

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ(III) С  
АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ГИПОКСАНТИНОММ. Н. Курасова<sup>1</sup>, Н. Я. Есина<sup>1</sup>, О. И. Андреева<sup>1</sup>, А. Л. Тригуб<sup>2</sup>, М. В. Тачаев<sup>3</sup>,  
А. А. Годзишевская<sup>1</sup>, Е. С. Митрофанова<sup>1</sup>, В. Е. Коноплев<sup>3\*</sup><sup>1</sup>Российский университет дружбы народов<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский Институт»<sup>3</sup>Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева

Поступила в редакцию 04.07.2021 г

**Аннотация.** Широкая область применения комплексов металлов, избирательно распознающих отдельные нуклеос основания, является достаточным основанием для исследования строения и специфических свойств таких соединений. Уже синтезированы и изучены комплексы родия, отличающиеся высокой селективностью к некоторым видам раковых клеток. Биметаллические комплексы родия хорошо связываются с пуриновыми основаниями и фрагментами ДНК. Изучение комплексообразования родия с аминокислотами и нуклеос основаниями показало достаточно высокую устойчивость комплексов в водной среде, что также делает их привлекательными в исследованиях биоактивности. Представлялось интересным синтезировать ранее не полученные соединения родия, выделить их в индивидуальном состоянии и исследовать их свойства. Путем прямой реакции водного раствора трихлорида родия с аспарагиновой кислотой и пуриновым основанием гипоксантином были синтезированы новые комплексы Rh(III), содержащие биологически активные природные лиганды. Посредством методов элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии, а также EXAFS/XANES в твердом состоянии и в водных растворах охарактеризованы некоторые свойства и определено строение полученных комплексов: Rh(Asp)(Asp)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и Rh(Нур)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Аргентометрическое титрование не показало присутствие хлорид-ионов в комплексах, что позволяет предположить их нахождение во внутренней сфере. Для проверки достоверности предлагаемых трехмерных моделей выполнено сопоставление расчетных (К краевых) и экспериментальных XANES спектров, подтвердившее корректность сделанных выводов. Аспарагиновая кислота является бидентатным лигандом за счет карбоксильной группы и аминогруппы. В ИК спектре полученного комплекса присутствуют полосы неионизированной карбоксильной группы. Анализ смещения полос поглощения в комплексе с гипоксантином показал, что Rh(III) координирует через атомы азота N<sup>3</sup>, N<sup>7</sup> гетероцикла, а также через атом кислорода С=О группы. Также была изучена термическая устойчивость комплексов. Исследование поведения соединений при нагревании показало, что оба комплекса подвергаются термолизу в несколько стадий: дегидратация, происходящая при 50-100 °С; плавление (при 200-350 °С) с одновременным удалением хлороводорода, переходящее в разложение, связанное с выгоранием органической части молекулы. Конечным продуктом термической деструкции является родий. Устойчивых промежуточных фаз не образуется.

**Ключевые слова:** родий(III), аспарагиновая кислота, гипоксантин, комплексные соединения, EXAFS и XANES спектроскопия.

С момента открытия противоопухолевой активности цисплатина, синтез соединений платиновой группы основан на принципе подбора модельных биологически активных молекул, характерных для биологических систем [1-4].

© Курасова М. Н., Есина Н. Я., Андреева О. И., Тригуб А. Л., Тачаев М. В., Годзишевская А. А., Митрофанова Е. С., Коноплев В. Е., 2022

Противоопухолевая активность соли родия(III) RhCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O была впервые упомянута в 1953 году, но лишь недавно комплексные соединения родия, до этого считавшиеся неперспективными из-за инертности получаемых соединений, привлекли внимание исследователей. Их реакционная способность, предпочтения связывания и клеточное поглощение зависят от комбинации лигандов и ко-

Курасова М. Н., Есина Н. Я., Андреева О. И., Тригуб А. Л., Тачаев М. В., Годзишевская А. А., Митрофанова Е. С., Коноплев В. Е.

ординационной геометрии синтезированных комплексов. Кроме того, инертность подобных комплексов способствовала созданию соединений, которые могут быть нацелены на специфические белки и ингибиторы ферментов, а также ДНК [5].

Широкая область применения комплексов металлов, избирательно распознающих отдельные нуклеос основания (Ade, Gua, Cyt, Thy, Ura), является достаточным основанием для исследования строения и специфических свойств таких соединений. Уже синтезированы и изучены комплексы родия, отличающиеся высокой селективностью к некоторым видам раковых клеток [6-8].

По результатам исследований [9] можно сделать вывод, что биметаллические комплексы Rh(III) лучше связываются с пуриновыми основаниями, фрагментами ДНК и двухцепочечной ДНК. С другой стороны, полученные данные [5] доказывают, что биметаллопептиды Rh(III) могут эффективно отключать цитологическую активность химиопрепаратов.

Изучение комплексообразования родия(III) с аминокислотами и нуклеос основаниями методом потенциометрии показало достаточно высокую устойчивость комплексов в водной среде, что также делает их привлекательными в исследованиях биоактивности [10-15].

