

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Обзорная статья

УДК 546.812+546.814+548.312.2+548.312.3+548.312.4+548.312.5

DOI: 10.14529/chem240301

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ОЛОВА. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ВОЗМОЖНОСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. На основе анализа литературы, опубликованной преимущественно с 2020 по 2022 г.г., систематизированы и описаны методы получения, некоторые реакции, особенности строения органических соединений олова и примеры их возможного использования. Рассмотрены некоторые реакции органических соединений олова и приведены сведения о возможности их практического использования.

Ключевые слова: обзор, методы синтеза, органические соединения олова, синтез, строение, практическое применение

Для цитирования: Шарутин В.В. Органические соединения олова. Синтез, строение, возможности практического применения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 5–88. DOI: 10.14529/chem240301

Review article

DOI: 10.14529/chem240301

ORGANIC TIN COMPOUNDS. SYNTHESIS, STRUCTURE, POSSIBILITIES OF PRACTICAL APPLICATION

V.V. Sharutin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. On the basis of analysis of the literature published mainly from 2020 to 2023, methods of preparation, some reactions, structural features of organic tin compounds and examples of their possible use are systematized and described. Some reactions of organic tin compounds are considered and information is given on the possibility of their practical use.

Keywords: review, methods for the synthesis, structure, organic tin compounds, synthesis, structure, practical application

For citation: Sharutin V.V. Organic tin compounds. Synthesis, structure, possibilities of practical application. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(3):5–88. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240301

Введение

Органические соединения олова (ОСО) представляют практический интерес, поскольку благодаря уникальным свойствам применяются во многих сферах. Показано, что соединения олова проявляют противовоспалительные, противомикробные и противогрибковые свойства. В то же время известны многочисленные примеры применения комплексов олова как катализаторов, например, в реакциях этерификации, метатезиса, восстановления, перераспределения лигандов.

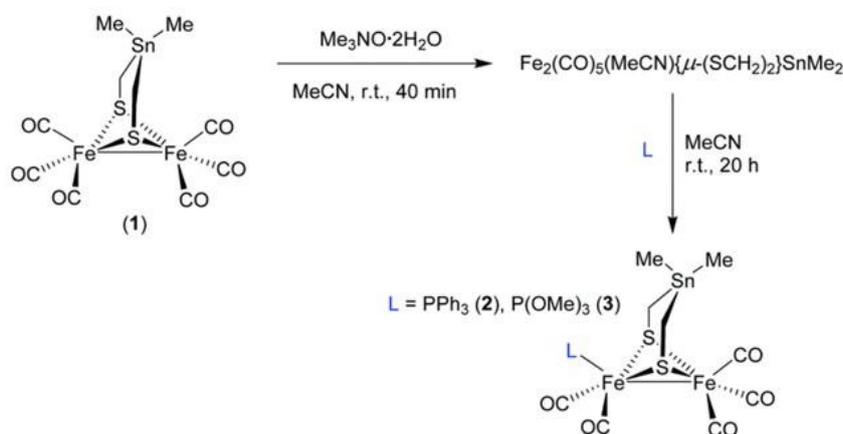
С момента выхода из печати монографии [1], наиболее полно освещающей вопросы синтеза и реакционной способности органических соединений олова, прошло более 50 лет. В последнее время в литературе эти темы не обсуждались, поэтому появление обзорной статьи по органиче-

© Шарутин В.В., 2024.

ским соединениям олова своевременно и актуально. Органические соединения олова могут содержать в своем составе четыре, три, две и одну связь Sn–C, поэтому в настоящем обзоре органические соединения олова рассматриваются именно в такой последовательности, причем особое внимание уделяется методам их получения, реакционной способности, особенностям строения и примерам возможного использования. Все органические алкильные, смешаннолигандные и арильные соединения олова условно можно также разделить на три группы, содержащих четыре, три, две или одну связь Sn–C.

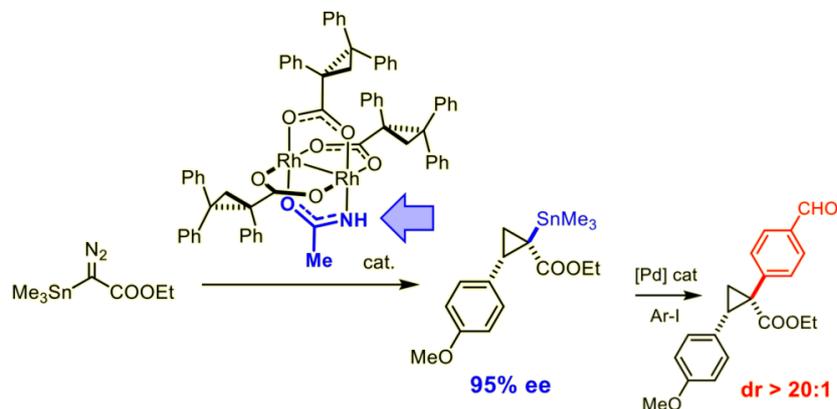
Синтез органических соединений олова R₄Sn

Так, в работе [2] описаны синтез и характеристики алкильных производных олова, полученных из гексакарбонильного комплекса Fe₂(CO)₆{μ-(SCH₂)₂}SnMe₂ (**1**). В то время как **1** демонстрирует уникальную плоскую структуру, рентгеноструктурный анализ показал, что апикальная ориентация L в комплексах **2** и **3**, содержащих карбонилсодержащие фрагменты железа и фосфины Fe₂(CO)₅(L){μ-(SCH₂)₂}SnMe₂ (L = PPh₃ (**2**) и P(OMe)₃ (**3**)), приводит к конформации ванна шестичленных колец Fe₂S₂C₂Sn, которая типична для дитиолатных комплексов дижелеза.



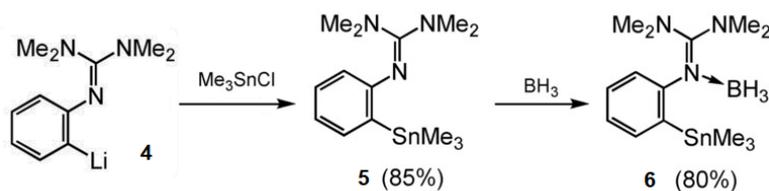
В растворе методы ЯМР- и FTIR-спектроскопии свидетельствуют о динамическом процессе обмена апикально-базальным сайтом лиганда L в **2** и **3**. Эксперименты по протонированию **2** и **3** в MeCN с использованием CF₃CO₂H, HCl или HBF₄·Et₂O предполагают повышенную протофильность лиганда L. Связь Fe–Fe обусловлена наличием лигандов-доноров электронов L. В то время как карбонильные лиганды в **2** растягиваются при более низких волновых числах ν(CO), чем в **3**, циклическое вольтамперометрическое восстановление **2** непредсказуемо происходит при менее отрицательном потенциале, чем у **3**. В отличие от **1**, присутствие PPh₃ и P(OMe)₃ в **2** и **3** соответственно допускает протонирование до восстановления, как показано с помощью FTIR-спектроскопии и циклической вольтамперометрии.

Убрав один хиральный лиганд из стандартного комплекса тетракарбоксилата диродия с лопастным колесом и заменив его ацетамидом, можно использовать выдающуюся энантиоселективность производного родия в циклопропанировании с α-станнированными α-диазоэфиром [3].



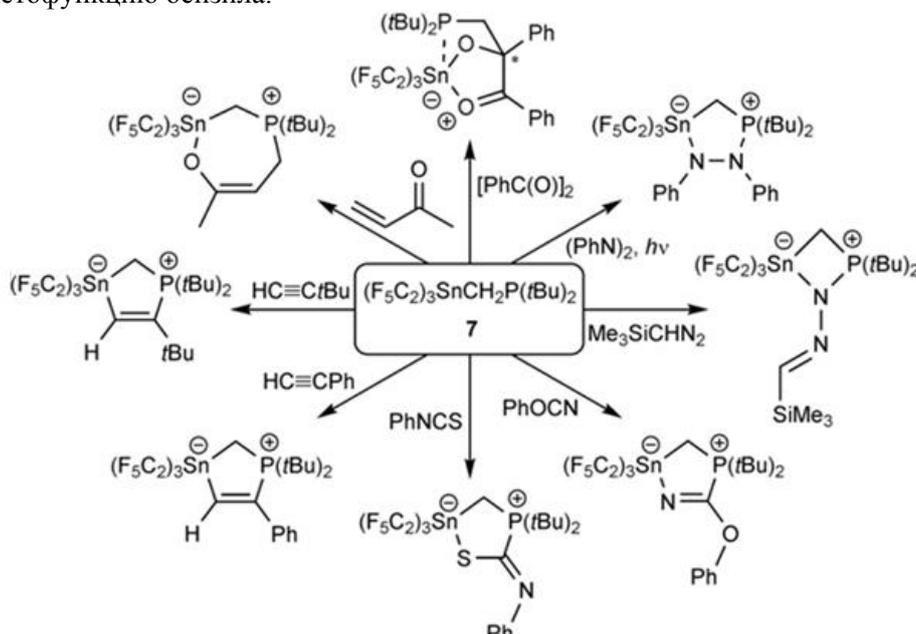
Несмотря на то, что продукты содержат *трет*-алкилстаннанный фрагмент, показано, что возможно «стереоретентивное» *кросс*-сочетание Стилла.

Из литийорганического соединения **4** и хлорида триметилолова получены триметилстаннильные производные **5** [4], способные реагировать с малыми молекулами, например:



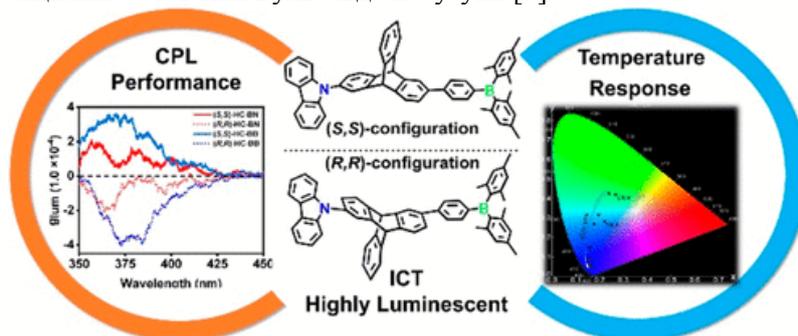
Реакционную способность производного олова $(F_5C_2)_3SnCH_2P(t-Bu)_2$ (**7**) исследовали на примерах реакций с различными малыми молекулами ($PhOCN$, $PhNCS$, $PhCCH$, $t-BuCCH$, $H_3CC(O)CH=CH_2$, $Ph[C(O)]_2Ph$, $PhN=NPh$ и Me_3SiCHN_2), имеющими полярные или неполярные кратные связи и/или представляющими собой α,β -ненасыщенные системы [5].

В то время как большинство аддуктов образуются легко, для связывания азобензола требуется фотоизомеризация, индуцированная УФ-излучением, что приводит к высокоселективному комплексообразованию *цис*-азобензола. В случае бензила реакция приводит не к ожидаемым продуктам 1,2- или 1,4-присоединения, а к нестереоселективному $(t-Bu)_2PCH_2$ -переносу на прохиральную кетофункцию бензила.



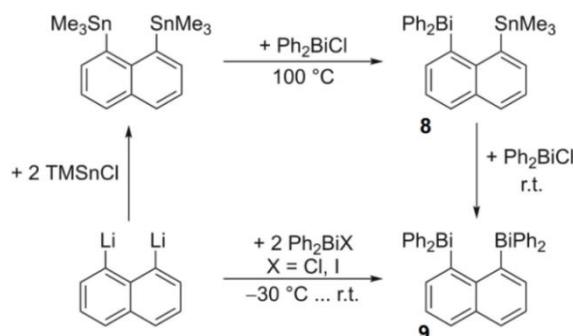
Все аддукты **7** охарактеризованы с помощью многоядерной ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа.

