

На правах рукописи

МАНЖЕЛИЙ ЕВГЕНИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

НОВЫЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ТЕРПИРИДИНЫ С РАСШИРЕННОЙ СИСТЕМОЙ  
СОПРЯЖЕНИЯ И ИХ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С РОДИЕМ И  
РУТЕНИЕМ

(02.00.03 – органическая химия)  
(02.00.01 – неорганическая химия)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва-2014

Работа выполнена на кафедре органической химии в лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор  
Белоглазкина Елена Кимовна

доктор химических наук, доцент  
Мажуга Александр Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Злотин Сергей Григорьевич,  
Институт органической химии  
имени Н.Д. Зелинского РАН

доктор химических наук  
Горбунова Юлия Германовна,  
Институт общей и неорганической химии  
имени Н.С. Курнакова РАН

Ведущая организация: Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева

Защита диссертации состоится «11» апреля 2014 года в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 501.001.97 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, в.н.с.

Кардашева Ю.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из важных направлений современной органической и неорганической химии является синтез и исследование свойств и возможного практического использования координационных соединений на основе переходных металлов и гетероциклических органических лигандов. Координационные соединения полипиридиновых лигандов и, в частности, производных 2,2':6',2"-терпиридина, привлекают внимание исследователей в связи с простотой получения и высокой устойчивостью, а также возможностью варьирования химических и физических свойств образующихся комплексов путём структурных модификаций лиганда и выбора различных сочетаний ионов металлов в случае би- и полиядерных координационных соединений. Однако, хотя комплексообразование терпиридиновых лигандов с переходными металлами 4-го периода описано достаточно подробно, сведения о комплексах с поздними переходными металлами намного более скудны. Рутений и родий представляют значительный интерес как металлы-комплексообразователи из-за способности получающихся комплексных соединений с 2,2':6',2"-терпиридинами к поглощению в видимой области спектра, соответствующей энергии переноса заряда от металла к лиганду. Терпиридиновые комплексы Ru и Rh могут найти применение при создании новых фотолюминесцентных материалов, участвовать в различных каталитических, электрохимических и фотохимических процессах, использоваться для фотосенсибилизации полупроводников и проявлять различные типы биологической активности.

Модификация поверхности наночастиц (НЧ) золота комплексными соединениями органических лигандов, имеющих в своем составе дополнительный серосодержащий фрагмент, позволяет получать новые материалы, свойства которых оптические, химические, электрохимические и каталитические - определяются металлом-комплексообразователем. При этом наличие в органическом лиганде атома серы(II) обеспечивает возможность адсорбции на поверхности НЧ за счет образования исключительно прочной ковалентной связи Au-S.

Таким образом, разработка методов получения новых серосодержащих производных 2,2':6',2"-терпиридинов и координационных соединений Ru и Rh на их

основе, а также исследование их физико-химических и биологических свойств и способности адсорбироваться на золотой поверхности, представляется актуальной задачей. Наличие дополнительного бензольного цикла, сопряженного с терпиридиновой системой, должно приводить к уменьшению разницы в энергии между ВЗМО и НСМО лиганда и как следствие – к облегчению переноса электрона между граничными орбиталями и соответствующему изменению электро- и фотохимических свойств лигандов и их производных.

**Цель работы.** Целями данной диссертационной работы являются:

а) разработка методов синтеза производных 4'-фенилен-2,2':6',2"-терпиридина с дополнительными серосодержащими группировками различной природы (сульфиды, тиолы и дисульфиды, тиоацетаты, тиогидантоины); б) изучение реакций комплексообразования полученных лигандов с солями рутения и родия; в) исследование физико-химических свойств и биологической активности полученных комплексов.

**Научная новизна и практическая значимость.** Разработаны методы синтеза ранее не описанных и оптимизированы методы синтеза известных бифункциональных органических лигандов, имеющих в своём составе аурофильный (сульфидный, тиольный, дисульфидный, тиоацетатный) и фенилтерпиридиновый фрагменты. Впервые синтезирован новый класс органических лигандов – 5-терпиридилфенилметилден-замещенные 2-тиогидантоины. Исследованы координационные свойства полученных лигандов в реакциях с солями Rh(III), Ru(III), Ru(II). Синтезированы ранее не описанные моно- и бис-терпиридиновые координационные соединения Rh(III) и Ru(II). Проведено электрохимическое исследование полученных комплексных соединений. Показана возможность образования металлокомплексных поверхностей на основе полученных координационных соединений на поверхности золотых электродов. Установлен характер агрегации золотых наночастиц под действием растворов комплексных соединений аурофильных терпиридинов с Ru(II) и Rh(III). Проведено исследование цитотоксичности и антибактериальной активности полученных металлокомплексов.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи и 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

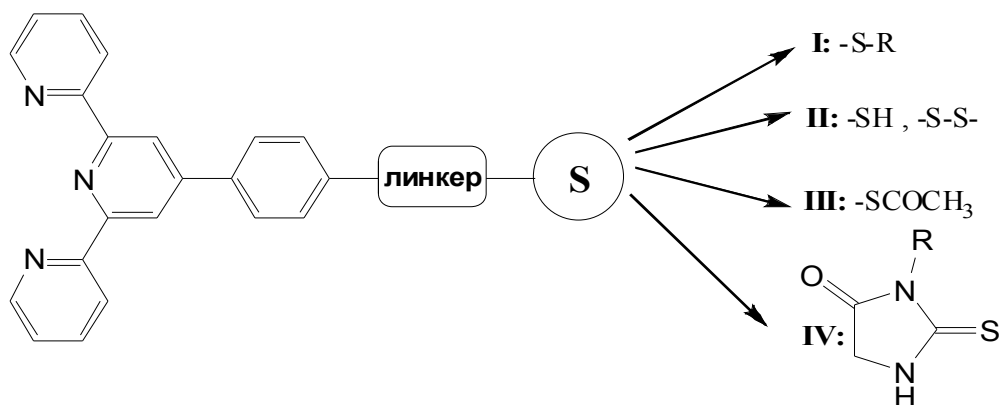
**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на II Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2012), Международной конференции «Nanomaterials: Application & Properties 2012» (Алушта, 2012), Международной конференции «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, 2013), Кластере конференций по органической химии «ОргХим-2013» (Санкт-Петербург, 2013), XX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик-2013).

**Объем и структура диссертационной работы.** Диссертационная работа изложена на 136 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов; содержит 4 таблицы, список цитируемой литературы из 260 наименований, 13 приложений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Синтез лигандов.

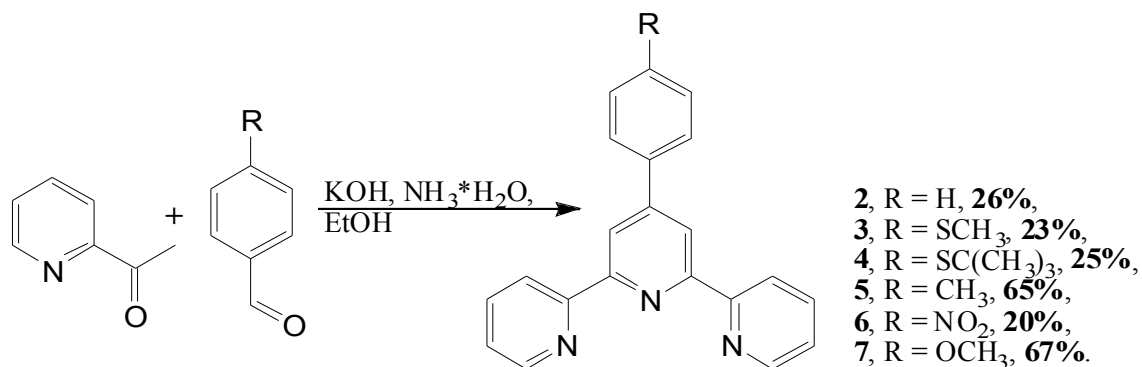
Ниже приведена общая схема строения синтезированных аурофильных терпиридинов. Целевые молекулы состоят из трёх структурных фрагментов: 4'-фенилен-2,2':6',2"-терпиридиновой системы, серосодержащей группировки и соединяющего их фрагмента-линкера. В качестве серосодержащих группировок были выбраны сульфидные (группа I), тиольные и дисульфидные (группа II), тиацетатные (группа III), а также тионные в составе 2-тиогидантоинового фрагмента (группа IV).



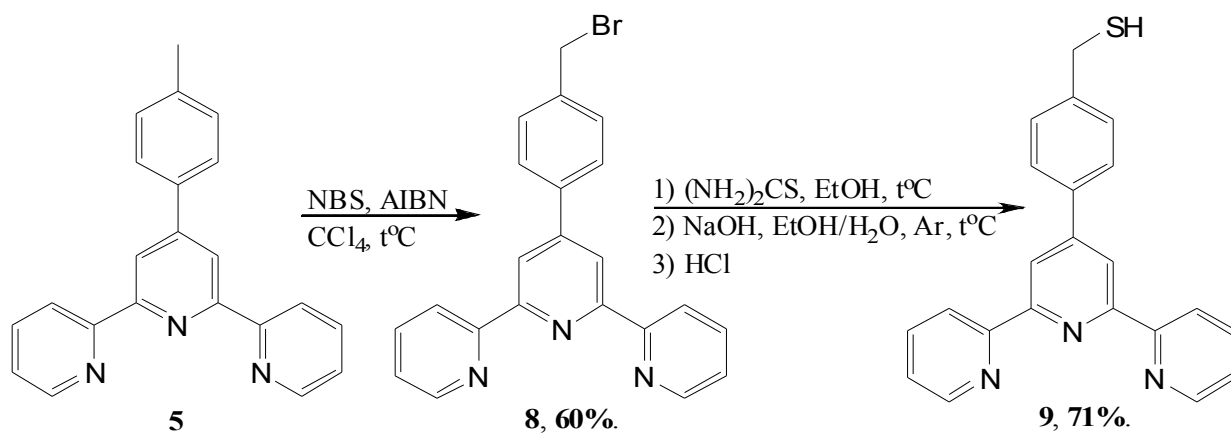
**1.1. Синтез лигандов I и II группы.** В качестве исходного соединения для синтеза *трет*-бутилтио-содержащих терпиридинов был получен 4-(*трет*-бутилтио)бензальдегид **1** по реакции нуклеофильного ароматического замещения между пара-нитробензальдегидом и *трет*-бутилмеркаптаном:



Терпиридины **2-7** синтезировали конденсацией Крэнке из соответствующих альдегидов:

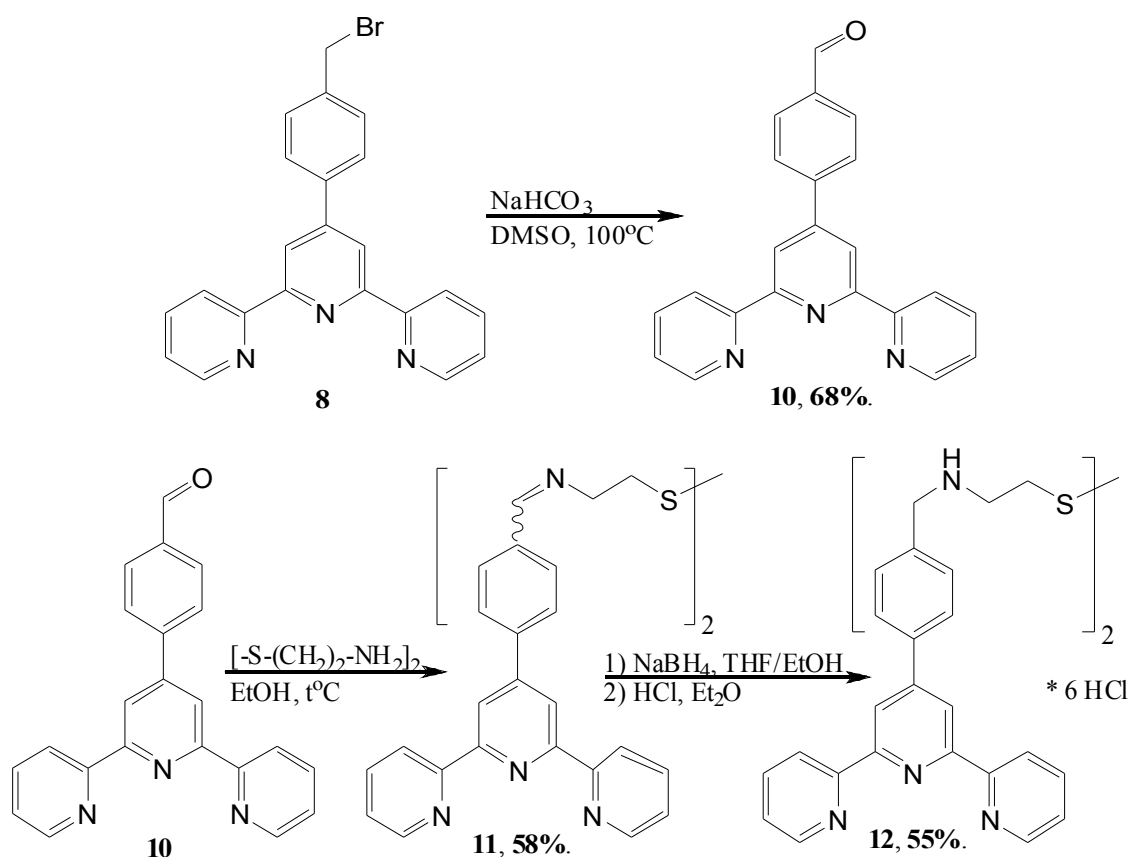


[4-(2,2':6',2''-Терпиридин-4'-ил)фенил]метантиол **9** был получен в две стадии из 4'-(4-метилфенил)-2,2':6',2''-терпиридина **5** бромированием N-бромсукцинимидом с последующим нуклеофильным замещением брома действием тиомочевины и гидролизом тиурониевой соли:

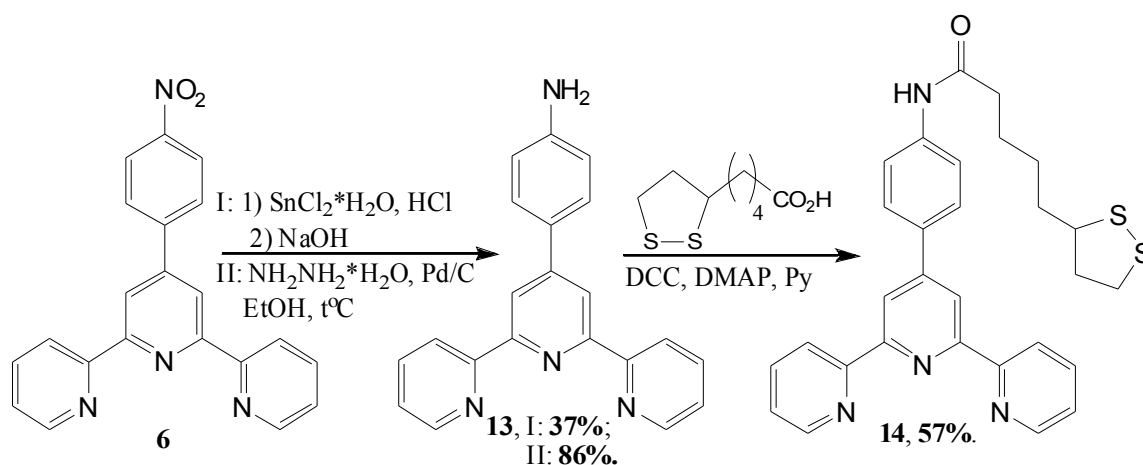


Альтернативным способом введения серосодержащей группировки в исходные терпиридины является взаимодействие терпиридин-содержащих электрофилов с нуклеофильными молекулами, имеющими в составе дополнительные дисульфидные группировки. В данной работе в качестве таких дисульфид-содержащих нуклеофилов были выбраны цистамин и липоевая кислота.

При взаимодействии цистамина с альдегидом **10**, синтезированным обработкой бромидом **8** гидрокарбонатом натрия в ДМСО, был получен имин **11**, восстановленный далее до амина **12** действием боргидрида натрия:

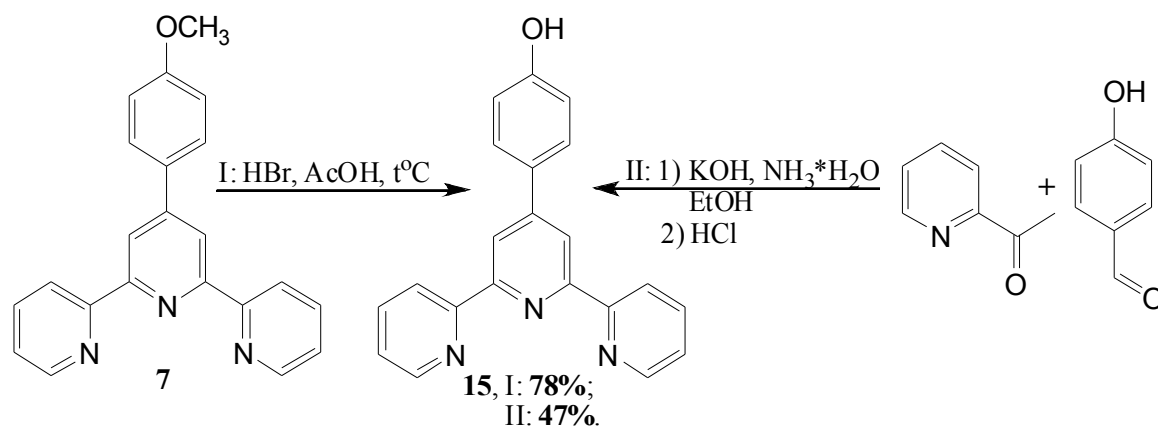


Для получения терпиридина, содержащего фрагмент липоевой кислоты, 4'-[4-нитрофенил]-2,2':6,2''-терпиридин **6** был восстановлен до амина **13** хлоридом олова или гидразингидратом в присутствии 10%-ного палладия на угле. Второй метод привел к получению целевого соединения с существенно большим выходом. Амид **14** синтезировали реакцией карбодиимидного синтеза в мягких условиях, позволяющих избежать нежелательных превращений лабильной дисульфидной группировки липоевой кислоты.

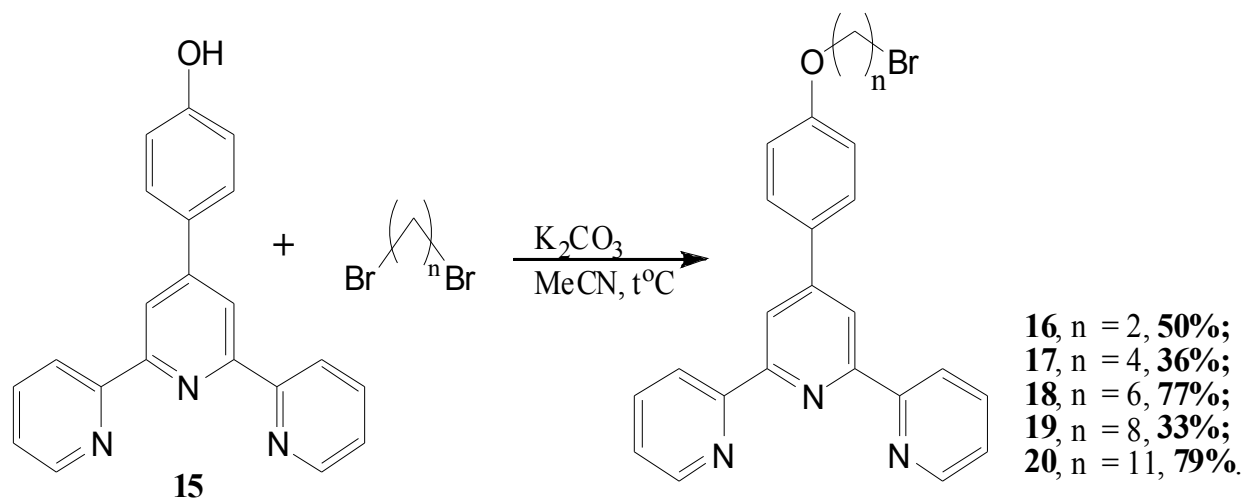


**1.2. Синтез лигандов III группы.** Для синтеза тиоацетил-содержащих тиогидантоинов в качестве исходных были выбраны  $\alpha,\omega$ -дибромалканы с различной

длинной полиметиленовой цепи и 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенол (**15**). Последний был получен гидролизом 4'-[4-метоксифенил]-2,2':6',2''-терпиридина (**7**) смесью концентрированной бромоводородной и ледяной уксусной кислот. Данная реакция оказалась очень чувствительной к концентрации используемой HBr. Альтернативная методика получения фенола **15** - конденсация Крэнке с *para*-гидроксибензальдегидом – протекает с меньшим выходом, чем суммарный выход синтеза с гидролизом эфира **7**, но даёт воспроизводимые выходы и более удобна синтетически.

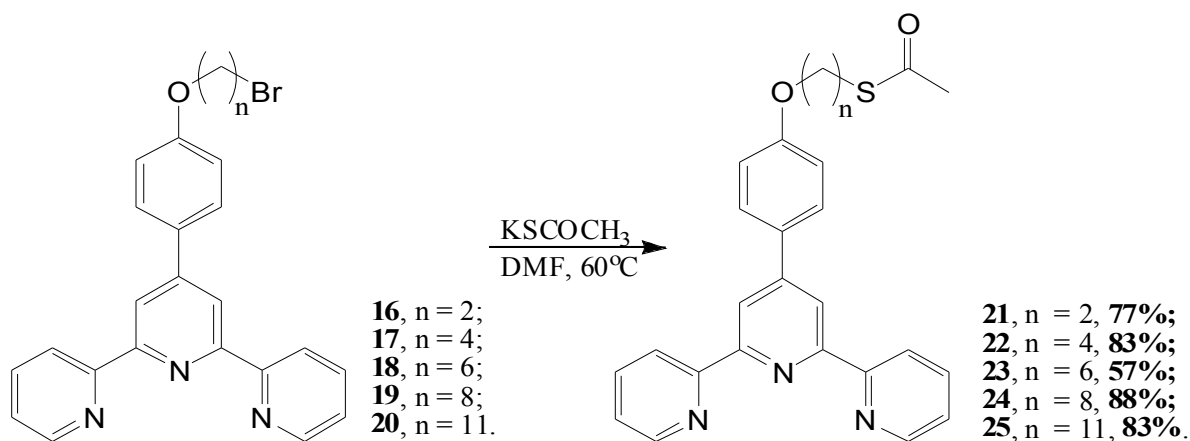


Далее фенол **15** вводили в реакции алкилирования  $\alpha,\omega$ -дибромалканами в присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , получая терпиридинфенилокси-содержащие алкилбромиды **16-20**.



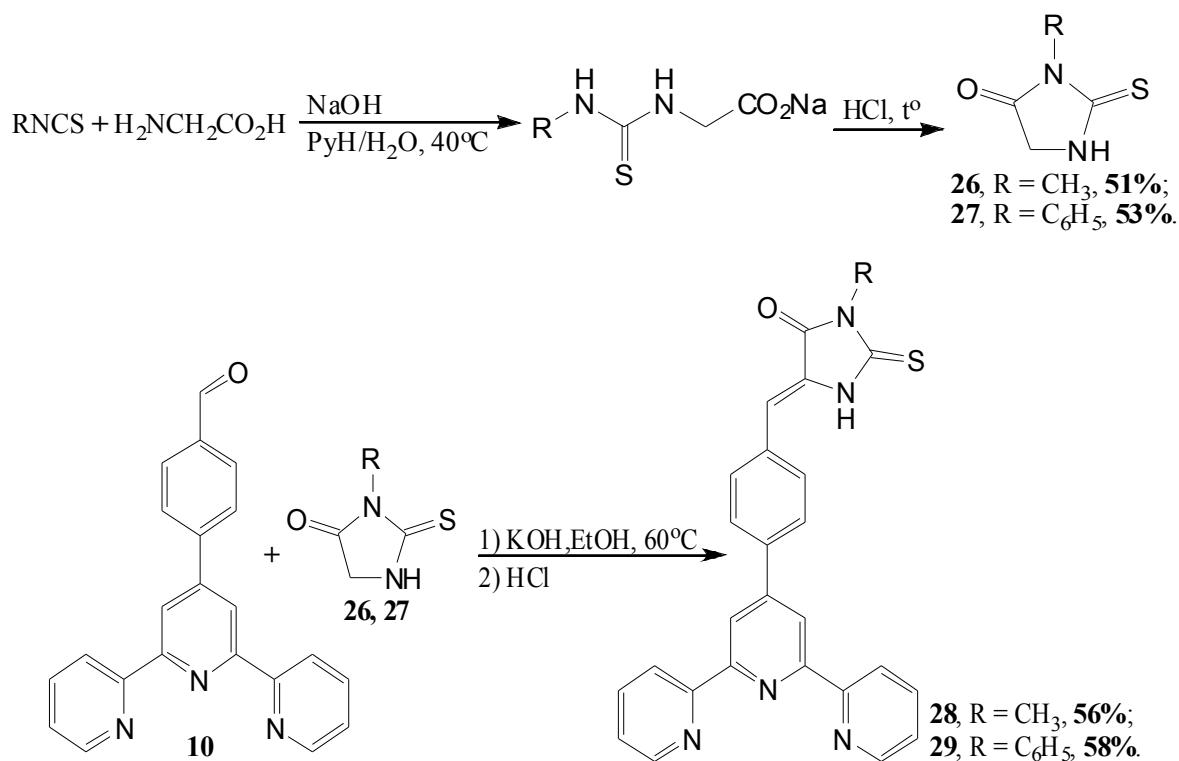
Реакцией с тиацетатом калия из бромидов **16-20** были синтезированы тиацетаты **21-25**.



