



*На правах рукописи*

*M. Malaga*  
*U. Wilfrid*

Малага Муссаву Уилфрид

«Синтез и исследование комплексных соединений родия (III) с  
аминокислотами, пиримидиновыми  
и пуриновыми основаниями»

02.00.01.- неорганическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

3 МАЙ 2012

Москва  
2012

Работа выполнена на кафедре неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов»

**Научный руководитель:** кандидат химических наук, доцент  
Есина Наталья Яковлевна

**Официальные оппоненты:**  
доктор химических наук, профессор Ильин Евгений Григорьевич  
(ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН)  
доктор химических наук, профессор Савинкина Елена Владимировна  
(МИТХТ им. М.В.Ломоносова)

**Ведущая организация:**  
Московский педагогический государственный университет.

Защита диссертации состоится 15 мая 2012 года в 15 час. 30мин.  
на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций  
Д 212.203.11 при Российском университете дружбы народов по адресу:  
117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д.3, зал №2.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном  
библиографическом центре Российского университета дружбы народов по  
адресу: 117923, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

Автореферат разослан «10» апреля 2012 года.

Ученый секретарь Совета по защите  
докторских и кандидатских диссертаций,  
кандидат химических наук, доцент



В.В.Курилкин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

**Актуальность темы.** Комплексные соединения переходных металлов с аминокислотами, пуриновыми и пиримидиновыми основаниями играют существенную роль в биохимических процессах. Для координационной химии аминокислоты являются весьма интересными лигандами, так как содержат как минимум две функциональные группы, способные к комплексообразованию с атомом металла. Интерес к аминокислотам обусловлен не только их биологической ролью, но и разнообразием типов соединений, образуемых аминокислотами в роли лигандов. Особенности пиримидиновых, пуриновых оснований и их производных как лигандов проявляются в их амбидентатном характере, склонности к образованию гомо- и гетерополиядерных комплексов с мостиковыми связями и связями металл-металл. На различных стадиях биохимических процессов возможно образование разнолигандных комплексов, в которых ион металла является мостиком между анионом аминокислоты и нуклеотидфосфатом. Этим соединениям принадлежит существенная роль в биохимических реакциях. Разнолигандные комплексные соединения играют важную роль в процессе накопления и транспорте ионов металлов и биоактивных веществ в живых организмах. Функционирование ферментов сопровождается образованием своеобразных разнолигандных комплексов, в которых ион металла координирует нуклеотид и боковые цепи аминокислот, в связи с этим в последние годы все большее внимание привлекает изучение подобных соединений переходных металлов с аминокислотами, пептидами, белками, нуклеотидами, моделирующими работу ферментов и других биологических систем. Разнолигандные комплексы могут быть использованы в качестве моделей металло-ферментов и при исследовании других биологических объектов и процессов. При исследовании разнолигандных комплексов платиновых металлов, где в качестве одного из лигандов выступают аминокислоты, а в качестве другого – пуриновые и пиримидиновые основания, найдены соединения, обладающие потенциальной биологической и медицинской активностью. Данные о комплексах родия (III) с биологически

активными лигандами весьма ограничены. Всё вышперечисленное делает исследования соединений родия (III) с аминокислотами, пиримидиновыми и пуриновыми основаниями актуальными и целесообразными.

**Цель работы** заключалась в разработке методов получения координационных однороднолигандных и разнолигандных соединений родия (III) с аминокислотами и нуклеосооснованиями, выделении их в индивидуальном состоянии, установлении их физико-химических свойств и строения. Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- изучить методом потенциометрического титрования комплексообразование в водных растворах ионов родия (III) с аланином, серином, аспарагиновой кислотой, аденином, гипоксантином, цитозином и урацилом; определить состав, условия образования комплексов и константы их устойчивости;
- исходя из полученных данных, выбрать оптимальные условия и осуществить синтез новых однороднолигандных и разнолигандных комплексных соединений;
- получить данные о физико-химических свойствах комплексов и способе координации родием (III) органических лигандов.

**Научная новизна работы.** Методом потенциометрического титрования изучено комплексообразование Rh(III) с исследуемыми лигандами в водных растворах. Определены условия и константы образования однороднолигандных комплексов Rh(III) с аминокислотами, цитозином, урацилом, аденином и гипоксантином, состава 1:1, 1:2 и 1:3. Синтезировано комплексных соединений - 28, из них разнолигандных - 12. Изучены некоторые физико-химические свойства полученных соединений, установлен характер координационной связи иона родия (III) с аминокислотами, пуриновыми и пиримидиновыми основаниями.

**Практическая значимость работы.** Экспериментальные данные об условиях образования и выделения в индивидуальном виде, о составе и константах устойчивости комплексных соединений Rh(III) с аминокислотами,

пиримидиновыми и пуриновыми основаниями, а также об их свойствах, характере координации органических лигандов являются справочными и могут быть использованы при проведении научно-исследовательских работ, а также в спецкурсах и спецпрактикумах по неорганической и координационной химии в ВУЗах. Результаты диссертации используются на кафедре неорганической химии РУДН в курсах «Бионеорганическая химия» и «Координационная химия платиновых металлов».

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на XLV-XLVI научных конференциях факультета физико-математических и естественных наук Российского университета дружбы народов (г.Москва, 2009-2010 гг.) / International Symposium on Metal Complexes (ISMEC2010). (Bilbao (Spain) 2010 г.) / Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов». II международная конференция Российского химического общества имени Д.И.Менделеева (г.Москва, 2010 г.) / XIX международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (г.Новосибирск, 2010г.) / «Успехи синтеза и комплексообразования». Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная Международному году химии. РУДН (г.Москва, 2011 г.) / XXV международная Чугаевская конференция по координационной химии и II молодежная конференция-школа. «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (г.Суздаль, 2011г.) / XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г.Волгоград, 2011 г.). Материалы диссертации вошли в отчеты кафедры неорганической химии РУДН.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения.

Работа изложена на 135 страницах печатного текста, содержит 74 рисунка и 38 таблиц. Приложение содержит 36 рисунков и 45 таблиц. Библиография насчитывает 75 наименований.

### Основное содержание работы.

Во введении дано обоснование актуальности работы, новизны, научной и практической значимости выбранной темы.

**Литературный обзор** состоит из 2 глав и содержит общую характеристику свойств и строения исходных лигандов, краткий анализ комплексных соединений родия (III) с аминокислотами, пиримидиновыми и пуриновыми основаниями и их производными с описанием свойств и строения данных соединений, а также области их применения. Особое внимание уделено исследованиям биологической активности комплексных соединений родия (III) с различными лигандами.

