

УДК 54-386:547-327

Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, С. В. Курандо, Т. В. МандзийОдесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3d-МЕТАЛЛОВ
С НИКОТИНАМИДОМ**

В обзоре проиллюстрированы различные аспекты химии координационных соединений никотинамида с 3d-металлами: методы синтеза, состав, строение, физико-химические свойства, биологическая активность.

Ключевые слова: никотинамид, координационные соединения, 3d-металлы.

Гетероциклические соединения, особенно N-донорные лигандные системы, играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов. Они являются компонентами некоторых витаминов и лекарственных средств [1]. Среди них видное место занимает никотинамид — амид никотиновой кислоты, карбоксиламидное производное пиридина. Никотинамид (НА) $C_6H_6ON_2$ (мол. м. 122.13), — бесцветное кристаллическое вещество, т. пл. 128–131 °С, хорошо растворим в воде и этаноле, плохо — в хлороформе, ацетоне и эфире. Водные растворы имеют нейтральную реакцию. Для водного раствора максимумы поглощения при 261,5 нм ($\epsilon = 2.85 \cdot 10^3$ при рН 5.72) и 300 нм. Устойчив при хранении и выдерживает нагревание в водных растворах при 120 °С, в растворах кислот и щелочей превращается в никотиновую кислоту. Никотинамид относится к группе ниацина. Ниацин (витамин РР, от англ. pellagra preventing — предупреждающий пеллагру) — это группа биологически активных соединений, включающая никотиновую кислоту и ее производные, из которых наиболее распространены в природе сама кислота и ее амид, обладающие одинаковой витаминной активностью. Они содержатся в органах животных (печени, почках, мышцах и др.), в молоке, рыбе, дрожжах, овощах, фруктах, гречневой крупе и др., биологическая роль обусловлена их участием в биосинтезе никотинамидных коферментов: никотинамидадениннуклеотида и никотинамидадениндинуклеотидфосфата [2]. Специфическое действие витамина РР выражается в предохранении и лечении организма от пеллагры [3]. Никотинамид применяется также при лечении гастритов с пониженной кислотностью, хронических колитов, гепатитов, цирроза печени и др. заболеваний [4].

Координационные соединения металлов-биоэлементов с никотинамидом представляют не только общий интерес как потенциальные биоактивные вещества, но и теоретический интерес в стереохимическом плане, как комплексы с амбидентатными лигандами [5]. Молекула никотинамида имеет три потенциальных донорных центра: азот пиридинового кольца, азот аминогруппы и кислород карбонильной группы [6]. Никотинамид может

взаимодействовать с металлом как через пиридиновый азот, так и через атом кислорода амидогруппы. Такой лиганд может играть роль и монодентатного, и бидентатного (мостикового или хелатного), а следовательно, кристалл в целом может иметь как молекулярное, так и полимерное строение. Это должно оказывать влияние на его физико-химические свойства и, в частности, на растворимость. Предпочтительно никотинамид координируется монодентатно через гетероатом азота, а его амидная группа участвует в образовании водородных связей. Способ координации никотинамида, естественно, зависит и от присутствия конкурирующих лигандов и их стехиометрического соотношения. Кроме того, например, в соединениях двухвалентной меди, может осуществляться конкуренция между лигандами за позицию в основном квадрате полиэдра: в экваториальной плоскости бипирамиды 4 + 2 или в основании пирамиды 4 + 1 [5].

Для синтеза никотинамидных комплексов возможны различные методики. Наиболее простым методом синтеза координационных соединений 3d-металлов с никотинамидом является взаимодействие соответствующей соли металла с лигандом в воде или этаноле. Так, было показано, что никотинамид образует в водной среде с $ZnCl_2$ и в спиртовой среде со всеми галогенидами цинка соединения $ZnX_2(NA)_2$ ($X = Cl, Br, I$) [7, 8]. Комплекс сукцината Co^{2+} с никотинамидом состава $[CoC_4H_4O_4 \cdot 2(NA) \cdot 2H_2O]_n \cdot 2nH_2O$ получен путем взаимодействия водных растворов сукцината кобальта и никотинамида [9]. Прибавлением избытка никотинамида к водным растворам $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ и $[Co(NH_3)_3(NO_2)_2NO_3]$ синтезированы смешаннолигандные комплексные соединения $[Co(NH_3)_2(NA)(NO_2)_3]$ — желтые кристаллы, трудно растворимые в воде, и $[Co(NH_3)_2(NA)(NO_2)_2]NO_3 \cdot H_2O$. При действии $NaNO_3$ и NH_3 эти комплексы разрушаются, а при действии HCl , HBr , $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ на насыщенный раствор $[Co(NH_3)_2(NA)(NO_2)_3]$ выпадают соответствующие соли, на основании чего был сделан вывод, что по силе транс-влияния никотинамид стоит ниже аммиака [10].

Смешением стехиометрических количеств никотинамида с $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ или $CuBr_2$ в этаноле получены комплексы $Cu(NA)_2Cl_2$, $Cu(NA)_2Br_2$ [11, 12]. Реакцией соответствующих нитратов металлов с никотинамидом в этаноле получены комплексы Co , Ni , Zn , Cu [13, 14], а взаимодействием горячего спиртового раствора никотинамида с соответствующими солями металлов при соотношении 2 : 1 синтезированы гидратированные комплексы нитратов и сульфатов меди(II) и цинка(II) [15]. Прибавлением к этанольным растворам MX_2 этанольного раствора никотинамида получены соединения Ni и Cu с никотинамидом на основе формиатов и ацетатов [16]. В отдельных случаях применялся не чистый этанол, а его смеси с другими растворителями. Так, соединения $MnX_2(NA)_2$ выделяли из чистого спирта при $X = Cl, Br$ и из спирто-эфирной среды при $X = I$ [17, 18]. $NiCl_2(NA)_2$, $NiBr_2(NA)_4$ и $NiI_2(NA)_2$ синтезировали в защищенной от влаги и света системе в спирте с высаливанием 5-кратным количеством эфира [19].

Иногда при синтезе координационных соединений с никотинамидом использовали водные растворы соответствующих солей и спиртовые растворы лиганда. Например, бледно-желтый комплекс $Fe(NA)_2Cl_2$, в водном

растворе представляющий собой трехионный электролит, был получен прибавлением водного раствора FeCl_2 к насыщенному спиртовому раствору никотинамида [20]. Окрашенный хелат $\text{Cu}(\text{NA-H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ синтезирован смешиванием горячего водного раствора $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ с этанольным раствором никотинамида с последующим нагреванием смеси в течение 4–5 часов [21].

Реже по сравнению со спиртом для синтеза использовали и другие органические растворители. Бледно-желтый $\text{NiBr}_2(\text{NA})_2$ получен взаимодействием насыщенного ацетонового раствора никотинамида с сухим NiBr_2 в соотношении 2:1 [19]. Комплексы ди-(*p*-X-фенил)дитиофосфинатов кобальта(II) и никеля(II) $\text{MX}_2(\text{NA})_n$ ($\text{M} = \text{Co}$, $n = 1$ или 2 ; $\text{M} = \text{Ni}$, $n = 2$) были выделены при обработке в хлороформе соответствующего ди-(*p*-X-фенил)дитиофосфината MX_2 раствором стехиометрического количества никотинамида в метаноле [22].

Нами для синтеза координационных соединений карбоксилатов 3d-металлов с никотинамидом был использован синтез в гетерогенных системах. Для синтеза никотинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов лиганд растворяли в этаноле, а для синтеза аналогичных комплексов фталатов — в воде, после чего к растворам при перемешивании прибавляли стехиометрическое количество соответствующего сухого карбоксилата, после чего перемешивание продолжали еще в течение некоторого времени. Для всех валератов и бензоатов взаимодействие происходило при комнатной температуре. Для фталатов железа(II), меди(II) и цинка смесь растворенного лиганда и твердой соли кипятили, а в случае фталатов кобальта(II) и никеля(II) взаимодействие при комнатной температуре приводило к образованию достаточно хорошо растворимых в воде соединений, для выделения которых пришлось прибегать к изотермическому испарению растворителя [23]. Из валератных и бензоатных комплексов это оказалось необходимым лишь для комплекса валерата кобальта(II) состава $\text{Co} : \text{никотинамид} 1 : 3$ [24].

