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Продемонстро-

вано синергізм дії компонентів сполуки $(\text{H Caf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: при взаємодії ТФВ із $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ характерний для ТФВ максимум катодного струму з'являється вже при співвідношенні концентрацій $4:1$ відповідно, а кофеїн взагалі не проявляє антирадикальної дії. Тобто, отримані дані співпадають із раніше зробленими висновками щодо синергізму катіонату аніона по відношенню до зниження активності ТФВ, а також про хімічну взаємодію сполуки $(\text{H Caf})_3[\text{PW}(\text{Mo})_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з ТФВ-радикалом, що призводить до руйнації останнього.



Виконана робота є частиною наукових досліджень кафедри неорганічної хімії ДВНЗ УДХТУ у рамках держбюджетних КНДР другої половини робочого дня: «Сполуки та матеріали подвійного призначення на основі координаційних та гібридних систем» (державний реєстраційний номер 0116U001717, 2016–2020 рр.).

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF THE INTERACTION OF CAFFEINIUM COMPOUNDS WITH POLYANIONES OF Mo AND W WITH OF 1,3,5 - TRIPHENYL VERDAZYL RADICAL

Olha S. Panteleieva^{1*}, *Kateryna A. Plyasovska*², *Olexandr V. Shtemenko*¹

^{1*} *Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Avenue, 8, Dnipro, Ukraine, 49005*

² *Oles Honchar Dnipro National University, Gagarin Avenue, 702, Dnipro, Ukraine, 49005*

*e-mail: panniolga3788@gmail.com

Abstract

The work continues the study on the peculiarities of the interaction of 1,3,7-trimethylxanthine (caffeine) compounds with polyoxometalates of molybdenum and tungsten with the artificial radical of 1,3,5- triphenyl verdazyl (TFV). Using the example of a model reaction with the TFV radical, these compounds showed a special antiradical action. Based on the research results, it was found that the nature of the destruction of the radical when interacting with $(\text{HCaf})_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (where M = Mo, W) differs from most known systems, which are characterized by a mechanism of disproportionation. The data obtained confirmed the previously made assumption about the chemical nature of these interactions. To establish the stoichiometry of the reaction between TFV and $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, electrochemical studies were conducted which showed that the activity of the radical is restored after exceeding the concentration ratio of 12 : 1, respectively. The synergism of the components of the compound $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ is shown: when TFV inter-

acts with $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, the maximum cathode current characteristic of TFV occurs at a concentration ratio of 4 : 1, respectively, while caffeine has no antiradical effect at all. Previously obtained data from X-ray diffraction analysis of compounds $(\text{HCaf})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{HCaf})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ prove that the orientation of protonated caffeine relative to polyoxamethalate-anion is possible due to hydrogen bonds $=\text{O} \dots \text{H}-\text{N}=\text{}$. This process can result in the delocalization of the charge over the entire O-enriched surface, by all twelve groups $[\text{O}-\text{Me}-\text{O}]^-$, which are part of the POM, making the latter active centers capable of interacting with TFV.

Therefore, the data presented correlate with the previously obtained results of spectrophotometric analysis and X-ray diffraction data and confirm the previously made conclusions.

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

ЛІТЕРАТУРА

1. *Dianat S., Bordbar A. K., Tangestaninejad S., Yadollahi B., Amiri R., Zarkesh-Esfahani S. H., et al.* In vitro antitumor activity of free and nano-encapsulated $\text{Na}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and its binding properties with ctDNA by using combined spectroscopic methods // *J Inorg Biochem.* – 2015. – **152**. – P.74–8.
2. *Mizuno N., Yamaguchi K., Kamata K.* Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates // *Coord Chem Rev.* – 2005. – **249** (17–18). – P. 1944–56.