**Определение констант ионизации аланина, серина, аспарагиновой кислоты, цитозина, урацила, аденина и гипоксантина.** Константы ионизации аминокислот, пиримидиновых и пуриновых оснований определялись с использованием потенциометрического титрования по методу А.Альберта и Е.Сержента. Сходимость полученных нами констант ионизации лигандов с ранее опубликованными результатами достаточно высока, что свидетельствует о надежности выбранной методики и правомерности её использования.

**Изучение комплексообразования родия (III) с аланином, серином, аспарагиновой кислотой, цитозином, урацилом, аденином и гипоксантином в водных растворах.** Изучение комплексообразования родия (III) с аминокислотами, пиримидиновыми и пуриновыми основаниями в водных растворах, а также определение констант устойчивости образующихся соединений в водных растворах проводили методом рН-метрического титрования на иономере И-500, с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов. Титрование растворов лигандов в присутствии иона металла проводили раствором КОН с концентрацией 0,097 моль/л при температуре 20-21°C, начальный объем титруемых растворов - 50,00 мл,  $\mu=0,2$  (1М  $\text{KNO}_3$ ) в широком интервале рН. Были изучены системы с соотношением реагентов 1:1, 1:2 и 1:5. Расчет констант устойчивости образующихся комплексов был проведен по методу Я.Бьеррума. В системах Rh(III)-

аминокислота, Rh(III)-пиримидиновое основание, Rh(III)-пуриновое основание при концентрации реагентов  $2 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (родий),  $2 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л (лиганд) было зафиксировано образование комплексов состава 1:1, 1:2 и 1:3. Комплексообразование родия (III) с аминокислотами происходит в области  $3,93 < \text{pH} < 9,62$ ; с пиримидиновыми основаниями – в области  $3,10 < \text{pH} < 10,64$ ; и с пуриновыми основаниями – в области  $3,39 < \text{pH} < 8,26$ . Образование комплексов состава 1:3 фиксировалось при пятикратном избытке лиганда, причём было показано, что это максимальное число лигандов, координированных ионом родия при данных условиях. Следует отметить, что при титровании системы Rh-Нур третья константа не была обнаружена даже при соотношении 1:5.

**Таблица №1.** Константы устойчивости комплексов родия (III) с аланином, серином, аспарагиновой кислотой, цитозином, урацилом, аденином и гипоксантином.

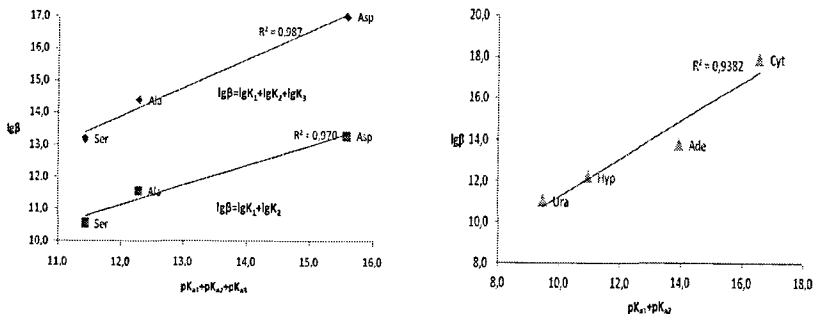
Лиганд	Состав системы	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg \beta$
Аланин	1:1	7,06			
	1:2	7,03	4,54		
	1:5	7,05	4,49	2,84	14,38
Серин	1:1	6,48			
	1:2	6,49	4,07		
	1:5	6,53	4,05	2,61	13,19
Аспарагиновая кислота	1:1	8,16			
	1:2	8,14	5,12		
	1:5	8,16	5,14	3,70	17,00
Цитозин	1:1	9,96			
	1:2	9,85	8,08		
	1:5	9,85	7,95	6,10	23,90
Урацил	1:1	6,57			
	1:2	6,56	4,46		
	1:5	6,54	4,45	3,41	14,40
Аденин	1:1	8,34			
	1:2	8,34	5,41		
	1:5	8,33	5,40	4,36	18,09
Гипоксантин	1:1	6,82			
	1:2	6,83	5,37	-	12,20

*\*В системах 1:5 фиксируются 3 константы образования.*

При сравнении первых констант устойчивости образующихся комплексов металла была установлена следующая последовательность уменьшения устойчивости комплексов: *Cyt > Ade > Asp > Ala > Hyp > Ura > Ser*. Комплексы родия (III) с цитозином и аденином более устойчивы, чем с аминокислотами, так как пиримидиновые и пуриновые основания являются сильными комплексообразующими агентами за счёт атомов азота гетероцикла. Высокая

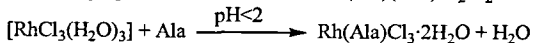
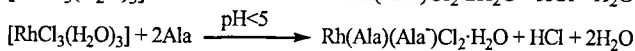
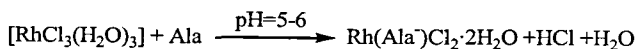
устойчивость комплексных соединений родия (III) с аспарагиновой кислотой обусловлена наличием в молекуле лиганда двух карбоксильных групп. В литературе указывается на то, что часто наблюдается линейная корреляция между  $pK_a$  лиганда и  $\lg\beta$  комплексообразования. Полученные нами данные подтверждают эту зависимость.

**Рис. 1.** Зависимость  $\lg\beta$  комплексов родия от  $pK_{a1}+pK_{a2}$  и  $pK_{a1}+pK_{a2}+pK_{a3}$  лигандов



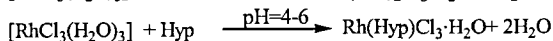
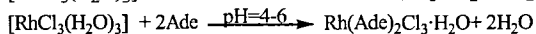
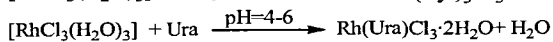
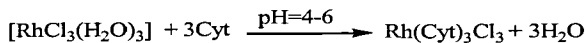
Таким образом, полученный нами ряд устойчивости комплексов с аминокислотами и нуклеосообразованиями объясняется зависимостью констант образования комплексов от кислотно-основных свойств лигандов. Полученные нами корреляции указывают на то, что природа связи лиганд–водород и лиганд–металл однотипна.

**Синтез комплексных соединений родия (III) с аминокислотами, пуриновыми и пиримидиновыми основаниями.** В качестве исходных веществ использовались аминокислоты (аланин, серин и аспарагиновая кислота), пиримидиновые основания (цитозин, урацил) и пуриновые основания (аденин, гипоксантин), 0,01М раствор хлорида родия (III). Исходные растворы смешивали в молярных соотношениях, выпаривали на водяной бане до выпадения кристаллов, при этом постоянно проводили контроль pH смеси. В зависимости от pH (2÷6) раствора были выделены соединения разного состава:





При синтезе комплексных соединений Rh(III) с пуриновыми и пиримидиновыми основаниями рН исходной смеси поддерживали в интервале 4÷6 раствором NaOH.