Исходя из всего вышесказанного, представлялось интересным синтезировать ранее не полученные соединения родия(III), выделить их в индивидуальном состоянии и исследовать их свойства.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

*Материалы и методы.* В работе использовались реагенты марки х.ч.:  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  – «Aldrich» (США), гипоксантин (Нур) ( $C_5H_4ON_4$ ) – «Fluka» (Германия), аспарагиновая кислота (Asp) ( $C_4H_7O_4N$ ) – «Reanal» (Венгрия). Анализ С, N, H проводился с помощью модернизированного CHN-анализатора Carlo Erbae instruments (Италия), с точностью 0.1%. Хлор определяли argentометрическим титрованием ( $AgNO_3$ , 0.099 моль/л). Содержание родия - термогравиметрически.

Термограммы соединений были получены с помощью термического анализатора TA Instruments SDT Q600 (США) в диапазоне температур от 20 °С до 1000 °С со скоростью 5 °С/мин, с использованием Pt-PtRh термопары (тип R) и платиновых тиглей.

ИК-спектры поглощения исходных реагентов и комплексов измеряли с помощью спектрофото-

метра Nexus Nicolet в диапазоне волновых чисел 400-4000  $cm^{-1}$ . Для измерений порошки прессовали в таблетки с KBr.

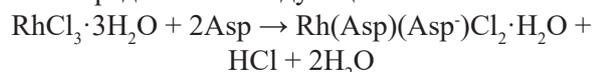
Спектры ЯМР  $^{13}C$  измеряли на спектрометре высокого разрешения Bruker AVANCE-300 с рабочей частотой 200.13 МГц по одноимпульсной методике с широкополосным подавлением протонов. Длительность импульса возбуждения составляла 4 мкс, с периодом следования 1 сек., число накоплений – 4000-6000 сканов. В качестве внешнего стандарта использовался тетраметилсилан. Точность определения химических сдвигов составляет  $\pm 0.5$  м.д.

Рентгеновская спектроскопия поглощения EXAFS/XANES. Измерение тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) для комплексов было выполнено на станции СТМ НИЦ «Курчатовский институт». Энергия электронов в накопительном кольце – 2.5 ГэВ, средний ток при проведении экспериментов был равен 80 мА. Измерение спектров выполнено в режиме пропускания с использованием ионных камер, заполненных Ag. Шкала энергии фотонов калибровалась относительно спектра металлической фольги Rh. Первичная обработка рентгеновских спектров поглощения, а также подгонка модельных EXAFS спектров выполнены по стандартной процедуре с использованием пакета программ *Iffefit* [16]. Фурье-преобразование спектров выполнено с использованием функции  $\chi(k)$  с дополнительным весовым множителем  $k^2$  в диапазоне 3-14  $\text{\AA}^{-1}$ . Подгонка выполнялась в пространстве R, в диапазоне 1.3-3.0  $\text{\AA}$ . Параметр  $S_0$ , указывающий уменьшение амплитуды фотоэлектронной волны, был принят равным 0.95 и не варьировался. При подгонке варьировались расстояния до поглощающего атома и параметры Дебая-Валлера. Координационные числа подбирались так, чтобы после оптимизации остальных структурных параметров (расстояния и параметры Дебая-Валлера), достигалось лучшее значение параметра R-фактор.

Теоретические расчеты XANES спектров на K-крае Rh были выполнены с использованием программы *FDMNES* [17, 18]. Для решения уравнения Шредингера был использован метод конечных разностей (*FDM*). Обменно-корреляционная часть потенциала использовалась в приближении локальной электронной плотности по методу Хедина и Лундквиста [19]. Электронные состояния возбужденного атома рассчитывались с учетом полной экранировки дырки на основном

уровне. Кластеры атомов внутри сфер с радиусами 5 Å были выбраны для самосогласованного расчета электронной плотности и для расчета *FDMXANES*. Несмотря на длительность процедуры расчета, она представляет собой оптимальный выбор для систем с несферическим распределением заряда. Для учета конечного времени жизни возбужденного состояния атома и многоэлектронных эффектов использовалась свертка рассчитанного спектра и функции арктангенса [20].

**Синтез  $Rh(Asp)(Asp)Cl_2 \cdot H_2O$  (1) и  $Rh(Hyp)_2Cl_3 \cdot H_2O$  (2).** К 20 мл 0.01 М раствора  $RhCl_3$  для предотвращения гидролиза добавили при перемешивании 0.1 М раствор  $HCl$  до pH 4, а затем 40 мл 0.01 М раствора лиганда ( $C_4H_7O_4N$  или  $C_5H_4ON_4$ ) в молярном соотношении 1:2. pH реакционной смеси довели до 6 при помощи 0,1 М раствора  $NaOH$ . Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при 60 °С и затем упарили на водяной бане до состояния вязкой жидкости. После охлаждения до комнатной температуры выпавший из раствора осадок отфильтровали, промыли последовательно спиртом, ацетоном и диэтиловым эфиром на фильтре Шотта. Синтез комплексных соединений можно представить следующими схемами:



Продукт **1** - порошок кирпично-красного цвета. Для  $RhC_8H_{15}N_2O_9Cl$  (**1**) вычислено: Rh 22.53, C 20.99, N 6.12, H 3.22. Найдено: Rh 22.41, C 20.53, N 6.00, H 3.22. ИК-спектр (KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 3134, 1504, 1113, 1002 (коорд.  $NH_2$ ), 1686, 1627, 1380 (коорд.  $COO^-$ ), 1725 (некоорд.  $COOH$ ), 526 (Rh-N), 480 (Rh-O).

