УДК 546.881;546.881.5

КОМПЛЕКСЫ ВАНАДИЯ(V) С УГЛЕВОДАМИ И СПИРТАМИ

© 2021 г. Г. В. Горкуша*, Г. Э. Литосов, Д. О. Рузанов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия *e-mail: grigorygor2014@yandex.ru

> Поступило в Редакцию 16 июня 2021 г. После доработки 20 августа 2021 г. Принято к печати 22 августа 2021 г.

Получены продукты взаимодействия цитратного биядерного комплекса ванадия(IV) с глюкоза-6-фосфатом, глюкозой, мальтозой и монофосфатом глицерина. Изучено строение полученных комплексов.

Ключевые слова: ванадий, глюкоза-6-фосфат, комплексы ванадия, углеводы

DOI: 10.31857/S0044460X21090171

Координационные соединения играют важную роль в живых организмах, участвуя в важнейших процессах жизнедеятельности. Комплексные соединения ванадия(IV) и (V) – подтвержденные инсулиномиметики – используются при лечении сахарного диабета, а также в целях кардиозащиты и иммуномодуляции в ультрамалых концентрациях [1–3].

Координационные соединения ванадия с органическими лигандами имеют преимущества перед свободными ионами ванадия в растворе ввиду устойчивости комплекса и возможности контроля над ионным замещением окружения металла [1]. Комплексы воздействуют на компоненты ферментов, отвечающих за углеводный обмен в организме. Важной задачей остается выяснение процессов замещения или координации комплексов ванадия при взаимодействии с фосфатами углеводов и их влияние на сами ферменты.

Модельные реакции с углеводами и сложными спиртами могут раскрыть способ взаимодействия, если использовать в реакциях комплекс ванадия $K_4[(VO)_2Citr_2]\cdot 4H_2O$ **1**, структура которого подтверждена методом РСА. По данным рентгеноструктурного анализа, комплекс **1** кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе $P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки *а* 8.9440(6), *b* 15.2560(10), *c* 9.2970(6) Å, β 107.4370(10)°, *V* 1210.28(14) Å³, *Z* 2. Исходный комплекс ванадия(IV) **1** состоит из биядерного аниона [(VO)₂Citr₂]⁴, четырех внешнесферных катионов калия и четырех сольватных молекул воды. Структура комплексных катионов представляет собой два катиона оксованадия(IV), связанных между собой двумя остатками лимонной кислоты. Каждый остаток лимонной кислоты в нейтральной и слабощелочной средах связывает попарно фрагменты V=O. Установлено антигликемическое действие комплекса **1**.

Ванадий в высших валентностях и фосфор сходны по свойствам и могут взаимодействовать с различными координационными рецепторами, которые функционализированы фосфатной группой (АДФ, АТФ). Фосфатная группа в составе углевода или β -глицерофосфата обладает высокой селективностью к соединениям ванадия, и это можно использовать для построения модельных реакций. Фосфатные группы некоторых соединений в гомогенной водной среде способны присоединяться к комплексам ванадия (V⁺⁵O₂⁺). Биядерные комплексы ванадия (V⁺⁴O²⁺) в меньшей степени способны







2а-г

присоединять фосфатную группу, координируясь через кислород к фосфорсодержащим ионам. Окислительно-восстановительная биокаталитическая способность соединений ванадия исследована в ряде работ [4–6].

Нами получены ванадий-углеводные и ванадий-спиртовые комплексы, установлен их состав. Комплекс ванадия(IV) **1** чувствителен к pH раствора. Слабокислая среда активирует металлоцентры и увеличивает способность присоединения к фосфатным группам углеводов и спиртов с образованием комплексов **2а**–г (схема 1), а в нейтральной или слабощелочной среде происходит их отрыв от фосфатной и гидроксильной групп углеводов.

Результаты ЯМР ¹H, ¹³C, ИК, УФ спектроскопии комплексов 2a-г указывают на их устойчивый состав. Биядерный остов комплекса остается без изменения. Атомы ванадия становятся V-валентными.