Был проведен химический анализ всех синтезированных соединений, выделенных в твердом виде, на содержание водорода, углерода, азота и хлора.

**Таблица №2.** Результаты химического анализа комплексных соединений родия (III) с аминокислотами.

	Соединение	M <sub>r</sub>	Найдено/Вычислено, %			
			Rh	N	C	H
I.	Rh(Ala)Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	334,36	31,94	4,41	10,60	3,30
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> )Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O		30,78	4,19	10,77	3,29
II.	Rh(Ala) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	476,56	22,20	8,80	22,50	4,40
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>		21,59	8,81	22,66	4,41
III.	Rh(Ala) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	297,91	35,80	4,45	12,44	3,10
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O		34,54	4,70	12,08	3,36
IV.	Rh(Ala)(Ala) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	369,01	26,45	7,61	20,02	4,08
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		27,89	7,59	19,51	4,06
V.	Rh(Ser) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	364,56	29,68	7,62	19,70	3,79
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		28,23	7,68	19,75	3,84
VI.	Rh(Asp) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	341,91	31,80	3,98	13,94	2,77
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O		30,01	4,01	14,04	2,92
VII.	Rh(Asp) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	420,56	24,81	6,45	22,60	3,22
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		24,47	6,66	22,83	3,33

**Таблица №3.** Результаты химического анализа комплексных соединений родия (III) с цитозином, урацилом, аденином и гипоксантином.

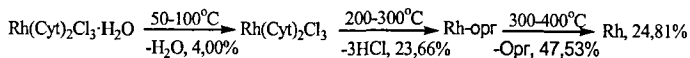
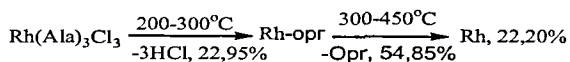
	Соединение	M <sub>r</sub>	Найдено/Вычислено, %			
			Rh	N	C	H
VIII.	Rh(Cyt)Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	338,38	30,33	12,35	14,05	2,04
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O)Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		30,41	12,41	14,19	2,07
IX.	Rh(Cyt) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	449,46	23,04	18,51	21,29	2,57
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		22,87	18,69	21,36	2,67
X.	Rh(Cyt) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	542,56	17,37	23,23	26,56	2,79
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>		18,97	23,22	26,54	2,76
XI.	Rh(Ura)Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	357,36	30,10	7,69	13,35	2,25
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O		28,80	7,83	13,43	2,24
XII.	Rh(Ura) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	545,56	19,54	15,41	26,42	2,22
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>		18,86	15,40	26,39	2,20
XIII.	Rh(Ade)Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	380,36	29,88	18,12	15,61	1,76
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> )Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		27,06	18,40	15,77	1,84
XIV.	Rh(Ade) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	497,46	21,10	28,21	24,17	2,51
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		20,68	28,14	24,12	2,41
XV.	Rh(Hyp)Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	381,36	31,60	14,52	15,51	2,11
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O)Cl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O		27,00	14,68	15,73	2,10
XVI.	Rh(Hyp) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	499,46	21,80	22,10	23,96	2,31
	Rh(C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O		20,60	22,42	24,03	2,40

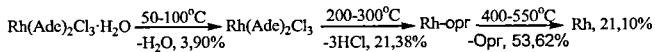
Хлор в соединениях при argentометрическом титровании не обнаруживался, что позволяет сделать вывод о том, что он находится во внутренней сфере комплекса. И только в соединениях XIV, XVI данным

методом определялся один ион хлора. Родий определяли термогравиметрически. Результаты химического анализа комплексных соединений представлены в таблицах №2 и №3 (Жирным шрифтом выделены полученные нами впервые соединения).

Характер дифрактограмм синтезированных соединений и их отличие от дифрактограмм исходных соединений подтвердили индивидуальность выделенных соединений.

**Дифференциально-термический анализ.** Для изучения термической устойчивости синтезированных комплексных соединений были записаны термограммы на приборе «МОМ Q-1500D» (Венгрия) при нагревании от 20°C до 1000°C. Скорость нагрева 10 град/мин. Точность измерения температуры ±5 град. На основании исследований поведения соединений при нагревании установлено, что синтезированные комплексные соединения подвергаются термолizu в несколько стадий. На первой стадии термолizu соединения, содержащие в своем составе молекулы воды, подвергаются дегидратации при 50-100°C. На второй стадии термолizu все соединения плавятся с одновременным удалением хлороводорода (200-350°C). Затем плавление переходит в разложение, связанное с выгоранием органической части молекулы, что характеризуется на кривых нагревания сильным экзотермическим эффектом. Окончательное разложение комплексных соединений Rh(III) с аминокислотами и пиримидиновыми основаниями отмечается при температуре 500°C. Для комплексов родия (III) с аденином и гипоксантином процесс термолizu заканчивается выше 700°C. Конечным продуктом термической деструкции всех однороднолигандных соединений является родий. Синтезированные комплексы разлагаются в широком интервале температур (50-750°C), не образуя устойчивых промежуточных фаз по следующим схемам:



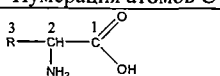
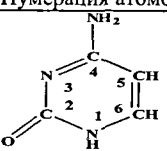
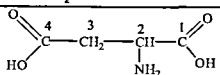
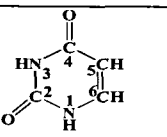
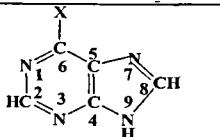


**ИК-спектры поглощения комплексных соединений родия (III) с аминокислотами, пиримидиновыми и пуриновыми основаниями.** Для получения данных о наличии связи металл-лиганд и установления способа координации последних были сняты ИК-спектры поглощения исходных веществ, и однороднолигандных комплексов Rh(III) на спектрофотометре «Nexus Nicollet» (в области 200-4000 см<sup>-1</sup>) и на спектрофотометре Specord M-82 (в области 400-4000 см<sup>-1</sup>). ИК-спектры синтезированных соединений принципиально отличаются от спектров чистых лигандов. На основе анализа ИК-спектров однороднолигандных комплексов Rh(III) и, учитывая литературные данные, можно высказать предположение, что аминокислоты в соединениях Rh(Ala)Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Rh(Ser)<sub>2</sub>Cl·H<sub>2</sub>O, Rh(Asp)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Rh(Asp)<sub>2</sub>Cl·H<sub>2</sub>O являются бидентатными лигандами, осуществляя взаимодействие с ионом металла за счет карбоксильной и amino-групп. В ИК-спектрах соединений Rh(Ala)Cl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, Rh(Ala)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> присутствуют полосы неионизированной карбоксильной группы аланина, что свидетельствует о монодентатном характере координации за счет NH<sub>2</sub>-группы аминокислоты (синтез данных соединений проводился в кислой среде). В соединении Rh(Ala)(Ala)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O аланин выступает как моно- и бидентатный лиганд. В спектрах соединений родия (III) с пиримидиновыми основаниями (цитозин, урацил) существенные изменения по сравнению с чистыми лигандами испытывают частоты поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям пиримидинового кольца. Можно предположить, что взаимодействие Rh(III) с лигандами происходит за счет N-3 или N-1 гетероциклов. Вероятно, что вся π-электронная система пиримидинового кольца тем или иным способом реагирует с металлом. Анализ изменения волновых максимумов полос поглощения в комплексных соединениях Rh(Ade)Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Rh(Ade)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Rh(Гур)Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и Rh(Гур)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O по сравнению с соответствующими полосами в спектрах чистых лигандов дает нам возможность предположить, что Rh(III) координирует с аденином и гипоксантином через атом азота N-7 или N-1, по