Не всегда для получения целевого продукта брали готовые соли 3d-металлов. В ряде случаев при синтезе исходными реагентами — источниками ацидолигандов были протонированные (молекулярные) их формы либо водорастворимые соли щелочных металлов. В частности, $\text{Mn}(\text{Acac})_2(\text{NA})_2$ и $\text{Ni}(\text{Acac})_2(\text{NA})_2$ были получены взаимодействием соответственно MnCl_2 и NiCl_2 с ацетилацетоном в присутствии никотинамида, а $\text{Fe}(\text{Acac})_2(\text{NA})_2$ — реакцией ацетилацетона, никотинамида и ацетата натрия, взятых в отношении 2:3:2 в воде, с одним эквивалентом $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (или 1:1 смесью $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и NaOH) [25]. Описан синтез смешаннолигандного комплекса меди(II) с никотинамидом и дифеновой кислотой (дифеновая кислота, DPA — продукт окисления фенантрена) состава $[\text{Cu}(\text{DPA})(\text{NA})_2]$ посредством взаимодействия водного раствора CuCl_2 и этанольного раствора дифеновой кислоты и никотинамида в мольном отношении 1:1:2 [26]. $\text{Ni}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NCO})_2$ получали при добавлении к водному раствору $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{KNCO}$ и NA в мольном соотношении $\text{M} : \text{NCO} : \text{NA} = 1 : 2 : 2$ и $1 : 2 : 4$ [27].

Исходя из меди(I) путем окисления в ацетонитрильном растворе получен никотинамидный комплекс меди(II) с анионом феруло-

вой (транс-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)пропеновой) кислоты состава $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)_4(\text{NA})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$. Никотинамидный комплекс, как и исходный ферулат меди(II), в отсутствие маточного раствора неустойчив, и в конечном итоге превращается в $[\text{Cu}_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4)_4(\text{NA})_2]$ [28].

Стехиометрия координационных соединений 3d-металлов с никотинамидом определяется природой металла и противоиона, а также условиями синтеза (стехиометрическое соотношение реагентов, природа растворителя, температура).

Большинство опубликованных работ по никотинамидным комплексам 3d-металлов относится к галогенидам. Синтезированы комплексы хлоридов с никотинамидом состава $\text{M}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) [7, 8, 17–20, 29–32]. Кроме того, описаны гидратированные комплексы подобной стехиометрии: $[\text{M}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ и Ni) [30], $\text{Co}(\text{NA})_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [33], $\text{NiCl}_2(\text{NA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [34]. Взаимодействием хлорида хрома(III) с никотинамидом синтезирован $\text{Cr}(\text{NA})_2\text{Cl}_2(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3]. Для бромидов получены $\text{M}(\text{NA})_2\text{Br}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) [7, 8, 11, 12, 17, 18, 31, 32, 35], $\text{Ni}(\text{NA})_4\text{Br}_2$ [19, 31, 32], $\text{Cr}(\text{NA})_3\text{Br}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ [36], $\text{FeBr}_3(\text{NA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [37], $\text{Ni}(\text{NA})_3\text{Br}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [34]. Из иодидных комплексов известны $\text{M}(\text{NA})_2\text{I}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [7, 8, 17–19, 38], $\text{Ni}(\text{NA})_4\text{I}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [34]. Для меди(II) иодидные соединения не характерны, получены соединения меди(I) $\text{CuI}(\text{NA})_n$ ($n=1, 3$), водные суспензии которых отличаются большой устойчивостью, гидролиз происходит только при кипячении с 2н. HCl [39]. К псевдогалогенидным соединениям можно отнести комплексы изоцианатов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} состава $\text{M}(\text{NCX})_2 \cdot 2\text{NA}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) [27, 40–43], $\text{Cr}(\text{NA})_3(\text{NCS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3], а также $\text{Ni}(\text{NA})_4(\text{NCS})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [34]. Из тиоцианатных комплексов получены $\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{SCN})_2$ [44].

Для нитратов получены комплексы $\text{Co}(\text{NA})_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NA})_3(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NA})_3(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NA})_4(\text{NO}_3)_2$ [13, 14]. Показано, что никотинамид может образовать с нитратом цинка также соединение $\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{NO}_3)_2$ [8]. Из гидратированных никотинамид-нитратных комплексов описаны $\text{M}(\text{NA})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, n = 2$; $\text{M} = \text{Zn}, n = 4$) [15] и $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [45]. Выделены соединения состава $\text{Fe}(\text{NA})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NA})_3(\text{NO}_3)_2\text{OH}$ [46]. Синтезированы комплексы сульфатов $\text{Cu}(\text{NA})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NA})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [15], а также соединение $\text{Zn}(\text{NA})_2\text{SO}_4$ [8]. Взаимодействием сульфата хрома(III) с никотинамидом получены соединения состава $\text{Cr}_2(\text{NA})_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{NA})(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [3].

Наибольший интерес представляют никотинамид-карбоксилатные комплексы 3d-металлов. С одной стороны, именно в таких объектах в первую очередь может проявляться биологическая активность, а с другой стороны, у карбоксилат-анионов по сравнению с неорганическими анионами ярче проявляется многообразие возможных вариантов вхождения в состав координационных соединений (внешняя сфера, монодентатная координация, бидентатно-мостиковая, хелатная, а при наличии кроме карбоксигруппы дополнительных функциональных групп более высокие дентатности), что делает подобные комплексы привлекательными с точки зрения стереохимии.

Получены соединения формиатов Ni и Cu состава $M(\text{HCOO})_2(\text{NA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16]. Для ацетатов меди(II) получены комплексы с никотинамидом состава $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$, $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$ [47] и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16], для никеля(II) и цинка(II) — соответственно $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{NA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16] и $\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [48]. Описан синтез комплексов меди(II) с хлорпроизводными уксусной и пропионовой кислот и никотинамидом состава $\text{CuX}_2(\text{NA})_2$ ($X = \text{ClCH}_2\text{COO}, \text{Cl}_2\text{CHCOO}, \text{Cl}_3\text{CCOO}, \text{CH}_3\text{CHClCOO}, \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{COO}$) [49]. Синтезированы пропионатный, бутиратный и бромобутиратные комплексы цинка с никотинамидом $\text{Zn}(\text{RCOO})_2 \cdot 2\text{NA}$ ($R = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}$) [50–52]. Для железа(III) получен никотинамидный комплекс с хлорпропионатом состава $\text{Fe}_2\text{O}(\text{Clpr})_4(\text{NA})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [53]. Исследованы комплексы жирных кислот меди(II) с никотинамидом $[\text{Cu}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_4(\text{NA})_2]$ ($n=6-11$) [54]. Никотинамидные комплексы с бензоатом, оксалатом и сукцинатом цинка имеют состав соответственно $[\text{Zn}_3(\text{benz})_6(\text{NA})_2]$ [55], $\text{ZnC}_2\text{O}_4(\text{NA})_2$ [8], $\{[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, аналогичен последнему и состав кобальтового комплекса [56].

Для солей 3d-металлов с валериановой (HVal), бензойной (HBenz) и фталевой (H_2Pht) кислотами нами получены 19 комплексов общей формулы $M(\text{NA})_n\text{R}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1, x = 0, M = \text{Cu}, R = \text{Val}; n = 2 [x = 0, M = \text{Cu}, \text{Zn}, R = \text{Val}, \text{Benz}, M = \text{Fe}, R = \frac{1}{2} \text{Pht}; x = \frac{1}{2}, M = \text{Co}, R = \text{Val}; x = 1.5, M = \text{Cu}, R = \frac{1}{2} \text{Pht}; x = 2, M = \text{Co}, R = \text{Benz}, M = \text{Ni}, R = \text{Val}, \text{Benz}, \text{HPht}, M = \text{Zn}, R = \frac{1}{2} \text{Pht}; x = 6, M = \text{Co}, R = \frac{1}{2} \text{Pht}]; n = 3, x = 0 [M = \text{Fe}, R = \text{Benz}, M = \text{Co}, \text{Ni}, R = \text{Val}]; n = 4, x = 0 [M = \text{Co}, R = \text{Benz}, M = \text{Cu}, R = \frac{1}{2} \text{Pht}]$ [23, 24].

Изучены никотинамидные комплексы салицилатов (о-гидроксibenзоатов) цинка $\text{Zn}(\text{Sal})_2 \cdot (\text{NA})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а также 4- и 5-хлорзамещенных салицилатов [57–59]. Для меди(II) получены галогенсалицилаты состава $\text{Cu}(5\text{-XSal})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [60]. Авторы [61, 62] синтезировали смешаннолигандные комплексы никотинамида с м-гидроксibenзоатами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) состава $M(\text{NA})_2(m\text{-hba})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ и аналогичные комплексы п-гидроксibenзоатов Ni(II), Cu(II) и Zn(II) — $M(\text{NA})_2(p\text{-hba})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [63], а авторы [64, 65] получили комплексы нитробензоатов меди(II): с 2-нитробензоатом состава $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{bz})_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и с 3-нитробензоатом — $[\text{Cu}(3\text{-O}_2\text{Nbz})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Весьма интересны такие комплексы, в которых в качестве противоионов выступают анионы, по строению родственные самому никотинамиду: $[\text{Co}(\text{dpc})(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dpc — дипиколилат — пиридин-2,6-дикарбоксилат) [66] и $\text{Cu}(2\text{-MeSNic})_2(\text{NA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2-MeSNic — 2-метилтионикотинат) [67, 68]. Получены никотинамидные комплексы сахаринатов (сахарин — о-сульфобензимида) $([\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})])$ и $([\text{M}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Sac})_2)$ ($M = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) [69].

