**Zinc(II)- and copper(II) perchlorate complexes with nicotinamide: synthesis, structure,**

**cytotoxicity**

**Комплексные соединения перхлоратов цинка(II) и меди(II) с никотинамидом: синтез, строение, цитотоксичность**

Rukk N.Sa \*., Kabernik N.Sa., Buzanov G.Ab., Kuzmina L.Gb., Davydova G.Ac., Belus S.Kd, Kozhukhova E.Id.

Рукк Н.Са\*., Каберник Н.Са., Бузанов Г.Аб., Кузьмина Л.Гб., Давыдова Г.Ас., Белусь С.Кд,

Кожухова Е.Ид.

*aMIREA - Russian Technological University, M. V. Lomonosov Institute of Fine Chemical*

*Technologies, Vernadsky av., 86, Moscow 119571, Russian Federation*

*bN. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii av., 31, Moscow,*

*119071, Russian Federation*

*cInstitute of Theoretical and Experimental Biophysics RAS, Institutskaya str., 3, Pushchino,*

*142290, Moscow region, Russian Federation*

*dFederal State Unitary Enterprise "Institute of Chemical Reagents and High-Purity Chemical Substances of the National Research Center" Kurchatov Institute "(NRC -" Kurchatov Institute "- IREA), Bogorodsky Val st., 3, Moscow 107076, Russian Federation*

*aМИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86,*

*Москва 119571, Российская Федерация*

*bИнститут общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва 119991, Российская Федерация*

*сИнститут теоретической и экспериментальной биофизик РАН, Институтская ул, 3, Московская область, Пущино 142290,*

*Российская Федерация*

*dФедеральное государственное унитарное предприятие "Институт химических реактивов и особо чистых веществ Национального*

*исследовательского центра "Курчатовский институт" (НИЦ - "Курчатовский*

*институт" - ИРЕА), ул. Богородский вал, 3, Москва 107076,*

*Федерация*

\**e-mail:* [*roukkn@inbox.ru*](mailto:roukkn@inbox.ru)

*Российская*

**Russian Journal of Inorganic Chemistry**

**Журнал неорганической химии**

O

NH2 +

Zn(ClO 4)2 + 4H2O

[Zn(Nia) 2(H2O)4](ClO 4)2

N

Схема S1. Получение соединения (**1**)

O

NH2 + Cu(ClO 4)2 + 4H2O

[Cu(Nia) 2(H2O)2](ClO4)2\*2H2O

N

Схема S2. Получение соединения (**2**)

Inten

8

s.

x10

2.0

1.5

1.0

0.5

479.01

0.0

150 200

250

300 350

400

450

500

m/z

**(а)**

Inten

7

s.

x10

1.5

1.0

0.5

0.0

100

150

200

250

300

350

400

450

500

550 m/z

**(б)**

1- Zn(ClO4)2 2Nia .d: -MS, 0.3min #28

362.55

99.04

486.61

1+ Zn(ClO4)2 2Nia .d: +MS, 0.4min #33

406.97

1+

358.93

1+

531.00

1+ 1+

123.28 1+ 1+ 329.01

1+

379.03

1+

225.97 256.99

Intens.

6Cu(ClO4)2-2Nia .d: +

1+

8

x10

3

2

1

1+

355.91

0

150

200

250

300

350

400

m/z

**(в)**

Intens. x106

6

4

2

1-

483.58

0

100

200

300

400

500

600 m/z

**(г)**

Рисунок S1. ESI спектры [Zn(Nia)2(H2O)4](ClO4)2 (**1**) (а, б);

[Cu(Nia)2(H2O)2](ClO4)2∙2H2O (**2**) (в, г).