Продукт **2** - светло-коричневый порошок. Для  $RhC_{10}H_{10}N_8O_5Cl_3$  (**2**) вычислено: Rh 20.60, C 24.03, N 22.42, H 2.40. Найдено: Rh 20.94, C 23.96, N 22.10, H 2.31. ИК-спектр (KBr),  $\nu/cm^{-1}$ : 1681 (коорд.  $C=O$ ), 1655 (некоорд.  $C=O$ ), 1568 (C-N вал.), 1160, 896-783 (C-N деф.) 549 (Rh-N), 326 (Rh-Cl).

Продукты **1** и **2** растворимы в воде, этаноле, ДМСО, малорастворимы в ацетоне, нерастворимы в диэтиловом эфире и хлороформе.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Определение внутренней координационной сферы.** Аргентометрическое титрование не показало присутствие хлорид-ионов в комплексах **1** и **2**, что позволяет предположить их нахождение во внутренней сфере комплексов.

Полученные ИК-спектры поглощения **1** и **2** сравнивались с ИК-спектрами исходных лигандов (рис. 1). Аспарагиновая кислота в **1** является бидентатным лигандом за счет карбоксильной группы и аминогруппы. В спектре **1** присутствуют полосы неионизированной карбоксильной группы (1725  $cm^{-1}$ ).

Анализ смещения полос поглощения в **2** показал, что Rh(III) координирует гипоксантин через атомы азота  $N^3$ ,  $N^7$  гетероцикла, а также через атом кислорода  $C=O$  группы (1668  $cm^{-1}$  - комплекс, 1607  $cm^{-1}$  - лиганд).

Ввиду сложности и неоднозначности интерпретации ИК-спектров было проведено изучение синтезированных соединений **1** и **2** с помощью ЯМР, EXAFS/XANES спектроскопии.

Химические сдвиги всех атомов углерода аспарагиновой кислоты претерпевают изменения (табл. 1). Можно предположить, что в координа-

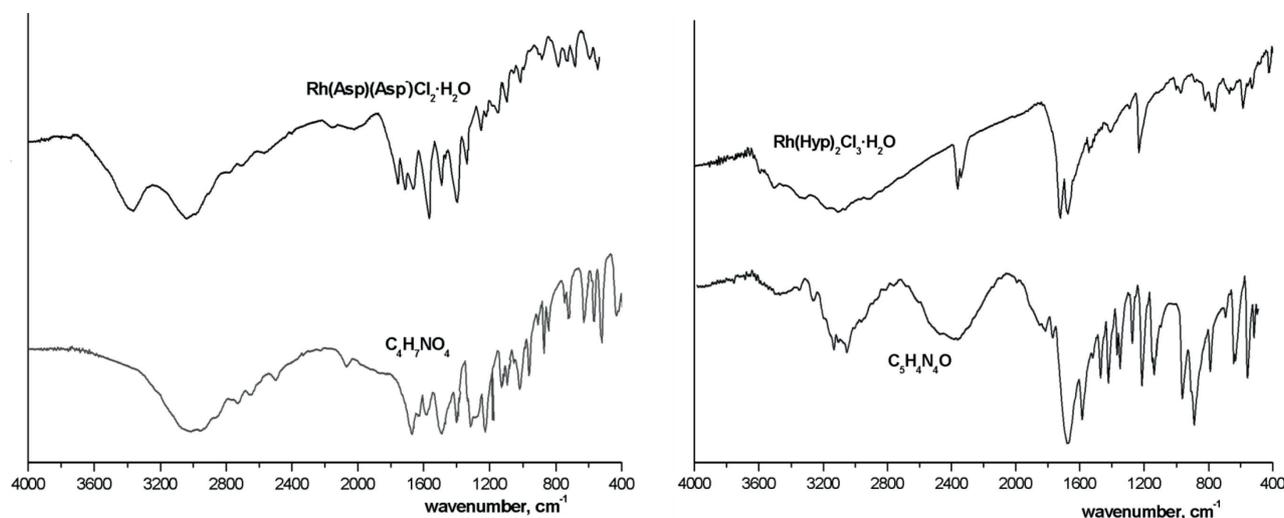


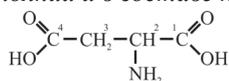
Рис. 1. ИК-спектры поглощения комплексов и свободных лигандов: **1** и аспарагиновой кислоты (вверху), **2** и гипоксантина (внизу)

Курасова М. Н., Есина Н. Я., Андреева О. И., Тригуб А. Л., Тачаев М. В., Годзишевская А. А., Митрофанова Е. С., Коноплев В. Е.

ции принимает участие и аминогруппа, и одна из карбоксильных групп (C<sup>1</sup>), так как лиганд бидентатен.

Таблица 1.