3. Hill C. L. Progress and challenges in polyoxometalate-based catalysis and catalytic materials chemistry // *J Mol Catal a-Chem.* – 2007. – **262** (1–2). – P.2–6.
4. Du D. Y., Qin J. S., Li S. L., Lan Y. Q., Wang X. L., Su Z. M. 3d-4f Heterometallic Complexes for the Construction of POM-based Inorganic-Organic Hybrid Compounds: from Nanoclusters to One-Dimensional Ladder-Like Chains // *Aust J Chem.* – 2010. – **63** (9). – P. 1389–95.
5. Muller A., Peters F., Pope M. T., Gatteschi D. Polyoxometalates: Very large clusters – Nanoscale magnets // *Chem Rev.* – 1998. – **98** (1). – P.239–71.
6. Kortz U., Muller A., van Slageren J., Schnack J., Dalal N. S., Dressel M. Polyoxometalates: Fascinating structures, unique magnetic properties // *Coordin Chem Rev.* – 2009. – **253** (19–20). – P.2315–27.
7. Izarova M. P., Kortz U. Edelmetalle in Polyoxometallaten // *Angewandte Chemie-International Edition.* – 2012. – **124** (38). – P.9630–49.
8. Dolbecq A., Dumas E., Mayer C. R., Mialane P. Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications // *Chem Rev.* – 2010. – **110** (10). – P.6009–48.
9. Yamase T., Fujita H., Fukushima K. Medical chemistry of polyoxometalates. Part 1. Potent antitumor activity of polyoxomolybdates on animal transplantable tumors and human cancer xenograft // *Inorg Chim Acta.* – 1988. – **151** (1). – P. 15–8.
10. Dianat S., Bordbar A. K., Tangestaninejad S., Yadollahi B., Zarkesh-Esfahani S. H., Habibi P. ctDNA binding affinity and in vitro antitumor activity of three Keggin type polyoxotungstates // *J Photoch Photobio B.* – 2013. – **124**. – P.27–33.
11. Wang X. H., Liu J. F., Li J. X., Yang Y., Liu J. T., Bin L., et al. Synthesis and antitumor activity of cyclopentadienyltitanium substituted polyoxotungstate $[\text{CoW}_{11}\text{O}_{39}(\text{CpTi})]^{7-}$ (CP = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) // *J Inorg Biochem.* – 2003. – **94** (3). – P. 279–84.
12. Liu J. T., Lu Y. F., Fan S. D. Synthesis, Spectroscopic Characterization and Antitumor Activities of Cyclopentadienylvanadium Derivatives of Polyoxotungstates // *Spectrosc Spect Anal.* – 2012. – **32** (9). – P. 2512–4.
13. Lee C. H., Cheng S. H., Huang I. P., Souris J. S., Yang C. S., Mou C. Y., et al. Intracellular pH-Responsive Mesoporous Silica Nanoparticles for the Controlled Release of Anticancer Chemotherapeutics // *Angew Chem Int Edit.* – 2010. – **49** (44). – P.8214–9.
14. Panteleieva O. S., Shtemenko A. V., K. V. Domasevitch K. V. Face-to-face stacking of caffeineium and $[\text{PM}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ions: A synthon for crystal engineering with purine bases // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2018. – **94**. – P. 119–122.
15. Пантелеева О.С., Плясовська К. А., Штеменко А. В. Взаємодія комплексних сполук 1,3,7 – триметилксантинію із аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму з штучними радикалами // *Journal of Chemistry and Technologies.* – 2019. – **2**. – С. 140–147.
16. 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.

17. Дегтярев Л. С., Малетин Ю. А., Стеценко А. А. О диспропорционировании вердазильных радикалов в присутствии ионов цинка и кадмия // Журн. Общей химии. – 1981. – **51**, № 10. – С. 2387–2388.
18. Пантелеєва О. С., Штеменко О. В. Синтез, будова та антирадикальна дія комплексних сполук 1,3,7 – триметилксантинію з аніонами поліоксометалатів молібдену та вольфраму // 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.