Хиральные люминесцентные триптицины (HC-BN и HC-BB), функционализированные электронодонорным карбазолом и электроноакцепторным триарилбораном, были синтезированы классическими реакциями сочетания Бухвальда и Сузуки [6].



Соединение, содержащее карбазол и триарилборан, HC-BN, проявляет значительный термостойкий сдвиг эмиссии из-за характера внутримолекулярного переноса заряда (ICT). Их хиральные оптические свойства, включая круговой дихроизм (CD) и круговую поляризованную люминесценцию (CPL), дополнительно изучаются из-за присущей производным триптицена хиральности. Эта работа может способствовать разработке новых хиральных люминесцентных материалов на основе жестких, гомосопряженных и структурно необычных трехмерных триптиценовых каркасов.

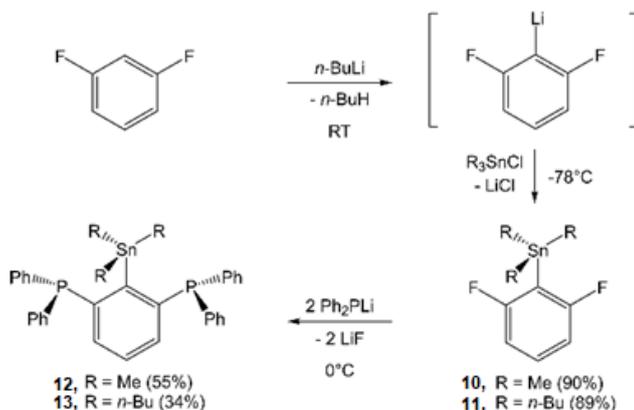
Синтезирован перизамещенный нафталиновый комплекс $(\text{Ph}_2\text{Bi})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{Naph}$ (**8**) и охарактеризован в растворе (^1H , ^{13}C ЯМР, ИК) и в твердом состоянии (РСА) [7]. Изучены некоторые его реакции. Для **8**, **9** в твердом состоянии найдены различные типы нековалентных межмолекулярных взаимодействий, включая контакты $\text{Naph-H}\cdots\pi$, которые были обнаружены с использованием расчета теории функционала плотности и теории локальной связанной электронной структуры кластера, демонстрирующие, что контакт $\text{Bi}\cdots\pi$ вносит основной стабилизирующий вклад.



Расчеты теории межмолекулярных возмущений с учетом симметрии показали, что в этом и других контактах преобладают лондоновские дисперсионные взаимодействия.

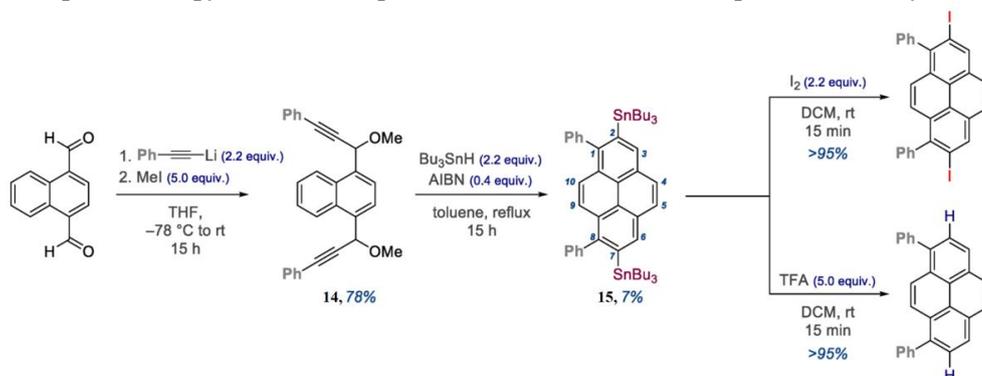
Производные 1,2-дибромбензола, 1,2,3,4-тетрафторбензола, диметил(2-(триметилстаннил)фенил)фосфана $\text{Me}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4)\text{SnMe}_3$, диметил-[2,3,4,5-тетрафторбензола-6-(триметилстаннил)фенил]фосфана $\text{Me}_2\text{P}(\text{o-C}_6\text{F}_4)\text{SnMe}_3$ были синтезированы и использованы в реакциях обмена олова и золота для получения двух димеров золота(I): бис[(2-диметилфосфино)фенил]дизолота(I), $[\text{Au}_2(\mu\text{-2-C}_6\text{H}_4\text{PMe}_2)_2]$ и бис[(2-диметилфосфино)-3,4,5,6-тетрафторфенил]дизолота(I), $[\text{Au}_2(\mu\text{-2-C}_6\text{F}_4\text{PMe}_2)_2]$ соответственно [8]. Молекулы-предшественники олова, а также комплексы золота(I) были охарактеризованы методами многоядерной ЯМР-спектроскопии, CHN-анализа и рентгеноструктурного анализа. Оба димера золота(I) были дополнительно исследованы с помощью вычислительных, а также фотофизических методов.

2,6-Дифторфенилтриалкилстаннаны **10**, **11** ($\text{R}=\text{Me}$; **11**, $\text{R}=\text{Bu}$) получали из коммерческих продуктов. С Ph_2PLi соединения **10** и **11** подверглись нуклеофильному замещению с образованием 2,6-бис(дифенилфосфино)фенилтриалкилстаннанов **12**, **13** ($\text{R}=\text{Me}$; **13**, $\text{R}=\text{Bu}$). Реакция **12** с $n\text{-BuLi}$ и $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ дает 2,6-бис(дифенилфосфино)бромбензол $(2,6\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$, окисление которого дает родственный бис(фосфиноксид) $2,6\text{-[Ph}_2\text{P(O)}]_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$ [9].



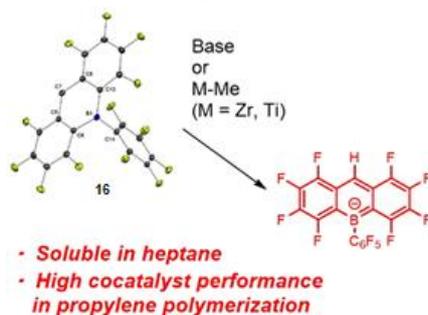
Соединение **12** обладает потенциалом для нового анионного тридентатного PCP-координирующего лиганда, а именно бис(2,6-дифенил)фосфинофенил-иона $[2,6\text{-(Ph}_2\text{P)}_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$.

Универсальный путь синтеза дистаннилзамещенных полиаренов был разработан с помощью двойных радикальных перианнелений [10]. Предшественники циклизации были снабжены пропаргильными OMe бесследными направляющими группами (TDG) для региоселективной атаки Sn-радикалов по тройным связям. Две перианнеления сходятся в различных полициклических ядрах, образуя расширенные дифункционализованные полициклические ароматические углеводороды.



Этот подход можно распространить на тройные перианнеления, где аннеления сочетаются с радикальным каскадом, который соединяет два ранее существовавших ароматических ядра через формальную стадию активации C–H. Установленные группы Bu_3Sn задействуют для дальнейшей функционализации путем прямого *кросс*-сочетания, йодирования или протодестаннирования. Фотофизические исследования показывают, что Bu_3Sn -замещенные умеренно флуоресцируют, а их протодестаннирование приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции до 10 раз. Расчеты DFT определили наиболее вероятный возможный механизм этого сложного химического превращения, включающего две независимые перициклизации в центральном ядре.

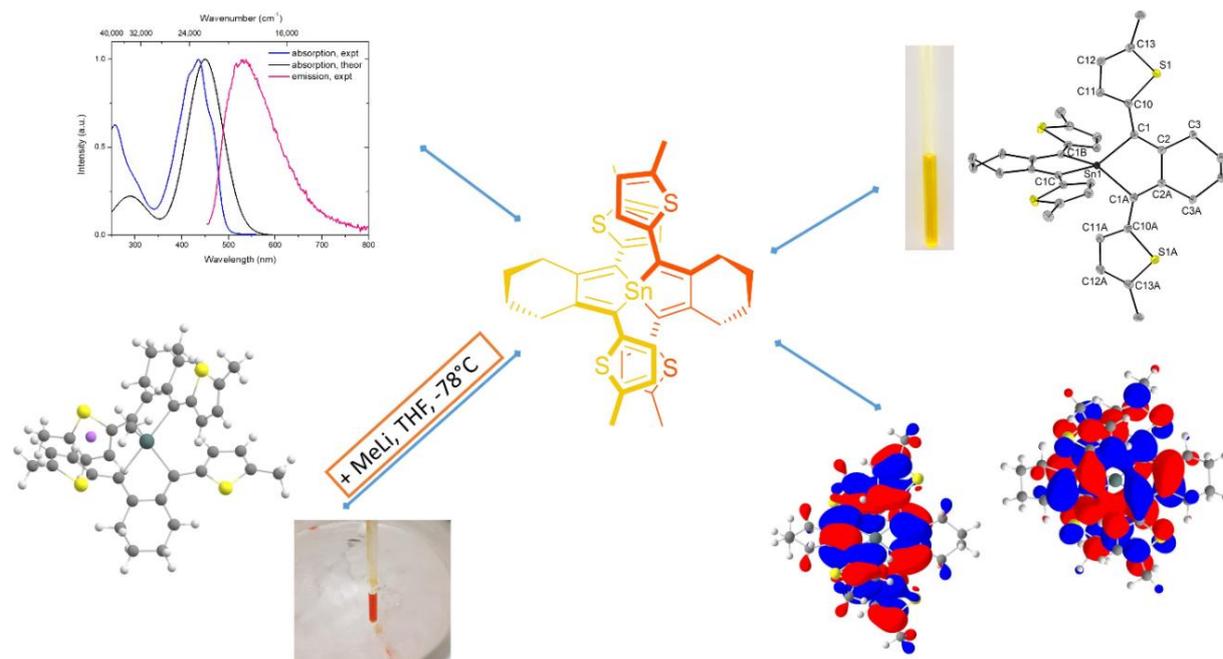
Активные частицы для координационной полимеризации обычно состоят из катиона переходного металла и некоординирующего противоиона. Такие соединения часто образуются *in situ* из предшественников нейтральных металлов и сокатализаторов, таких как фторарилзамещенные боратные соли. Однако эти соли малорастворимы в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью, которые часто необходимы для высокостереоспецифичной полимеризации олефинов. В работе [11] описано получение нейтрального фторарилборана (**16**), который превращается в анион бората бензола в присутствии основания из-за его высокопротонной связи C–H в 10-м положении.



Этот боран служит как обычной кислотой Льюиса, так и кислотой Бренстеда при взаимодействии с Cr_2ZrMe_2 с образованием катионных цирконоценовых частиц. Хотя его кислотность по Льюису была ниже, чем у $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, этот вид успешно активировал катализатор $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})(\text{NtBu})\text{TiMe}_2$ и способствовал полимеризации пропилена как в толуоле, так и в гептане с получением полипропилена со сверхвысокой молекулярной массой ($> 10^6$).