Параметры спектра ЯМР <sup>13</sup>C аспарагиновой кислоты в свободном состоянии и в составе комплекса **1** (D<sub>2</sub>O)



CH <sub>n</sub> -группы	Химические сдвиги <sup>13</sup> C (м.д.)		
	Аспарагиновая кислота	Комплекс <b>1</b>	Δδ(Asp)
COOH/COO <sup>-</sup>	175.28	174.45	0.83
	173.57	175.57	-2.0
C <sup>2</sup>	51.94	52.97	-1.03
C <sup>3</sup>	36.18	36.71	0.53

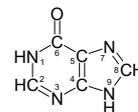
Большое смещение испытывают все атомы углерода (табл. 2), но максимальные смещения наблюдаются у атомов C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup> и C<sup>8</sup>, что дает возможность предположить координацию Rh(III) с пуриновым основанием через N<sup>3</sup> и N<sup>7</sup>, а также вероятность участия в координации иона металла атома кислорода карбонильной группы гипоксантина.

**Рентгеновская спектроскопия поглощения EXAFS.** Фурье-трансформанты измеренных спектров для **1** и **2** характеризуются наличием интенсивного пика при значениях R = 1-2.5 Å, который состоит из вкладов первой координационной сферы и ближайших атомов углерода из второй координационной сферы, характерных для бидентатной координации лиганда центральным атомом (рис. 2). При R > 2.5 Å не наблюдается дополнительных пиков, что обусловлено низкой симметрией локального атомного окружения родия(III) и низкой амплитудой рассеяния фотоэлектронной волны атомами легких элементов, а также отсутствием взаимодействия металл-металл, как в полиядерных соединениях.

Как уже было отмечено выше, необходимо учитывать атомы углерода второй координационной сферы Rh при построении уточненной

Таблица 2.

Параметры спектра ЯМР <sup>13</sup>C гипоксантина и комплекса **2** (DMCO-d<sub>4</sub>)



CH <sub>n</sub> -группы	Химические сдвиги <sup>13</sup> C (м.д.)		
	гипоксантин	комплекс <b>2</b>	Δδ(Нур)
C <sup>2</sup> -Н	142.91	147.60	4.69
C <sup>8</sup> -Н	138.30	142.25	3.95
C <sup>4</sup>	151.67	154.50	2.83
C <sup>5</sup>	117.74	120.73	2.99
C <sup>6</sup>	153.85	157.30	3.45

структурной модели для получения корректного результата. Это в значительной степени усложняет процедуру подгонки, но уточнение положения ближайших атомов углерода позволяет определить тип координации лигандов.

Анализ известных кристаллографических данных (Cambridge Structural Database) показал, что при бидентатной координации 4d металла аспарагиновой кислотой или гипоксантином, расстояние от металла до ближайших атомов углерода находится в диапазоне 2.4-2.6 Å, а при монодентатной координации расстояние от металла до атомов углерода значительно больше и равно примерно 3.0 Å как для аспарагиновой кислоты, так и для гипоксантина.

В табл. 3 приведены структурные параметры, полученные в процессе подгонки экспериментальных EXAFS спектров. Так как вклады атомов кислорода и азота невозможно разделить при помощи EXAFS спектров, ближайшая координационная сфера обозначается как N/O.

Для иллюстрации чувствительности EXAFS спектроскопии к изменениям в ближайшем атомном окружении, показано сравнение подгонок для образца с аспарагиновой кислотой на основании двух альтернативных моделей соединения **1**: Rh(Asp)(Asp)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и Rh(Asp)<sub>2</sub>Cl·H<sub>2</sub>O. При этом,

Таблица 3.

Структурные параметры для соединений **1** и **2**, полученные в результате обработки EXAFS спектров. (Для соединения **1** представлены данные уточнения двух моделей: [Rh(Asp)(Asp)Cl<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O и Rh(Asp)<sub>2</sub>Cl·H<sub>2</sub>O)

Образец		CN	σ <sup>2</sup> , Å <sup>2</sup>	R, Å	ΔE, eV	R-factor
Rh(Asp)(Asp)Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	N/O	4	0.007	2.06	2.65	0.005
	Cl	2	0.003	2.33		
	C	4	0.003	2.51		
Rh(Asp) <sub>2</sub> Cl·H <sub>2</sub> O	N/O	4	0.006	2.06	4.07	0.018
	O	1	0.003	2.15		
	Cl	1	0.002	2.33		
Rh(Нур) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	C	3	0.003	2.54	1.17	0.009
	N/O	3	0.002	2.05		
	Cl	3	0.002	2.32		
	C	2	0.003	2.59		
	C	1	0.003	3.06		