всей вероятности,  $\text{NH}_2$ -группа аденина и  $\text{C}=\text{O}$  группа гипоксантина не принимают участия в координации с ионом металла. Необходимо отметить, что основные изменения испытывают частоты поглощения, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям пуринового кольца, поэтому можно предположить взаимодействие  $\pi$ -электронной системы пуринового цикла с ионом  $\text{Rh(III)}$ . Ввиду сложности и неоднозначности в интерпретации ИК-спектров комплексов, необходимо провести изучение синтезированных соединений с помощью ЯМР спектроскопии.

**Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  однороднолигандных соединений.** Для подтверждения характера взаимодействия ионов родия (III) с лигандами были получены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  на импульсном спектрометре с Фурье-преобразованием высокого разрешения Bruker "AVANCE-300" (с рабочей частотой протонов 200,13 МГц) и на спектрометре JNM-ECS400 (с рабочей частотой протонов 400 МГц) по одноимпульсной методике с широкополосным подавлением протонов. Строение лигандов (аминокислот, пиримидиновых и пуриновых оснований) с обозначением атомов углерода  $\text{CH}_n$ -групп ( $n=0-3$ ) и атомов азота представлено в таблице №4.

**Таблица №4.** Строение лигандов с соответствующим обозначением ЯМР-эквивалентных атомов углерода и азотсодержащих координационных центров.

Лиганд	Нумерация атомов С	Лиганд	Нумерация атомов С
Аланин ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) Серин ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{OH}$ )		Цитозин	
Аспарагиновая кислота		Урацил	
Гипоксантин ( $\text{X}=\text{OH}$ ) Аденин ( $\text{X}=\text{NH}_2$ )			

Для исследования синтезированных комплексных соединений методом ЯМР высокого разрешения были приготовлены водные и неводные ( $\text{DMSO}$ ) растворы комплексов, а также растворы соответствующих лигандов. Точность определения составляла  $\pm 0,1$  м.д. Интерпретацию ЯМР-спектров поглощения

исходных лигандов и выделенных комплексных соединений проводили на основании литературных данных.

В табл. №5 приведены значения химических сдвигов комплексов  $\text{Rh}(\text{Ala})\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}(\text{Ala})_3\text{Cl}_3$  и  $\text{Rh}(\text{Ala}^-)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и аланина, а также их изменения. В комплексном соединении  $\text{Rh}(\text{Ala})\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  смещение линии углерода, относящегося к  $\alpha$ -аминогруппе C2 ( $\Delta\delta = -1,26$  м.д.), говорит об участии этой группы в процессе связывания металла. При этом незначительные изменения для ядер углерода карбоксильной группы ( $\Delta\delta(\text{COOH}) = 0,14$  м.д.), указывают на её неучастие в образовании химической связи с родием (III). В комплексе  $\text{Rh}(\text{Ala})_3\text{Cl}_3$  мы наблюдаем такой же вид ЯМР спектра. Молекула аланина выступает в качестве монодентатного лиганда.

В спектре  $\text{Rh}(\text{Ala}^-)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  наибольшее изменение наблюдается для атомов углерода карбоксильной и аминогрупп ( $\Delta\delta(\text{COO}^-) = -1,68$  м.д.,  $\Delta\delta(\text{C2}) = 1,09$  м.д.), что говорит о бидентатной координации аланина в данном соединении.

Таблица №5. Значения хим. сдвигов (м.д.)  $^{13}\text{C}$   $\text{CH}_n$ -групп аланина в свободном состоянии и в составе комплексов  $\text{Rh}(\text{Ala})\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}(\text{Ala})_3\text{Cl}_3$  и  $\text{Rh}(\text{Ala}^-)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

СН <sub>n</sub> - группы	Химические сдвиги $^{13}\text{C}$ (м.д.)						
	Аланин	$\text{Rh}(\text{Ala})\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta\delta$	$\text{Rh}(\text{Ala})_3\text{Cl}_3$	$\Delta\delta$	$\text{Rh}(\text{Ala}^-)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta\delta$
COOH/ COO <sup>-</sup>	177,50	177,36	0,14	177,28	0,22	175,82	-1,68
C2	51,3	52,56	-1,26	52,52	-1,22	52,39	-1,09
C3	17,59	17,31	0,28	17,32	0,27	17,09	0,50

Положение атома углерода в зависимости от номера см. табл.4

В табл. №6 приведены значения химических сдвигов комплексов  $\text{Rh}(\text{Cyt})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}(\text{Cyt})_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rh}(\text{Cyt})_3\text{Cl}_3$  (ДМСО) и цитозина, а также их изменения.

Таблица №6. Значения хим. сдвигов (м.д.)  $^{13}\text{C}$  СН<sub>n</sub>-групп цитозина в свободном состоянии и в составе комплексов  $\text{Rh}(\text{Cyt})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rh}(\text{Cyt})_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Rh}(\text{Cyt})_3\text{Cl}_3$  (ДМСО).

СН <sub>n</sub> - группы	Химические сдвиги $^{13}\text{C}$ (м.д.)						
	Цитозин	$\text{Rh}(\text{Cyt})\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\delta$	$\text{Rh}(\text{Cyt})_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\delta$	$\text{Rh}(\text{Cyt})_3\text{Cl}_3$	$\Delta\delta$
C=O	160,76	150,60	10,16	152,44	8,32	149,95	10,81
C4	168,79	163,08	5,71	162,08	6,71	162,78	6,01

C5	96,56	94,87	1,69	95,56	1,00	94,87	1,69
C6	144,58	148,59	-4,01	138,6	5,98	148,93	-4,35
Положение атома углерода в зависимости от номера см. табл.4							

Наибольшие изменения химических сдвигов ядер молекулы цитозина наблюдаются для C2 ( $\Delta\delta=10,16; 8,32; 10,81$  м.д.), C4 ( $\Delta\delta=5,71; 6,71; 6,01$  м.д.), C6 ( $\Delta\delta= -4,01; 5,98; -4,35$  м.д.). В меньшей степени отмечается химический сдвиг у C5 ( $\Delta\delta=1,69; 1,0; 1,69$  м.д.). Можно высказать предположение, что цитозин образует связь с металлом через N-3 гетероцикла. В то же время химический сдвиг испытывают все углеродные атомы гетероцикла, поэтому взаимодействует с Rh(III) вся молекула ( $\pi$ -электронная система) цитозина. Пики хим. сдвигов урацила смещаются относительно исходного лиганда, при этом наибольшее изменение наблюдается у атомов углерода C4 и C6. Это указывает на то, что урацил координирован ионом родия через атом азота N-3.