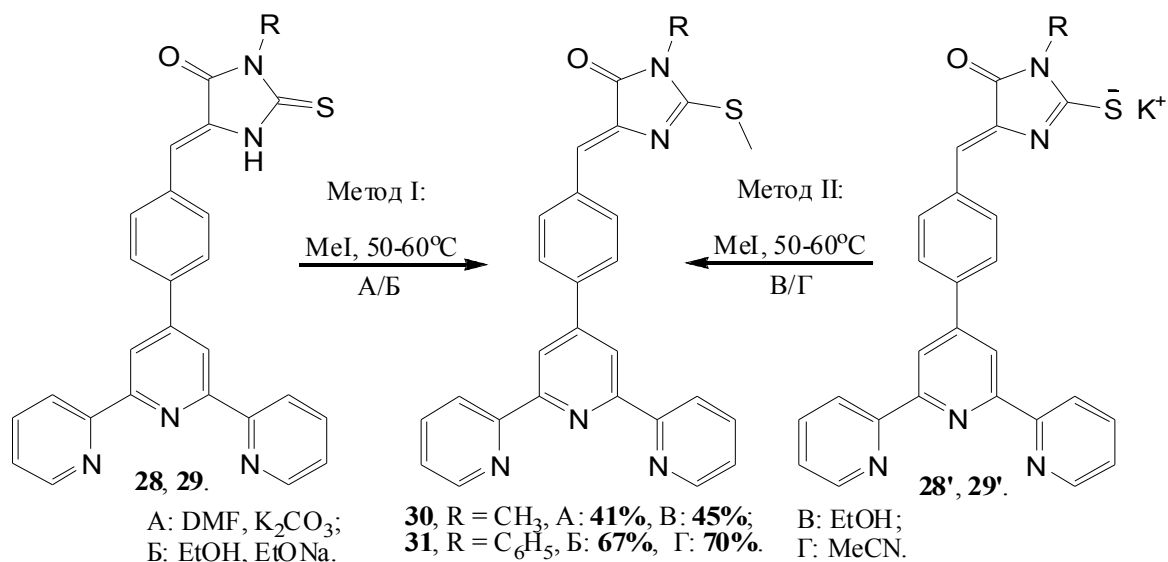


**1.3 Синтез лигандов IV группы.** К началу наших исследований терпиридин-содержащие тиогидантоины представляли собой неизвестный класс органических лигандов. Для их получения была выбрана катализируемая основанием реакция конденсации альдегида **10** с 2-тиогидантоина.

В результате конденсации альдегида **10** с N(3)-замещенными тиогидантоинами **26** и **27**, синтез которых представлен на схеме ниже, получены терпиридин-содержащие тиогидантоины **28** и **29**.



Для изучения закономерностей реагирования впервые полученных терпиридил-фенилметилден-тиогидантоинов с электрофилами соединения **28** и **29** и их калиевые соли были введены в реакцию с CH<sub>3</sub>I с получением S-алкилированных производных **30** и **31**.

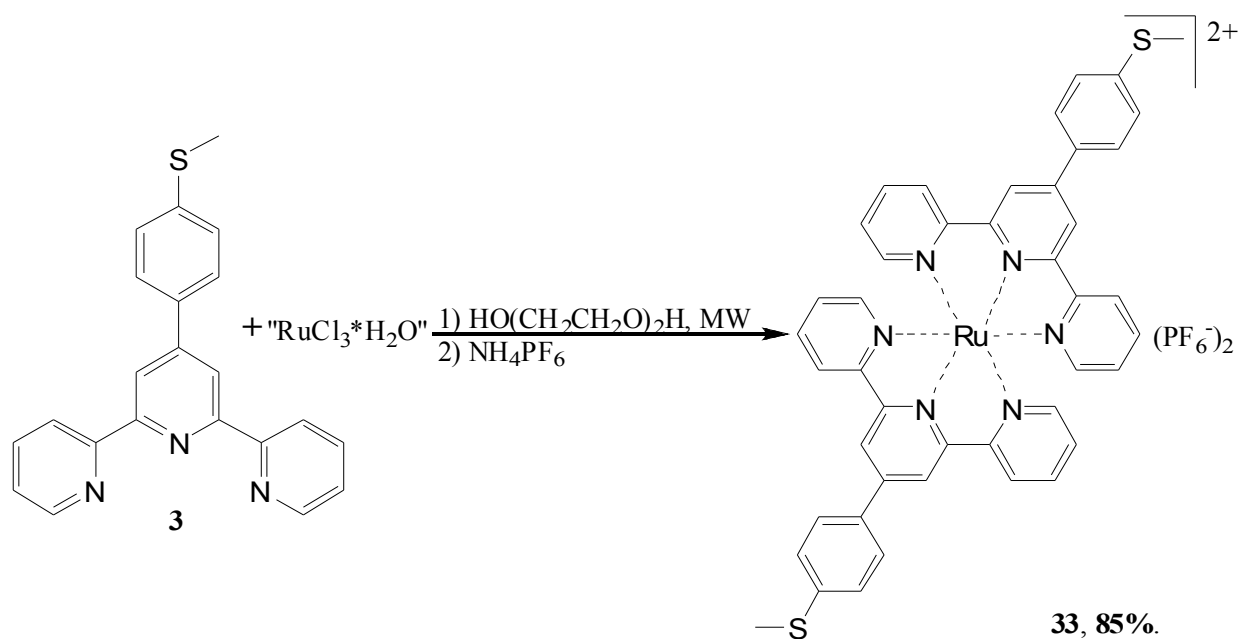


## 2. Синтез комплексных соединений рутения и родия с 2,2':6',2''-терпиридинами.

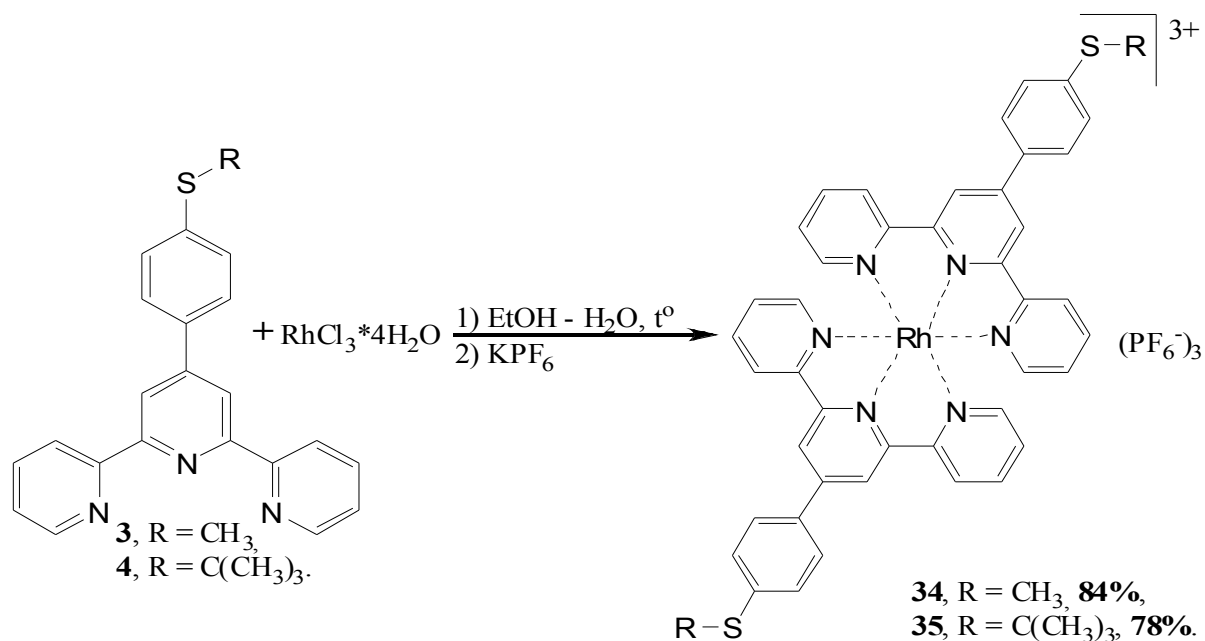
Модельные и серосодержащие 2,2':6',2''-терпиридины **2-4** (*I группа*), **9, 11, 12, 14** (*II группа*), **21-25** (*III группа*), **28-31** (*IV группа*) были исследованы в качестве лигандов в реакциях комплексообразования с солями рутения и родия. Целевыми координационными соединениями являлись симметричные бис-терпиридиновые и несимметричные терпиридин-фенантролиновые комплексы.

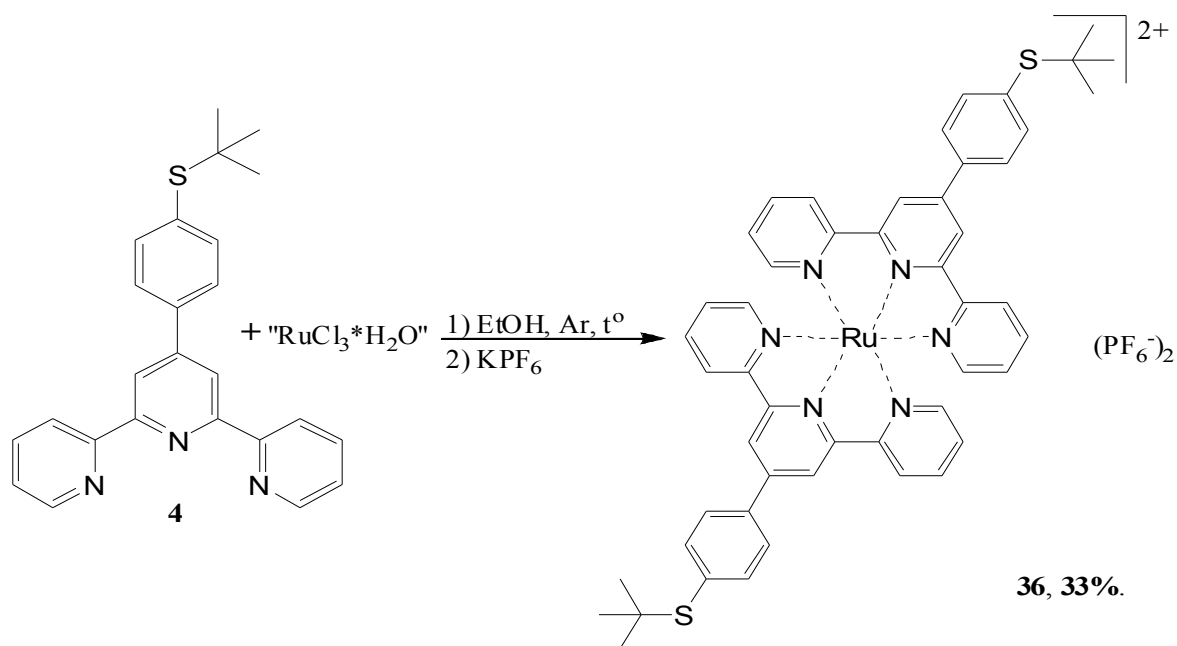
### 2.1. Синтез бис-терпиридиновых комплексных соединений.

**2.1.1 Синтез комплексных соединений с лигандами I группы.** На первом этапе исследования нами была оптимизированы условия синтеза описанного ранее комплекса Ru(II) с метилтио-содержащим лигандом **3**, что позволило получить комплекс **33** с выходом, почти в 9 раз превышающим представленный в литературе.