Получены комплексы с комплексными анионами: $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{NA})_3] \text{PF}_6 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ [70], $M(\text{NA})_2[\text{HgX}_4]$ ($M^{2+} = \text{Fe}, \text{Zn}, X = \text{SCN}; M^{2+} = \text{Co}, \text{Cu}, X = \text{I}, \text{SCN}$) [44], $[\text{Co}(\text{NA})_6][\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$ [71], $[\text{Ni}(\text{NA})_6][\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$ [72], $[\text{Co}(\text{NA})_6][\text{Cu}(\text{SCN})_2]_2$ [73], $[\text{Ni}(\text{NA})_6][\text{Cu}(\text{NSC})_2]_2$, $[\text{Ni}(\text{NA})_6][\text{Ti}(\text{NSC})_2]_2$ [74], $[\text{Co}(\text{NA})_6][\text{Ti}(\text{SeCN} \cdot \text{SCN})]_2$ [75], $[\text{Ni}(\text{NA})_6][\text{Cu}(\text{SCN})_2\text{PPh}_3]_2$ [76].

Первое рентгеноструктурное исследование комплекса с никотинамидом в качестве лиганда было проведено в 1979 г. для $\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [5]. Кроме РСА для определения структур никотинамидных комплексов 3d-металлов использовали разнообразные физико-химические методы исследования (спектроскопия ИК, мессбауэровская, магнитные моменты, ЭПР, термогравиметрические методы).

На основании ИК спектров было сделано заключение, что молекулы никотинамида в комплексах с хлоридами и бромиды Ti^{4+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} состава $\text{MX}_n \cdot m\text{NA}$ ($m=1-3$) координированы центральным атомом через атомы азота пиридинового кольца [77]. Для соединений $[\text{M}(\text{NA})_2\text{X}_2]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) спектральные и магнитные свойства указывают на октаэдрические полимерные структуры [32]. Методами ИКС сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлена координация атома азота пиридина с ионами металла и показано, что кристаллические структуры комплексов $\text{Mn}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$ и $\text{Ni}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$ относятся к гексагональным системам, а комплекс $\text{Cu}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$ имеет кубическую структуру алмаза [29]. Методами ТГА, ДТА, дериватографии, ИКС с фурье-преобразованием и спектроскопии в видимой и УФ области установлено структурное подобие между октаэдрическими соединениями Co и Ni типа $[\text{M}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$, тогда как тетраэдрический комплекс цинка $[\text{ZnCl}_2(\text{NA})_2]$ имеет другую структуру [30]. В комплексах изоцианатов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} состава $\text{M}(\text{NCX})_2 \cdot 2\text{NA}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) молекулы никотинамида координированы через гетероатом азота, а группы NCX входят во внутреннюю сферу [27, 40, 41]. А для комплекса $\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{SCN})_2$ на основании данных ИК спектроскопии сделан вывод о том, что атом металла связан с атомом азота пиридинового кольца лиганда [44].

Для $\text{Fe}(\text{NA})_2\text{Cl}_2$ с помощью мессбауэровской и ИК спектроскопии и магнитных измерений установлена искаженная октаэдрическая структура с монодентатной координацией никотинамида [78]. В комплексе с хлорпропионатом состава $\text{Fe}_2\text{O}(\text{Clpr})_4(\text{NA})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ никотинамид координирован через азот гетероциклического кольца, а карбоксилат-анион — посредством ионной связи [37].

И в хлоридном, и в ацетатном комплексах кобальта внутренняя координационная сфера одинакова — $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NA})_2]^{2+}$ [33, 79]. Так, для ацетатного комплекса катион $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ находится в центре симметрии, а ацетат-ион и сольватная молекула воды объединены трехмерной сеткой водородных связей; координация кобальта октаэдрическая, никотинамид координирован атомом азота гетероцикла, при этом гетероцикл перпендикулярен плоскости CoO_4 [79]. Никотинамидные комплексы сукцинатов кобальта(II) и цинка(II) изоструктурны и представляют собой координационные полимеры: $\{[\text{Co}(\mu\text{-suc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{[\text{Zn}(\mu\text{-suc})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, в которых ион металла(II) имеет октаэдрическую геометрию с двумя сукцинатными, двумя никотинамидными и двумя аквалигандами. Никотинамид N-координирован, тогда как сукцинатный лиганд связывает мостиками два металлических центра через карбокси-

латные группы. Цепочки 1D далее собраны в сетки 3D сильными водородными связями N—H...O и OW—H...O [56].

В дипиколинатном (дипиколинат — пиридин-2,6-дикарбоксилат) комплексе кобальта $[\text{Co}(\text{dpc})(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ион Co(II) связан с дипиколинатным лигандом через пиридиновый атом азота и один атом кислорода каждой карбоксильной группы, с двумя аква-лигандами и пиридиновым атомом азота никотинамида с образованием искаженно-октаэдрической структуры. Комплексные молекулы связаны NH...O и OH...O водородными связями [66].

Для комплексов $\text{Ni}(\text{NA})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NA})_3\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NA})_4\text{I}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NA})_4(\text{NCS})_2\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ магнитные, спектральные и термогравиметрические данные (квазиравновесные температуры разложения, данные ДСК) указывают на мономерные октаэдрические структуры для иодидных и тиоцианатных комплексов и на полимерные структуры для хлоридных и бромидных комплексов, что не зависит от наличия растворителя в составе соединений. В хлоридном комплексе вода является адсорбированной, вода в бромидном и иодидном и этанол в тиоцианатном — кристаллизационными [34]. Отсюда видно, что структура в весьма существенной степени определяется природой противоиона.

РСА комплексов $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$ и $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$ показал, что оба состоят из биядерных структурных единиц с мостиками тетракарбоксилатного типа («китайский фонарик»), однако они отличаются способом связывания никотинамидных молекул. Они связаны в апикальных положениях димеров и связывают их в бесконечную цепь в $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$. С другой стороны, димеры остаются изолированными в структуре $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$. Очевидно, соединение $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$ является первым примером, где молекула никотинамида действует как бидентатный мостиковый лиганд [47]. Была определена также кристаллическая структура димерного комплекса $[\text{Cu}(\text{NA})(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}]_2$. Два атома меди связаны центром симметрии Cu—Cu, образуя димерную молекулу. Четыре бидентатные ацетатные группы своими атомами кислорода создают вокруг атома меди окружение типа «фонарик». Координация меди дополняется до 6 атомами азота гетероцикла молекулы никотинамида. Молекулы кристаллизационной воды, амидные группы никотинамида и два координированных атома кислорода ацетатных групп образуют водородные связи, объединяющие комплексы [80]. Таким образом, для ацетатов меди(II) установлены кристаллические структуры комплексов состава Cu : NA 1 : 0.5 и 1 : 1, причем последний как в безводном виде, так и в виде кристаллогидрата с одной молекулой воды.

Аналогично никотинамидным комплексам ацетатов меди(II), для валератов также реализуются различные составы (1 : 1 и 1 : 2), для которых нам удалось определить кристаллические структуры [81, 82]. Соединение состава 1 : 1 $[\text{Cu}(\text{NA})\text{Val}_2]$ построено из centrosymmetric димерных комплексных молекул в форме «китайского фонарика», то есть атомы меди объединены четырьмя бидентатно-хелатными валератными лигандами, а апикальную позицию тетрагональной пирамиды атома

меди занимает атом азота пиридинового цикла на увеличенном расстоянии [81]. Структурные единицы соединения состава 1 : 2 $[\text{Cu}(\text{NA})_2\text{Val}_2]$, полученного при соотношении реагентов 1 : 4, представляют собой центросимметричные тетрагонально-бипирамидальные комплексные молекулы, где экваториальные позиции бипирамиды занимают попарно транс-расположенные атомы кислорода и азота, а аксиальные позиции — вторые атомы кислорода валератных анионов на увеличенном расстоянии [82]. При избыточном количестве лиганда в реакционной смеси не происходит димеризации сформировавшихся в растворе структурных фрагментов, и валератные анионы утрачивают мостиковую функцию. Вместо этого второй атом кислорода валерат-аниона вступает в хелатное взаимодействие с атомом меди, образуя ослабленную связь. Вторая молекула никотинамида занимает место второго атома меди. Таким образом, общая конфигурация комплекса 1 : 2 сходна с конфигурацией половины молекулы комплекса 1 : 1. При замене аниона с валерата на фталат структура комплекса существенно изменяется. В соединении состава $\text{Cu}(\text{NA})_2\text{Pht}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ структурными единицами кристалла являются линейные цепочки, формирующиеся за счет мостиковой роли фталатных анионов, и кристаллизационные молекулы воды. Атом меди координирован двумя пиридиновыми атомами азота двух никотинамидных лигандов, двумя атомами кислорода разных фталатных анионов и атомом кислорода молекулы воды. Координационный полиэдр атома меди дополнен до вытянутой тетрагональной бипирамиды вторым хелатирующим атомом кислорода карбоксигруппы одного из анионов фталевой кислоты. При этом полимерные линейные молекулы объединяются в сложные межмолекулярные димеры с плотнейшими внутренними контактами специфического типа [83].