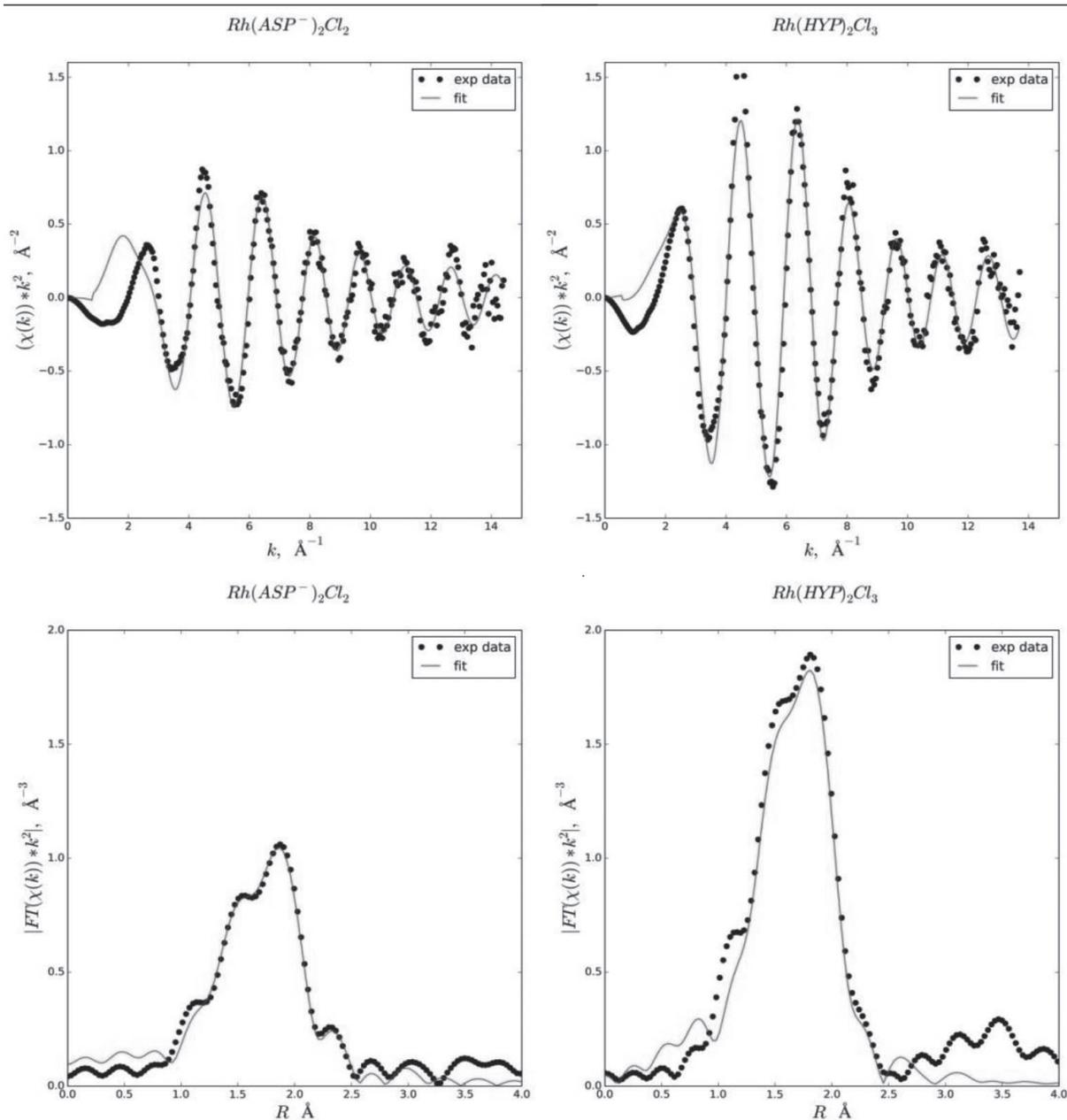


Рис. 2. Осциллирующие части модельных (красные линии) и экспериментальных (чёрные точки) EXAFS-спектров (верхний ряд) и соответствующие им фурье-трансформанты (нижний ряд)

как показали результаты подгонки, при замещении атома хлора кислородом, представляющим координацию молекулой воды, происходит существенный рост параметра  $R$ -фактор, указывающий на высокую степень соответствия модели и экспериментальных данных.

На основании анализа EXAFS-спектров и модельных подгонок, а также совокупности данных ИК- и ЯМР-спектроскопии предложены наиболее вероятные молекулярные структуры 1 (рис. 3) и 2 (рис. 4).

Для проверки достоверности предлагаемых трехмерных моделей выполнено сопоставление

расчетных (К краевых) и экспериментальных XANES спектров (рис. 5), подтвердившее корректность сделанных выводов.

Была изучена термическая деструкция 1 и 2. Исследование поведения соединений при нагревании показало, что оба комплекса подвергаются термолитизу в несколько стадий: дегидратация, происходящая при 50-100 °С; плавление (при 200-350 °С) с одновременным удалением хлороводорода, переходящее в разложение, связанное с выгоранием органической части молекулы. Конечным продуктом термической деструкции является родий. Устойчивых промежуточных фаз не образуется.

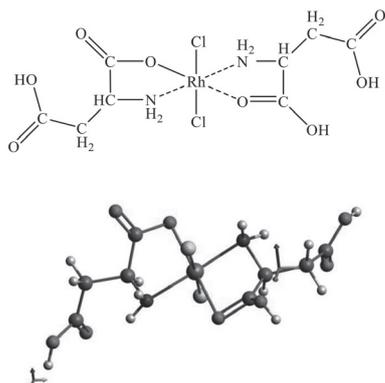


Рис. 3. Структурная формула (вверху) и молекулярная структура (внизу) соединения 1, построенная на основании данных EXAFS

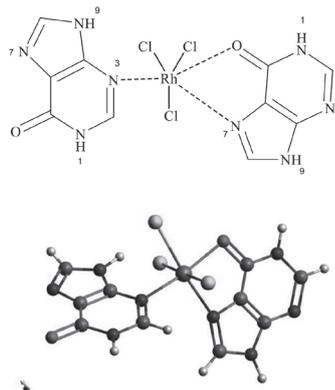


Рис. 4. Структурная формула (вверху) и молекулярная структура (внизу) соединения 2, построенная на основании данных EXAFS