Сопоставление ИК спектров исходных углеводов и комплексов **2а**–г показало, что комплекс **1** может координироваться как к глюкоза-6-фосфату (R–O–P–O–V) (**26**), так и к глюкозе, и мальтозе (R–O–V) (**2а**, в). Комплекс **1** присоединяется к группе (HO)₂P=O через кислород OH-группы.

Из сравнения ИК спектров глюкозы (v, см⁻¹: 623, 777, 916, 996, 1024, 1051, 1112, 1149, 1204, 1226, 1341, 1378, 1460, 2924, 3311, 3411) и комплекса **2a** следует, что глюкоза в исходном виде и в полученном соединении находится в циклической форме (полоса 916 см⁻¹ [7]), изменения полосы при 996 см⁻¹, а также полоса при 1650 см⁻¹ и смещение полосы при 777 см⁻¹ в комплексе **2a** свидетельствуют о присоединении комплекса **1** к спиртовой группе CH₂OH глюкозы с образованием связи CH₂O–V. Металлоцентры биядерного цитратного комплекса ванадия проявляются полосами при 775, 553 см⁻¹ [8].

В комплексе с глюкоза-6-фосфатом **26** глюкоза также находится в циклической форме (916 см⁻¹), присоединение происходит по фосфатной группе. Образовавшаяся группировка ROPO–V характеризуется полосами при 1047 (Р–О–С), 1224 (Р–О–Н), 1076 см⁻¹ (Р–О–V).

Присоединение комплекса 1 к β-глицерофосфату идет по фосфатной группе, что подтверждается сопоставлением спектральных данных реагентов и продукта реакции [полосы в ИК спектре при 1049 (P–O–C), 1240 (P–O–H), 1068 см⁻¹ (P–O–V) и в электронном спектре при 270 нм].

Согласно данным электронной спектроскопии, в каждом из полученных комплексов присутствует ион VO^{2+} , которому соответствуют длины волн от 270 до 350 нм [9] (рис. 1, 2).



Рис. 1. Электронный спектр комплекса **2a** (306, 323 нм).

Все полученные соединения были охарактеризованы данными ЯМР ¹Н и ¹³С. Основные различия наблюдаются в положениях сигналов протонов и атомов углерода в молекулах углеводов и β-глицерофосфата в области 90–60 (¹³C) и 6–3 м. д. (¹H). Сигналы атомов углерода углеводного остатка комплекса **26** смещены на 3 м. д., комплекса **2а** – на 2 м. д. относительно исходного углевода. Структура двух соединенных между собой молекул глюкозы в мальтозе остается без изменения, ионное присоединение приводит к сильному сдвигу (4–5 м. д.) сигналов в спектре ЯМР ¹³С комплекса **2в** по сравнению с мальтозой. В β-глицерофос-



Рис. 2. Электронный спектр комплекса 26 (315, 341 нм).

фате комплекс ванадия присоединен к фосфатной группе, о чем свидетельствует сдвиг сигнала атома C^2 на 3 м. д. (табл. 1, 2).

Для уточнения структуры полученных соединений были использованы методы гетероядерной корреляционной спектроскопии ¹H–¹³C HMBC и HSQC. Сдвиги сигналов атомов углерода (в среднем на 3 м. д.) и протонов (на 0.1–0.3 м. д.) свидетельствуют о взаимодействии углеводных лигандов с комплексом ванадия 1. Сопоставление с ИК и электронными спектрами показывает, что комплекс V(IV) не оказывает каталитическое влияние на углеводы и глицерофосфат. Координация