Как и для комплексов меди(II), для никотинамидных комплексов кобальта(II) замена валерат-аниона на фталат приводит к принципиальному изменению структуры. Для валератного комплекса состава $\text{Co}(\text{NA})_2\text{Val}_2\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ структурными единицами кристалла выступают димерные комплексные молекулы, в которых пары атомов Co связаны тройными мостиками из атомов кислорода двух бидентатно координированных валератных анионов и молекулы воды. Октаэдрическую координацию каждого атома кобальта дополняют пиридиновые атомы азота двух никотинамидных лигандов и атом кислорода монодентатной валератной группы [84]. В соединении фталата кобальта с никотинамидом $\text{Co}(\text{NA})_2\text{Pht}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ структурные единицы — центросимметричные катионы $[\text{Co}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, анионы $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2]^{2-}$ и молекулы кристаллизационной воды, объединенные водородными связями [85].

В никотинамидном комплексе бензоата никеля(II) структурными единицами являются центросимметричные октаэдрические комплексные молекулы, причем в координационное окружение атома никеля входят по два атома кислорода и азота монодентатно координированных бензоат-анионов и молекул никотинамида соответственно, а также два атома кислорода молекул воды [86].

Для соединений меди(II) с галогенсалицилатами состава $\text{Cu}(5\text{-XSal})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) по данным ИК спектроскопии предположена мостиковая координация карбоксилат-анионов. [60]. В смешаннолигандных комплексах никотинамида с *m*-гидроксibenзоатами $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ состава $\text{M}(\text{NA})_2(m\text{-hba})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ гидроксibenзоат- и никотинамидные лиганды связываются с атомами металла монодентатно через их карбоксильный кислород и пиридиновые атомы азота соответственно [1, 62]. В аналогичных соединениях с *p*-гидроксibenзоатами $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ все лиганды являются монодентатными, только в случае цинка *p*-гидроксibenзоат ведет себя как бидентатный хелатирующий лиганд с участием двух карбоксильных атомов кислорода [63].

В никотинамидных комплексах сахаринатов (сахарин — *o*-сульфобензимида) $[\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Sac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ и $[\text{M}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Sac})_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) для медного комплекса сахаринатные группы координированы к металлу через депротонированные атомы азота гетероцикла, для остальных металлов они представляют собой внешнесферные анионы [69, 87].

Спектральными и магнетохимическими исследованиями (измерение температурной зависимости магнитных моментов и ЭПР) показано, что комплекс с 2-нитробензоатом меди(II) состава $[\text{Cu}(2\text{-NO}_2\text{bz})_2(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ состоит из centrosymmetric молекул с атомом меди в тетрагонально-бипирамидальном окружении: в основании — пара монодентатно координированных 2-нитробензоат-анионов и пара молекул никотинамида, а достройка полиэдра в аксиальных положениях осуществляется двумя молекулами воды [88]. А в случае 3-нитробензоата меди(II) комплекс состава $[\text{Cu}(3\text{-O}_2\text{Nbz})_2(\text{NA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ имеет необычную структуру, образуя «супрамолекулярный димер», содержащий водородные связи между координированной водой и карбоксилатными группами [65].

Комплекс с дифеновой кислотой $[\text{Cu}(\text{DPA})(\text{NA})_2]$ термически устойчив и в растворе ДМФА ведет себя как неэлектролит, предложена его плоскоквадратная геометрическая структура [26].

Авторы [35, 38, 89] определили структуры комплексов $\text{Zn}(\text{NA})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Во всех случаях атом цинка координирован двумя галогенидными лигандами и двумя атомами азота никотинамидных лигандов в искаженной тетраэдрической координации, причем стабилизация структуры осуществляется за счет внутри- и межмолекулярных водородных связей и взаимодействий $\pi\pi$ и π кольцо.

В работе [42] проведено интересное сравнение тиоцианатных комплексов цинка и ртути(II) аналогичной стехиометрии. $[\text{M}(\text{SCN})_2(\text{NA})_2]$, содержащие монодентатный никотинамид, координированный через пиридиновый азот, тем не менее отличаются по строению: комплексы цинка мономерны, тогда как комплекс ртути содержит полимерные группировки $[\text{Hg}(\text{SCN})_2(\text{NA})]_n$, поскольку в цинковом комплексе тиоцианат связан с металлом только через атом азота, а в комплексе ртути содержатся монодентатные тиоцианатные группы, связанные с металлом через серу, наряду с мостиковыми, связанными через серу с одним атомом ртути, а через азот — с другим.

В мономерном комплексе $[\text{Zn}(\text{NA})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ион $\text{Zn}(\text{II})$ координирован двумя азотами пиридинового кольца и четырьмя молекулами воды

в слегка искаженном октаэдрическом окружении, а межмолекулярные О-Н...О и N-Н...О водородные связи образуют супрамолекулярную структуру [6].

Для комплекса $Zn(NA)_2(HCOO)_2(H_2O)_2$ методом РСА установлено, что мономерные комплексы расположены в центрах инверсии. Координационную сферу атома цинка составляют две формиатные группы, два монодентатных никотинамида и две молекулы воды. Молекулы в кристалле объединены системой водородных связей [90]. Комплекс пропионата цинка с никотинамидом $[Zn(NA)_2(C_3H_5O_2)_2]_2$ является димерным за счет пропионатных мостиков и кроме того содержит монодентатно связанный пропионат-анион [91].

Структура комплекса бензоата цинка с никотинамидом $[Zn_3(benz)_6(NA)_2]$ образована линейным массивом из трех атомов цинка. Центральный атом цинка связан мостиками с каждым из терминальных атомов цинка через три бензоатных лиганда [55], а структура комплекса п-гидроксициннамата (циннамат — $CH=CHC_6H_5COO$) цинка с никотинамидом мономерная, причем один из карбоксилатных кислородов п-гидроксициннамата является полу-координированным ($Zn-O = 2.549(2) \text{ \AA}$) [64].

Установлено, что в соединениях $Cr(NA)_2Cl_2(OH) \cdot 4H_2O$ и $Cr(NA)_3Br_3 \cdot 1.5H_2O$ никотинамид координирован монодентатно через атом азота гетероциклического кольца [3, 36].

Соединения $M(NA)_2Ni(CN)_4$ ($M = Mn, Co, Ni, Cu$) представляют собой комплексы гофмановского типа, где две молекулы никотинамида прикреплены к каркасу тетрацианоникелата(II) соответствующего металла [31]. Исследования методами ИК спектроскопии и молярной электропроводности показали, что комплексы $CoM(NCS)_4 \cdot 6NA$ [$M = Zn(II), Cd(II)$] являются ионными и тиоцианатные группы связаны с цинком или кадмием через азот, а кобальт находится в октаэдрическом окружении, что, очевидно, соответствует координационной формуле $[Co(NA)_6][M(NCS)_4]$ [92].

Если строение никотинамидных комплексов интересовало многих исследователей, то свойства их являются предметом намного меньшего количества публикаций. Среди свойств таких комплексов внимание привлекали прежде всего их термические свойства. Установлено, что комплекс $[Zn(NA)_2(H_2O)_4](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ стабилен до 323 К, а выше 360 К он дегидратируется, теряя 6 молекул воды в одну ступень (360-438 К), энтальпия процесса составляет 62.6 ± 1.5 кДж/моль [6].

Для комплексов $Ni(NA)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(NA)_3Br_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NA)_4I_2 \cdot 4H_2O$ и $Ni(NA)_4(NCS)_2 \cdot 2C_2H_5OH$ была изучена стехиометрия термического разложения. Нагревание сперва приводит к отщеплению молекул растворителя с образованием соответствующих десольватированных соединений. Молекулы никотинамида отщепляются в две стадии для галогенидных комплексов и в одну стадию для тиоцианатного [34].