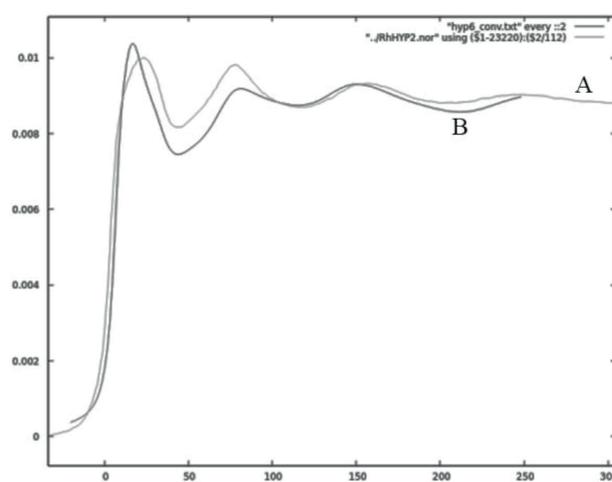
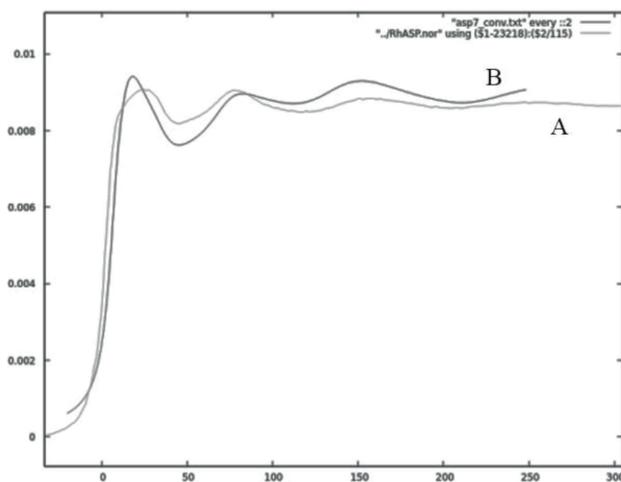


Рис. 5. Сравнение теоретических (А) и экспериментальных (В) XANES спектров на К-крае Rh для комплексов 1 (вверху) и 2 (внизу)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность всех проведенных исследований, а также имеющиеся литературные данные [21] дают возможность предположить строение комплексных соединений родия(III) с аспарагиновой кислотой (1) и гипоксантином (2).

Принимая во внимание хорошую растворимость комплексов Rh(III) в воде, они могут быть рекомендованы для предварительных тестов на биологическую активность в качестве потенциальных металлопрепаратов. Мы ожидаем, что комплекс 1 может выступать в качестве донора аспарагиновой кислоты в физиологических средах, поскольку в нем в качестве лиганда присутствует нейтральный фрагмент аспарагиновой кислоты.

*работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 02.а03.21.0008), РФФИ (грант № 16-29-10782 офу\_м).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muhammad N., Guo Z. // *Current Opinion in Chemical Biology*. 2014. Vol. 19, pp. 144-153.
2. Ndagi U., Mhlongo N., Soliman M.E. // *Drug Des. Dev. Ther.* 2017. Vol. 11, pp. 599-616.
3. Medici S., Peana M., Nurchi V.M., Lachowicz J.I., Crisponi G., Zoroddu M.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2015. Vol. 284, pp. 329-350.
4. Knoll J.D., Brewer K.J. // *Progress in Inorg. Chem.* 2014. Vol. 59, pp. 189-244.
5. Milutinović M.M., Bogojeski J.V., Klisurić O., Scheurer A., Elmroth S.K.C., Bugarić Ž.D. // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, pp. 15481-15491.
6. Ma D.L., Wang M., Mao Z., Yang C., Ng C.T., Leung C.-H. // *Dalton Trans.* 2016. Vol. 45, pp. 2762-2771.
7. Ma D.L., Liu L.J., Leung K.H., Chen Y.T., Zhong H.J., Chan D.S.H., Wang H.M.D., Leung C.H. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2014. Vol. 53. № 35, pp. 9390-9390.

8. Gupta G., Kumar J.M., Garci A.B., Nagesh N., Therrien B. // *Molecules*. 2014. Vol. 19, pp. 6031-6046.
9. Chifotides H.T., Dunbar K.R. // *Acc. Chem. Res.* 2005. Vol. 38, pp. 146-156.
10. Есина Н.Я., Курасова М.Н., Малага У.М., Молодкин А.К., Тачаев М.В., Шаповалова В.Е. // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2011. № 6. С. 71-75.
11. Молодкин А.К., Есина Н.Я., Курасова М.Н., Тачаев М.В., Андреева О.И. // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2013. № 2. С. 52-55.
12. Есина Н.Я., Курасова М.Н., Тачаев М.В., Малага У.М. // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2015. № 1. С. 23-26.
13. Малага У.М., Тачаев М.В., Есина Н.Я., Курасова М.Н. // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2018. № 1. С. 36-39.
14. Есина Н.Я., Курасова М.Н., Андреева О.И., Тачаев М.В., Кожухова И.И., Шэнхуа Ц., Годзишевская А.А., Митрофанова Е.С. // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2019. № 1. С. 29-32.
15. Máliková K., Masaryk L., Štarha P. // *Inorganics*. 2021. Vol. 9. Iss. 4, p. 26.
16. Newville M.J. // *Synchrotron Rad.* 2001. Vol. 8, pp. 96-100.
17. Joly Y. // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 63, pp. 125120-125129.
18. Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A., Lomachenko K.A., Bugaev A.L., Lamberti C., Gawelda W., Bressler C., Smolentsev G., Soldatov A.V., Jolyetc Y. // *Chem. Theory Comput.* 2015. Vol. 11, pp. 4512-4521.
19. Bunău O., Joly Y. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. Vol. 21, p. 345501.
20. Hedin L., Lundqvist B.I. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1971. Vol. 4, pp. 2064-2083.
21. Стеценко А.И., Яковлев К.И., Дьяченко С.А. // *Успехи химии*. 1987. Т. 56. № 9. С. 1533-1563.