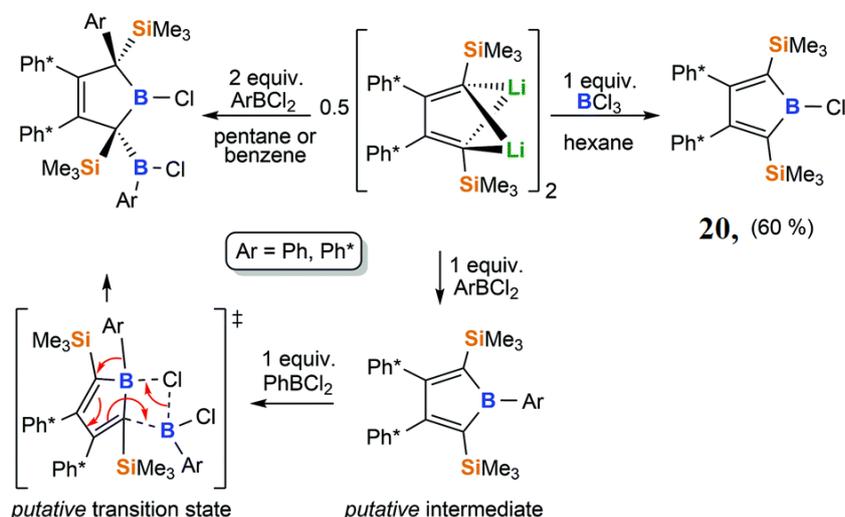
В диметил-бис(4-бромфенил)олове(IV) (**17**), полученном из 4-бромфенилмагнийбромида и дихлорида диметилолова с выходом 35 %, диапазон углов CSnC при атоме олова составляет от $104,88(10)^\circ$ до $116,74(10)^\circ$, что согласуется с искаженной тетраэдрической геометрией для олова [12]. Длины связей $\text{Sn}-\text{C}$ варьируют от $2,134(3) \text{ \AA}$ для $\text{Sn}-\text{C}(1)$ до $2,147(3) \text{ \AA}$ для $\text{Sn}-\text{C}(9)$. Двугранный угол между фенильными кольцами равен $68,47(12)^\circ$.

Синтезирован новый спиростаннол 1,1',3,3'-тетракис(5-метилтиофен-2-ил)-4,4',5,5',6,6',7,7'-октагидро-2,2'-спироби[бензо[с]станнол] (**18**), молекулярную структуру которого сравнивают с оптимизированной геометрией из расчетов DFT [13].



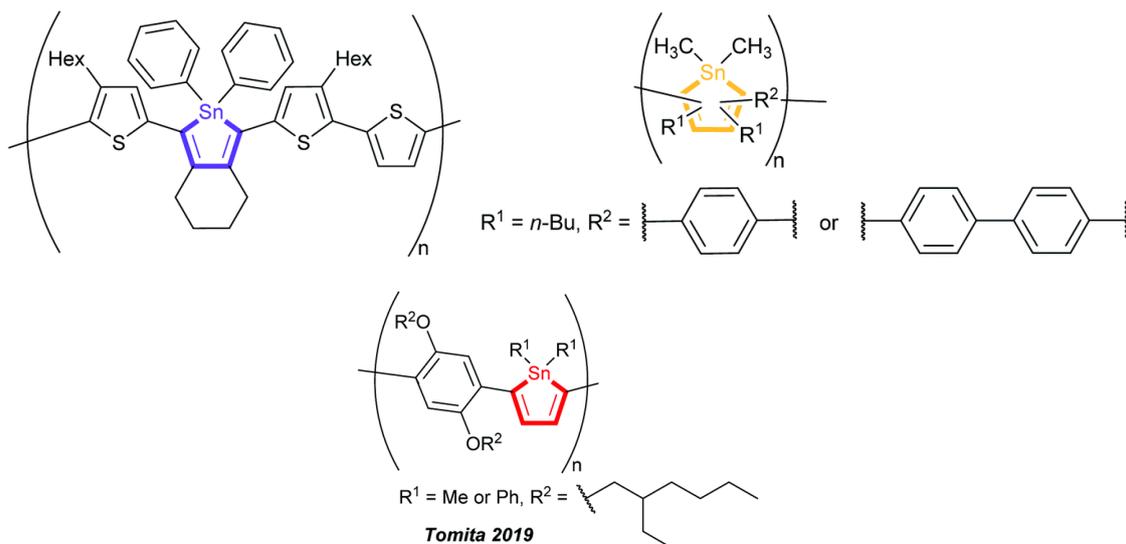
Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и нижняя незанятая молекулярная орбиталь (НСМО) дважды вырождены и имеют небольшую энергетическую щель ВЗМО–НСМО в 3,2 эВ. Кроме того, проводятся измерения циклической вольтамперометрии и наблюдаются три окислительно-восстановительных процесса. Спектры поглощения и испускания имеют максимумы при $\lambda_{\text{abs,max}}$ 436 нм и $\lambda_{\text{em,max}}$ 533 нм соответственно. Спиروстаннол **18** – сильно поглощающий материал, но крайне слабый излучатель в растворе при 295,15 К. Однако при охлаждении раствора от 280 до 80 К излучение становится видимым. Реакцию спирустаннола **18** с метиллитием контролируют с помощью ЯМР-спектроскопии при 238,15 К. Сигнал ЯМР $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ смещается от $-36,0$ (**18**) до $-211,0$ м. д., что свидетельствует об образовании пентаорганостанната лития **19**. Комплекс термически нестабилен при 295,15 К, но понимание молекулярной структуры и электронного поведения получено с помощью расчетов DFT и TD-DFT.

Реакцией треххлористого бора с 2,3-Ph*2-1,4-(SiMe₃)₂-1,4-дилитиобута-1,3-диеном (Ph* = 3,5-t-Bu₂(C₆H₃)) получен 1-хлор-2,5-(SiMe₃)₂-3,4-(Ph*)₂-борол (**20**) с выходом 60%. В отличие от 2,3,4,5-тетрафенилгалоборолов, этот 2,5-бис-триметилсилилзамещенный хлорборол термически стабилен в растворе до 130°C. Реакции метатезиса хлорборола с арилами металлов или дилитиобутадиена с арилбордигалогенидами открывают доступ к 1-Ar-2,5-(SiMe₃)₂-3,4-(Ph*)₂ боролам (Ar = Ph, Mes, Ph*, C₆F₅) [14].



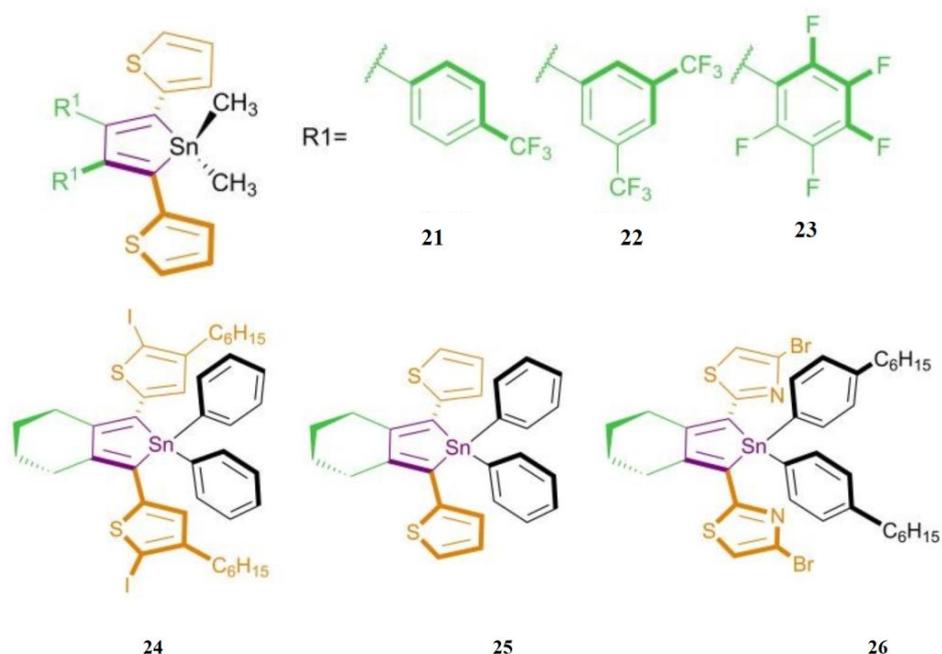
В отличие от интенсивно сине-зеленых 2,3,4,5-тетраарилборолов, ярко-оранжевые/красные 2,5-бис-триметилсиллилзамещенные боролы обнаруживают сдвинутые в область синего цвета π/π^* -переходы из-за отсутствия взаимодействия π -системы между боролом и 2,5-связанными арилами. В то время как прямая обработка соответствующего 1,1-диметилстаннола AgBCl_2 с помощью хорошо известных реакций обмена B/Sn не приводит к ожидаемому продукту, селективность реакций 2,3-Ph*2-1,4-(SiMe₃)₂-1,4-дилитиобута-1,3-диена с AgBCl_2 зависит от растворителя и приводит к перегруппированным 3-бороленам в углеводородах. Анализ Гутмана – Беккета показывает пониженную льюисовскую кислотность дисиллилборолов по сравнению с пентафенилборолом.

В работе [15] сообщается о синтезе четырех сопряженных полимеров, содержащих необычные гетероциклические звенья в основной цепи, а именно станнольные звенья в качестве строительных блоков.



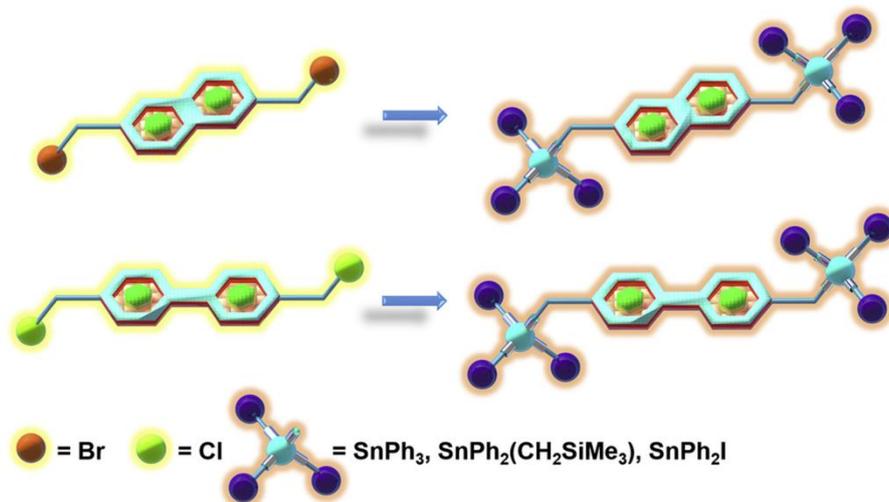
Сополимеры станнола и тиофена были получены с помощью реакций сочетания Стилле, селективных к олову, с почти количественным выходом от 94 до 98 %. Данные ЯМР показывают, что атомы олова в кольцах остаются неизменными. Средневесовые молекулярные массы (M_w) были высокими (4900–10 900 и 9600–21 900), и молекулярно-массовые распределения (M_w/M_n) находились между 1,9 и 2,3. Новые материалы сильно поглощают и выглядят от сине-черного до пурпурно-черного. Все иодтиофенил-станнольные мономеры и полученные сополимеры бистиофенил-станнола были исследованы на оптоэлектронные свойства. Максимумы поглощения полимеров сильно bathochromно сдвинуты по сравнению с их мономерами примерно на 76–126 нм в хлороформе. Расчеты теории функционала плотности подтверждают экспериментальные результаты для одиночных станнолов, показывающие небольшие энергетические щели HOMO–LUMO 3,17–3,24 эВ. Оптические запрещенные зоны полимеров значительно меньше и составляют всего 1,61–1,79 эВ. Кроме того, как молекулярные структуры станнолов, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов, так и результаты оптимизации геометрии с помощью DFT подтверждают высокую планарность остова молекулы, приводящую к эффективному сопряжению внутри молекулы.