При нагревании $Fe_2O(Clpr)_4(NA)_4 \cdot 4H_2O$ сначала отщепляются молекулы растворителя, а конечным продуктом термолиза является Fe_2O_3 [37]. Соединения меди(II) с галогенсалицилатами состава $Cu(5-XSal)_2(NA)(H_2O)$ ($X = Cl, Br, I$) при нагревании также сперва теряют молекулы воды, причем термическая устойчивость имеет следующий порядок: $Cu(5-BrSal)_2(NA)$

(H₂O) = Cu(5-ISal)₂(NA)(H₂O) < Cu(5-ClSal)₂(NA)(H₂O), а конечным продуктом термолитического разложения во всех случаях является CuO [60]. Для никотинамидных комплексов салицилатов цинка Zn(Sal)₂(NA)₂·nH₂O, а также 4- и 5-хлорзамещенных салицилатов термическое разложение тоже начинается с потери молекул воды, а далее для безводного соединения отщепление молекулярного лиганда сопровождается разложением салицилат-аниона. Конечным продуктом термолитического разложения является оксид цинка [57–59].

Термогравиметрическое исследование комплексов Zn(NA)₂X₂ (X=Cl, Br) показало, что термолитическое разложение сопровождается выделением ZnCl₂ или ZnBr₂ и свободного никотинамида [93].

Термическое разложение пропионатного, бутиратного и бромобутиратного комплексов цинка Zn(RCOO)₂·2NA (R = C₂H₅, C₃H₇, CH₂Br(CH₂)₂, CH₃CH₂CHBr) представляет собой многостадийный процесс. При разложении пропионат-аниона образуются диэтилкетон и CO₂. Конечный продукт разложения — оксид цинка, для бромобутиратных комплексов среди продуктов термолитического разложения обнаруживается бромид цинка [50–52].

Конечным продуктом термолитического разложения FeBr₃(NA)₃·3H₂O является FeO [37]. В случае м- и п-гидроксibenзоатов M(NA)₂(p-hba)₂(H₂O)₂ (M = Ni(II), Cu(II), Zn(II)) конечными продуктами термолитического разложения являются соответствующие оксиды [63].

Методом ДТА установлено, что дегидратация Cu(NA-H)₂·2H₂O сопровождается изменением октаэдрической структуры до тетраэдрической [21].

Термогравиметрическое исследование валератных, бензоатных и фталатных комплексов никотинамида показало, что термическая устойчивость комплексов в зависимости от комплексообразователя убывает в ряду Fe²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺ независимо от аниона [23, 24], что позволяет предполагать, что, возможно, первой стадией термолитического разложения является разрушение связей металл — азот пиридинового кольца никотинамида. Бензоатные и фталатные комплексы разлагаются без плавления, тогда как для валератных присутствует эффект плавления, исключение составляет Ni(NA)₂(Val)₂·2H₂O, для которого, очевидно, первый эндоэффект соответствует потере недостаточно прочно связанной воды.

Комплексы [Cu₂(C_nH_{2n+1}COO)₄(NA)₂] (n = 6–11) могут представлять интерес для специалистов по жидким кристаллам. Для соединений с n = 10, 11 подтверждены переходы твердое — твердое, твердое — жидкокристаллическое и жидкокристаллическое — жидкая изотропная фаза методом РСА при различных температурах и поляризованной оптической микроскопии [54].

Соединения Cu(NA)L_n сильно флуоресцируют при УФ-облучении [39].

Для никотинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов нами была изучена каталитическая активность в разложении пероксида водорода [94]. В зависимости от комплексообразователя каталитическая активность убывает в порядке: Co²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > Fe²⁺. За исключением соединений никеля, валератные соединения показывают большую каталитическую активность по сравнению с бензоатными, а при одинаковых металле и анионе в комплексах ML_n(RCOO)₂ большую активность проявляют соединения с меньшими значениями n. Сравнение данных по каталитической активности ни-

котионамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода с данными по термостабильности этих же соединений показывает, что в общем каталитическая активность и термостабильность антибатны. Отклонения от общих закономерностей для соединений никеля, скорее всего, обусловлены протеканием побочных реакций.

Комплексы с никотиномидом во многих случаях показывают биологическую активность, чему посвящен ряд публикаций. Комплекс $\text{Cu}(2\text{-MeSNic})_2(\text{NA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2-MeSNic — 2-метилтионикотинат) является биологически активным, проявляет антимикробную активность, причем действует на грамположительные бактерии (*Staphylococcus aureus*) сильнее, чем на грамотрицательные (*Escherichia coli*). Установлено также, что он более влияет на биосинтез нуклеиновых кислот, нежели на биосинтез белков. Последнее установлено с помощью меченых ^{14}C аденина и лейцина: ($\text{IC}_{50(\text{Ade})}$ 0.31 ммоль/л, $\text{IC}_{50(\text{Leu})}$ 9.94 ммоль/л). [67]. Кроме того, для данного медного комплекса характерна и противогрибковая активность [68].

Растворы комплексов $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})]$ и $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{NA})_2]$ в воде или ДМСО проявляют фунгицидную активность: при концентрации $50 \cdot 10^{-3}$ моль/л они полностью останавливают рост мицелл, при концентрациях до $10 \cdot 10^{-3}$ моль/л фунгицидная активность ниже [47].

Комплексы $\text{Zn}(\text{RCOO})_2 \cdot 2\text{NA}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_2\text{Br}(\text{CH}_2)_2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) протестированы против бактерий и волокнистых грибов и показывают и антимикробную активность, и фунгистатический эффект по отношению к патогенам, а также пробиотическую активность по отношению к *Lactobacillus paracasei* [50–52].

Комплекс $\text{Cu}(\text{NA})_2(\text{Benz})_2$ был исследован на антимикробную активность и показал эффективность по отношению к ряду бактерий, дрожжеподобных и мицелиальных грибов [95].

Изучено влияние комплексов $\text{M}(\text{NA})_2\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{X} = \text{NCS}$ или ацетат) на уменьшение содержания хлорофилла в суспензиях *Chlorella vulgaris* и ингибирование фотосинтетического переноса электрона во фторопластах шпината. Ингибирующее влияние изученных соединений зависело как от природы центрального атома, так и от структуры лигандов. В общем, токсичность тиоцианатов выше, чем ацетатов, и больше для соединений кадмия по сравнению с аналогичными соединениями цинка. Сухая масса растений в присутствии исследованных комплексов в концентрации 100 ммоль/л показывала уменьшение по сравнению с контрольными образцами. Металл аккумулировался главным образом в корнях. В общем, применение ацетатных соединений приводит к большей величине аккумуляции металла на сухую массу органов растения. Содержание жизненно необходимых металлов меди и марганца оказывается ниже при обработке растений тиоцианатным комплексом цинка по сравнению с аналогичным ацетатным комплексом. Токсическое влияние $\text{M}(\text{NA})_2\text{X}_2$ может быть вызвано обменом их лигандов на потенциальные биотические S-, O-, N-донорные лиганды, встречающиеся в клетках растений [43].

Для комплекса ZnL_2Cl_2 была изучена липотропная активность [96]. На основе комплексного соединения кобальт — никотиномид — глутатион ($\text{Co} : \text{L} = 1 : 2$) получают фактор переносимости глюкозы [97].