Атом углерода -	δ _C , м. д.			δ, м. д.	
	глюкоза	комплекс 2а	Атом водорода	глюкоза	комплекс 2а
C1	94.84	92.05	H^1	5.22	5.13
C^2	74.15	71.38	H^2	5.22	5.12
C^3	75.58	72.72	H ³	3.53	3.34
C^4	74.29	71.44	H^4	3.73	3.63
C^5	72.40	69.60	H ⁵	3.40	3.31
C ⁶	63.40	60.54	H^{6}	3.82	3.72
$C^{1'}$	94.84	95.87	$\mathrm{H}^{1'}$	5.22	5.12
C ^{2′}	74.15	75.90	$\mathrm{H}^{2'}$	5.22	5.13
C ^{3′}	75.58	75.72	H ^{3′}	3.53	3.60
C4′	74.29	74.10	$\mathrm{H}^{4'}$	3.73	3.58
C ^{5′}	72.40	69.55	$\mathrm{H}^{5'}$	3.40	3.29
C ^{6′}	63.40	60.70	$\mathrm{H}^{6'}$	3.82	3.75

Таблица 1. Сравнение параметров спектров ЯМР исходной глюкозы и комплекса 2а

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 91 № 9 2021

Атом углерода	δ _C , м. д.			δ, м. д.	
	β-глицеро-фосфат	комплекс 2г	Атом водорода	β-глицеро-фосфат	комплекс 2г
C1	75.81	74.83	H^1	4.15	4.03
$C^{1'}$	75.61	74.81	H^2	3.69	3.57
C^2	63.29	62.33	H^3	3.67	3.56
$C^{2'}$	63.12	62.30			
$C^{1\alpha}$	75.81	74.81	$\mathrm{H}^{1'}$	4.15	3.97
$C^{1\alpha'}$	75.61	74.79	$\mathrm{H}^{2'}$	3.69	3.51
$C^{2\alpha}$	63.29	62.29	H ^{3'}	3.67	3.48
$\mathrm{C}^{2lpha'}$	63.12	62.22			

Таблица 2. Сравнение параметров спектров ЯМР β-глицерофосфата и комплекса 2га

^а Сигнал центрального атома углерода в глицерофосфате имеет два пика – C¹, C^{1α}. Сигналы первого и третьего углеродов обозначены C², C^{2α} соответственно. Сигналы второй молекулы обозначены штрихом.

происходит с участием гидроксильной и фосфатной групп углеводов, а также фосфатной группы β-глицерофосфата.

Таким образом, на примере взаимодействия цитратного биядерного комплекса ванадия(IV) с глюкоза-6-фосфатом, глюкозой, мальтозой и монофосфатом глицерина показано, что присоединение комплекса протекает селективно по фосфатной группе в фосфатах углеводов и по гидроксильной группе индивидуальных углеводов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹Н и ¹³С снимали на спектрометре Bruker Avance III HD 400 NanoBay на рабочих частотах 400.17 и 100.63 МГц соответственно. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР ¹Н и ¹³С использовали методы двумерной гомо- и гетероядерной спектроскопии ЯМР НМВС и HSQC. ИК спектры записывали на ИК спектрометре Shimadzu IR Tracer-100 с приставкой Quest на длинах волн 4000–400 см⁻¹. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре СФ-56. Количество ванадия в комплексах определяли гравиметрически.

Тетракалий бис[(μ_2 -цитрато)оксованадий-(IV)] тетрагидрат, K₄[(VO)₂Citr₂]·4H₂O (1) получен по модифицированной нами методике [10]. К водному раствору V₂O₅ (0.6 г. 3.33 ммоль) добавляли твердый КОН (0.81 г. 14.4 ммоль). Реакционную массу нагревали до 90°С. После образования прозрачного раствора добавляли моногидрат лимонной кислоты (2.41 г, 11.5 ммоль), раствор охлаждали до комнатной температуры и подщелачивали 12 мл 1 М. КОН до рН \approx 5.5, затем добавляли 50 мл этанола. После выдерживания при 2–4°С в течение недели образовывались синие кристаллы, которые отфильтровывали, промывали спиртом и сушили на воздухе. Выход 97%. УФ спектр (H₂O): λ 300 нм.