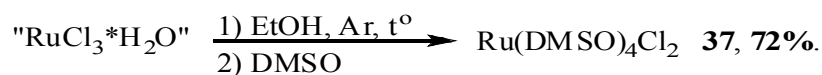
Однако, дальнейшее изучение реакций комплексообразования в условиях микроволнового облучения показало неприменимость данной методики для синтеза производных Rh(III) и комплексов с *трет*-бутил-арилсульфидным фрагментом. Поэтому родий-содержащие комплексы **34**, **35** и рутений-содержащий комплекс **36** были получены при совместном кипячении лиганда и соли металла в водно-спиртовой среде или в абсолютном этаноле.



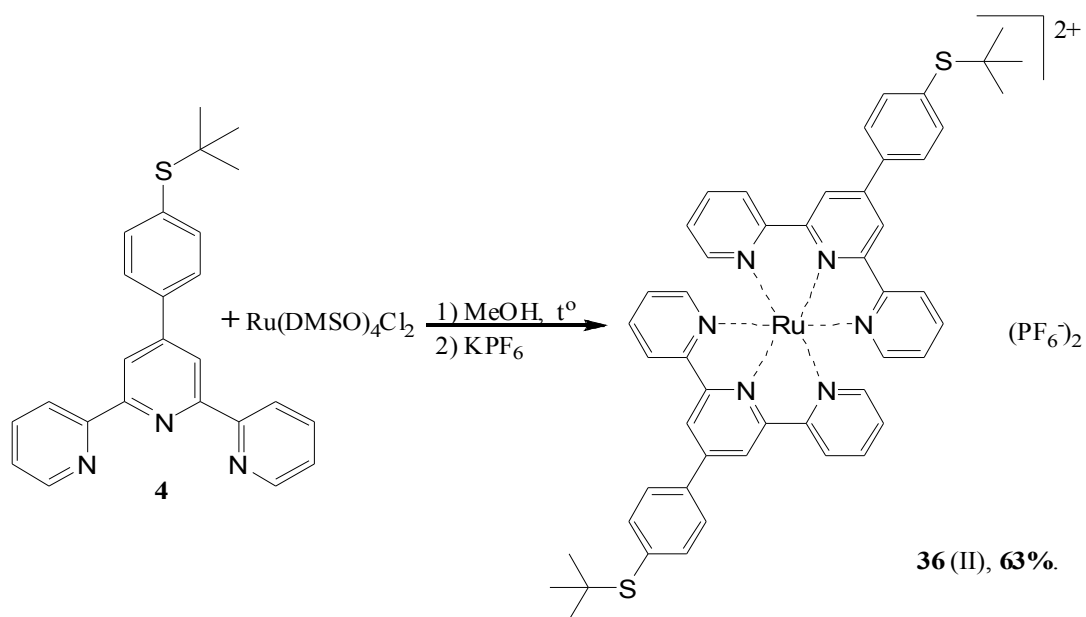


Нами было обнаружено, что при использовании коммерчески доступного хлорида рутения образующиеся терпиридиновые комплексы содержат значительные примеси побочных продуктов. Применение в качестве источника ионов рутения соли  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$  (**37**) позволило решить эту проблему и проводить реакции комплексообразования в более мягких условиях.

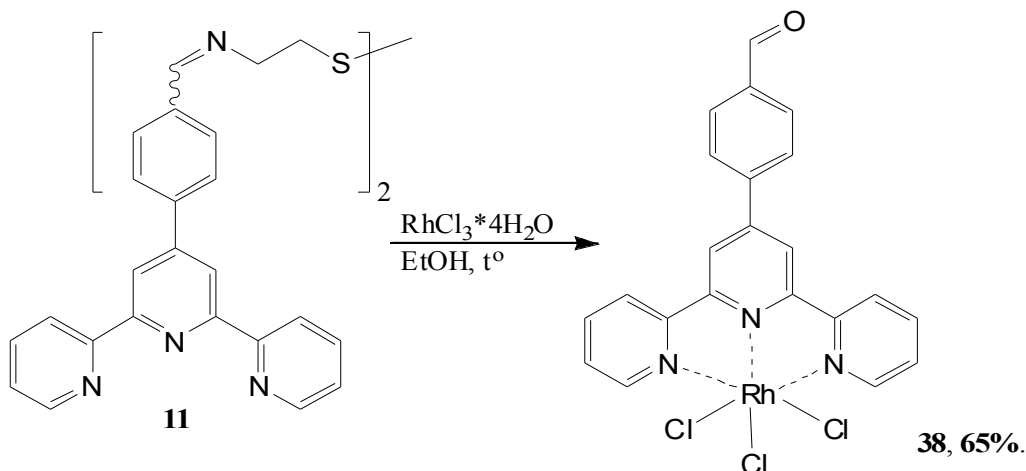
Исходный  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$  был получен взаимодействием  $\text{RuCl}_3$  с ДМСО:



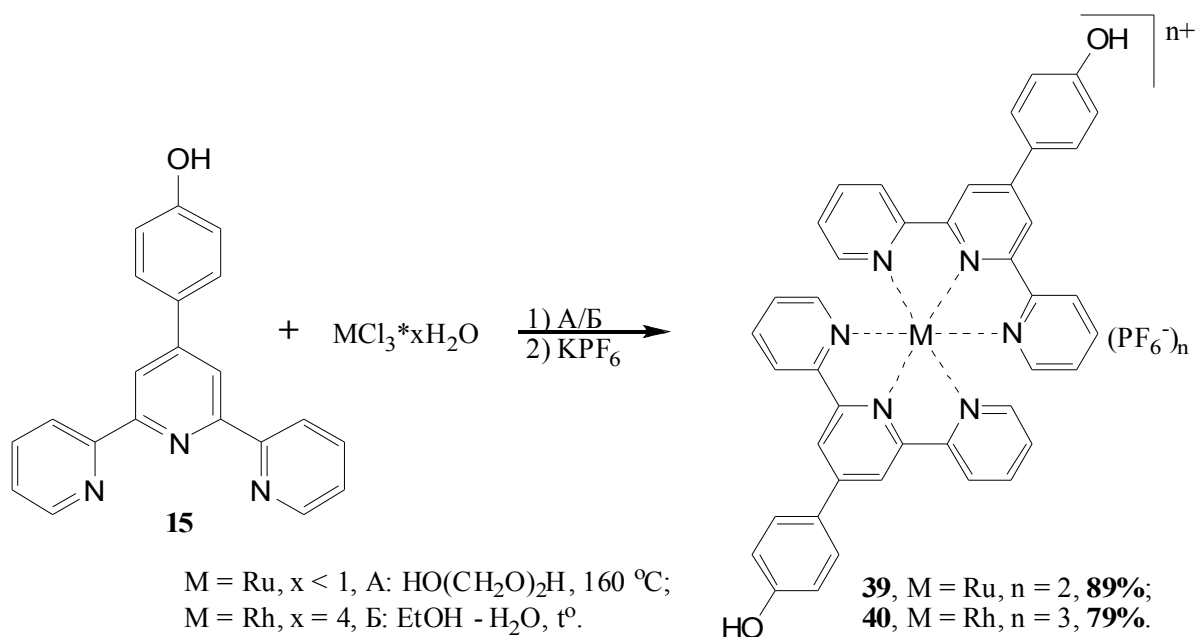
Взаимодействие полученного комплекса  $\text{Ru}(\text{II})$  с лигандом **4** привело к комплексу **36** с выходом 63%:



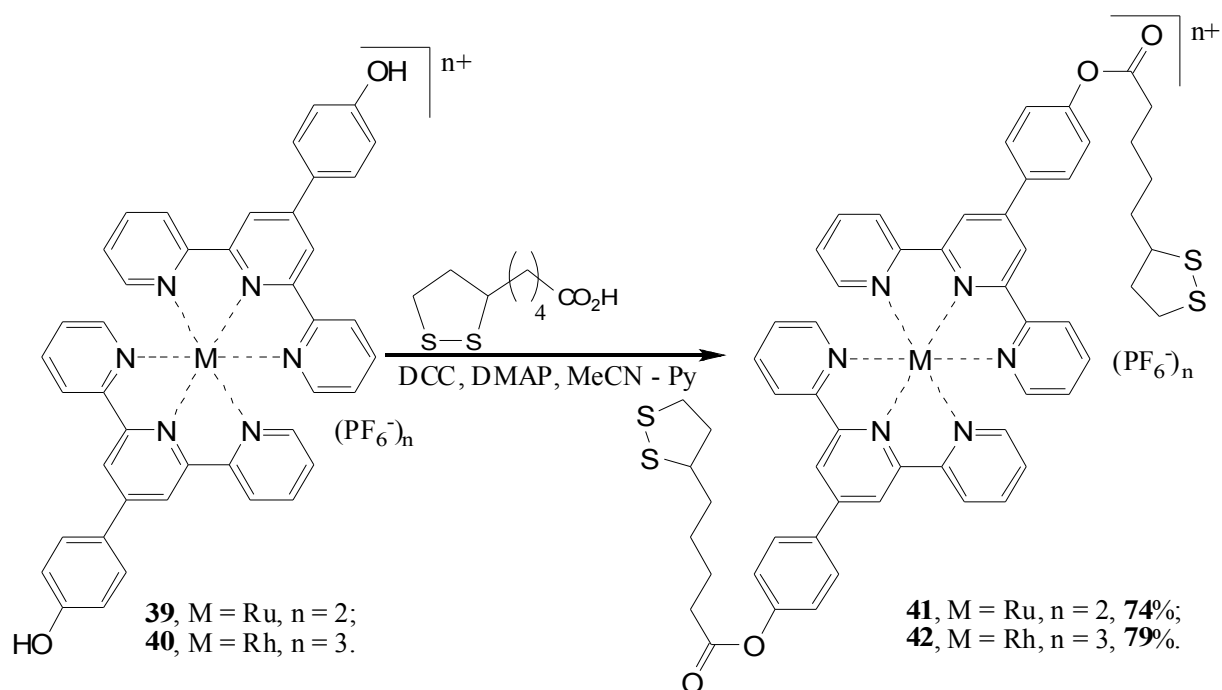
2.1.2 Синтез комплексных соединений с лигандами II группы. При взаимодействии терпиридина **11** с  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  образуется моно-лигандный родиевый комплекс **38** альдегида **10** – продукта гидролиза C=N-фрагмента лиганда **11**:



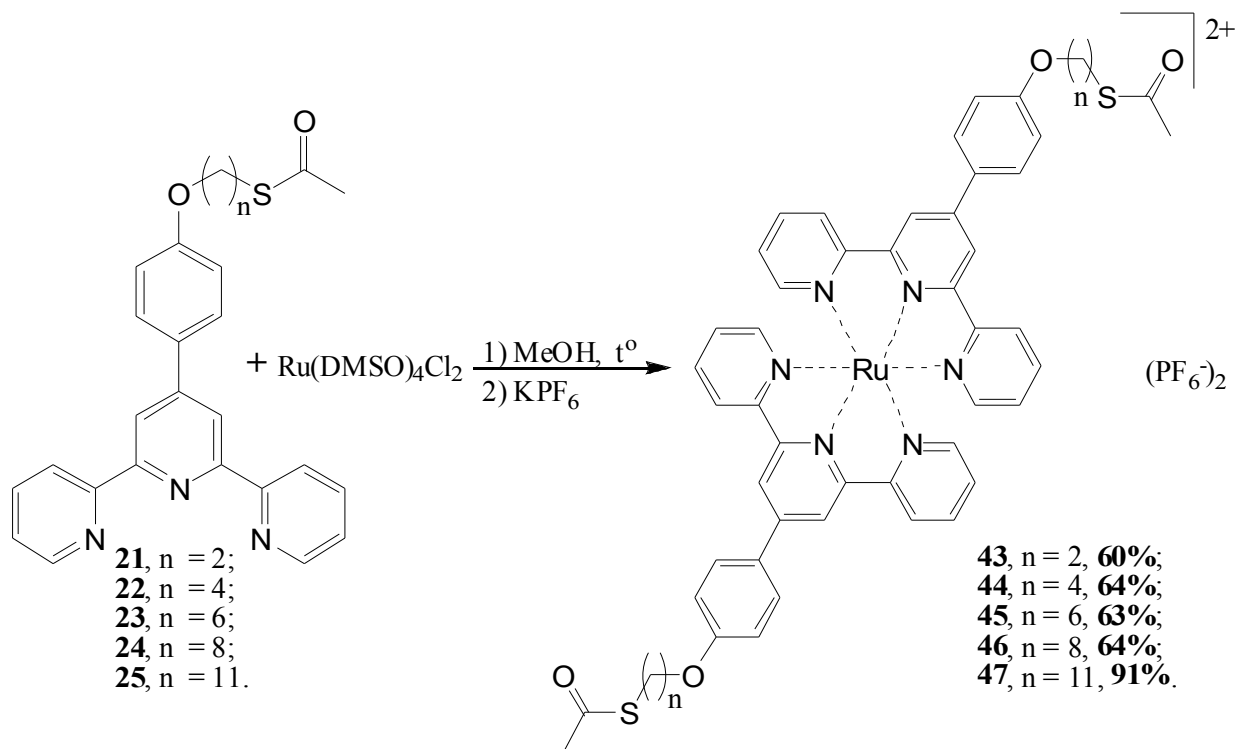
Для получения комплексов терпиридина **14** вначале были синтезированы бис-лигандные комплексы рутения и родия с терпиридин-содержащим фенолом **15**.