Литература

1. Köse D. A., Necefoğlu H. Synthesis and characterization of bis(nicotinamide) *m*-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) // J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies. — 2008. — Vol. 93, № 2. — P. 509–514.
2. Химическая энциклопедия. Т. 3. — М.: Научное изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1992. — С. 239, 248.
3. Шабилалов А. А., Борисова Н. Н., Азизов М. А. Координационные соединения хрома (3+) с амидом и N,N-диэтиламидом никотиновой кислоты // Коорд. химия. — 1987. — Т. 13, № 9. — С. 1227–1231.
4. Машковский М. Д. Лекарственные средства: в 2-х т. Т. 2. — М.: Изд-во «Новая волна», 2000. — С. 88.
5. Кристаллическая и молекулярная структура бис(формиато)-бис(амидоникотинато)-ацво меди(II) / А. С. Анцышклина, М. А. Порай-Кошиц, М. Гандлович, М. Дунай-Юрчо, Г. Г. Садилов, Г. В. Цинцадзе // Коорд. химия. — 1979. — Т. 5, № 11. — С. 1716–1722.
6. Dziejulska-Kulaczowska A., Mazur L., Ferenc W. Thermal, spectroscopic and structural studies of zinc(II) complex with nicotinamide // J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies. — 2009. — Vol. 96, №1. — P. 255–260.
7. Азизов М. А., Ибатов С., Хакимов Х. Х. О взаимодействии никотиновой кислоты и ее амида с галогенидами цинка // Тр. Ташкентск. фармацевт. ин-та. — 1962. — Т. 3. — С. 383–389.
8. Bajpai S. K., Misra K. K., Agarwal D. K. Screening of metal complexes for biological activity. Part V. Synthesis and biological studies on zinc(II) complexes with various amides // J. Indian Chem Soc. — 1984. — Vol. 61, № 1. — P. 82–84.
9. Кристаллическая структура катенасукцинатодиаквадникотинамидкобальт-дигидрата / Т. А. Азизов, Х. Т. Шарипов, Н. А. Парпиев, З. Каримов, М. М. Аскаров, А. Б. Худояров // Ж. неорган. химии. — 1991. — Т. 36, № 7. — С. 1722–1724.
10. Ганиев А., Мухтаров Р. О некоторых комплексных соединениях трехвалентного кобальта с амидникотинном // Докл. АН УзССР. — 1962. — № 4. — С. 16–18.
11. Eckberg R. P., Hatfield W. E. Magnetic properties of polymeric dihalogenodi(nicotinamide)- and dihalogenodi(isonicotinamide)-copper(II) complexes // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1975. — № 13. — P. 1364–1367.
12. Das R. K., Roy P. C. Cadmium(II) and copper(II) complexes with some bidentate ligands // J. Indian Chem. Soc. — 1989. — Vol. 66, № 5. — P. 332–333.
13. Ahuja I. S., Sriramulu R., Singh R. Complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) & Ag(I) nitrates with nicotinic acid & related ligands // Indian J. Chem. — 1980. — Vol. A19, № 9. — P. 909–912.
14. Ahuja I. S., Singh R. Preparation and characterization of copper(II) nitrate complexes with nicotinic acid and related ligands // Curr. Sci. (India). — 1980. — Vol. 49, № 23. — P. 902–906.
15. Координационные соединения меди(II) и цинка с амидом никотиновой кислоты / М. М. Азизов, Н. А. Парпиев, А. Кушакбаев, А. А. Шабилалов // Докл. АН УзССР. — 1978. — № 2. — С. 40–41.
16. Колебательные спектры формиато- и ацетатокомплексов металлов с амидом никотиновой кислоты / А. Ю. Цивадзе, Г. В. Цинцадзе, Ю. Я. Харитонов, Л. В. Гвердцители // Ж. неорган. химии. — 1978. — Т. 23, № 2. — С. 447–453.
17. Азизов М. А., Хамраев А. Д., Хакимов Х. Х. О комплексных соединениях никотиновой кислоты и ее амида с галогидными соединениями марганца // Узб. хим. ж. — 1963. — № 4. — С. 32–34.
18. Ahuja I. S. Manganese(II) chloride & thiocyanate complexes with some potentially bidentate ligands // Indian J. Chem. — 1983. — Vol. A22, № 3. — P. 262–264.
19. Азизов М. А., Хакимова К. С. О комплексных соединениях галогидных солей никеля с никотиновой кислотой и ее амидом // Тр. Ташкентск. фармацевт. ин-та. — 1962. — Т. 3. — С. 364–369.
20. Азизов М. А., Мартынова К. С. О взаимодействии амида никотиновой кислоты с хлористым железом // Докл. АН УзССР. — 1953. — № 10. — С. 31–33.
21. Khadikar P. V. Thermal studies on copper(II) chelates of some O/N-donor ligands // Thermochim. Acta. — 1988. — № 124. — P. 371–384.
22. Mukherjee R. N., Venkateshan M. S. Imidazole and nicotinamide adducts of cobalt(II) and nickel(II) dithiophosphinates // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1976. — Vol. 38, № 4. — P. 917–919.
23. Координационные соединения фталатов 3d-металлов с никотинамидом / Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, И. В. Стоянова, С. Э. Самбурский // Ж. общ. химии. — 2009. — Т. 79, № 6. — С. 1003v1010.
24. Кокшарова Т. В., Гриценко И. С., Стоянова И. В. Координационные соединения валератов и бензоатов 3d-металлов с никотинамидом // Ж. общ. химии. — 2007. — Т. 77, № 9. — С. 1564–1571.

25. Батыр Д. Г., Балан В. Т., Марченко Г. Н. Аддукты гетероциклических аминов к бис-β-дикетонатам 3d-элементов // Изв. АН МолдССР. Сер. биол. и хим. н. — 1973. — № 1. — С. 61–72.
26. Maurya R. C., Sharma P., Sutradhar D. Synthesis, magnetic, and spectral studies of some mixed-ligand complexes of copper(II) involving diphenic acid and pyridine or aniline derivatives // Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. — 2003. — Vol. 33, № 4. — P. 669–682.
27. Цинцадзе Г. В., Шавтваладзе М. В., Цивадзе А. Ю. Изиоцианатокмплексы кобальта(II) и никеля(II) с амидами пиридинкарбоновых кислот // Коорд. химия. — 1990. — Т. 16, № 12. — С. 1666–1670.
28. Kitanovski N., Pevec A., Kozlevcar B. Copper(II) coordination compounds with ferulic acid // Polyhedron, In Press, Accepted Manuscript, Available online 3 August 2009
29. Zhou Bao-xue, ZhounDing, Cai Wei-min. Синтез и наблюдение морфологии посредством электронной микроскопии никотинамидных комплексов // J. Harbin Inst. Technol. — 2003. — Vol. 35, № 2. — P. 176–179.
30. Synthesis and spectroscopic studies of the nicotinamide adducts of cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) chlorides / S. Çakir, E. Biçer, H. İçbudak, P. Naumov, H. Korkmaz, O. Çakir // Pol. J. Chem. — 2001. — Vol. 75, № 3. — P. 371–377.
31. Bayar S., Ataç A., Yurdakul Ş. Coordination behaviour of nicotinamide: an infrared spectroscopic study // J. of Molecular Structure. — 2003. — Vol. 655, № 1. — P. 163–170.
32. Allan J. R., Baird N. D., Kassyk A. L. Some first row transition metal complexes of nicotinamide and nicotinic acid // J. of Thermal Analysis and Calorimetry. — 1979. — Vol. 16, № 1. — P. 79–90.
33. Vegas A., Pérez-Salazar A., Silió F. Trans-Tetraaquabis(nicotinamide)-cobalt(II) dichloride dehydrate // Acta crystallogr. — 1981. — Vol. B37, № 10. — P. 1916–1918.
34. Jóna E., Sirota A., Simon P., Kubranová M. Thermochemical investigation of nickel(II) — nicotinamide — solvent interactions in solid halogeno and thiocyanato complexes // Thermochim. Acta. — 1995. — Vol. 258. — P. 161–173.
35. Structural features of dibromobis(nicotinamide)zinc(II) complex / E. Şahin, S. de, A. Ataç, Ş. Yurdakul // J. of Molecular Structure. — 2002. — Vol. 616, № 1-3. — P. 253–258.
36. Структурные и биологические особенности координационных соединений хрома(III) с амидами пиридинкарбоновых кислот / Н. Н. Борисова, А. А. Шабилалов, Н. Д. Садыкова, Х. Усманов, Б. И. Ио-ханбеков // Химия, технол. и фармакол. физиол. актив. веществ. — Ташкент, 1988. — С. 26–29.
37. Thermoanalytical and IR-spectral investigation of Fe(III) complexes with nicotinamide / S. C. Mojumdar, I. Ondrejková, L. Nevidanská, M. Melník // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2002. — Vol. 64, № 1. — P. 59–69.
38. Synthesis, spectroscopic and structural investigation of $ZnI_2(\text{nicotinamide})_2$, $ZnI_2(\text{isonicotinamide})_2$ and $[Zn(H_2O)_2(\text{picolinamide})_2]_2$ / H. Paşaoğlu, S. Güven, Z. Heren, O. Büyükgüngör // J. of Molecular Structure. — 2006. — Vol. 794, № 1-3. — P. 270–276.
39. Hardt H. D., Gechnizdjani H. Über fluoreszierende Verbindungen von Kupfer(I)-jodid mit aromatischen Stickstoffbasen // Z. anorg. und allg. Chem. — 1973. — B. 397, № 1. — S. 16-22.
40. Псевдогалогенидные комплексы металлов с амидом никотиновой кислоты / А.Ю. Цивадзе, Г. В. Цинцадзе, Н. П. Гонгадзе, Ю. Я. Харитонов // Коорд. химия. — 1975. — Т.1, № 9. — С. 1221–1228.
41. Строение комплекса диизотиоцианато-диакводиникотинамида кобальта(II) / Г. В. Цинцадзе, З.О. Джавахишвили, И. Р. Амрасланов, А. Н. Квиташвили // Сообщ. АН ГрузССР. — 1979. — Т. 93, № 1. — С. 57–60.
42. Synthesis, spectroscopic and structural investigation of $Zn(NCS)_2(\text{nicotinamide})_2$ and $[Hg(SCN)_2(\text{nicotinamide})_n]$ / M. Đaković, Z. Popović, G. Giester, M. Rajić-Linarić // Polyhedron. — 2008. — Vol. 27, № 1. — P. 465–472.
43. Effects of Cd(II) and Zn(II) complexes with bioactive ligands on some photosynthesizing organisms / K. Král'ová, E. Masarovičová, J. Lešíková, I. Ondrejková // Chemical Papers. — 2006. — Vol. 60, № 2. — P. 149–153.
44. Craciunescu D., Ben-Bassar A.H.I. Transition metal complexes containing ligands of pharmacological interest // Bull. Soc. chim. belg. — 1972. — Vol. 81, № 3-4. — P. 307–310.
45. Dziejulska-Kulaczewska A., Mazur L., Ferenc W. Thermal, spectroscopic and structural studies of zinc(II) complex with nicotinamide // J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies. — 2009. — Vol.96, № 1. — P. 255–260.
46. Худайбердыев Э. Х., Алявия М. К., Садыкова М. С. Координационные соединения трехвалентного железа с амидами кислот, производными фенола и анилина // Узб. хим. ж. — 1982. — № 5. — С. 3–5.
47. Complexes of copper (II) acetate with nicotinamide: preparation, characterization and fungicidal activity; crystal structures of $[Cu_2(O_2CCH_3)_4(\text{nia})]$ and $[Cu_2(O_2CCH_3)_4(\text{nia})_2]$ / B. Kozlevcar, I. Leban, I. Turel, P. Šegedin, M. Petric, F. Pohleven, A. J. P. White, D. J. Williams, J. Sieler // Polyhedron. — 1999. — Vol. 18, № 5. — P. 755–762.