Бис(D-глюконато)бис[(µ2-цитрато)оксованадий(V)]тетракалий (2а). 0.1 г. (0.13 ммоль) комплекса 1 растворяли в 20 мл H₂O и добавляли 0.08 г D-глюкозы (0.30 ммоль). Полученный раствор кипятили 25 мин, затем упаривали. Полученный серо-фиолетовый осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили. Выход 0.07 г (40%), т. пл. 178°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3253, 2942, 2912, 2891, 1650 (C=O), 1369, 1302, 1287, 1224 (C-O), 1201 (C-O), 1145, 1103, 1082, 1041 (C-O-C), 1020, 991, 916, 839, 775 (V=O), 702, 646, 601, 553 (V=O), 433, 405. УФ спектр, λ, нм: 315, 341. Спектр ЯМР ¹H (D₂O), δ, м. д.: 5.13 д (2H, CH₂O, ³J_{HH} 7.4 Гц), 5.12 д (2H, CH₂O, ³J_{HH} 8.1 Гц), 4.54 с (1H, CHO), 4.52 с (1H, CHO), 3.81 д (2H, CH₂, ³*J*_{HH} 8.8 Гц), 3.78 д (2H, CH₂, ³J_{HH} 10.7 Гц), 3.75 с (1H, CHO), 3.72 с (1H, CHO), 3.63 д (2H, CH₂, ³J_{HH} 11.2 Гц), 3.60 с (1H, CHO), 3.58 с (1H, CHO), 3.40 д (2H, CH₂, ${}^{3}J_{HH}$ 10.3 Гц), 3.34 м (1Н, СООН), 3.31 с (1Н, СНО), 3.29 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ¹³С (D₂O), δ_C, м. д.: 95.87 $(C^{1'}), 92.05 (C^{1}), 75.90 (C^{2'}), 75.72 (C^{3'}), 72.72 (C^{3}),$ 71.44 (C⁴), 71.38 (C²), 74.10 (C⁴), 69.60 (C⁵), 69.55 (C^{5'}), 60.70 (C^{6'}), 60.54 (C⁶). Найдено, % С 33.02; Н

3.91; V 11.72. С₂₄Н₃₄О₂₈V₂. Вычислено, %: С 33.02; Н 3.89; V 11.69

Бис(D-глюконато-6-фосфат)бис[(µ2-цитрато) оксованадий(V)]тетракалий (2б) получали аналогично из 0.1 г. (0.13 ммоль) комплекса 1 и 0.1 г (0.38 ммоль) глюкоза-6-фосфата. Выход 0.14 г (70%), светло-синий кристаллический порошок, т. пл. 192°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3253, 2942, 2912, 2891, 2364, 1602, 1460, 1408, 1369, 1340, 1300, 1224 (P-O-H), 1201, 1145, 1103, 1076 (P-O-V), 1047 (P-O-C), 1020, 991, 916, 839, 775 (V=O), 702, 646, 601, 553 (V=O), 433, 405. УФ спектр, λ , нм: 306, 323. Спектр ЯМР ¹Н (D₂O), δ, м. д.: 5.24 д (2H, CH₂O, ³*J*_{HH} 7.1 Гц), 5.20 д (2H, CH₂O, ³*J*_{HH} 7.3 Гц), 4.81 с (1H, CHO), 4.76 д (2H, CH₂OP, ³*J*_{HP} 12.2 Гц), 4.52 с (1H, CHO), 4.01 с (1H, CHO), 3.97 с (1H, CHO), 3.92 д (2H, CH₂, ³J_{HH} 11.5 Гц), 3.87 д (2H, CH₂, ³J_{HH} 8.6 Гц), 3.79 с (1H, CHO), 3.69 д $(2H, CH_2, {}^{3}J_{HH}9.3 \Gamma \mu), 3.59 c (1H, CHO), 3.51 д (2H,$ СН₂, ³*J*_{НН} 10.7 Гц), 3.46 с (1Н, СНО), 3.36 м (1Н, СООН), 3.30 с (1Н, СНО). Спектр ЯМР ¹³С (D₂O), δ_C, м. д.: 94.67 (С¹), 94.37 (С¹), 77.29 (С²), 74.22 $(C^{3'})$, 73.97 (C^{3}) , 73.30 $(C^{2'})$, 73.12 $(C^{4'})$, 72.98 (C^{4}) , 66.41 (C^{5'}), 65.23 (C⁵), 61.65 (C^{6'}), 61.68 (C⁶). Найдено, % С 27.94; Н 3.46; V 9.90. V₂C₂₄H₃₆O₃₄P₂ Вычислено, %: С 27.90; Н 3.48; О 52.71; Р 6.00; V 9.88.