*Российский университет дружбы народов*  
Курасова М. Н., кандидат химических наук,  
доцент кафедры неорганической химии  
e-mail: 206127@mail.ru

Есина Н. Я., кандидат химических наук, доцент  
кафедры неорганической химии  
e-mail: esina42@mail.ru

Андреева О. И., кандидат химических наук,  
ассистент кафедры неорганической химии  
e-mail: andreeva-oi@rudn.ru

Годзишевская А. А., магистр кафедры неорганической  
химии  
e-mail: 206127@mail.ru

Митрофанова Е. С., магистр кафедры неорганической  
химии  
e-mail: 206127@mail.ru

Курчатовский комплекс синхротронно-нейтронных  
исследований, НИЦ «Курчатовский Институт»  
Тригуб А. Л., кандидат физико-математических наук,  
научный сотрудник  
e-mail: alexander.trigub@gmail.com

*Peoples' Friendship University of Russia*  
Kurasova M. N., PhD., Associate Professor,  
Department of Inorganic Chemistry  
e-mail: 206127@mail.ru

Esina N. Y., PhD., Associate Professor,  
Department of Inorganic Chemistry  
e-mail: esina42@mail.ru

Andreeva O. I., PhD., Assistant Professor,  
Department of Inorganic Chemistry  
e-mail: andreeva-oi@rudn.ru

Godzishvskaya A. A. master of the Department  
of Inorganic Chemistry  
e-mail: 206127@mail.ru

Mitrofanova E. S. master of the Department of  
Inorganic Chemistry  
e-mail: 206127@mail.ru

Kurchatov complex for synchrotron and neutron  
investigations, National Research Center «Kurchatov  
Institute»  
Trigub A. L., PhD., researcher  
e-mail: alexander.trigub@gmail.com

Курасова М. Н., Есина Н. Я., Андреева О. И., Тригуб А. Л., Тачаев М. В., Годзишевская А. А.,  
Митрофанова Е. С., Коноплев В. Е.

Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К.А. Тимирязева

Тачаев М. В., кандидат химических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии машиностроения

e-mail: m.tatchaev@rgau-msha.ru

Russian State Agrarian University - Moscow Timiryazev Agricultural Academy

Tachaev M. V., PhD., Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering Technology

e-mail: m.tatchaev@rgau-msha.ru

\*Коноплев В. Е., кандидат химических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии машиностроения

e-mail: vido0502@gmail.com

\*Konoplev V. E., PhD., Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering Technology

e-mail: vido0502@gmail.com

## COMPLEX COMPOUNDS OF RHODIUM(III) WITH ASPARTIC ACID AND HYPOXANTHINE

M. N. Kurasova<sup>1</sup>, N. Y. Esina<sup>1</sup>, O. I. Andreeva<sup>1</sup>, A. L. Trigub<sup>2</sup>, M. V. Tachaev<sup>3</sup>,  
A. A. Godzishvskaya<sup>1</sup>, E. S. Mitrofanova<sup>1</sup>, V. E. Konoplev<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Peoples' Friendship University of Russia

<sup>2</sup>National Research Center «Kurchatov Institute»

<sup>3</sup>Russian State Agrarian University - Moscow Timiryazev Agricultural Academy

**Abstract.** The wide range of application of metal complexes that selectively recognize individual nucleobases is a sufficient basis for studying the structure and specific properties of such compounds. Various rhodium complexes have already been synthesized and studied. Such complexes have a high selectivity to certain types of cancer cells. Bimetallic rhodium complexes bind well to purine bases and DNA fragments. The study of the complex formation of rhodium with amino acids and nucleobases showed a sufficiently high stability of the complexes in the aquatic environment. This also makes them attractive in bioactivity studies. It seemed interesting to synthesize new rhodium compounds, isolate them in an individual state and investigate their properties. Rhodium(III) complexes containing biologically active natural ligands were synthesized by direct reaction of an aqueous solution of rhodium trichloride with aspartic acid and a purine base hypoxanthine. Using the methods of elemental analysis, NMR and IR spectroscopy, as well as EXAFS/XANES in the solid state and in aqueous solutions, some properties are characterized and the structure of the obtained complexes is determined: Rh(Asp)(Asp)Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O and Rh(Гип)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. Argentometric titration did not show the presence of chloride ions in the complexes. This suggests that they are located in the inner sphere. To verify the reliability of the proposed three-dimensional models, a comparison of the calculated (K-edge) and experimental XANES spectra was performed. This confirmed the correctness of the conclusions made. Aspartic acid is a bidentate ligand due to the carboxyl group and the amino group. The IR spectrum of the resulting complement contains bands of the non-ionized carboxyl group. Analysis of the shift of the absorption bands in the complex with hypoxanthine showed that Rh(III) coordinates through the nitrogen atoms of the N<sup>3</sup>, N<sup>7</sup> of the heterocycle, as well as through the oxygen atom of the C=O group. The thermal stability of the complexes was also studied. The study of the behavior of compounds during heating showed that both complexes undergo thermolysis in several stages: dehydration, occurring at 50-100 °C; melting (at 200-350 °C) with simultaneous removal of hydrogen chloride, passing into decomposition associated with the burning out of the organic part of the molecule. The final product of thermal degradation is rhodium. Stable intermediate phases are not formed.