48. *Effects of Cd(II) and Zn(II) complexes with bioactive ligands on some photosynthesizing organisms* / K. Král'ová, E. Masarovičová, J. Lešíková, I. Ondrejková // *Chemical Papers*. — 2006. — Vol. 60, № 2. — P. 149–153.
49. *Synthesis and characterization of nicotinamide complexes of copper(II) halogeno-carboxylates* / M. Melnik, C.E. Holloway, D. Mrozinska, J. Mrozinski // *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* — 1992. — Vol. 40, № 2. — P. 169–174.
50. *Thermal properties of zinc butyrate complex compounds* / K. Györyová, V. Balek, B. H. Behrens, A. Matuschek, A. Ketrup // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 1997. — Vol. 48, № 6. — P. 1263–1271.
51. *Biological and physicochemical study of zinc(II) propionate complexes with N-donor heterocyclic ligands* / K. Györyová, E. Szunyogová, J. Kovářová, D. Hudecová, D. Mudroňová, E. Juhászová // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2003. — Vol. 72, № 2. — P. 587–596.
52. *Thermal Behaviour of New Zinc(II) Bromobutyrate Complex Compounds* / K. Györyová, J. Kovářová, M. Melník, E. Andogová // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 1999. — Vol. 56, № 2. — P. 503–511.
53. *Thermoanalytical and IR-spectral investigation of Fe(III) complexes with nicotinamide* / S. C. Mojumdar, I. Ondrejková, L. Nevidanská, M. Melník // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. — 2002. — Vol. 64, № 1. — P. 59–69.
54. *Petriček S., Kozlevčar B. Thermal characteristics of fatty acid copper(II) carboxylate complexes with nicotinamide and diethylnicotinamide ligands* // *Thermochim. Acta*. — 2002. — Vol. 386, № 1. — P. 59–64.
55. *Preparation, characterisation and crystal structure of two zinc(II) benzoate complexes with pyridine-based ligands nicotinamide and methyl-3-pyridylcarbamate* / V. Zelenák, M. Sabo, W. Massa, P. Llewellyn // *Inorg. Chim. Acta*. — 2004. — Vol. 357, № 7. — P. 2049–2059.
56. *One-Dimensional Cobalt(II) and Zinc(II) Succinato Coordination Polymers with Nicotinamide: Synthesis, Structural, Spectroscopic, Fluorescent and Thermal Properties* / S. Demir, V.T. Yilmaz, F. Yilmaz, O. Buyukgungor // *J. of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. — 2009. — Vol. 19, № 3. — P. 342–347.
57. *Györyová K., Chomič J., Kováčová J. Thermal behaviour of zinc(II) 5-chlorosalicylate complex compounds* // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2005. — Vol. 80, № 2. — P. 375–380.
58. *Thermal study of zinc(II) 4-chlorosalicylate complex compounds with bioactive ligands* / K. Györyová, J. Chomič, E. Szunyogová, L. Píknová, V. Zelenák, Z. Vargová // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2006. — Vol. 84, № 3. — P. 727–732.
59. *Thermal study of zinc(II) salicylate complex compounds with bioactive ligands* / J. Chomič, K. Györyová, E. Szunyogová, J. Kováčová // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2004. — Vol. 76, № 1. — P. 33–41.
60. *Thermal and spectral properties of Cu(II)-5-halogenosalicylates with or without nicotinamide* / S.C. Mojumdar, L. Martiška, D. Valigura, M. Melník // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2005. — Vol. 81, № 1. — P. 243–250.
61. *Köse D.A., Necefoglu H. Synthesis and characterization of bis(nicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)* // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2008. — Vol. 93, № 2. — P. 509–514.
62. *Köse D.A. Synthesis and characterization of bis(nicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)* // *Журн. неорганической химии*. — 2007. — Т. 52, № 9. — С. 1384–1390.
63. *Bis(nicotinamide) and bis(N,N-diethyl nicotinamide) p-hydroxybenzoate complexes of Ni(II), Cu(II) and Zn(II)* / H. Icbudak, Z. Heren, D. Ali Kose, H. Necefoglu // *J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies*. — 2004. — Vol. 76, № 3. — P. 837–851.
64. *Zelenák V., Císařová I., Llewellyn P. Diversity of carboxylate coordination in two novel zinc(II) cinnamate complexes* // *Inorg. Chem. Commun.* — 2007. — Vol. 10, № 1. — P. 27–32.
65. *Supramolecular dimer formation through hydrogen bond extensions of carboxylate ligands — Path for magnetic exchange* / Z. Vasková, J. Moncol, M. Korabik, D. Valigura, J. Švorec, T. Lis, M. Valko, M. Melník // *Polyhedron*, In Press, Corrected Proof, Available online 27 June 2009.
66. *Cobalt dipicolinate complexes with nicotinamide and isonicotinamide ligands: Syntheses, crystal structures, spectroscopic, thermal and voltammetric studies* / Ī. Uçar, A. Bulut, A. Karadağ, C. Kazak // *J. of Molecular Structure*. — 2007. — Vol. 837, № 1–3. — P. 38–42.
67. *Copper complexes with bioactive ligands, Part I — Antimicrobial activity* / B. Dudová, D. Hudecová, R. Pokorný, M. Mikulášová, M. Palicová, P. Segla, M. Melník // *Folia Microbiologica*. — 2001. — Vol. 46, № 5. — P. 379–384.