Бис(D-мальтолато)бис[(µ2-цитрато)оксованадий(V)]тетракалий (2в). 0.1 г (0.13 ммоль) комплекса 1 растворяли в 25 мл H₂O, раствор нагревали до 50°С, затем добавляли 0.07 г (0.20 ммоль) мальтозы и кипятили при перемешивании 10 мин. Раствор упаривали, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили. Выход 0.06 г (20%), серо-фиолетовый кристаллический порошок, т. пл. 178°С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3292, 2924, 2358, 2341, 1589 (С=О), 1446, 1404, 1359, 1199 (C-O), 1143, 1102 (C-O), 1070, 1014, 990, 920, 900, 844, 669, 781 (V=O), 754, 549 (V=O), 509. УФ спектр: λ 305 нм. Спектр ЯМР ¹Н (D₂O), δ, м. д.: 5.30 д (2Н, CH₂O, ³*J*_{HH} 8.1 Гц), 5.21 д (2H, CH₂O, ³J_{HH} 8.5 Гц), 5.13 д (2H, CH₂O, ³*J*_{HH} 7.9 Гц), 5.10 д (2Н, CH₂O, ³*J*_{HH} 6.1 Гц), 4.77 с (1H, CHO), 4.56 д (2H, CH₂, ³J_{нн} 9.8 Гц), 4.42 с (1H, CHO), 4.12 c (1H, CHO), 3.95 μ (2H, CH₂, ${}^{3}J_{\rm HH}$ 8.7 Гц), 3.93 с (1H, CHO), 3.87 д (2H, CH₂, ³J_{HH} 10.1 Гц), 3.84 с (1H, CHO), 3.77 с (1H, CHO), 3.69 с (1H, CHO), 3.65 д (2H, CH₂, ³J_{HH} 11.0 Гц), 3.57 с (1H, CHO), 3.53 с (1H, CHO), 3.50 с (1H, CHO), 3.44 с (1H, CHO), 3.39 с (1H, CHO), 3.31 с (1H, CHO), 3.26 м (1H, COOH), 3.25 с (1H, CHO). Спектр ЯМР ¹³С (D₂O), $\delta_{\rm C}$, м. д.: 99.58 (C¹), 99.50 (C¹), 95.74 (C²), 93.32 (C²), 74.51 (C³), 74.25 (C⁴), 74.32 (C³), 74.17 (C⁴), 73.13 (C⁵), 73.08 (C⁵), 72.85 (C⁶), 72.80 (C⁷), 72.65 (C⁷), 72.61 (C⁶), 71.27 (C⁸), 71.24 (C⁹), 71.14 (C⁸), 71.11 (C¹⁰), 70.90 (C⁹), 70.83 (C¹⁰), 67.30 (C¹¹), 67.05 (C^{11'}), 61.87 (C^{12'}), 61.71 (C¹²). Найдено, % С 36.14; H 4.46; V 8.52. C₃₆H₅₄O₃₈V₂. Вычислено, %: С 36.12; H 4.51; V 8.52.