В табл. №7 приведены значения химических сдвигов комплекса Rh(Ade)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (DMCO) и аденина, а также их изменения.

Таблица №7. Значения хим. сдвигов (м.д.) <sup>13</sup>C СН<sub>n</sub>-групп аденина и Rh(Ade)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (DMCO).

СН <sub>n</sub> -группы	Химические сдвиги <sup>13</sup> C (м.д.)		
	Ade	Rh(Ade) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	$\Delta\delta$ (Ade)
C <sup>2</sup> -H	152,51	151,22	-5,17
C <sup>8</sup> -H	139,39	145,60	6,21
C <sup>4</sup>	150,67	147,45	-3,22
C <sup>5</sup>	117,84	115,59	-2,25
C <sup>6</sup>	155,56	153,47	-2,09
Положение атома углерода в зависимости от номера см. табл.4			

Как видно из таблицы, большое смещение испытывают все атомы углерода. Поэтому можно предположить, что аденин является полидентатным лигандом и взаимодействует с ионами Rh(III) всей  $\pi$ -электронной системой гетероциклов. Итак, проводя анализ ЯМР спектров однороднолигандных координационных соединений, можно сделать заключение, что в соединениях Rh(Ala)<sup>-</sup>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Rh(Ser<sup>-</sup>)Cl·H<sub>2</sub>O, Rh(Asp<sup>-</sup>)Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и Rh(Asp<sup>-</sup>)<sub>2</sub>Cl·H<sub>2</sub>O аминокислоты выступают в качестве бидентатных лигандов (COO<sup>-</sup> и NH<sub>2</sub>). В соединениях Rh(Ala)Cl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, Rh(Ala)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> молекула аланина взаимодействует с ионом металла за счет NH<sub>2</sub>-группы, то есть является монодентатным лигандом.

ЯМР спектры комплексов Rh(III) с цитозином и урацилом показывают

изменение химического сдвига у всех углеродных атомов гетероцикла, поэтому можно предположить, что взаимодействие с металлом происходит не только через N-3 (или N-1) цикла, но подключается во взаимодействие вся молекула лиганда. Аденин и гипоксантин в комплексных соединениях, вероятно, являются полидентатными лигандами, так как химические сдвиги испытывают все углеродные атомы данных гетероциклов.

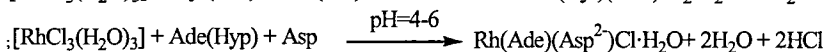
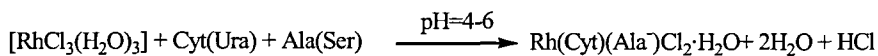
**Разнолигандные комплексные соединения.** Для определения возможности и условий образования смешаннолигандных комплексов было исследовано комплексообразование в водных системах различного состава методом потенциометрического титрования. Было проведено титрование систем с соотношением компонентов 1:1:1. Исходная концентрация металла и лигандов  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Расчет констант устойчивости разнолигандных комплексов был проведен по программе SCOGS (Simultaneous calculation of general species; версия 1). В расчетах использовались предварительно рассчитанные константы ионизации лигандов, а также константы устойчивости соответствующих однороднолигандных комплексов. Результаты исследования представлены в табл. № 8.

**Таблица №8.** Устойчивость разнолигандных комплексов родия (III) с аминокислотами и пиримидиновыми и пуриновыми основаниями.

Система	$\lg\beta$	Система	$\lg\beta$
Rh-Cyt-Ala	21,29	Rh-Ade-Ala	17,02
Rh-Cyt-Ser	21,61	Rh-Ade-Ser	14,73
Rh-Cyt-Asp	23,63	Rh-Ade-Asp	18,84
Rh-Ura-Ala	12,02	Rh-Hyp-Ala	16,61
Rh-Ura-Ser	11,89	Rh-Hyp-Ser	14,69
Rh-Ura-Asp	15,77	Rh-Hyp-Asp	18,71

Устойчивость тройных комплексных соединений с учетом нуклеоснований уменьшается в следующем порядке: Cyt>Ade>Hyp>Ura, а для однотипных оснований изменяется по ряду Asp>Ala>Ser, что согласуется с зависимостью, полученной для однороднолигандных систем. Построенные графики корреляций подтверждают одинаковую природу связи металл-лиганд для данных систем.

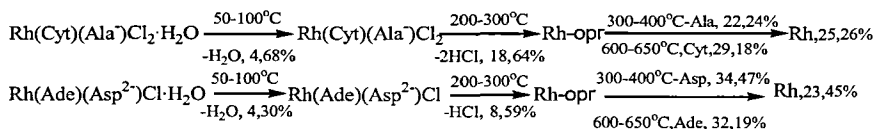
**Синтез разнолигандных комплексных соединений Rh(III) с аминокислотами, цитозином, урацилом, гипоксантином и аденином.** Для выделения в твердом виде разнолигандных комплексных соединений родия (III) с аминокислотами и нуклеосообразованиями с соотношением M:L<sub>1</sub>:L<sub>2</sub> равным 1:1:1 были использованы 2 методики получения смешаннолигандных комплексов: метод вытеснения (или замещения) одного из лигандов, и получение комплексов путем добавления в раствор, содержащий ионы металла смеси 2 лигандов (в случае с получением разнолигандных комплексов родия (III) на основе урацила с серином). Схемы синтеза смешаннолигандных комплексов:



Результаты химического анализа синтезированных комплексных соединений представлены в табл. №9.