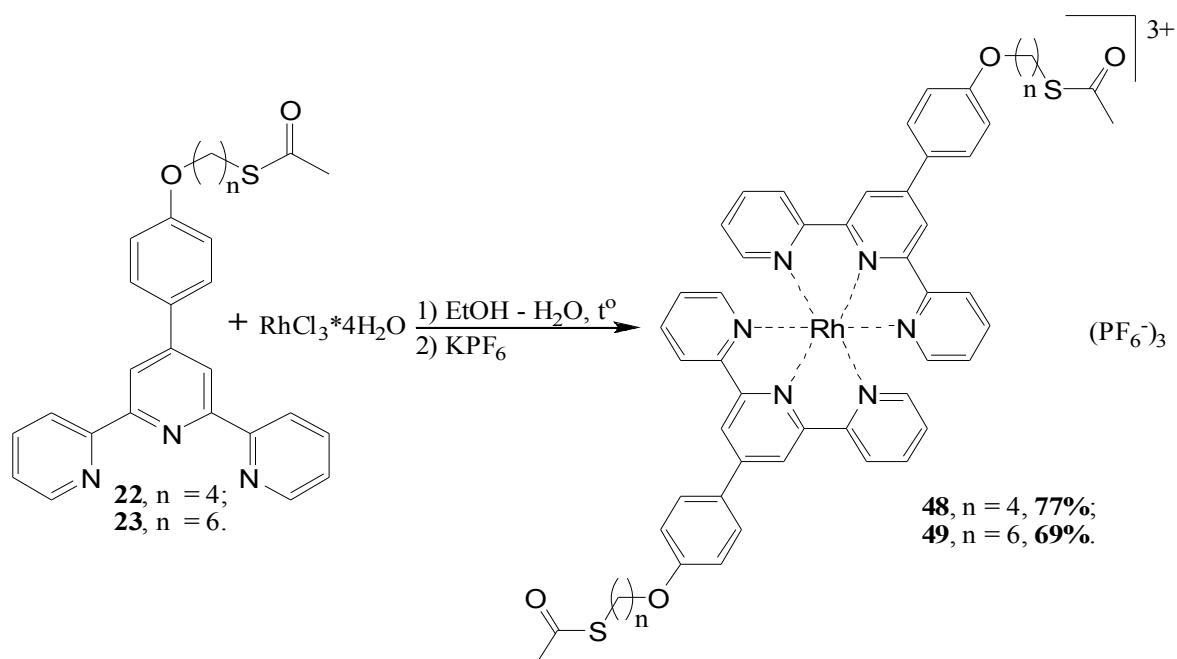
Далее проводили реакцию карбодиимидного синтеза между липоевой кислотой и комплексами **39** и **40**. Такая методика позволила выделить соединения **41** и **42** с высокими выходами.



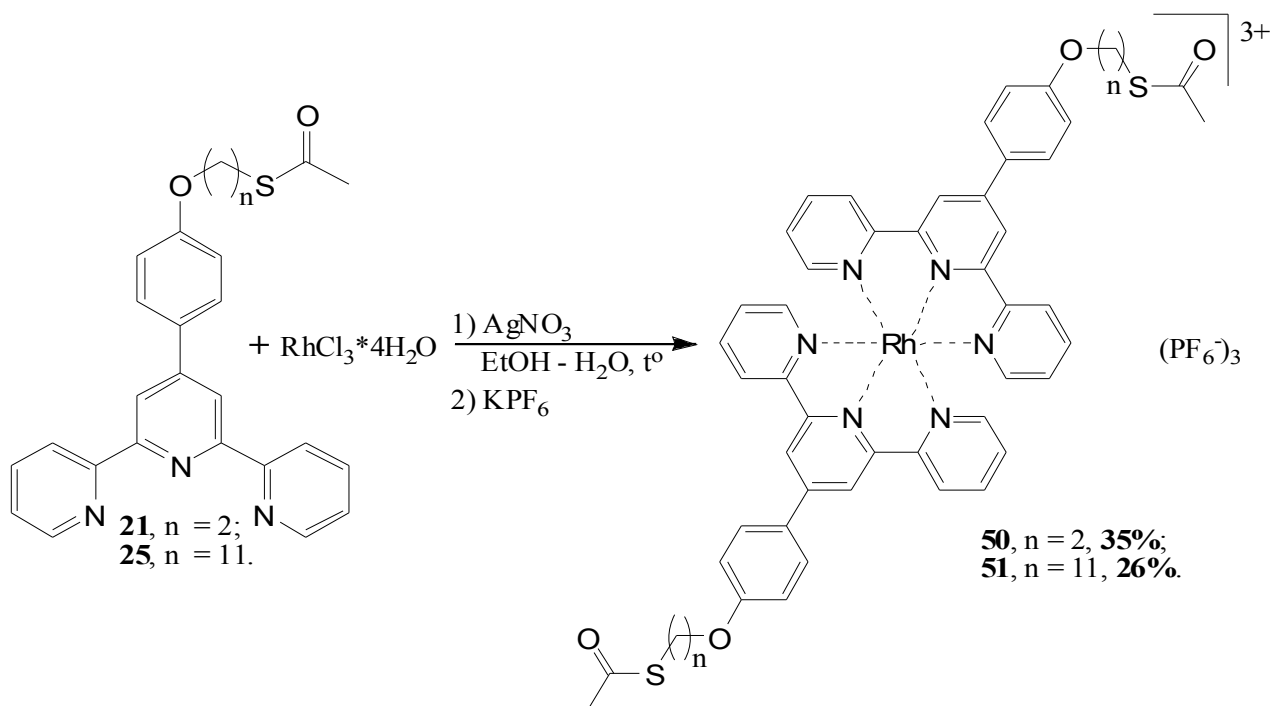
2.1.3. Синтез комплексных соединений с лигандами III группы. Комплексы **43-47** были получены с использованием  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$  в качестве источника ионов  $\text{Ru}(\text{II})$ .



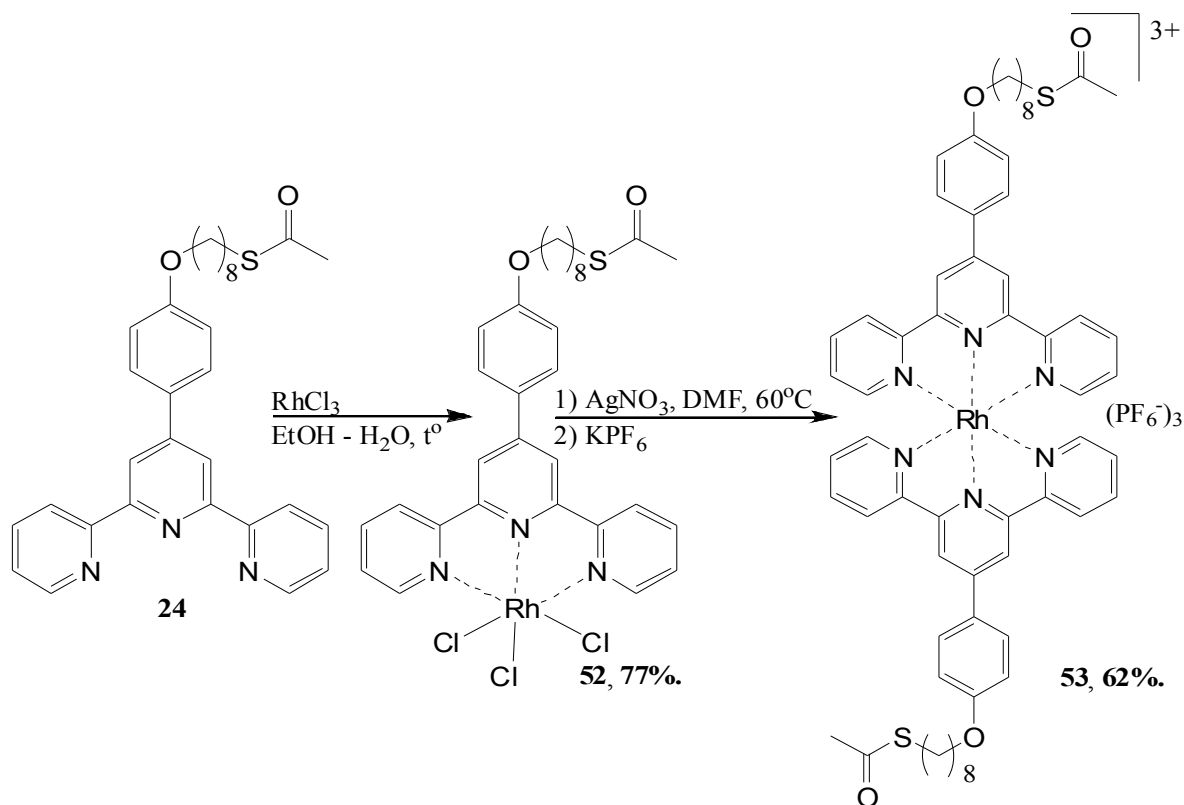
Получение аналогичных по строению комплексов родия проводили в ряд последовательных этапов. Вначале тиацетаты **22** и **23** вводили в реакции с  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Таким способом удалось выделить координационные соединения **48**, **49**.



Для получения координационных соединений лигандов **21** и **25** в реакционную смесь добавляли нитрат серебра, активирующий ионы родия в реакции комплексообразования за счёт удаления из их внутренней сферы хлорид-ионов.



Кроме того, мы разработали альтернативный синтетический путь к получению бис-терпиридиновых комплексных соединений родия, состоящий в последовательном выделении моно-лигандного комплекса введении его в реакцию со вторым эквивалентом лиганда в присутствии нитрата серебра:



Суммарный выход целевого комплекса **53** по последней схеме выше, чем для соединений **50** и **51**. При этом существенно уменьшается общее время синтеза бис-терпиридиновых координационных соединений.

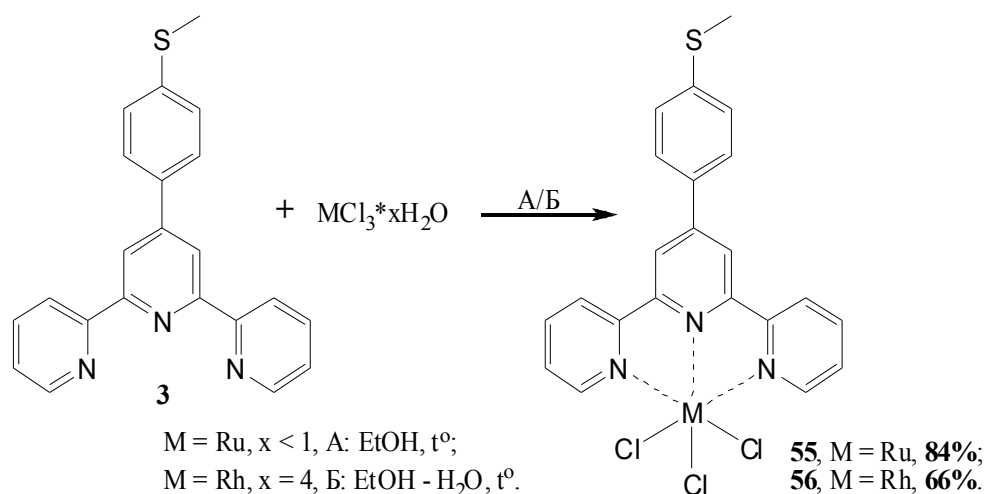
*2.1.4. Синтез комплексных соединений с лигандами IV группы.* Исследуя координационные возможности впервые синтезированных нами тиогидантоин-содержащих терпиридинов **28** и **29** и их калиевых солей **28'** и **29'**, мы изучили их взаимодействие с  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$  и  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в метаноле. По результатам масс-спектрометрического исследования (MALDI) было установлено, что выделенные продукты реакции представляют собой смеси, содержащие комплексы терпиридил-тиогидантоинового и терпиридил-гидантоинового лигандов. Таким образом, для лигандов *группы IV* при комплексообразовании с солями рутения и родия наблюдается трансформация лигандного фрагмента.