REFERENCES

- Dianat S., Bordbar A. K., Tangestaninejad S., Yadollahi B., Amiri R., Zarkesh-Esfahani S. H., et al. In vitro antitumor activity of free and nano-encapsulated $\text{Na}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and its binding properties with ctDNA by using combined spectroscopic methods. *J Inorg Biochem.* 2015. **152**: 74–81.
- Mizuno N., Yamaguchi K., Kamata K. Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates. *Coordin Chem Rev.* 2005. **249** (17–18): 1944–1956.
- Hill C. L. Progress and challenges in polyoxometalate-based catalysis and catalytic materials chemistry. *J Mol Catal a-Chem.* 2007. **262** (1–2): 2–6.
- Du D. Y., Qin J. S., Li S. L., Lan Y. Q., Wang X. L., Su Z. M. 3d-4f Heterometallic Complexes for the Construction of POM-based Inorganic-Organic Hybrid Compounds: from Nanoclusters to One-Dimensional Ladder-Like Chains. *Aust J Chem.* 2010. **63** (9): 1389–1395.
- Muller A., Peters F., Pope M. T., Gatteschi D. Polyoxometalates: Very large clusters – Nanoscale magnets. *Chem Rev.* 1998. **98** (1): 239–271.
- Kortz U., Muller A., van Slageren J., Schnack J., Dalal N. S., Dressel M. Polyoxometalates: Fascinating structures, unique magnetic properties. *Coordin Chem Rev.* 2009. **253** (19–20): 2315–2327.
- Izarova M. P., Kortz U. Edelmetalle in Polyoxometallaten. *Angewandte Chemie-International Edition.* 2012. **124** (38): 9630–9649.
- Dolbecq A., Dumas E., Mayer C. R., Mialane P. Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalate Compounds: From Structural Diversity to Applications. *Chem Rev.* 2010. **110** (10): 6009–6048.
- Yamase T., Fujita H., Fukushima K. Medical chemistry of polyoxometalates. Part 1. Potent antitumor activity of polyoxomolybdates on animal transplantable tumors and human cancer xenograft. *Inorg Chim Acta.* 1988. **151** (1): 15–8.
- Dianat S., Bordbar A. K., Tangestaninejad S., Yadollahi B., Zarkesh-Esfahani S. H., Habibi P. ctDNA binding affinity and in vitro antitumor activity of three Keggin type polyoxotungstates. *J Photoch Photo-bio B.* 2013. **124**: 27–33.
- Wang X. H., Liu J. F., Li J. X., Yang Y., Liu J. T., Bin L., et al. Synthesis and antitumor activity of cyclopentadienyltitanium substituted polyoxotungstate $[\text{CoW}_{11}\text{O}_{39}(\text{CpTi})]^{7-}$ (CP = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$). *J Inorg Biochem.* 2003. **94** (3): 279–284.

12. Liu J. T., Lu Y. F., Fan S. D. Synthesis, Spectroscopic Characterization and Antitumoral Activities of Cyclopentadienylvanadium Derivatives of Polyoxotungstates. *Spectrosc Spect Anal.* 2012. **32** (9): 2512–2604.
13. Lee C. H., Cheng S. H., Huang I. P., Souris J. S., Yang C. S., Mou C. Y., et al. Intracellular pH-Responsive Mesoporous Silica Nanoparticles for the Controlled Release of Anticancer Chemotherapeutics. *Angew Chem Int Edit.* 2010. **49** (44): 8214.
14. Panteleieva O. S., Shtemenko A. V., Domasevitch K. V. Face-to-face stacking of caffeine and $[\text{PM}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ions: A synthon for crystal engineering with purine. *Inorganic Chemistry Communications.* 2018. **94**: 119–122.
15. Panteleieva O. S., Plyasovska K. A., Shtemenko A. V. Interaction of complex compounds of 1,3,7-trimethylxanthine with anions of polyoxometalates of molybdenum and tungsten with artificial radical. *Journal of Chemistry and Technologies.* 2019. **27** (2): 141–148. [in Ukrainian].
16. Tretiak, S. Yu. Vzaymodeistvye byiadernykh klasterov renyia(III), soderzhashchykh sviaz metall – metall povyshennoi kratnosti so svobodnyu radykalamy (Unpublished doctoral dissertation). Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipropetrovsk, Ukraine. 2009 [in Russian].
17. Dehtiarev L. S., Maletyn Yu. A., Stetsenko A. A. O dysproportsyonyrovany verdzylnykh radykalov v prysutstvyy yonov tsynka y kadmyia *Zhurn. Obshchei khymy.* 1981. **51** (10): 2387–2388. [in Russian].
18. Panteleieva, O. S., Shtemenko, O. V. Syntez, budova ta antyradykalna diia kompleksnykh spoluk 1,3,7 – trymetylksantyniiu z anionamy polioksometalativ molibdenu ta volframu. *Zbirnyk naukovykh prats. XVII Naukova konf. «Lvivski khimichni chytannia - 2019»* .2019. 11. [in Ukrainian].

Статтю надіслано 16. 12. 2020.