**Рентгенофазовый анализ разнолигандных комплексов** подтвердил индивидуальность выделенных соединений.

**Дифференциально-термический анализ разнолигандных комплексных соединений Rh(III).** Термограммы разнолигандных комплексов носят более сложный характер по сравнению с однороднолигандными комплексными соединениями. Термическая деструкция комплексных соединений проходила в соответствии со следующими схемами:



**Таблица №9.** Результаты химического анализа разнолигандных комплексных соединений родия (III).

	Соединение	Mr	Найдено/Вычислено, %			
			Rh	N	C	H
XVII.	Rh(Cyt)(Ala)Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	391,10	25,26	14,41	21,53	3,37
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O)(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O		26,31	14,32	21,47	3,32
XVIII.	Rh(Cyt)(Ser)Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	407,10	25,16	13,77	20,82	3,16
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O)(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O		25,28	13,75	20,63	3,19



XIX.	Rh(Cyt)(Asp <sup>-3</sup> )Cl·H <sub>2</sub> O	398,61	25,71	13,99	23,74	3,06
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O)(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> )Cl·H <sub>2</sub> O		25,82	14,05	24,08	3,01
XX.	Rh(Ura)(Ala) <sup>+</sup> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	392,11	26,57	10,65	21,37	3,10
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O		26,25	10,71	21,42	3,06
XXI.	Rh(Ura)(Ser) <sup>-</sup> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	408,11	26,83	9,53	19,94	2,65
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O		25,22	10,29	20,58	2,94
XXII.	Rh(Ura)(Asp <sup>-3</sup> )Cl·H <sub>2</sub> O	399,61	25,75	10,31	24,18	2,60
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> )Cl·H <sub>2</sub> O		25,62	10,51	24,02	2,75
XXIII.	Rh(Ade)(Ala) <sup>+</sup> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	415,11	24,65	19,97	22,80	2,75
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> )(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O		24,79	20,24	23,13	3,13
XXIV.	Rh(Ade)(Ser) <sup>-</sup> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	431,11	23,55	19,47	21,80	2,71
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O		23,87	19,48	22,27	3,02
XXV.	Rh(Ade)(Asp <sup>-3</sup> )Cl·H <sub>2</sub> O	422,61	23,45	18,87	22,45	2,70
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>6</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> )Cl·H <sub>2</sub> O		24,35	19,88	25,56	2,84
XXVI.	Rh(Hyp)(Ala) <sup>+</sup> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	416,11	24,70	16,54	22,94	2,56
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O)(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O		24,73	16,82	23,07	2,88
XXVII.	Rh(Hyp)(Ser) <sup>-</sup> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	432,11	23,79	16,18	22,25	2,70
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O)(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O		23,82	16,20	22,22	2,78
XXVIII.	Rh(Hyp)(Asp <sup>-3</sup> )Cl·H <sub>2</sub> O	423,61	24,25	16,29	25,00	2,94
	Rh(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O)(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> )Cl·H <sub>2</sub> O		24,29	16,52	25,50	2,60

На основании исследований поведения соединений при нагревании установлено, что синтезированные комплексные соединения, содержащие в своем составе молекулы воды, вначале подвергаются дегидратации при ~50-100°C. При последующем повышении температуры характер дериватограмм всех синтезированных комплексов идентичен: в интервале ~200-300°C удаляется хлороводород, в интервале ~300-400°C происходит плавление, переходящее в разложение комплексов, связанное с деструкцией органической части молекулы, что характеризуется на кривых нагревания экзотермическим эффектом в интервале ~400-750°C. Потеря основной массы вещества составляет от 60 до 80%. Конечным продуктом термоллиза является металлический родий.

Синтезированные комплексы разлагаются в широком интервале температур (50-750°C). Устойчивых промежуточных фаз не образуется.

**ИК-спектры поглощения разнолигандных комплексных соединений Rh(III).** Проводя анализ ИК спектров разнолигандных координационных соединений родия (III), следует отметить чрезвычайную сложность в отнесении частот поглощения ввиду наличия у лигандов одноптипных функциональных групп, способных координировать с ионом металла. Можно высказать предположение, что аминокислоты (аланин и серин) ведут себя как бидентатные лиганды за счет карбоксильной группы COO<sup>-</sup> и аминогруппы NH<sub>2</sub>.

Аспарагиновая кислота, вероятно, во всех соединениях выступает в качестве трехдентатного лиганда (2  $\text{COO}^-$  группы и  $\text{NH}_2$ -группа). Пиримидиновые основания (цитозин и урацил), по-видимому, взаимодействуют с ионом родия (III) за счет азотов гетероцикла N-3 или N-1 и  $\text{C}=\text{O}$  цитозина. Изменение полос поглощения, относящихся к валентным и деформационным колебаниям гетероцикла, дает возможность предположить, что вся  $\pi$ - электронная система пиримидинового кольца тем или иным способом реагирует с родием. Пуриновые основания (аденин и гипоксантин) реагируют с металлом азотами N-7, N-9 или N-3. В ИК-спектрах отмечается изменение полос поглощения валентных и деформационных колебаний гетероцикла. Вероятно, и в этом случае во взаимодействии с ионом родия принимает участие вся  $\pi$ - электронная система пуринового цикла. Для того чтобы однозначно определить координацию лигандов с ионом металла, были сняты ЯМР спектры.

**Спектры ЯМР разнолигандных соединений.** В таблицах №№10-13 приведены значения химических сдвигов ядер углерода комплексных соединений и лигандов, а также их изменения.

Таблица №10. Значения хим. сдвигов (м.д.)  $^{13}\text{C}$   $\text{CH}_n$ -групп цитозина, аспарагиновой кислоты в свободном состоянии и в составе комплекса  $\text{Rh}(\text{Cyt})(\text{Asp}^{2-})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (ДМСО).

CH <sub>n</sub> -группы	Химические сдвиги $^{13}\text{C}$ (м.д.)				
	Цитозин	$\Delta\delta(\text{Cyt})$	$\text{Rh}(\text{Cyt})(\text{Asp}^{2-})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Аспарагиновая кислота	$\Delta\delta(\text{Asp})$
$\text{COOH}/\text{COO}^-$			171,12 170,23	174,49 172,39	-3,37 -2,16
$\text{C}^2$			48,00	52,34	-4,34
$\text{C}^3$	160,76	-12,52	Под ДМСО	35,49	-
$\text{C}=\text{O}$	96,56	-3,67	148,24		
$\text{C}^5\text{-H}$	144,58	2,19	92,89		
$\text{C}^6\text{-H}$	168,79	-7,79	146,77		
$\text{C}^4$	168,79	-7,79	161,04		

Положение атома углерода в зависимости от номера см. табл. 4

**Таблица №11.** Значения хим. сдвигов (м.д.)  $^{13}\text{C}$   $\text{CH}_n$ -групп урацила, аланина в свободном состоянии и в составе комплекса  $\text{Rh}(\text{Ura})(\text{Ala})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ДМСО).