В качестве модельной реакции было изучено также взаимодействие тиона **29** с безводным хлоридом кобальта (II). По данным масс-спектрометрии и элементного анализа полученному комплексу **54** была приписана формула  $[\text{L-N}]_2\text{Co}_3\text{Cl}_4$  ( $\text{L} = \mathbf{29}$ ).

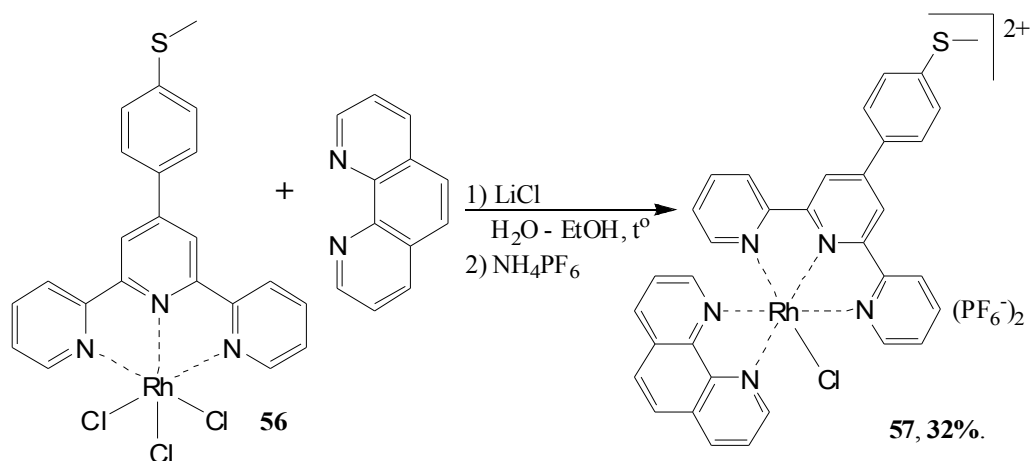
## **2.2. Синтез моно-терпиридиновых фенантролин-содержащих комплексов.**

*2.2.1. Выбор метода синтеза.* Для получения координационных соединений данного типа первоначально были получены терпиридиновые комплексы **55** и **56**.

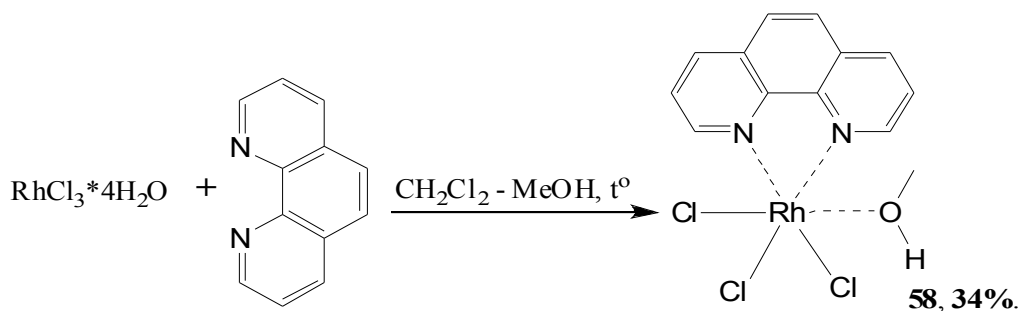


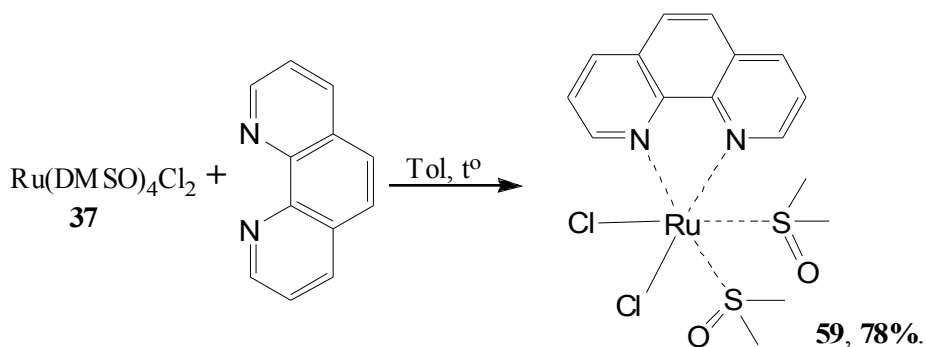


При введении соединений **55** и **56** в реакции комплексообразования с 1,10-фенантролином был выделен родий-содержащий комплекс **57** с умеренным выходом. Аналогичный **57** рутениевый комплекс выделить не удалось.

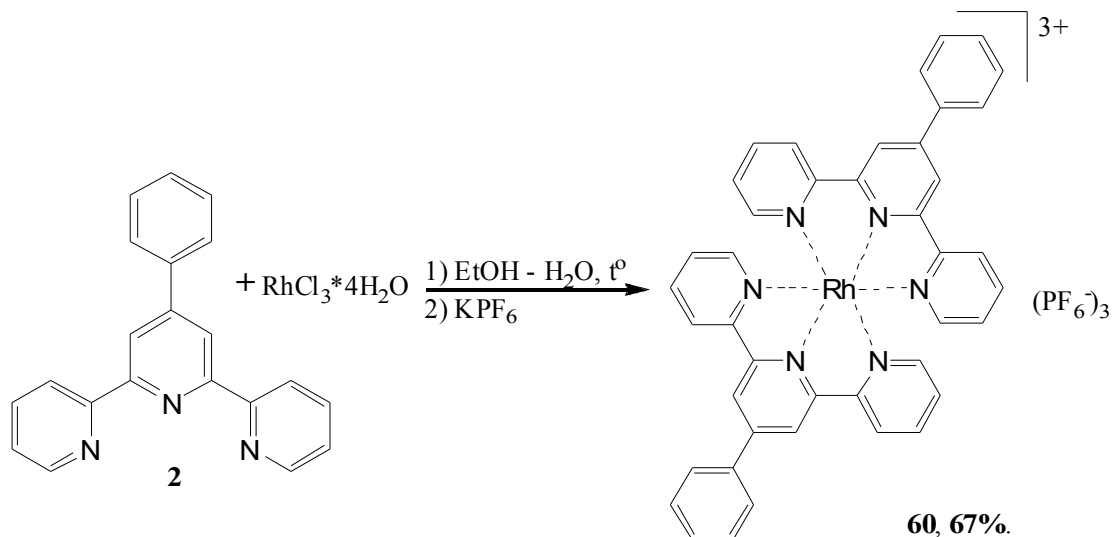


Вероятной причиной низкого выхода целевого соединения явилась низкая реакционная способность моно-лигандных комплексных трихлоридов. Поэтому далее мы использовали для получения искомым координационных соединений взаимодействие серосодержащего терпиридинового лиганда с предварительно полученными фенантролиновыми комплексами рутения или родия **58** и **59**:





2.2.2. *Синтез комплексных соединений с лигандами I и II групп.* В качестве модельной реакции мы исследовали взаимодействие родиевого комплекса **58** с терпиридином **2** в соотношении 1:1. Полученный осадок представлял собой смесь двух терпиридин-содержащих комплексов, один из которых – бис-терпиридиновый комплекс **60** - был получен встречным синтезом из лиганда **2** и  $\text{RhCl}_3$ .



Нам удалось выделить из реакционной смеси кристаллы двух типов – бледно-желтые пластинки (основной продукт) и ярко-красные игольчатые кристаллы (минорный продукт). По данным рентгеноструктурного исследования, основным продуктом представляет собой целевой терпиридин-фенантролиновый комплекс **61**, а минорный – монотерпиридиновый комплекс **60**. Молекулярные структуры комплексов **60** и **61** приведены на *рис. 1*.

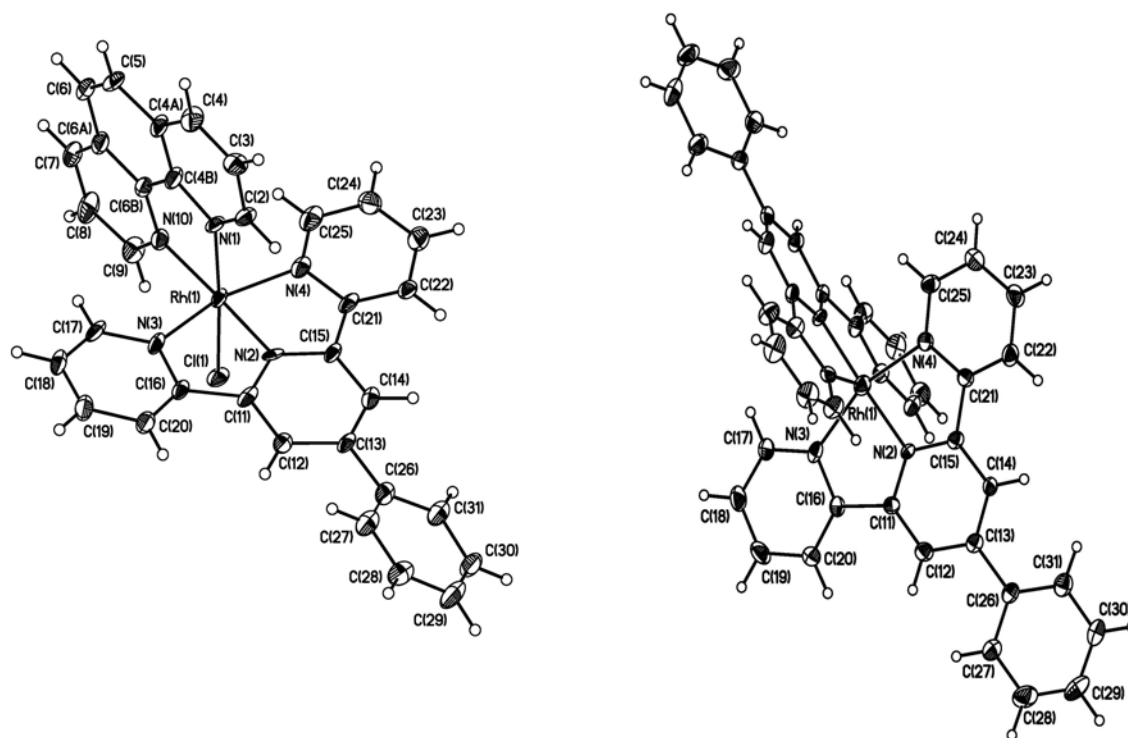
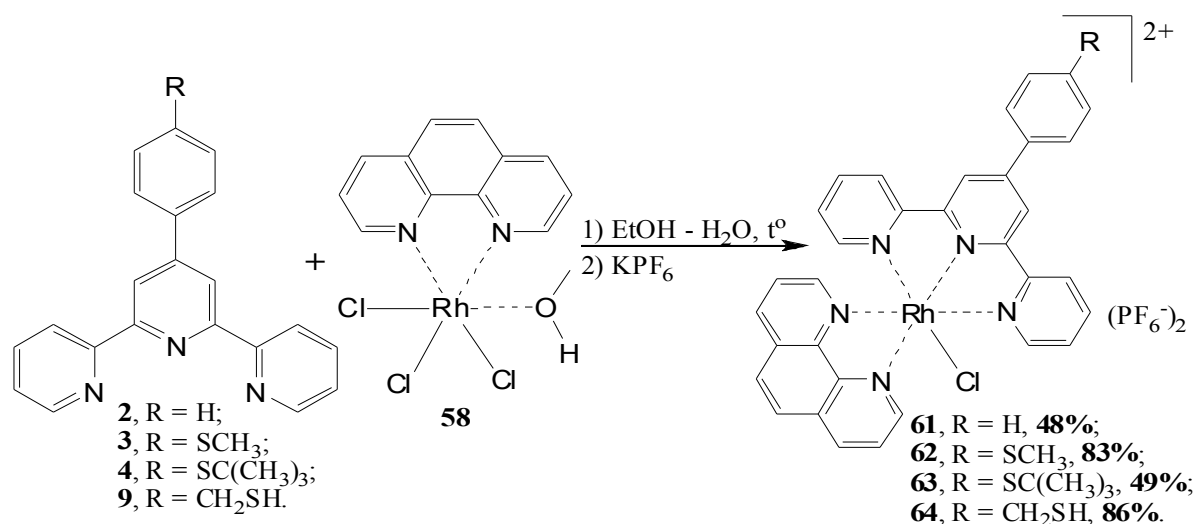
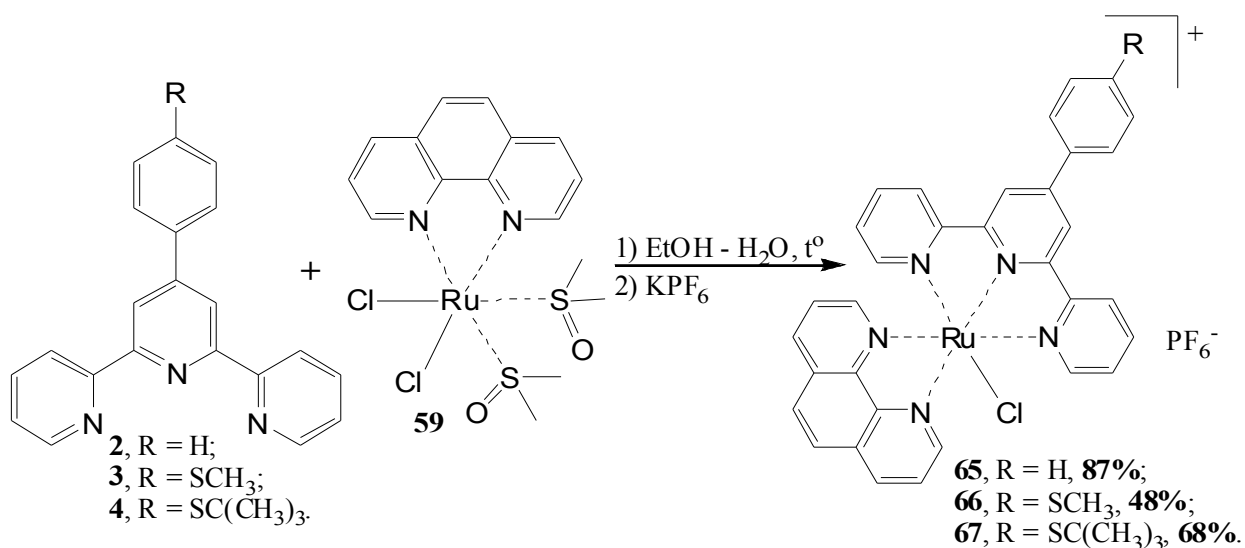