68. Copper complexes with bioactive ligands. Part II—Antifungal activity / B. Dudová, D. Hudcová, R. Pokorný, M. Mičková, M. Palicová, P. Segl'a, M. Melník // *Folia Microbiologica*. — 2002. — Vol. 47, № 3. — P. 225–229.
69. Çakir S., Bulut I., Aoki K. Crystal structures of mixed ligand complexes containing saccharinate and nicotinamide: $[\text{Cu}(\text{saccharinato})_2(\text{nicotinamide})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ and $\text{M}(\text{nicotinamide})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{saccharinate})_2$ (M = Ni^{2+} , Co^{2+}) // *J. of Chem. Crystallography*. — 2003. — Vol. 33, № 11. — P. 875–884.
70. Synthesis, structure and magnetic properties of a chromium(III)-nicotinamide complex $[\text{Cr}_2\text{O}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{na})_3]^+$ (na = nicotinamide) / R.L. Lieberman, A. Bino, N.Mirsky, D.A. Summers, R. C. Thompson // *Inorg. Chim. Acta*. — 2000. — Vol. 297, № 1–2. — P. 1–5.
71. Singh P. P., Yadav S. P. Synthesis and structural studies of $\text{Co}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$ and its complexes with lewis bases // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* — 1978. — Vol. 40, № 11. — P. 1881–1884.
72. Singh P.P., Khan S.A., Pandey J.P. Structure of $\text{Ni}[\text{Ag}(\text{SCN})_2]_2$ diox and its derivatives // *Can. J. Chem.* — 1979. — Vol. 57, № 23. — P. 3061–3064.
73. Singh P. P., Yadav D. D. S. Synthesis and structural studies of $\text{Co}[\text{Cu}(\text{SCN})_2]_2$ and its complexes with lewis bases. II // *J. Inorg. and Nucl. Chem.* — 1979. — Vol. 41, № 8. — P. 1105–1109.
74. Mixed thiocyanate complexes of nickel(II) & M(I); M(I) = Cu(I) or Tl(I) / P. P. Singh, S. A. Khan, R. C. Verma, D. D. S. Yadav // *Indian J. Chem.* — 1980. — Vol. A19, № 10. — P. 994–997.
75. Singh P. P., Verma R. C., Singh G.S. Trinuclear mixed thiocyanato selenocyanato complexes of cobalt(II) & thallium(I) // *Indian J. Chem.* — 1982. — Vol. A21, № 4. — P. 431–433.
76. Singh P. P., Khan S. A., Khan M. U. Synthesis and structural studies of some mixed ligand bimetallic tetrathiocyanato complexes // *J. Indian Chem. Soc.* — 1982. — Vol. 59, № 1. — P. 35–39.
77. Chand P. R., Harish A., Chadha S. L. Complexes of nicotinamide with metal halides // *Inorg. and Nucl. Chem Lett.* — 1970. — Vol. 6, № 5. — P. 469–473.
78. Ho-Hsiang Wei, Lee-Chung Men. Mössbauer spectra of bidentate and monodentate carbonyl-substituted pyridine complexes of iron(II) dichlorides // *J. of Inorg. and Nucl. Chem.* — 1978. — Vol. 40, № 2. — P. 221–224.
79. Кристаллическая структура дигидрата диацетата бис-(никотинамидо)тетрааквокобальта(II) / М. М. Мацаберидзе, А. С. Бацанов, Р. Г. Герр, Ю. Т. Стручков, Г. В. Цинцадзе // *Коорд. химия*. — 1985. — Т. 11, № 3. — С. 411–416.
80. Кристаллическая и молекулярная структура аддукта ацетата меди(II) с амидом никотиновой кислоты / Г. В. Цинцадзе, Р. А. Кигурадзе, А. Н. Шнулин, Х. С. Мамедов // *Ж. структур. химии*. — 1984. — Т. 25, № 6. — С. 82–87.
81. Синтез и кристаллическая структура аддукта валерата меди(II) с никотинамидом / А. С. Анцышкина, Т. В. Кокшарова, Г. Г. Садиков, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко, О. А. Егорова // *Ж. неорган. химии*. — 2006. — Т. 51, № 6. — С. 972–978.
82. Синтез и кристаллическая структура дивалерато-бис(никотинамид)меди(II) / А. С. Анцышкина, Г. Г. Садиков, Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко // *Ж. неорган. химии*. — 2006. — Т. 51, № 10. — С. 1671–1676.
83. Синтез и кристаллическая структура гемигидрата катена-бис(никотинамид)аква(μ-фталато)меди(II) / Г. Г. Садиков, Т. В. Кокшарова, А. С. Анцышкина, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко // *Кристаллография*. — 2008. — Т. 53, № 4. — С. 668–675.
84. Синтез и кристаллическая структура комплекса $[\text{Co}_2(\text{Никотинамид})_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})]$ / Г. Г. Садиков, А. С. Анцышкина, Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко // *Кристаллография*. — 2007. — Т. 52, № 5. — С. 847–853.
85. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура дигидрата фталата тетрааквабис(никотинамид)кобальта(II) / А. С. Анцышкина, Г. Г. Садиков, Т. В. Кокшарова, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко // *Ж. неорган. химии*. — 2009. — Т. 54, № 8. — С. 1379–1384.
86. Синтез и кристаллическая структура дибензоатодиаква-бис(никотинамид)никеля(II) / Т. В. Кокшарова, Г. Г. Садиков, А. С. Анцышкина, И. С. Гриценко, В. С. Сергиенко, О. А. Егорова // *Ж. неорган. химии*. — 2006. — Т. 51, № 6. — С. 966–971.
87. Synthesis and spectroscopic studies of novel Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) mixed ligand complexes with saccharin and nicotinamide / S. Çakır, . Bulut, P. Naumov, E. Biçer, O. Çakır // *J. of Molecular Structure*. — 2001. — Vol. 560, № 1–3. — P. 1–7.
88. Synthesis, spectral and magnetical characterization of monomeric $[\text{Cu}(\text{2-NO}_2\text{bz})_2(\text{nia})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ and structural analysis of similar $[\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{L-N})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ complexes / P. Stachová, M. Melník, M. Korabik, J. Mrozinski, M. Koman, T. Glowiak, D. Valigura // *Inorg. Chim. Acta*. — 2007. — Vol. 360, № 5. — P. 1517–1522.
89. Ide S., Ataç A., Yurdakul S. Spectroscopic and structural studies on dichlorobis(nicotinamide)zinc(II) // *J. Mol. Struct.* — 2002. — Vol. 605, № 1. — P. 103–107.

90. Рентгеноструктурное исследование диформиатодиакво-бис-(никотинамид)цинка $Zn(HCOO)_2(H_2O)_2(АНК)_2$ / Л. Х. Миначева, Т. С. Ходашова, М. А. Порай-Кошиц, Г. Г. Садиков, Л. А. Бутман, В. Г. Сахарова, Г. В. Цинцадзе // Коорд. химия. — 1979. — Т. 5, № 12. — С. 1889–1895.
91. Dimeric Bis(μ -propionato-O:O)-bis(nicotinamide-N)(propionato-O)zinc(II) / J. Skorsepa, K. Györyová, M. Melnik, K. Smolander, M. Ahlgren // Acta crystallogr. C. — 1995. — Vol. 51, № 6. — P. 1069–1071.
92. Singh P. P., Khan S. A. Synthesis and structural studies of some tetrathiocyanate complexes with substituted pyridines as lewis bases // Inorg. Chim. Acta. — 1975. — Vol. 14. — P. 143–149.
93. Synthesis and Thermal Behaviour of New Zinc Halogeno Complex Compounds with Phenazone and Nicotinamide / K. Györyová, V. Balek, M. Melnik, F. A. Nour El-Dien // J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies. — 1998. — Vol. 53, № 2. — P. 577–584.
94. Кокшарова Т. В., Гриценко И. С. Каталитическая активность никотинамидных комплексов валератов и бензоатов 3d-металлов в разложении пероксида водорода. Вісник Одеського національного університету. — 2008. — Т. 13, вип. 2. Хімія. — С. 138–142.
95. Пат. на корисну модель 41951 Україна. Антисептичний препарат / М. О. Баранов, І. С. Гриценко, О. О. Каганець, Т. В. Кокшарова; Одеський національний університет імені І. І. Мечникова. — Заявл. 10.03.2009. Номер заявки у 2009 02049. Зареєстр. 10.06.2009.
96. Синтез, строение и гипополидеммическая активность координационных соединений цинка / З. Салиходжаев, А. А. Шабилалов, А. Н. Юнусходжаев, Ф. Х. Сейфуллин, Н. Д. Садыкова // Хим.-фармац. ж. — 1989. — Т. 23, № 3. — С. 296–299.
97. Франц. заявка № 2433340. Nouveau facteur de tolérance du glucose constitué par un complexe cobalt/nicotinamide/glutathion et son procédé de preparation / Siliio F. — Заявл. 26.07.79, № 7919291, опубл. 14.03.80.

Т. В. Кокшарова, І. С. Гриценко, С. В. Курандо, Т. В. Мандзій

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ З НІКОТИНАМІДОМ

Резюме

В огляді проілюстровані різні аспекти хімії координаційних сполук нікотинамідів з 3d-металами: методи синтезу, склад, будова, фізико-хімічні властивості, біологічна активність.

Ключові слова: нікотинамід, координаційні сполуки, 3d-метали.

T. V. Koksharova, I.S. Gritsenko, S.V. Kurando, T.V. Mandziy

I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

3d-METAL NICOTINAMIDE COMPLEXES

Summary

The various aspects of the 3d-metal nicotinamide complexes chemistry such as synthetic procedures, composition, structure, physicochemical properties, biological activity — have been illustrated in this review.

Key words: nicotinamide, complexes, 3d-metals.