$\text{CH}_n$ -группы	Химические сдвиги $^{13}\text{C}$ (м.д.)				
	Урацил	$\Delta\delta(\text{Ura})$	$\text{Rh}(\text{Ura})(\text{Ala})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Аланин	$\Delta\delta(\text{Ala})$
$\text{COOH}/\text{COO}^-$			173,68	177,38	-3,70
$\text{C}^2$			52,71	51,31	1,4
$\text{C}^3$			17,44	17,54	-0,1
$\text{C}(2)=\text{O}$	151,63	2,42	154,05		
$\text{C}(4)=\text{O}$	164,47	3,78	168,25		
$\text{C}(5)-\text{H}$	100,35	-1,55	98,80		
$\text{C}(6)-\text{H}$	142,32	-1,37	140,95		
Положение атома углерода в зависимости от номера см. табл. 4					

**Таблица №12.** Значения хим. сдвигов (м.д.)  $^{13}\text{C}$   $\text{CH}_n$ -групп аденина, аспарагиновой кислоты в свободном состоянии и в составе комплекса  $\text{Rh}(\text{Ade})(\text{Asp}^2)\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ДМСО).

$\text{CH}_n$ -группы	Химические сдвиги $^{13}\text{C}$ (м.д.)				
	Аденин	$\Delta\delta(\text{Ade})$	$\text{Rh}(\text{Ade})(\text{Asp}^2)\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Аспарагиновая кислота	$\Delta\delta(\text{Asp})$
$\text{COOH}/\text{COO}^-$			171,07	174,49	-3,42
$\text{C}^2$			170,12	172,39	-2,27
$\text{C}^3$			48,75	52,34	-3,59
$\text{C}^2-\text{H}$	152,51	2,26	154,77	35,49	-
$\text{C}^4$	150,67	-0,81	149,86		
$\text{C}^5$	117,84	0,92	118,76		
$\text{C}^6$	155,56	1,90	157,46		
$\text{C}^8-\text{H}$	139,39	-3,40	135,99		
Положение атома углерода в зависимости от номера см. табл. 4					

**Таблица №13.** Значения хим. сдвигов (м.д.)  $^{13}\text{C}$   $\text{CH}_n$ -групп гипоксантина, серина в свободном состоянии и в составе комплекса  $\text{Rh}(\text{Hyp})(\text{Ser})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ДМСО).

$\text{CH}_n$ -группы	Химические сдвиги $^{13}\text{C}$ (м.д.)				
	Гипоксантин	$\Delta\delta(\text{Hyp})$	$\text{Rh}(\text{Hyp})(\text{Ser})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Серин	$\Delta\delta(\text{Ser})$
$\text{COOH}/\text{COO}^-$			170,00	173,75	-3,75
$\text{C}^2$			63,33	61,61	1,72
$\text{C}^3$			57,95	57,63	0,32
$\text{C}^2-\text{H}$	142,91	4,21	147,12		
$\text{C}^4$	152,10	-0,10	152,00		
$\text{C}^5$	117,74	-2,74	115,00		
$\text{C}^6$	153,85	0,60	154,45		
$\text{C}^8-\text{H}$	138,30	7,47	145,77		
Положение атома углерода в зависимости от номера см. табл. 4					

На основании совокупности проведенных исследований было установлено: Аминокислоты (аланин, серин) являются бидентатными лигандами (в координации принимают участие карбоксильная группа и

аминогруппа). Аспарагиновая кислота в разнолигандных комплексных соединениях родия (III) – трехдентатна (в координации с ионом металла принимают участие аминогруппа и обе карбоксильные группы). Цитозин координируется ионом Rh(III) через атом азота N-3 (N-1), а также нельзя исключать участие в координации C=O группы пиримидинового основания. В молекуле цитозина наибольшие сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  наблюдаются для C(2) ( $\Delta\delta = -12,52$ ), C(6) ( $\Delta\delta = 2,19$ ), C(4) ( $\Delta\delta = -7,79$ ), что указывает на координацию с ионом Rh(III) атомов азота N-3 (N-1), вероятно, во взаимодействии принимает участие C=O группа пиримидинового основания. Урацил координирован ионом родия (III) через атом N(3). Несколько меньшие химические сдвиги атомов C(5) и C(6), говорят о том, что во взаимодействии с ионом родия принимает участие и N(1), а также, возможно, и одна из C=O групп. Аденин координирован ионом металла через атомы азота N(3) и N(7), а также возможно через N(9). На это указывают максимальные сдвиги у атомов C(8), C(2) и C(6). Наибольшие изменения химических сдвигов в молекуле гипоксантина наблюдаются у атомов C(2), C(5) и C(8), что говорит о том, что в координации с ионом металла задействованы все атомы азота гетероцикла. Можно высказать предположение, что молекулы пиримидиновых и пуриновых оснований взаимодействует с Rh(III) всей  $\pi$ -электронной системой гетероциклов, процесс связывания металлом лиганда затрагивает все центры координации молекул.

### Выводы

1. Исследовано комплексообразование родия (III) с аминокислотами (аланин, серин, аспарагиновая кислота) и нуклеосо основаниями (цитозин, урацил, аденин и гипоксантин) в водных растворах. Методом потенциметрического титрования установлена возможность образования комплексов состава 1:1, 1:2, 1:3 (для гипоксантина 1:1 и 1:2). Определены константы ионизации исходных лигандов и константы образования однороднолигандных комплексов. Согласно полученным константам образования была установлена следующая последовательность изменения устойчивости координационных соединений: Cyt > Ade > Asp > Hyp > Ala > Ser ~ Ura.

2. Методом потенциометрического титрования установлено в системах родий (III)-аминокислота-нуклеоснование образование разнолигандных комплексов состава 1:1:1. С использованием определенных констант ионизации лигандов и констант образования монолигандных комплексов Rh(III) с данными лигандами были определены константы образования разнолигандных комплексных соединений. Было установлено:

а) разнолигандные комплексные соединения родия (III) являются более устойчивыми, чем соответствующие однороднолигандные комплексы на основе аминокислот;

б) разнолигандные комплексы родия (III) с цитозином более устойчивы, чем аналогичные комплексы с другими нуклеоснованиями, устойчивость изменяется по ряду: Cyt>Ade>Hyp>Ura;

в) разнолигандные комплексы с аспарагиновой кислотой более устойчивы, чем соответствующие комплексы с аланином и серином.

3. Из водных растворов выделены в кристаллическом индивидуальном виде 16 однороднолигандных и 12 разнолигандных комплексных соединений родия (III) с аминокислотами и нуклеоснованиями. Причем впервые выделены 23 соединения, (VI-XXVIII). Идентификация синтезированных соединений проведена методами химического, рентгенофазового, термогравиметрического анализов, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

4. Определена схема термической деструкции однороднолигандных и разнолигандных соединений родия (III). На первой стадии комплексные соединения, содержащие молекулы воды, подвергаются дегидратации при 50-100°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к разложению комплексов, процесс деструкции которых носит одинаковый характер. В температурном интервале 200-300°C удаляется хлороводород, в интервале 300-400°C происходит плавление, переходящее в разложение комплексов, связанное с деструкцией органической части молекулы, что сопровождается выраженным экзотическим эффектом на кривой ДТА. Устойчивых промежуточных фаз не образуется. Конечным продуктом термолитического разложения является металлический родий.