Флуоресцентные соединения очень полезны для биологических и медицинских применений, а также в материаловедении. Однако в литературе описано, что многие люминесцентные соединения проявляют тушение, вызванное агрегацией (ACQ), которое снижает или разрушает квантовые выходы флуоресценции. Это затрудняет использование таких соединений в устройствах, даже если они кажутся многообещающими в растворе. Однако для других классов соединений наблюдается эмиссия, индуцированная агрегацией (AIE). Один из этих интересных классов состоит из металлолов 14 группы. В прошлом только силолы привлекали большое внимание из-за их многообещающих оптоэлектронных свойств в области материаловедения, биологической визуализации, биологического зондирования, обнаружения взрывчатых веществ, но гермолы, станнолы и плумболы мало исследованы в отношении их свойств и приложений. В работе [16] сообщается об оптоэлектронных и структурных свойствах шести станнолов.



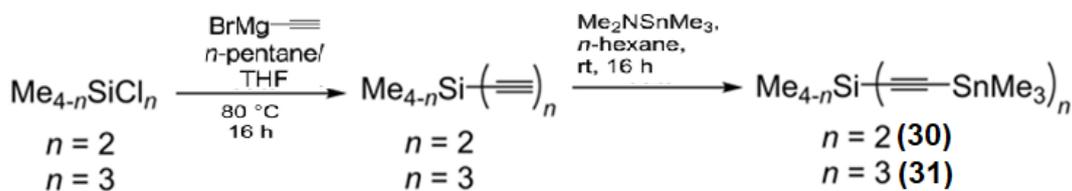
Все они показали чрезвычайно слабое излучение в растворе при 295 К, но интенсивную флуоресценцию в твердом состоянии с квантовыми выходами до 11,1 % в кристалле и до 24,4 % в тонкой пленке.

Реакции $\text{XMg-CH}_2\text{-Y-CH}_2\text{-MgX}$ [$\text{Y} = 2,6\text{-нафтилен (-C}_{10}\text{H}_6\text{-)}$ или $1,1'\text{-бифенилен (-C}_{12}\text{H}_8\text{-)}$]; $\text{X} = \text{Cl}$ или Br] с двумя молярными эквивалентами Ph_3SnCl или $\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{SnI}$ давали $\text{Ph}_3\text{Sn-CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{-CH}_2\text{-SnPh}_3$ (**27**), $\text{Ph}_3\text{Sn-CH}_2\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{-CH}_2\text{-SnPh}_3$ (**28**) и $\text{Ph}_2(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Sn-CH}_2\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{-CH}_2\text{-Sn}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{Ph}_2$ (**29**) соответственно с хорошими выходами [17].



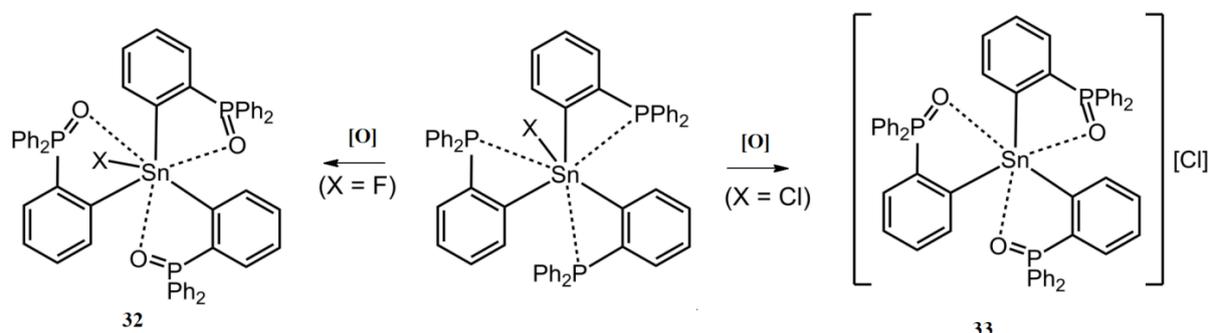
Реакция соединения **28** с элементарным йодом дает путем селективного разрыва связи Sn-Ph соответствующее производное *бис*(иоддифенилстаннила) $\text{Ph}_2\text{ISn-CH}_2\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{-CH}_2\text{-SnIPh}_2$ и иодбензол. Соединения охарактеризованы спектроскопическими методами, масс-спектрометрией и РСА. Центры олова имеют тетраэдрическую координационную геометрию как в растворе, так и в твердом состоянии.

Соединение нескольких органических функций с помощью кремниевых стержней приводит к различным органосиланам, которые превосходно подходят в качестве основы для поликислот Льюиса (PLA). Используя этилиловые спейсерные группы, были получены жесткие *бис*- и *трис*-диоксабензоборол (BCat)-замещенные PLA [18].



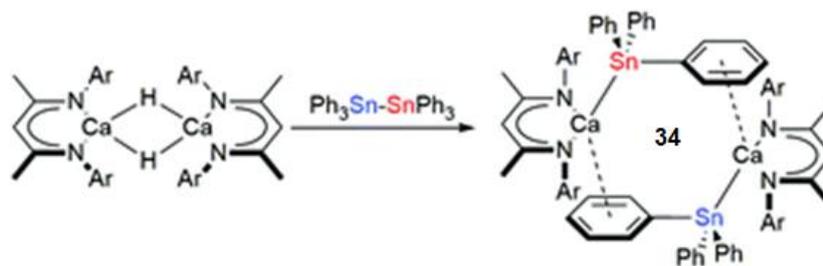
Фиксированная ориентация кислотных функций Льюиса PLA отражается в их твердотельной структуре. Другие гибкие PLA были получены путем гидроборирования винилсиланов с использованием 9-борабицикло[3.3.1]нонана (9-BBN), что показывает гибкость мотива основной цепи. Эксперименты «хозяин – гость» бидентатных представителей с пиридином демонстрируют способность обоих типов PLA (BCat или 9-BBN) образовывать комплексы с нейтральными молекулами-гостями. Жесткая система гость-хозяин дополнительно демонстрирует образование аддукта 1:1 с использованием диамина с мостиковой связью в качестве гостевого соединения.

Высококоординированные оловоорганические соединения с тремя координационными связями O→Sn были синтезированы путем оксигенации фосфиновых групп [19].



Галогеновые заместители при атоме Sn значительно влияют на их геометрию, ковалентное фторидное производное имеет геометрию тригональной бипирамиды, в то время как его аналог хлора имеет ионную структуру с тригонально-пирамидальной геометрией катиона и анионом Cl⁻.

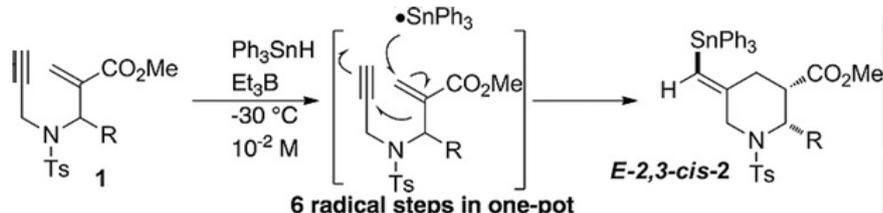
В работе [20] описан синтез гетеролептических комплексов со связями кальций– и магний–олово.



Димерный комплекс β-дикетиминато гидроксида кальция [(BDI)Ca(μ-H)]₂ реагирует с Ph₃Sn–SnPh₃ с образованием димера станнида кальция с мостиком μ₂-H, [(BDI)₂Ca₂(SnPh₃)(μ-H)] (**34**). Вычислительная оценка этой реакции подтверждает механизм, включающий промежуточное соединение гипервалентного станната, образованное нуклеофильной атакой гидроксида на дистаннан. Мономерные станниды кальция, [(BDI)Ca(SnPh₃)·OPPh₃](8·OPPh₃) и [(BDI)Ca(SnPh₃)·TMTHF](8·TMTHF, TMTHF = 2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуран) получены добавлением к **34** ОПФ₃ или ТМТГФ, либо Ph₃SnH в присутствии основания Льюиса. Аддукты кальция и магния с ТГФ, [(BDI)Ca(SnPh₃)·THF₂](8·THF₂) и [(BDI)Mg(SnPh₃)·THF](9·THF), получали аналогичным образом. Избыток ТГФ или ТМТГФ был необходим для получения 8·ТМТГФ, 8·ТГФ₂ и 9·ТГФ с высокими выходами, избегая при этом перераспределения фенилолово-лиганда. Полученные комплексы олова были использованы в качестве источника [Ph₃Sn]– в солевом метатезисе, чтобы получить известный тристаннан Ph₃Sn–Sn(t-Bu)₂–SnPh₃. Нуклеофильное присоединение или встраивание с N,N'-диизопропилкарбодиимидом дало станниламидатные комплексы [(BDI)Mg{(iPrN)₂CSnPh₃}] и [(BDI)Ca{(iPrN)₂CSnPh₃}] (13·ТМТГФ, 13·ТГФ, L=ТМТГФ,

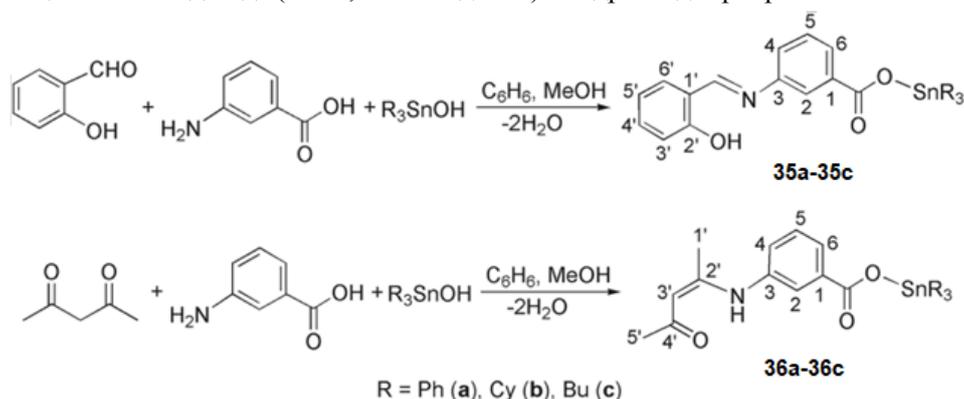
ТГФ). Реакции и продукты контролировали и характеризовали с помощью многоядерной ЯМР-спектроскопии и РСА.

Гидрид трифенилолова вступает в радикальную реакцию с аза-1,6-енинами, что приводит к радикальному присоединению к алкену, 5-экзоциклизации, миграции 1,4-олова, 3-экзоциклизации, отщеплению циклопропана и отщеплению водорода [21].



Кинетические исследования показывают, что реакция миграции 1,4-олова и реакция расширения кольца протекают очень быстро, а константы скорости оцениваются в 10^8 c^{-1} и 10^5 c^{-1} порядков соответственно. Обработка соединений 1,6-азаенина Ph_3SnH приводила к стереоселективному образованию 5-(E)-алкилиден-2,3-цис-пиперидина с выходами от умеренных до хороших. Промежуточные продукты, в том числе метиленипирролидин и станнометиленипирролидин, также были обнаружены в реакционной смеси, что свидетельствует о том, что реакция протекает по высококумулятивному радикальному каскадному процессу, включающему последовательные шесть радикальных процессов, т.е. радикальное присоединение, 5-экзоциклизацию, замещение (миграция 1,4-олова), 3-экзоциклизация, расщепление кольца циклопропана и отщепление водорода от Ph_3SnH . Распределение продуктов зависело от более низкой концентрации Ph_3SnH , что приводило к более высоким выходам пиперидина. Селективность E/Z экзометиленового звена также чувствительна к температуре реакции. Винильная группа трифенилолова была преобразована в водород и йод. Кинетический анализ реакции показал, что миграция 1,4-олова и расширение кольца протекают как необратимые реакции и что скорости их реакций достаточно велики для плавного протекания каскадной реакции и предотвращения побочных реакций, таких как отщепление водорода от Ph_3SnH .