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса **61** (слева) и комплекса **60** (справа). Анионы  $PF_6^-$  не показаны.

Целевое соединение **61** было получено в индивидуальном виде при реакции лиганда **2** с 15%-ным избытком комплекса **58**. Аналогичным образом мы получили несимметричные комплексные соединения родия **62-64**.

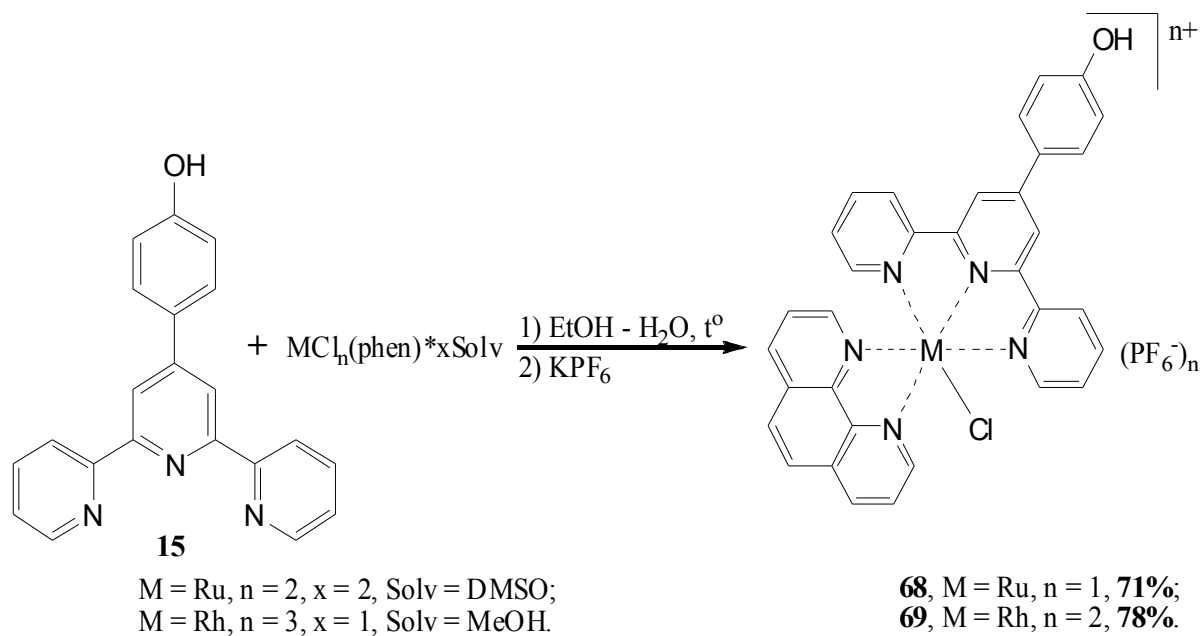


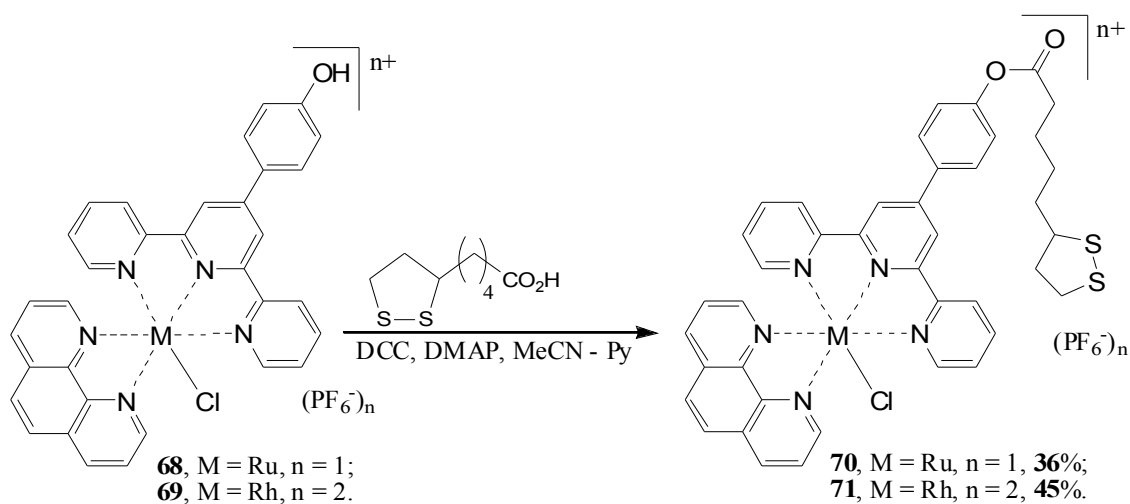
Несимметричные рутениевые производные **65-67** были получены аналогично, используя 15%-ный избыток комплекса **59**. Их строение и состав подтверждены данными спектроскопии ЯМР  $^1H$ , масс-спектрометрии MALDI и элементного анализа.



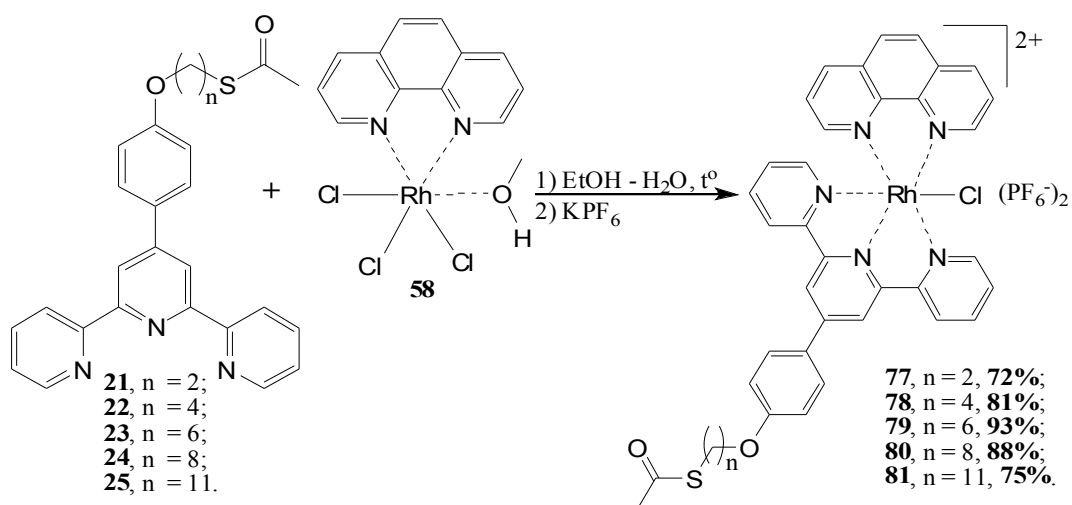
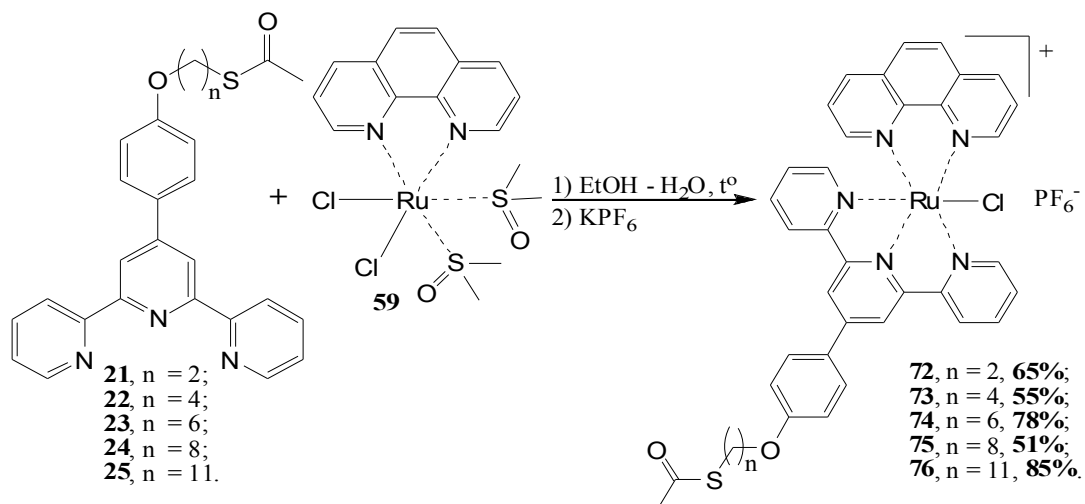
Для получения несимметричных координационных соединений рутения и родия, содержащих фрагмент липоевой кислоты, на первой стадии терпиридил-замещённый фенол **15** вводили в реакцию с комплексами **58** и **59**.

Полученные комплексы **68** и **69** были введены в реакцию карбодимидного синтеза с липоевой кислотой с получением соединений **70** и **71**.





2.2.3. Синтез комплексных соединений с лигандами III группы. Синтез несимметричных координационных соединений рутения **72-76** и родия **77-81** был осуществлён по аналогичным описанным выше методикам:



Комплексы **72-81** были охарактеризованы данными ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии, а также данными элементного анализа.

### 3. Физико-химическое и биологическое исследование комплексных соединений.

**3.1. Электрохимическое исследование<sup>1</sup>.** В рамках данной работы было проведено электрохимическое исследование полученных родиевых и рутениевых комплексов методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием стеклоуглеродного, платинового и золотого электродов для установления редокс-свойств данных соединений и возможности их хемосорбции на поверхности золота.