Бис(β-глицеро-6-фосфато)бис[(µ₂-цитрато)оксованадий(V)]тетракалий **(2**г). 0.1(0.13 ммоль) комплекса 1 растворяли в 30 мл H₂O, раствор нагревали до 90°С, затем добавляли 0.09 г (0.52 ммоль) В-глицерофосфата натрия и кипятили при перемешивании 40 мин. Раствор упаривали, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили. Выход 0.06 г (32%), голубой порошок, т. пл. 129 °С. ИК спектр, v, см⁻¹: 3346, 3217, 2945, 2804, 1666, 1585, 1475, 1444, 1398, 1354, 1334, 1284, 1269, 1240 (P-O-H), 1120, 1068 (P-O-V), 1049 (P-O-C), 983, 954, 912, 893, 771, 700, 621, 518. УФ спектр: λ 270 нм. Спектр ЯМР ¹Н (D₂O), δ, м. д.: 4.03 м (2H, CH₂O), 3.97 м (2Н, СН₂О), 3.57 с (1Н, СНОР), 3.56 д (2Н, СН₂О, ³*J*_{HH} 8.9 Гц), 3.51 д (2Н, CH₂O, ³*J*_{HH} 9.4 Гц), 3.48 с (1H, CHOP). Спектр ЯМР ¹³С (D₂O), δ_C, м. д.: 74.86 $(C^{1}), 74.83 (C^{1'}), 74.81 (C^{1\alpha}), 74.79 (C^{1\alpha'}), 62.33 (C^{2}).$ 62.30 (С^{2'}), 62.29 (С^{2α}), 62.22 (С^{2α'}). Найдено, % С 25.24; Н 3.27; V 11.90. С₁₈Н₂₈О₂₈Р₂V₂. Вычислено. %: C 25.23; H 3.27; P 7.24; V 11.91.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горкуша Григорий Владимирович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8027-935X

Литосов Герман Эдгарович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0001-7851-0148

Рузанов Даниил Олегович, ORCID: https://orcid. org/0000-0002-8567-4578

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Инжиниринговому центру Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) за проведение ИК и ЯМР спектральных исследований, а также преподавателям кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) и А.А. Федоришкиной за помощь в написании рукописи.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Воробьева Н.М., Федорова Е.В., Баранова. Н.И. // Биосфера. 2013. Т. 5. №1. С. 77.
- Kaliva M., Gabriel C., Raptopoulou A.T., Salifoglou A. // Inorg. Chim. Acta. 2008. Vol. 361. P. 2631. doi 10.1016/j.ica.2007.11.014
- Shechter Y., Karlish S.J, Karlish D. // Nature. 1980. Vol. 284. P. 556. doi 10.1038/284556a0
- 4. Федорова Е.В., Рыбаков В.Б., Сенявин В.М., Асланов Л.А., Анисимов А.В. // Коорд. хим. 2002. Т. 28.

№ 7. C. 516; *Fedorova E.V., Rybakov V.B., Senyavin V.M., Aslanov L.A., Anisimov A.V. //* Russ. J. Coord. Chem. 2002. Vol. 28. N 7. P. 483. doi 10.1023/A:1016201311785

- Marzban L., McNeill H. J. // J. Trace Elem. Exp. Med. 2003. Vol. 16. N 4. P. 253. doi 10.1016/j. ica.2020.120057
- Kaliva M., Kyriakakis E., Salifoglou A. // Inorg. Chem. 2002. Vol. 41. P. 7015. doi 10.1021/ic020323r
- Driss H., Bannani F., Thouvenot R., Debbabi M. // J. Soc. Chim. Tunisie. 2010. Vol. 12. P. 173.
- Neves A., Romanowski S., Bortoluzzi A.J., Mangrich A.S. // Inorg. Chim. Acta. 2001. Vol. 313. P. 137. doi 10.1016/s0020-1693(00)00379-0
- Maurya M.R., Kumar A., Bhat A., Azam A., Bader C., Rehder D. // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45. P. 1260. doi 10.1021/ic050811
- Tsaramyrsi M., Kaliva M., Salifoglou A., Raptopoulou C.P., Terzis A., Tangoulis V., Giapintzakis J. // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. P. 5772. doi 10.1021/ic010276n

Vanadium(V) Complexes with Some Carbohydrates and Alcohols

G. V. Gorkusha*, H. E. Litosov, and D. O. Ruzanov

St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, 190013 Russia *e-mail: grigorygor2014@yandex.ru

Received June 16, 2021; revised August 20, 2021; accepted August 22, 2021

The products of the reaction of a citrate binuclear vanadium(IV) complex with glucose-6-phosphate, glucose, maltose, and glycerol monophosphate were obtained. Structure of the obtained complexes was studied.

Keywords: vanadium, glucose-6-phosphate, vanadium complexes, carbohydrates