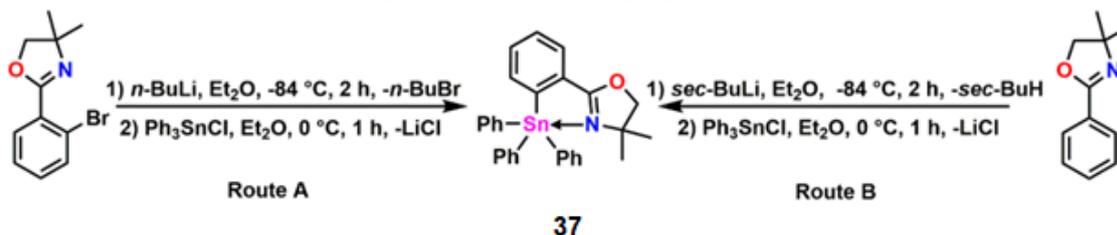
В работе [22] описан синтез шести новых 3-(салицилиденамино)бензоатов (**35a–35c**) и 3-(4-оксо-2-пентен-2-иламино)бензоатов (**36a–36c**) триорганолова $3\text{-(2-HOC}_6\text{H}_4\text{CH=N)C}_6\text{H}_4\text{COOSnR}_3$ и $3\text{-(CH}_3\text{COCH=C(CH}_3\text{)NH)C}_6\text{H}_4\text{COOSnR}_3$ ($\text{R} = \text{Ph, a; Cy, b; Bu, c}$) которые получали из 3-аминобензойной кислоты, салицилового альдегида (или 2,4-пентандиона) и гидроксида триорганолова.



Соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, инфракрасного спектра и спектров ядерного магнитного резонанса (^1H , ^{13}C и ^{119}Sn). Кристаллические структуры **35a**, **35b** и **36a–36c** были определены методом рентгеновской дифракции монокристаллов. Комплексы **35a** и **36a** представляют собой 44-членный макроциклический тетрамер и полимерную зигзагообразную цепь соответственно, в которой атомы олова имеют *транс*- $[\text{C}_3\text{SnO}_2]$ тригонально-бипирамидальную геометрию с аксиальными позициями, занятыми атомом кислорода карбоксилата и фенольным (или кетоновым) атомом. Комплекс **35b** принимает искаженную тетраэдрическую геометрию на олове, и имеются две молекулы, отличающиеся относительной ориентацией карбоксилата по отношению к иминогруппе. Соединения **36a**· CH_3OH , **36b**· H_2O и **36c**· H_2O представляют собой пятикоординированные мооядерные аддукты с одной координированной молекулой растворителя и имеют различную надмолекулярную организацию, в которой присутствуют

центросимметричные макроциклические мотивы, образованные водородными связями O–H···O, N–H···O и C–H···O. Спектры флуоресценции указывают на то, что комплексы могут быть исследованы на наличие потенциальных синих люминесцентных материалов. По сравнению с цисплатином эти соединения проявляют повышенную цитотоксическую эффективность и могут рассматриваться как противораковые средства для дальнейшего изучения.

Соединения тетраорганолова (**37**), содержащие гибкую или жесткую ($\text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$; $\text{Ph}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{R}$, R = 2-оксазолинил) хелатирующую оксазолиновую функциональность, были получены с хорошими выходами по реакции литированных оксазолинов и Ph_3SnCl [23]. Реакция $\text{Ph}_3\text{SnC}_6\text{H}_4\text{R}$ с избытком HCl привела к выделению соединения монохлорида олова ($\text{ClSn}[\text{Ph}_2]\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$). Превращение трифенилстаннанов в соответствующие дибромиды было успешно достигнуто в результате взаимодействия с Br_2 и получением $(\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Ph}]\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ и $(\text{Br}_2\text{Sn}[\text{Ph}]\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$.

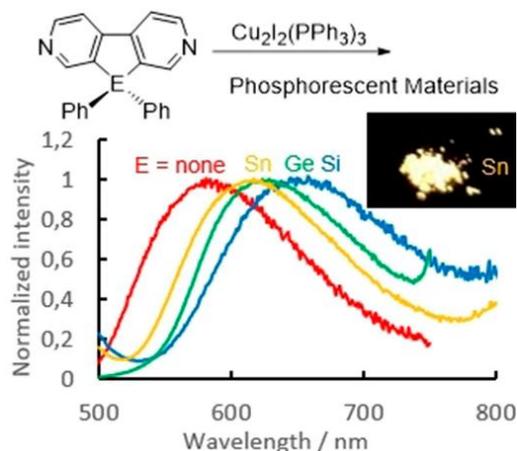


37

Рентгеновская кристаллография показывает, что все структуры принимают искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию вокруг Sn в твердом состоянии. Соединение с дополнительной метиленовой спейсерной группой демонстрирует сравнительно большое расстояние связи Sn–N по сравнению с соединениями дибромидолова. Соответствующие дигидриды ($\text{H}_2\text{Sn}[\text{Ph}]\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$, $\text{H}_2\text{Sn}[\text{Ph}]\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$) были получены путем обмена Br–H с высоким выходом по реакции с NaBH_4 . Полимеризация дигидридов с катализатором позднего переходного металла дает низкомолекулярный полистаннан ($-\text{[Sn}[\text{Ph}]\text{C}_6\text{H}_4\text{R}]_n-$, Mw = 10100) и олигостаннан ($-\text{[Sn}[\text{Ph}]\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}]_n-$, Mw = 3200) соответственно.

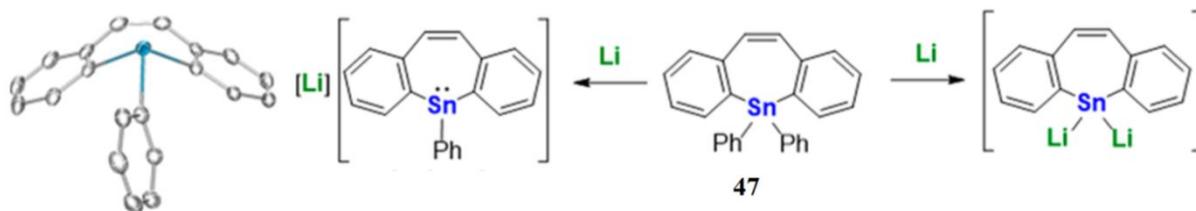
Гидролиз $2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{SnPh}_3$ (**38**) приводит к выделению $2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\text{SnPh}_3$ (**39**) с очень хорошим выходом. Восстановление **39** NaBH_4 дает почти количественный выход $2-(\text{HOCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SnPh}_3$ (**40**), когда **39** обрабатывают соответствующими аминами в отсутствие какого-либо растворителя, $2-(4'\text{-PyCH}_2\text{N}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4\text{SnPh}_3$ (**41**) и $2-\{3',5'-(\text{MeOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4\text{SnPh}_3$ (**42**) выделяют с высоким выходом. Добавление NaBH_4 к раствору соединения **41** в ТГФ приводит к $2-(4'\text{-PyCH}_2\text{NH}-\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SnPh}_3 \cdot \text{BH}_3$ (**43**), первому соединению арилолова(IV) с лигандом, содержащим функциональную группу вторичного амина, координированную с металлом [24]. Реакцией **41** с $[\text{PdCl}_2(\text{NMe}_2)_2]$ и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ (hfac = гексафторацетилацетонат) в молярном соотношении 2:1 получены соответствующие гетерометаллические комплексы $[\{2-(4'\text{-PyCH}_2\text{N}=\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SnPh}_3\}_2\text{PdCl}_2]$ (**44**) и $[\{2-(4'\text{-PyCH}_2\text{N}=\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SnPh}_3\}_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ (**45**) соответственно, строение которых установлено с помощью рентгеновской дифракции монокристаллов.

Был получен дифенилдипиридиностаннол (**46**) и исследованы его оптические и электрохимические свойства в сравнении со свойствами родственных ему силолов и гермолов [25].



Из них производное олова продемонстрировало фосфоресценцию с наибольшим красным смещением при 77 К в твердом состоянии. Фосфоресценция в твердом состоянии при комнатной температуре и кристаллическая структура комплексов меди этих дипиридинометаллолов также были исследованы и показали четкую зависимость от металлольного элемента.

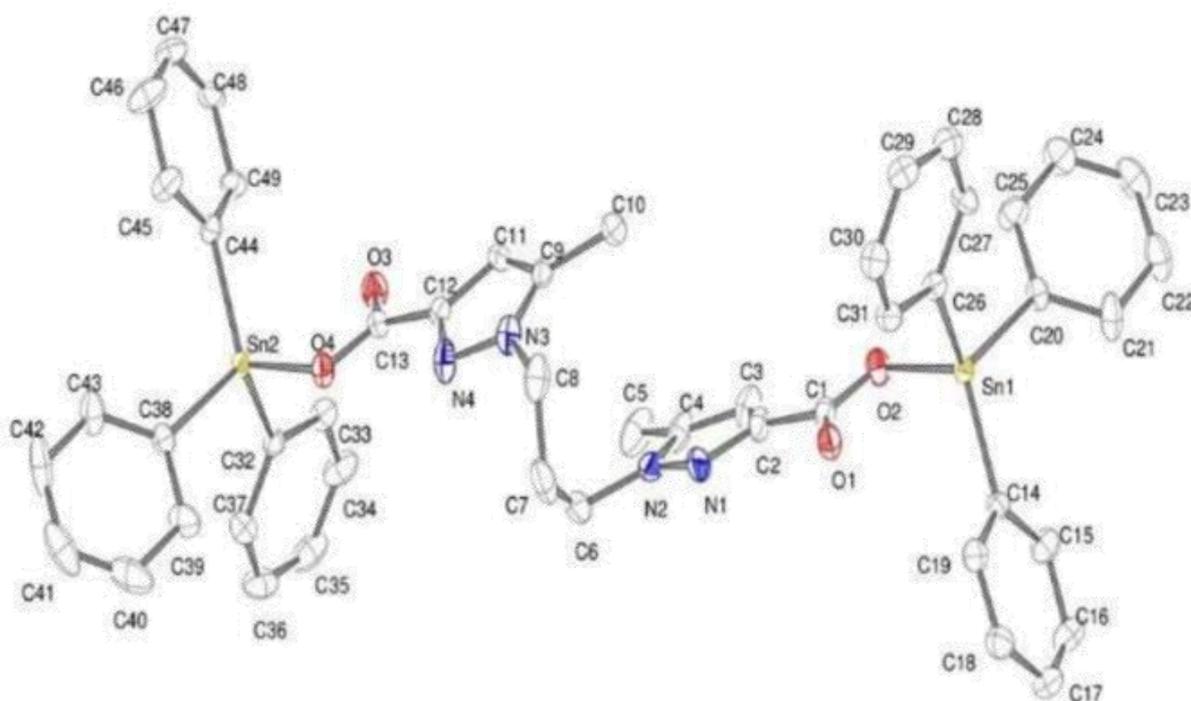
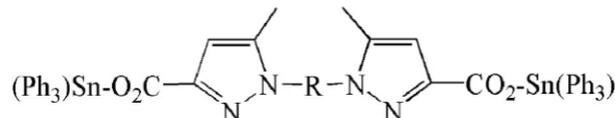
Описаны синтез и электронное строение оловянного аналога циклогептатриенильного аниона [26]. Реакция 5,5-дифенилдибензо[*b,f*]станнепина (**47**) с литием при низких температурах приводит к восстановительному разрыву связи Sn–Ph с образованием литиевой соли станнепинильного аниона, строение которой установлено рентгеноструктурным анализом. Увеличение времени реакции привело к дальнейшему восстановлению другой связи Sn–Ph с образованием частиц дилития, образование которых было подтверждено реакцией захвата с использованием MeI.