6Cu(ClO4)2-2Nia .d: -MS, 0.2min #17

361.49

98.98 198.64 324.55

1-

406.52 565.44 605.71

MS, 0.1min #10

405.91

1+

225.94 1+

326.85

123.20

10

20

30

***2******, deg***

40

50

**(1)**

10

20

30

***2******, deg***

40

50

**(2)**

**Рис. S2. Рентгеновские дифрактограммы [Zn(Nia)2(H2O)4](ClO4)2 (1); Cu(Nia)2(H2O)2](ClO4)2∙2H2O (2),**

**I., a. u**

**I., a. u**

**4 2 2**

**2 2 2 4 2 2**

***1***

***2***

***3***

***4***

**1 Nia**

**2 Cu(ClO ) \*6H O**

**3 [Cu(Nia) (H O) ](ClO ) \*2H O**

**4 XRD Theory**

**4 2 2**

**2 2 4 4 2**

***1***

***2***

***3***

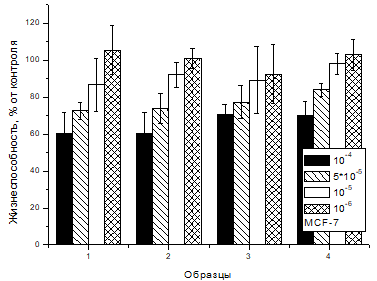
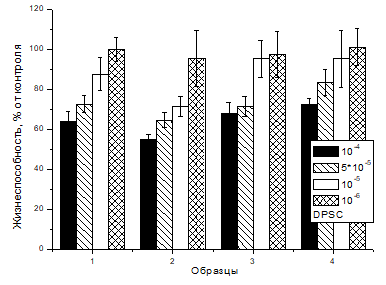
***4***

**1 Nia**

**2 Zn(ClO ) \*6H O**

**3 [Zn(Nia) (H O) ](ClO )**

**4 XRD theory**



**Рисунок S3**. Сравнение цитотоксичности комплексов и смесей исходных веществ по отношению к линиям клеток DPSC

слева) и MCF-7 справа):

1) [Cu(Nia)2(H2O)2](ClO4)2∙2H2O 2) Cu(ClO4)2+2Nia 3) [Zn(Nia)2(H2O)4](ClO4)2 4) Zn(ClO4)2+2Nia.

**Таблица S1.** Волновые числа (см-1) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах

**[Zn(Nia)2(H2O)4](ClO4)2 (1) и [Cu(Nia)2(H2O)2](ClO4)2∙2H2O (2)**

**Nia**

**[Zn(Nia)2(H2O)4](ClO4)2 (1)**

**[Cu(Nia)2(H2O)2](ClO4)2∙2H2O (2)**

**Отнесение колебаний**

-

-

3600s

ν (OH)

3354 vs

3430vs

3430vs

ν (N−H асим.)

3150 s

3340s

3170s

ν (N−H сим.)

3060 sh

3080sh

3110sh

ν(C−H пиридин)

1674 vs

1640vs

1670vs

ν (С=O амид.)

-

1608vs

1603vs

δ (H2O)

1574 s

1570s

1570s

ν(пиридиновый цикл)

1421 vs

1430vs

1440vs

ν (M–N) + δ(CNC)

1339 m

1340vw

1340vw

ν (CC пиридин)

1201 s

1210s

1210s

ν (СС пиридин)

-

1070vs

1060vs

ν (ClO4-)

936 vw

928w

949w

ν (o.p., СH пиридин)

-

827w

837w

ρ(H2O)

777 m

783m

770m

ν (i.p., СС пиридин)

701 s

671m

690m

δ (o.p., пиридинового цикла)

620 s

621s

621s

δ (O=C–N амид.)

vs – очень сильный, s – сильный, m – средний, w – слабый, vw – очень слабый, sh – плечо, i.p. – плоскостное колебание,

o.p. – вне плоскостное колебание, асим. – ассиметричное колебание, сим. – симметричное колебание

1049.11(8)

-16 ≤ l ≤ 16

**Таблица. S2**. Рентгенографические характеристики **соединений (1) и (2)**

**Соединение**

**[Zn(C6H6N2O)2(H2O)4](ClO4)2 (1)**

**[Cu(C6H6N2O)2(H2O)2](ClO4)2∙2H2O (2)**

Эмпирическая формула

C12H20Cl2N4O14Zn

C12H20Cl2CuN4O14

Молярная масса

580.58

578.76

Излучение, температура/K

MoKα (λ = 0.71073), 150

Сингония, пр. гр., Z

Моноклинная, C2/c, 8

Триклинная, P-1,2

a, b, c /Å

18.2517(7), 7.1448(3), 16.7692(6)

9.1157(4) 10.4777(5) 12.4601(6)

α, β, **γ** /° V/Å3

90.00, 106.0020(10), 90.00, 2102.05(14)

112.7160(10), 104.9900(10), 91.711(2),

F(000)