**Keywords:** rhodium(III), aspartic acid, hypoxanthine, complex compounds, EXAFS and XANES spectroscopy

## REFERENCES

1. Muhammad N., Guo Z., Current Opinion in Chemical Biology, 2014, Vol. 19, pp. 144-153. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2014.02.003>.
2. Ndagi U., Mhlongo N., Soliman M.E., Drug Des. Dev. Ther., 2017, Vol. 11, pp. 599-616. DOI: <https://doi.org/10.2147/DDDT.S119488>.
3. Medici S., Peana M., Nurchi V.M., Lachowicz J.I., Crisponi G., Zoroddu M.A., Coord. Chem. Rev., 2015, Vol. 284, pp. 329-350. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.08.002>.
4. Knoll J.D., Brewer K.J., Progress in Inorg. Chem., 2014, Vol. 59, pp. 189-244. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118869994.ch02>.
5. Milutinović M.M., Bogojeski J.V., Klisurić O., Scheurer A., Elmroth S.K.C., Bugarčić Ž.D., Dalton Trans., 2016, Vol. 45, pp. 15481-15491. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6DT02772E>.
6. Ma D.L., Wang M., Mao Z., Yang C., Ng C.T., Leung C.-H., Dalton Trans., 2016, Vol. 45, pp. 2762-2771. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5DT04338G>.
7. Ma D.L., Liu L.J., Leung K.H., Chen Y.T., Zhong H.J., Chan D.S.H., Wang H.M.D., Leung C.H., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2014, Vol. 53, No. 35, pp. 9390-9390. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201406152>.
8. Gupta G., Kumar J.M., Garci A.B., Nagesh N., Therrien B., Molecules, 2014, Vol. 19, pp. 6031-6046. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules19056031>.
9. Chifotides H.T., Dunbar K.R., Acc. Chem. Res., 2005, Vol. 38, pp. 146-156. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar0302078>.
10. Esina N.Y., Kurasova M.N., Malaga W.M., Molodkin A.K., Tachaev M.V., Shapovalova V.E., Scientific and Technical Volga region Bulletin, 2011, No. 6, pp. 71-75. Available at: <http://ntvp.ru/en/archive-vypuskov>.
11. Molodkin A.K., Esina N.Y., Kurasova M.N., Tachaev M.V., Andreeva O.I., Scientific and Technical Volga region Bulletin, 2013, No. 2, pp. 52-55. Available at: <http://ntvp.ru/en/archive-vypuskov>.
12. Esina N.Y., Kurasova M.N., Tachaev M.V., Malaga U.M., Scientific and Technical Volga region Bulletin, 2015, No. 1, pp. 23-26. Available at: <http://ntvp.ru/archive-vypuskov>.
13. Malaga W.M., Tachaev M.V., Esina N.Y., Kurasova M.N., Scientific and Technical Volga region Bulletin, 2013, No. 1, pp. 36-39. Available at: <http://ntvp.ru/archive-vypuskov>.
14. Esina N.Y., Kurasova M.N., Andreeva O.I., Tachaev M.V., Kozhuhova I.I., Shenhua T., Godzishvskaya A.A., Mitrofanova E.S., Scientific and Technical Volga region Bulletin, 2019, No. 1, pp. 29-32. Available at: <http://ntvp.ru/archive-vypuskov>.
15. Málíková K., Masaryk L., Štarha P., Inorganics, 2021, Vol. 9, No. 4, p. 26. DOI: <https://doi.org/10.3390/inorganics9040026>.
16. Newville M.J., Synchrotron Rad., 2001, Vol. 8, pp. 96-100. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0909049500016290>.
17. Joly Y., Phys. Rev. B., 2001, Vol. 63, pp. 125120-125129. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125120>.
18. Guda S.A., Guda A.A., Soldatov M.A., Lomachenko K.A., Bugaev A.L., Lamberti C., Gawelda W., Bressler C., Smolentsev G., Soldatov A.V., Jolyetc Y., Chem. Theory Comput., 2015, Vol. 11, pp. 4512-4521. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00327>.
19. Bunău O., Joly Y., J. Phys.: Condens. Matter., 2009, Vol. 21, p. 345501. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/34/345501>.
20. Hedin L., Lundqvist B.I., J. Phys. C: Solid State Phys., 1971, Vol. 4, pp. 2064-2083. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/4/14/022>.
21. Stecenko A.I., Yakovlev K.I., Dyacenko S.A., Rus. Chem. Rev., 1987, Vol. 56, No. 9, pp. 1533-1563. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1987v056n09ABEH003311>.