В отличие от обычных циклогептатриенильных анионов было доказано, что моноанионные соединения неароматичны на основании исследований ЯМР и рентгеновской дифракции. Когда восстановление проводили при комнатной температуре, распад семичленного цикла с последующей изомеризацией *Z/E*, промотируемой литием, продолжался с образованием (E)-2,2'-дилитиостильбена, который образует димер в кристаллическом состоянии.

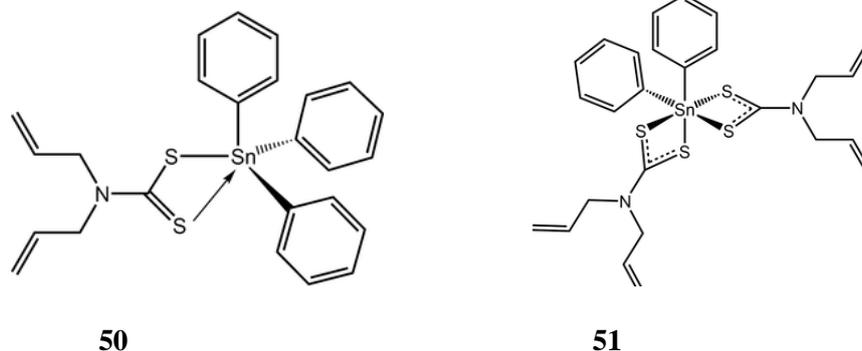
Синтез органические соединения олова R₃SnX

Ряд дикарбоксилатных комплексов трифенилолова(IV) общей формулы (Ph₃SnOOC-Pz)₂R (Pz – пиразол) синтезированы из бипиразолдикарбоновой кислоты и гидрокситрифенилолова [27].



Эти комплексы были охарактеризованы с помощью ИК-, ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии. Молекулярные структуры 1,3-*bis*[(5-метил-2-Н-3-трифенилоловокарбоксилатпиразол)]пропана (**48**) и *bis*[(2-метил-2-Н-3-трифенилоловокарбоксилатпиразол)этил]оксида (**49**) были подтверждены рентгеновской дифракцией монокристаллов. В кристаллах два кристаллографически независимых атома олова имеют искаженное тетраэдрическое окружение. Противогрибковая активность этих оловоорганических комплексов и соответствующих им бипиразолдикарбоновых кислот (лигандов) оценивалась в отношении патогенного *Fusarium oxysporum* f. sp. альбединис. Эта активность сильно зависит от природы лигандов и используемой дозы. Присутствие фрагмента трифенилолова значительно улучшает противогрибковую активность, приближаясь к активности бензила (фунгицида).

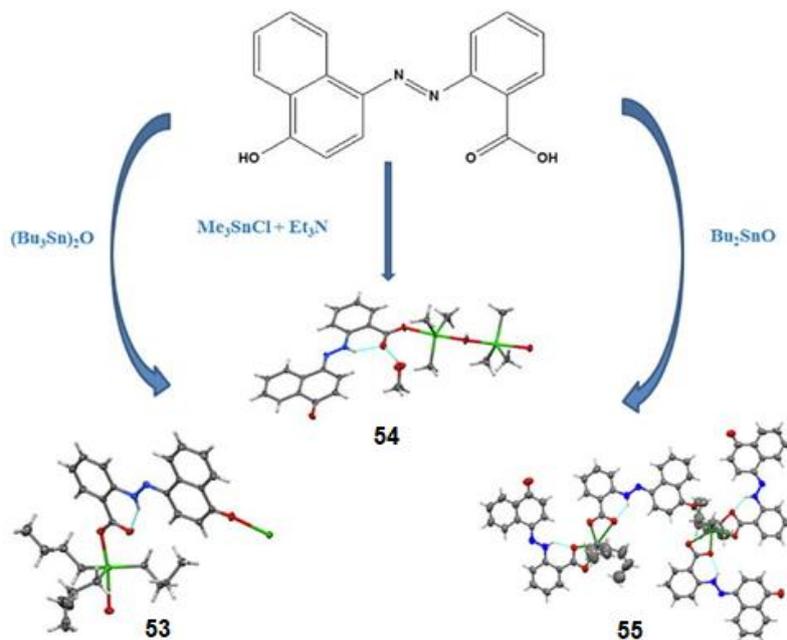
Ряд работ посвящен исследованию строения оловоорганических производных этого типа. Так, кристаллическая и молекулярная структуры оловоорганических дитиокарбаматных соединений, $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NS}_2)]$ (**50**) и $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2]$ (**51**), полученных по реакции замещения, несмотря на большое сходство, имеют различную координацию атомов олова [28].



В (**50**) дитиокарбаматный лиганд асимметрично координируется с результирующим набором доноров C_3S_2 , определяя координационную геометрию, промежуточную между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной. В (**51**) две независимые молекулы, которые различаются конформациями аллильных заместителей и относительной ориентацией связанных с оловом фенильных колец, составляют асимметричную единицу. Дитиокарбаматные лиганды в (**51**) координируются асимметрично, но связи Sn-S более симметричны, чем в (**50**). Полученный набор доноров C_2S_4 приближается к октаэдрической координационной геометрии с *cis*-расположением *imco*-углеродных атомов. Единственные направленные межмолекулярные контакты в кристаллах (**50**) и (**51**) относятся к типу фенил- $\text{C-N}\dots\pi$ (фенил) и винилиден- $\text{C-N}\dots\pi$ (фенил) соответственно, причем каждый что приводит к надмолекулярной цепи, распространяющейся вдоль направления оси *a*. Рассчитанные поверхности Хиршфельда подчеркивают важность контактов $\text{H}\dots\text{N}$ в кристалле (**50**), т. е. их вклад в общую поверхность составляет 62,2 %. Единственные два других существенных контакта также связаны с водородом, то есть $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$ (28,4 %) и $\text{S}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{S}$ (8,6 %). Аналогичные наблюдения относятся к отдельным молекулам (**51**), которые хорошо различимы по своим поверхностным контактам, причем $\text{H}\dots\text{H}$ явно преобладает (59,9 и 64,9 % соответственно) наряду с $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$ (24,3 и 20,1 %) и $\text{S}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{S}$ (14,4 и 13,6 %) контактами. Расчеты энергий взаимодействия показывают, что значительный вклад в стабилизацию кристаллов вносят дисперсионные силы. Исключение составляют контакты $\text{C-N}\dots\pi$ в (**51**), где помимо дисперсионного вклада играют роль существенные электростатические силы.

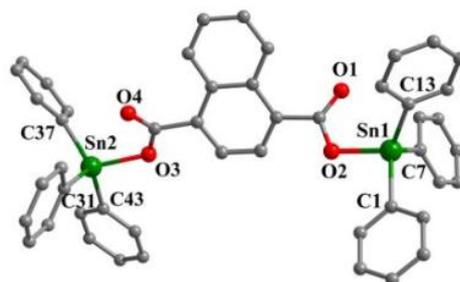
Введение в координационную сферу атома олова такого донорного лиганда, как оксид трифениларсина, приводит к увеличению координационного числа атома металла до пяти. Так, молекулы бромидо-трифенил-(трифениларсиноксид-кО)олова (**52**) обладают тригонально-бипирамидальной геометрией с атомом брома и атомом кислорода в аксиальных позициях [29].

По реакции 2-(4-гидроксиафтализо)-бензойной кислоты с *bis*-трибутилолово(IV)оксидом, дибутилолово(IV)оксидом или триметилолово(IV)оксидом синтезированы три оловоорганических комплекса **53–55** [30].



Кристаллическая структура всех комплексов установлена с помощью рентгеноструктурного анализа. Геометрия вокруг атомов олова в **53** и **54** представляла собой тригонально-бипирамидальную геометрию, где экваториальная плоскость была занята тремя алкильными группами (Bu или Me), а аксиальные положения в **53** были заняты карбоксилатными и феноксидными атомами кислорода, что приводило к полимерной структуре. В **54** гидроксильный атом кислорода связывает два атома олова, занимающих аксиальное положение, в то время как другие аксиальные положения в каждом атоме олова были заняты карбоксилатным атомом кислорода или атомом кислорода молекулы воды соответственно, тем самым завершая тригонально-бипирамидальную геометрию. Структура **55** представляла собой двухъядерный комплекс с шестикоординатной искаженной косо́й трапециевидальной и семикоординатной пентагональной бипирамидальной геометрией вокруг атомов олова соответственно. В биядерной структуре один из атомов олова координируется концевым азолигандом, а другой атом олова координируется двумя концевыми азолигандами. В дополнение к этому другой азокарбоксилатный лиганд связывает два атома в биядерной структуре. ЯМР-исследование показало, что в растворе комплексы **53** и **54** имеют четырехкоординатную геометрию, а комплекс **55** имеет пятикоординатную структуру. Комплексы **53** и **55** подвергали скринингу на их антидиабетическую активность в отношении фермента α -глюкозидазы, и результаты анализа показали, что соединение **55** проявляет значительную ингибирующую активность.

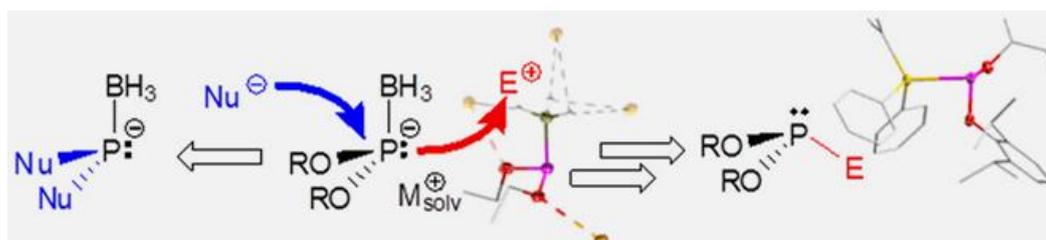
Из 1,4-нафталиндикарбоновой кислоты (H_2L) синтезировали семь оловоорганических комплексов: $[(R_3Sn)_2L]_n$ ($R = Me$ **56**, $R = n-Bu$ **57**), $[(Ph_3Sn)_2L]$ (**58**), $[(R_2Sn)_2L(\mu_3-O)]_n$ ($R = Me$ **59**, $R = n-Bu$ **60**), $[R_2SnL(1,10-фен)]_n$ ($R = Me$ **61**), $[(R_2SnCl)_2L(1,10-фен)_2]$ ($R = n-Bu$ **62**), которые охарактеризовали с помощью элементного анализа, FT-IR, PXRD, ЯМР и рентгеновской кристаллографии [31].