Для всех исследованных рутений-содержащих координационных соединений на кривых ЦВА в области восстановления наблюдаются от 2 до 5 пиков при  $E_{pc} = -1.10 \div -2.27$  В, соответствующие восстановлению терпиридинового фрагмента лиганда. Первый пик окисления данных соединений наблюдается при 1.25 - 1.40 В, что соответствует окислению «по металлу» ( $Ru^{II} \rightarrow Ru^{III}$ ). Для комплексов Rh(III) на ЦВА имеются 3-5 пиков в катодной области, причем пики при потенциалах -0.54 - -0.92 В соответствуют переходу  $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II} \rightarrow Rh^I$ , а последующие пики – восстановлению лигандного фрагмента.

ЦВА координационных соединений на поверхности золотого электрода несколько отличаются от ЦВА тех же комплексов в растворе. На вольтамперограммах адсорбированных комплексов появляются дополнительные пики в катодной области при -0.35 - -1.00 В, соответствующие восстановлению фрагмента Au-S. В анодной области ЦВА при обратном сканировании потенциала из области восстановления появляются дополнительные пики при 0.77 – 1.15 В, соответствующие реокислению тиолят-анионов после их десорбции с поверхности электрода. Эти изменения доказывают возможность адсорбции полученных соединений на поверхности золота.

**3.2. Адсорбция терпиридин-содержащих лигандов и симметричных бис-терпиридиновых комплексов Ru(II) и Rh(III) на поверхности наночастиц золота.** Мы изучили возможность использования синтезированных лигандов и комплексов для агрегации сферических НЧ золота. Первоначально было исследовано взаимодействие НЧ золота с модельным бис-терпиридином **82**; при этом вместо ожидаемой агрегации наночастиц наблюдалась необычная адсорбция наночастиц на поверхности кристаллов лиганда с образованием устойчивого наногибридного

---

<sup>1</sup> Электрохимические исследования проведены совместно с н.с., к.х.н. А.А. Моисеевой (кафедра органической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова).

композита (рис. 2).

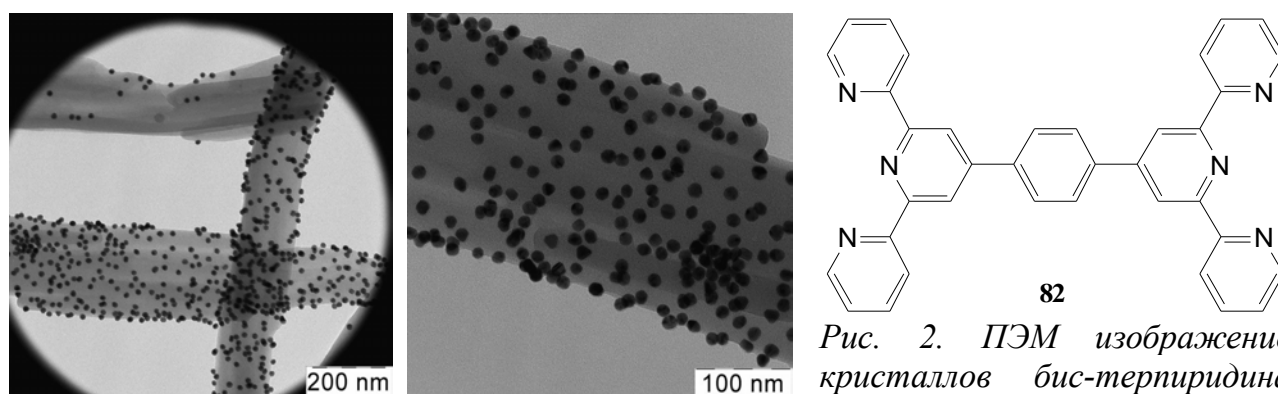


Рис. 2. ПЭМ изображение кристаллов бис-терпиридина **82** с адсорбированными НЧ золота.

Также была исследована агрегация сферических золотых НЧ под действием симметричных бис-терпиридиновых комплексов **47** и **51**. Смешивание равных объёмов водного раствора НЧ золота и раствора координационного соединения в ацетонитриле концентрации  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  и  $10^{-7}$  М приводит к необратимой агрегации. Однако, для растворов соединений **47** и **51** с концентрацией  $10^{-7}$  М разведение в 10 раз раствором НЧ приводит к образованию агрегатов небольшого размера, преимущественно в виде димеров и тримеров (рис. 3).

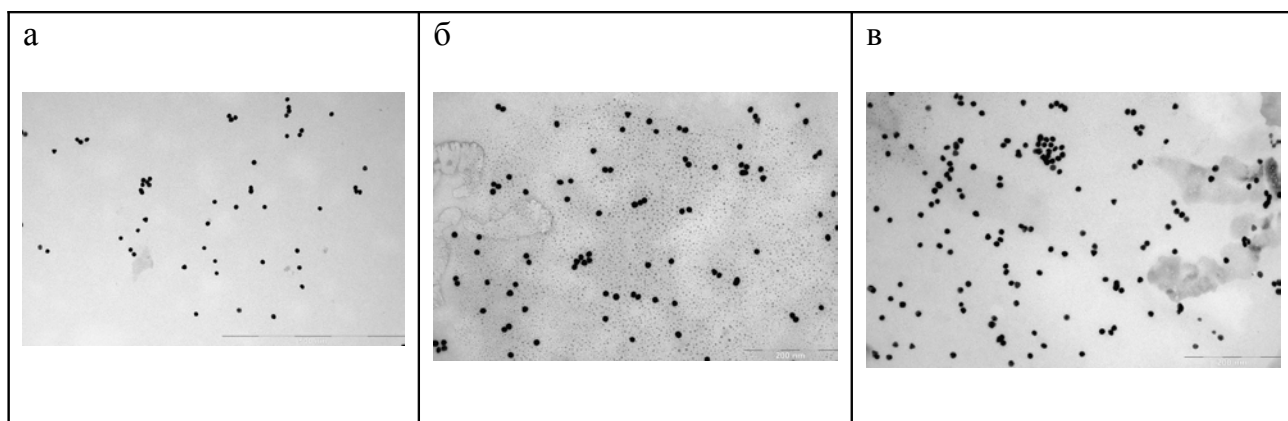


Рис. 3. Микрофотографии НЧ золота после обработки  $10^{-8}$  М раствором: (а) комплекса **47**; (б, в) комплекса **51** (данные ПЭМ).

### 3.3. Исследование биологической активности координационных соединений<sup>2</sup>.

Мы исследовали антибактериальную активность комплексных

<sup>2</sup> Исследования антибактериальной активности проведены совместно с ст. преп., к. б. н. Ю.В. Линьковой (кафедра микробиологии Биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова). Исследования цитотоксичности проведены совместно с с. н. с., к. х. н. Д.А. Скворцовым (кафедра химии природных соединений Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова)

соединения **41**, **42**, **44**, **48**, **73** и **78** по отношению к грам-положительным бактериям *Micrococcus luteus* и грам-отрицательным бактериям *Pseudomonas aeruginosa*. Наибольшую активность в отношении *M. luteus* показал комплекс **41** (MIC < 10 мкг/мл); соединение **73** продемонстрировали более низкую активность (50 мкг/мл < MIC < 100 мкг/мл). Активность **41** выше, чем у стрептомицина (MIC = 22 мкг/мл) и канамицина (MIC = 32,5 мкг/мл). Соединений, ингибирующих рост *P. aeruginosa*, среди исследованных комплексов выявлено не было.

Нами впервые была исследована цитотоксичность синтезированных координационных соединений родия и рутения различных структурных классов по отношению к клеточным линиям рака шейки матки (SiHa), рака молочной железы (MCF-7) и человеческим эмбриональным клеткам почек (HEK293).

Таблица 4. Данные по цитотоксичности исследованных соединений (для сравнения приведены аналогичные данные для цис-платина)

Соединение	IC <sub>50</sub> , μM		
	HEK293	MCF-7	SiHa
[LRu(Phen)Cl]PF <sub>6</sub> , <b>74</b>	23,61	7,95	35,16
[LRh(Phen)Cl](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> , <b>79</b>	19,46	30,12	58,44
[(L) <sub>2</sub> Ru](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> , <b>45</b>	101,2	32,29	-
[(L) <sub>2</sub> Rh](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> , <b>49</b>	21,54	17,37	69,5
[L(SH)Rh(Phen)Cl](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> , <b>64</b>		121,3	74,67
Цисплатин	78,3	64,13	-

L = **23**, L(SH) = **9**.

Цитотоксичность координационных соединений была оценена с использованием стандартного метода МТТ. Наибольшей цитотоксичностью из исследованных соединений обладает смешаннолигандный рутениевый комплекс **74**.

### Выводы

1. Разработаны методы получения новых бифункциональных органических лигандов - серосодержащих производных терпиридина, имеющих в составе тиольные, сульфидные, дисульфидные и тиоацетатные фрагменты.
2. Впервые синтезирован новый класс дитопных органических лигандов – терпиридилфенилметилден-замещенные 2-тиогидантоины.
3. Изучены реакции комплексообразования полученных серосодержащих терпиридинов с солями рутения и родия. Разработаны методы получения новых



симметричных бис-терпиридиновых и несимметричных терпиридин-фенантролиновых комплексов Ru(II) и Rh(III).

4. Установлена возможность адсорбции полученных координационных соединений серосодержащих терпиридинов на поверхности золотых электродов и наночастиц золота, а также для получения агрегатов золотых наночастиц. Предложен простой и удобный метод получения композитного материала, представляющего собой микрокристаллы органического соединения с нанесенными на их поверхность золотыми наночастицами.
5. Показана цитотоксическая и антибактериальная активность ряда синтезированных координационных соединений.

#### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Е.А. Манжелей, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Н.В. Зык. Новые дитопные органические лиганды: 5-терпиридилфенилметилдензамещенные 2-тиогидантоины // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2013. - № 12. - С. 2631-2633.
2. Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Е.А. Манжелей, А.А. Моисеева, Н.В. Зык. Металлокомплексные поверхности на основе ауروفильных терпиридинов и их координационных соединений с Rh(III) и Ru(II) // Бутлеровские сообщения. – 2013. - Т. 35. - № 7. - С. 50-58.
3. А.Г. Мажуга, Н.В. Волкова, Е.А. Манжелей, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык, Н.С. Зефирова. Новый наногибридный материал на основе наночастиц золота и 1,4-бис(терпиридин-4'-ил)бензола. // Российские нанотехнологии. - 2012. - № 3-4. - С. 36-37.
4. Е.А. Манжелей, Д.А. Денисов, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык. Исследование каталитической активности наногибридного материала на основе наночастиц золота и 1,4-бис(терпиридин-4'-ил)бензола // Сборник научных статей конференции «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах». - Минск: 2013. - С. 251-261. - ISBN 978-985-6456-86-5.
5. Е.А. Манжелей, Д.А. Денисов, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык. Исследование каталитической активности наногибридного материала на основе

- наночастиц золота и 1,4-бис(терпиридин-4'-ил)бензола // Тезисы докладов международной конференции «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах». - Минск, июнь 2013.
6. А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык, Е.А. Манжелий. Новые дитопные органические лиганды: 5-терпиридилфенилметилден-замещенные 2-тиогидантоины. // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2013», тезисы докладов. - Санкт-Петербург, 17-21 июня 2013. - С. 183.
  7. Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, Е.А. Манжелий, А.А. Моисеева, Р.Д. Рахимов, Р.Б. Ромашкина, Н.В. Зык. Металлокомплексные поверхности на основе ауروفильных терпиридинов. // Тезисы докладов XX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем, (Яльчик-2013)» - 23-29 июня 2013 - С. 153.
  8. Е.А. Манжелий, Е.К. Белоглазкина, А.Г. Мажуга, А.А. Моисеева, Н.В. Зык. Синтез комплексного соединения Ru(II) с 4-(4'-метилфенил)терпиридином и исследование его взаимодействия с наночастицами золота. // Тезисы докладов II Всероссийской научной конференции с международным участием «Успехи синтеза и комплексообразования». - Москва, РУДН, 23-27 апреля 2012 г. - С. 135.
  9. A.G. Majouga, E.A. Manzheliy, E.K. Beloglazkina, E.V. Golubina, N.V. Zyk. Study of catalytic activity of the new nanohybrid material based on gold nanoparticles and 1,4-bis(terpyridine-4'-yl)benzene. // Тезисы докладов международной научной конференции Nanomaterials: Application & Properties 2012 the Crimea, Ukraine September 17-22, 2012 - V. 1. - No 3. - 03CNN17(3pp).