1184.0

590.0

Размер кристалла/мм3

0.24 × 0.06 × 0.004 бесцветная пластинка

0.2 × 0.2 × 0.2, голубой блок

2Θ диапазон для регистрации сигнала/°

4.64 – 58

4.26 – 56

Диапазон индексов

-24 ≤ h ≤ 24, -9 ≤ k ≤ 9,

-22 ≤ l ≤ 22

-11 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13,

Общее число отражений/ Независимых отражения

10143/2791

15620/5030

Данные/ограничения/параметры

2791/0/152

5030/0/309

μ/мм-1 , (расч.)/г/см3

1.503, 1.835

1.376, 1.832

GOOF

1.048

1.044

R1/wR2 [I≥2σ(I)]; R1/wR2

0.0272/0.0648, 0.0327/0.0675

0.0248/0.0678, 0.0312/0.0700

Электр. плотность, макс./мин. e

Å-3

0.452/-0.434

0.488/-0.460

**Таблица S4.** Основные длины связей и валентные углы для

**[Cu(Nia)2(H2O)2](ClO4)2∙2H2O (2)**

Длина связи, Å

Валентный угол, 

Cu1-N1

1.989(1)

O5Cu1O5

180.00(4)

Cu1-O5

1.9800(9)

O5Cu1N1

93.22(5)

Cu2-N3

2.005(1)

O5Cu1N1

86.78(5)

Cu2-O6

1.9658(10)

O6Cu2N3

92.50(5)

O6Cu2N3

87.50(5)

N1Cu1N1=O6Cu2O6=N3Cu2N3

180.00(5)

**Таблица S3.** Основные длины связей и валентные углы для

**[Zn(Nia)2(H2O)4](ClO4)2(1)**

Длина связи, Å

Валентный угол, 

Zn1-O2

2.104(1)

O2Zn1O3

176.39(5)

Zn1-O3

2.101(1)

O2Zn1N1

90.97(5)

Zn1-N1

2.155(1)

O2Zn1O2

89.30(5)

O2Zn1O3

88.54(5)

O2Zn1N1

88.76(5)

O3Zn1N1

91.87(5)

O3Zn1O3

93.76(5)

O3Zn1N1

88.39(5)

N1Zn1N1

179.62(5)

**Таблица S5**. Выживаемость (в % от контроля) для DPSC

Соединение (смесь)

Концентрация, моль/л

1∙10-6

1∙10-5

5∙10-5

1∙10-4

[Cu(Nia)2(H2O)2](ClO4)2∙2H2O

100,22±5,99

87,60±8,31

72,60±4,31

64,14±4,99

[Zn(Nia)2(H2O)4](ClO4)2

97,44±11,49

95,40±9,25

71,31±5,07

67,91±5,67

Cu(ClO4)2 .6H2O +2Nia

95,50±14,21

71,31±5,07

64,59±3,75

54,81±2,93

Zn(ClO4)2.6H2O +2Nia

101,24±9,43

95,28±14,19

83,60±6,42

72,72±2,84

Zn(ClO4)2 .6H2O

–

96,29±6,25

92,79±9,68

87,83±10,88

Cu(ClO4)2 .6H2O

86,37±18,80

68,36±7,91

48,45±10,27

43,57±8,11

Доксорубицин (Dox)

101,59±6,84

79,09±5,63

64,87±12,68

58,79±10,92

**Табл.ица S6.** Выживаемость (в % от контроля) для MCF-7

Соединение (смесь)

Концентрация, моль/л

1∙10-6

1∙10-5

5∙10-5

1∙10-4

[Cu(Nia)2(H2O)2](ClO4)2∙2H2O

105,41±13,27

86,85±14,31

72,65±4,77

60,41±11,28

[Zn(Nia)2(H2O)4](ClO4)2

92,47±16,02

89,21±18,08

77,36±8,74

70,79±5,40

Cu(ClO4)2 .6H2O +2Nia

100,79±5,40

92,10±6,74

73,81±8,21

60,41±11,28

Zn(ClO4)2 .6H2O +2Nia

102,94±8,33

98,08±5,63

83,97±3,34

70,26±7,32

Zn(ClO4)2.6H2O

–

96,09±15,32

94,08±11,78

89,52±11,92

Cu(ClO4)2.6H2O

92,15±14,27

91,34±10,47

81,46±6,58

72,61±6,72

Доксорубицин (Dox)

90,86±6,75

81,73±9,23

68,97±7,55

39,76±5,09