58

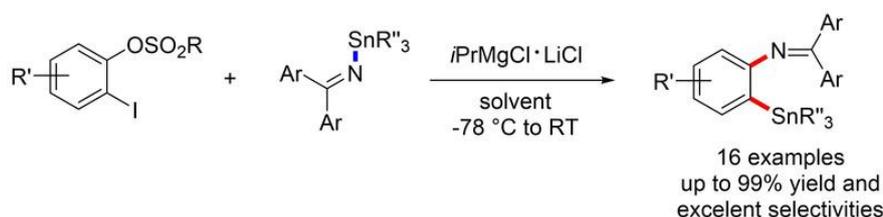
Дифракция монокристалла показывает, что комплексы **56** и **57** представляют собой двумерные сетчатые структуры, которые оба содержат тетраядерные 26-членные макроциклы. Комплексы **58** и **62** представляют собой двухъядерные мономеры олова, которые образуют 1D бесконечную цепь за счет взаимодействий C-H...O и C-H...л. Между тем, комплексы **59** и **60** демонстрируют двумерную сеть, содержащую тетраорганодистанноксановое звено, в то время как комплекс **61** принимает одномерную структуру с бесконечной цепью, которая дополнительно создает двумерную надмолекулярную архитектуру посредством межмолекулярных взаимодействий C-H...O. Более того, *in vitro* была исследована цитостатическая активность комплексов **56–58** в отношении клеточных линий карциномы шейки матки (HeLa), клеточных линий гепатоцеллюлярной карциномы (HepG-2) и нормальных клеточных линий молочной железы человека (HBL-100). Установлено, что оловоорганические производные с *n*-бутильной и фенильной группами (**57** и **58**) проявляют значительно более высокую противораковую активность, чем комплекс **56** с метильной группой. В то же время оловоорганические комплексы **56–58** проявляют более низкую цитотоксичность, чем соответствующие предшественники оловоорганических соединений (IV) [хлорид триметилолова, оксид *бис*(три-*n*-бутилолова) и хлорид трифенилолова] в клетках HBL-100. Кроме того, цитостатические оценки комплекса **58** в отношении клеток HepG-2 показывают, что эффект цитостатического и апоптотического действия может осуществляться через ROS-опосредованный путь.

Металлирование диорганофосфонитоборанов дало беспрецедентные O-замещенные фосфинидные реагенты в виде спектроскопически обнаруживаемых и даже выделяемых частиц [32].



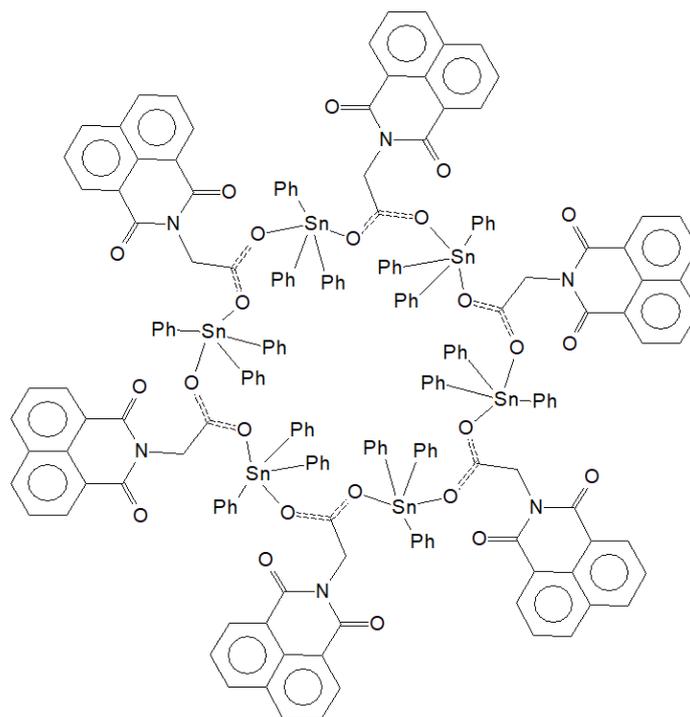
Целевые соединения представляют собой амфибилы, которые при обработке нуклеофилами претерпевают функционализацию связи P–O и действуют как нуклеофильные строительные блоки по отношению к электрофилам. Последние реакции позволяют получить доступ к фосфинам с непревзойденным набором заместителей.

В работе [33] сообщается о синтезе *орто*-станнированных анилинов путем σ -встраивания аринов в связи Sn–N.



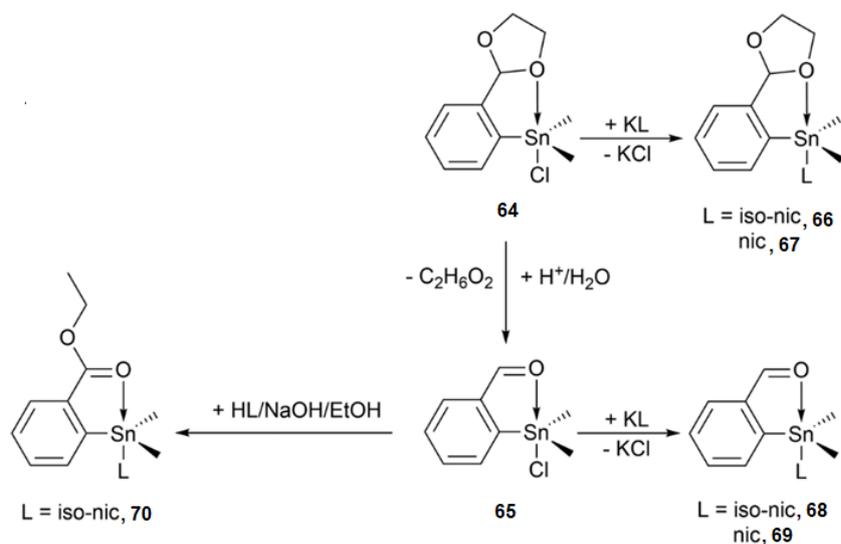
Легко приготовленные станнированные имины были идентифицированы как подходящие доноры N–Sn, что дает возможность модифицировать оба введенных заместителя в последующих реакциях с использованием богатой Sn-химии и снятия защиты с имиона.

Метод синтеза оловоорганического карбоксилата на основе амида карбоновой кислоты $(\text{Ph}_3\text{Sn})_6(\text{L})_6$ (**63**) (L = 2-(1,3-диоксо-1H-бензо[де]изохинолин-2(3H)-ил) уксусная кислота) был разработан в работе [34]. Комплекс охарактеризован методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{119}Sn . Рентгеноструктурный анализ показал, что комплекс представляет собой шестиядерный макроцикл карбоксилата трифенилолова.



Каждый мостиковый лиганд макроцикла координируется с двумя атомами Sn. Межмолекулярные $\pi \cdots \pi$ -взаимодействия связывают комплекс в сложную надмолекулярную структуру, которая подробно обсуждается. Также были изучены флуоресцентная и противоопухолевая активность комплекса **63**.

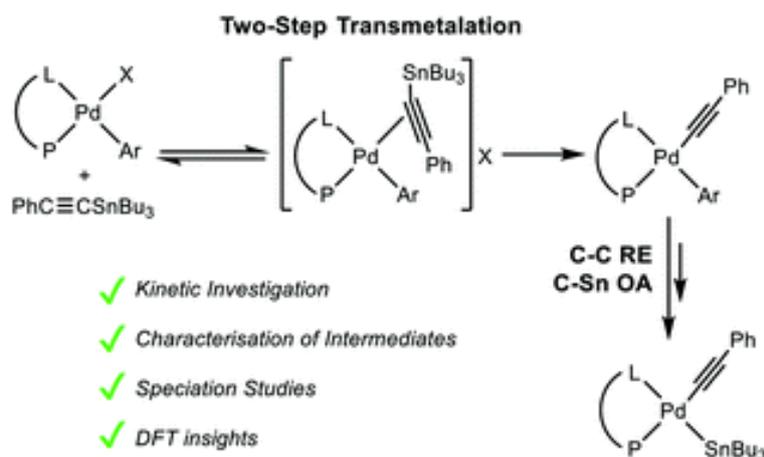
Целью исследования [35] была оценка антипролиферативной активности нескольких оловоорганических соединений (IV) для лучшего понимания взаимосвязи структура-активность (SAR). Представлены синтез и структурные особенности оловоорганических соединений (IV). Так, обработка $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{SnCl}$ (**64**) и $[2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{SnCl}$ (**65**) калиевыми солями изоникотиновой и никотиновых кислот были выделены $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-4]$ (**66**), $[2-\{(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}\}\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-3]$ (**67**), $[2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-4]$ (**68**) и $[2-(\text{O}=\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-3]$ (**69**) соответственно с высокими выходами. Однореакторная реакция соединения **65**, изоникотиновой кислоты и гидроксидом натрия позволяет получить $[2-(\text{EtOOC})\text{C}_6\text{H}_4]\text{Me}_2\text{Sn}[\text{O}(\text{O})\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-4]$ (**70**) с умеренным выходом.



Соединения были охарактеризованы методами многоядерной ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Молекулярная структура соединений **66–68** и **70** установлена методом РСА; во всех случаях была обнаружена искаженная тригонально-бипирамидальная координационная геометрия вокруг металлического центра в результате сильной внутримолекулярной координации O→Sn. Соединения **66–69** исследовали на их антипролиферативную активность *in vitro* по отношению к клеточной линии карциномы толстой кишки мыши C26, и предварительные результаты показали лучшую активность, чем у 5-фторурацила.

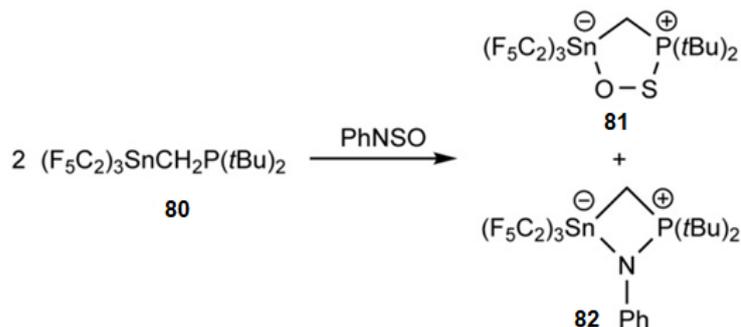
Серия производных олова Me₃Sn(L1) (**71**), Ph₃Sn(L1) (**72**), {[Me₂Sn(L1)]₂O}₂ (**73**), [BzSn(O)(L1)]₆ (**74**), Me₃Sn(L2)OH₂ (**75**), [Ph₃Sn(L2)]_n (**76**), Bu₂Sn(L2)₂ (**77**), Bz₂Sn(L2)₂OH₂ (**78**) и [BzSn(O)(L2)]₆ (**79**) были получены реакцией соответствующих оловоорганических предшественников с кислотными формами пролигандов адамантан-1-карбоновой кислоты (HL1) и 2-(адамантан-1-ил)уксусной кислоты (HL2) или их натриевых солей [36]. Соединения **71–79** охарактеризованы спектроскопическими методами, в том числе методом ЯМР ¹¹⁹Sn в некоординирующем растворителе для оценки структуры в растворенном состоянии. Молекулярная и кристаллическая структуры соединений **72–78** были установлены с помощью рентгеновской кристаллографии. Упаковка в значительной степени определяется гидрофобными взаимодействиями, за исключением кристаллов **76**, где очевидна вторичная связь Sn...O, и кристаллов **75** и **78**, где присутствуют водородные связи O–H...O, приводящие к двумерному массиву и зигзагообразным цепочкам соответственно. Оловоорганические соединения оценивали на предмет их антибактериальной активности в отношении 15 бактериальных патогенов человека. На основании дисковой диффузии и анализа минимальной ингибирующей концентрации соединения олова **72**, **76**, **77** эффективны как против грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, включая устойчивый к метициллину *Staphylococcus aureus* (MTCC 381123) и *Shigella flexneri* (ATCC 12022), возбудитель шигеллеза. Анализы времени уничтожения показали, что **72** и **76** оказывали зависящее как от времени, так и от концентрации антибактериальное действие против чувствительных бактерий. Анализы жизнеспособности клеток показали, что **72** и **76** были умеренно токсичными для нормальной клеточной линии, то есть эмбриональной почки человека 293T (HEK293T).

Синтезированы оловоорганические комплексы палладия(II), которые могут участвовать в алкинильном *транс*-металлировании [37].