5. На основании проведенных физико-химических исследований установлено наличие и характер координации органических лигандов ионом родия (III). Результаты всех проведенных исследований синтезированных комплексных соединений указывают на участие всех атомов азота гетероциклов пуриновых и пиримидиновых оснований в координации с ионом Rh(III). Аспарагиновая кислота в однороднолигандных комплексах выступает в качестве бидентатного лиганда ( $\alpha$ -NH<sub>2</sub>-группа и COO<sup>-</sup>-группа), в разнолигандных соединениях - трехдентатный лиганд (одна NH<sub>2</sub>- и две COO<sup>-</sup>-группы). Серин является бидентатным лигандом как в монолигандных, так и в разнолигандных комплексных соединениях. Аланин в соединениях Rh(Ala)Cl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, Rh(Ala)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> координируется с ионом металла через NH<sub>2</sub>-группу. В остальных соединениях аланин является бидентатным лигандом ( $\alpha$ -NH<sub>2</sub>-группа и COO<sup>-</sup>-группа).

6. Синтезированные координационные соединения родия (III) с аминокислотами, пиримидиновыми и пуриновыми основаниями могут являться объектом исследования на антибластомную активность.

7. Теоретические и экспериментальные результаты исследований могут быть использованы в монографиях, учебниках, справочниках, при чтении курсов по соответствующим разделам неорганической и координационной химии и проведении НИР в ВУЗах.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях.**

1. Уилфрид Малага, Тачаев М.В, Есина Н.Я. Изучение комплексообразования Rh(III) с аденином. // XLV Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии. Москва. РУДН. 20-24 апреля 2009г. / Тезисы докладов. С.23-24.

2. Малага У.М, Курасова М.Н., Есина Н.Я. Изучение комплексообразования Rh(III) с цитозином и гипоксантином. // XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии. Москва. РУДН. 19-23 апреля 2010г. / Тезисы докладов. С.82-83.

3. Molodkin A.K., Esina N.Ya., Andreeva O.I., Kurasova M.N., Tachaev M.V., Malaga W.M. Complex compounds of Palladium (II), Nickel (II), Iridium (IV) and  
22

Platinum (IV) with amino acids, hypoxanthine and cytosine. // International Symposium on Metal Complexes (ISMEC2010). Bilbao (Spain). 7-11 June 2010. / Book of abstracts. P.71-72.

4. Тачаев М.В., Курасова М.Н., Малага У.М., Есина Н.Я. Комплексообразование металлов платиновой группы с аденином, цитозином и гипоксантином. // «Инновационные химические технологии и биотехнологии материалов и продуктов». II международная конференция Российского химического общества имени Д.И.Менделеева. Москва. 28 сентября 2010г. / Тезисы докладов. С.176-177.

5. Малага У.М., Курасова М.Н., Есина Н.Я. Изучение комплексообразования Rh(III) с цитозином и гипоксантином. // XIX международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Новосибирск. 4-8 октября 2010г. / Тезисы докладов. С.60-61.

6. Малага У.М., Курасова М.Н., Тачаев М.В., Лучкова И.А., Есина Н.Я. Изучение комплексообразования Rh(III) с цитозином, урацилом, аденином и гипоксантином. // «Успехи синтеза и комплексообразования». Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная Международному году химии. Москва. РУДН. 18-22 апреля 2011г. / Тезисы докладов. С.231.

7. Малага У.М., Курасова М.Н., Тачаев М.В., Лучкова И.А., Есина Н.Я. Синтез и исследование комплексных соединений Rh(III) с пуриновыми и пиримидиновыми основаниями. // XXV международная Чугаевская конференция по координационной химии и II молодежная конференция-школа. «Физико-химические методы в химии координационных соединений». Суздаль. 6-11 июня 2011г. / Тезисы докладов. С.147-148.

8. Малага У.М., Курасова М.Н., Тачаев М.В., Андреева О.И., Молодкин А.К., Есина Н.Я. Координационные соединения палладия (II), родия (III), иридия (IV) и платины (IV) с пуриновыми и пиримидиновыми основаниями. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград. 25-30 сентября 2011г. / Тезисы докладов. С.280.

9. Есина Н.Я., Курасова М.Н., Малага У.М., Молодкин А.К., Тачаев М.В., Шаповалова В.Е. Комплексообразование родия (III) с гипоксантином и аденином. // Научно-технический вестник Поволжья. №6. Казань. 2011г. С.71-75.



Малага Муссаву Уилфрид

*Синтез и исследование комплексных соединений родия (III) с аминокислотами, пиримидиновыми и пуриновыми основаниями.*

Методом потенциометрического титрования исследовано комплексообразование Rh(III) с аминокислотами (аланином, серином, аспарагиновой кислотой), пиримидиновыми (цитозином, урацилом) и пуриновыми (аденином, гипоксантином) основаниями в водных растворах. Установлено образование комплексов состава 1:1, 1:2 и 1:3. Определены их константы устойчивости. Установлено образование, и определены константы устойчивости разнолигандных комплексных соединений Rh(III)–цитозин-аминокислоты, Rh(III)-урацил-аминокислоты, Rh(III)–аденин-аминокислоты и Rh(III)–гипоксантин-аминокислоты состава 1:1:1. Синтезировано 23 новых комплексных соединения, из них 12 разнолигандных. Изучены их физико-химические свойства, установлен характер координации аминокислот и нуклеосоединений ионом Rh(III).

Malaga Moussavou Wilfrid

*Synthesis and studies of rodhium (III) complexes with amino acids, pyrimidine and purine bases.*

Complex formation of Rh(III) with amino acids (alanine, serine, aspartic acid), pyrimidine and purine bases in aquatic solution has been studied by potentiometric titration. Complex of ratio 1:1, 1:2, 1:3 has been proved. Their stability constants have been determined. The formation of mixed-ligand complex compounds was found and the stability constants of complexes Rh(III)-cytosine-amino acids (ratio 1:1:1), Rh(III)-uracil-amino acids (ratio 1:1:1), Rh(III)-adenine-amino acids (ratio 1:1:1) and Rh(III)-hypoxantine-amino acids (ratio 1:1:1) were calculated. 23 new complex compounds were synthesized, 12 of them were mixed-ligand complexes. The physical and chemical properties of these complexes were studied. Type of coordination of amino acids and nucleobases by Rh(III) ion was identified.

Подписано в печать 05.04.2012 г. Формат 60×84/16.  
Печать офсетная. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.  
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ383.

---

Российский университет дружбы народов  
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3

---

Типография РУДН  
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, тел. 952-04-41