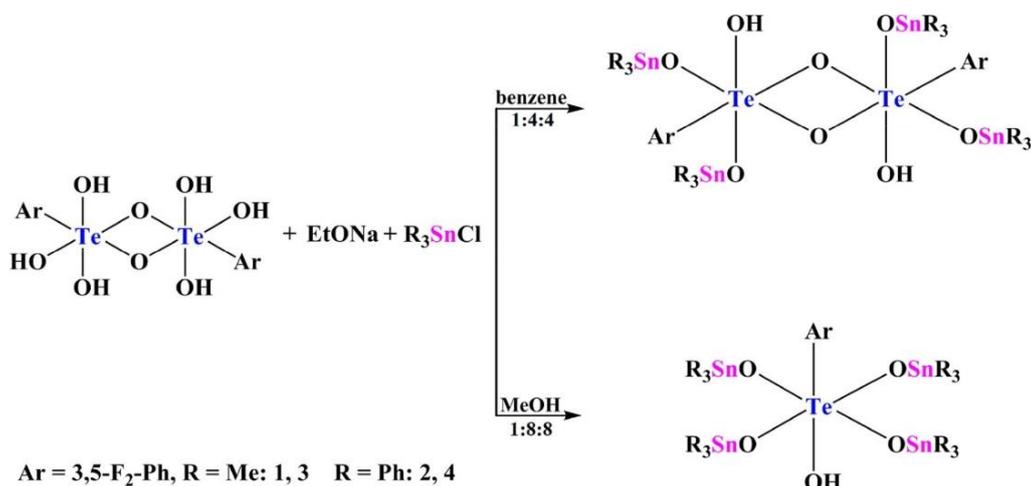
Была получена богатая информация об эволюции этих систем Стилле после *транс*-металлирования, которая приводит к предположению об общем поведении комплексов с dppe и PPh₂(bzN), но иной эволюции комплексов с dpfp: это различие приводит к образованию PhC≡CRf и черного Pd, тогда как два первых дают PhC≡CRf и [Pd(C≡CPh)(SnBu₃)(dppe)] или [Pd(C≡CPh)(SnBu₃){PPh₂(bzN)}].

Геминальная фрустрированная пара Льюиса (F₅C₂)₃SnCH₂P(Bu-*t*)₂ (**80**) реагирует с N-сульфиниланилином PhNSO с образованием аддукта монооксида серы металла главной группы, (F₅C₂)₃SnCH₂P(Bu-*t*)₂·SO (**81**), который содержит кольцо SnCPSO [38].



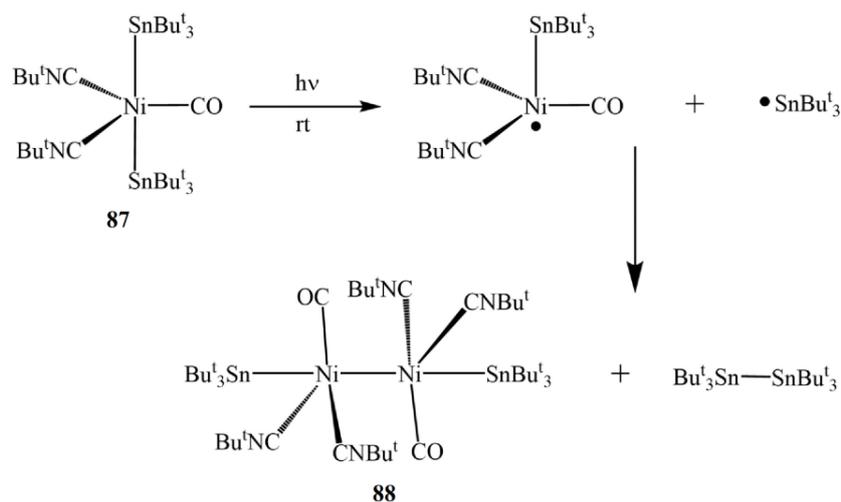
Второй продукт (**82**) представляет собой фенилнитреновый аддукт. Неожиданную стабильность **81** сравнивали со стабильностью пока недоступных O₂ и S₂ аддуктов **80**. Попытки получить их из **80** и элементарных халькогенов (O₂, S₈, Se_∞, Te_∞) привели к четырехчленным кольцевым системам SnCPE. Квантово-химические исследования **81** демонстрируют полярность связи звена SO для стабилизации **81**.

Четыре новых эфира 3,5-бифторбензотеллуруновой кислоты триорганололова, а именно (3,5-F₂C₆H₃TeOH)₂(μ-O)₂(OSnR₃)₄ (R = Me **83**, R = Ph **84**) и (3,5-F₂C₆H₃TeOH)(OSnR₃)₄ (R = Me **85**, R = Ph **86**), синтезированы и охарактеризованы взаимодействием депротонированного лиганда 3,5-бифторбензотеллуруновой кислоты и соответствующего R₃SnCl (R = Me, Ph) [39].



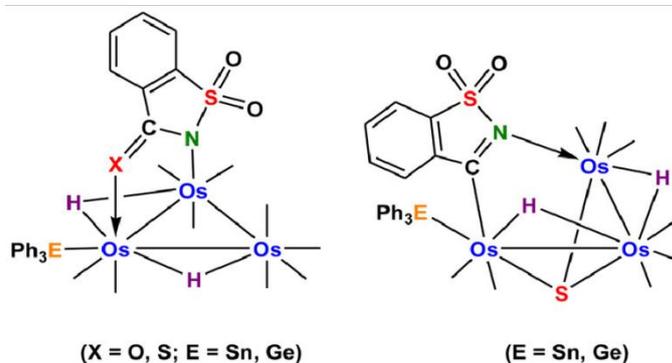
Все комплексы охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-Фурье, ЯМР (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn) спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Структурный анализ этих комплексов показывает, что комплексы **83** и **84** имеют centrosymmetric димерную структуру с почти плоским четырехчленным ядром Te₂(μ₂-O)₂ в центре, тогда как комплексы **85** и **86** образуют мономерную структуру с одним центром Te. Атомы Te принимают октаэдрическую геометрию во всех комплексах. Комплексы **83–86** могут образовывать 2D- или 3D-супрамолекулярные структуры за счет межмолекулярных взаимодействий C-H...F или C-H...O. Предварительные исследования цитостатиков in vitro показывают, что комплексы **83–86** проявляют эффективную цитостатическую активность в отношении клеточных линий аденокарциномы шейки матки (HeLa) и клеточных линий гепатоцеллюлярной карциномы человека (HepG-2). Для дальнейшей оценки апоптотических свойств комплекса **84** исследовали уровни апоптоза. Связывающие свойства БСА исследовали с помощью флуоресцентного титрования. Результаты показывают, что комплексы **83–86** могут гасить собственную флуоресценцию БСА.

Взаимодействием Ni(COD)₂ с *t*-Bu₃SnH и CNBu-*t* при комнатной температуре получен тригонально-бипирамидальный комплекс Ni(Sn(Bu^{*t*})₃)(CNBu^{*t*})₃, воздействие на раствор которого газообразного CO приводит к обмену лигандов с образованием бледно-желтого комплекса Ni[Sn(Bu-*t*)₃]₂(CNBu-*t*)₂(CO) **87** [40].



В присутствии света связь Ni–Sn в **87** расщепляется, превращая два эквивалента соединения **87** в темно-фиолетовый димер $[\text{Ni}(\text{SnBu-}t)_3(\text{CNBu-}t)_2(\text{CO})_2]$ **88**. Предполагается, что реакция протекает по радикальному механизму.

Рассмотрены реакции триосмиевых кластеров, несущих мостиковый сахаринатный (sac) или тиосахаринатный (tsac) лиганд, с Ph_3EH ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Ge}$) [41]. Сахаринатный кластер $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N,O-sac})]$ реагирует с Ph_3EH при 110°C с образованием $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{EPh}_3)(\mu\text{-N,O-sac})]$ (**89a**, $\text{E} = \text{Sn}$, **89b**, $\text{E} = \text{Ge}$) за счет окислительного присоединения связи E–H к исходному кластеру. Аналогичная реакция между тиосахаринатным кластером $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-N,S-tsac})]$ и Ph_3EH при 98°C дает $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{EPh}_3)(\mu\text{-N,S-tsac})]$ (**90a**, $\text{E} = \text{Sn}$; **90b**, $\text{E} = \text{Ge}$) и $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{EPh}_3)(\mu\text{-N,C-C}_6\text{H}_4\text{CNSO}_2)(\mu\text{-S})]$ (**91a**, $\text{E} = \text{Sn}$; **91b**, $\text{E} = \text{Ge}$), последний выделяется как основной продукт.

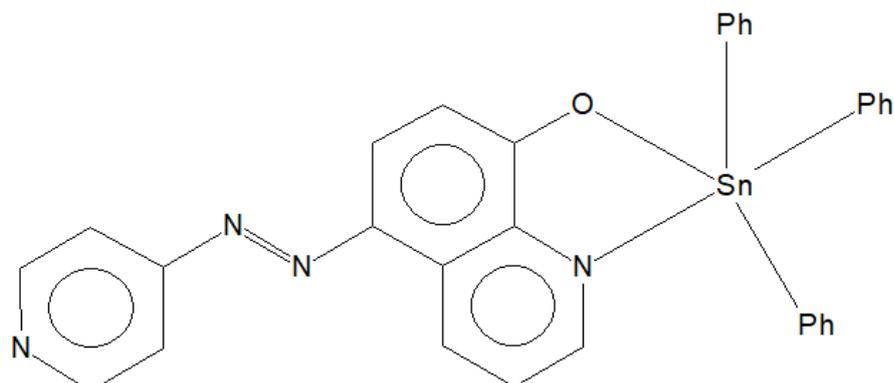


(X = O, S; E = Sn, Ge)

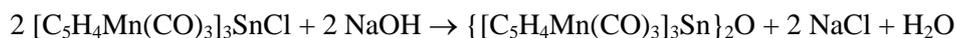
(E = Sn, Ge)

Контрольные эксперименты показывают, что продукты образуются по отдельным направлениям реакции. Молекулярные структуры различных типов продуктов, выделенных в результате этих реакций, подтверждены рентгеноструктурным анализом монокристаллов.

Шесть новых нейтральных оловоорганических комплексов, а именно $[\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{L4-PyAQ})_2]$ **92**, $[\text{Bz}_2\text{Sn}(\text{L4-PyAQ})_2]$ **93**, $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L4-PyAQ})_2]$ **94**, $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L3-PyAQ})_2]$ **95**, $[\text{Bz}_3\text{Sn}(\text{L4-PyAQ})]$ **96** и $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{L4-PyAQ})]$ **97**, были синтезированы из пролигандов 3/4-пиридилхиолин-8-ола с соответствующими предшественниками оксида диорганолова и гидроксида триорганолова соответственно [42]. Соединения **92–97** охарактеризованы в растворе с помощью ЯМР-спектроскопии, а твердотельные структуры соединений **92**, **97** и сольватов **93**· $1,5\text{C}_6\text{H}_6$, **94**· $0,25\text{C}_6\text{H}_6$, **93**· $4\text{C}_6\text{H}_6$ и **96**· $0,5\text{H}_2\text{O}$ были подтверждены рентгеноструктурным анализом монокристаллов [42]. В твердом состоянии центры олова в **92–93**· $4\text{C}_6\text{H}_6$ гексакоординированы и имеют искаженное *цис*-октаэдрическое окружение. В **96**· $0,5\text{H}_2\text{O}$ и **97** центры олова имеют пентакоординацию и демонстрируют координационное окружение между тригонально-бипирамидальным и квадратно-пирамидальным.

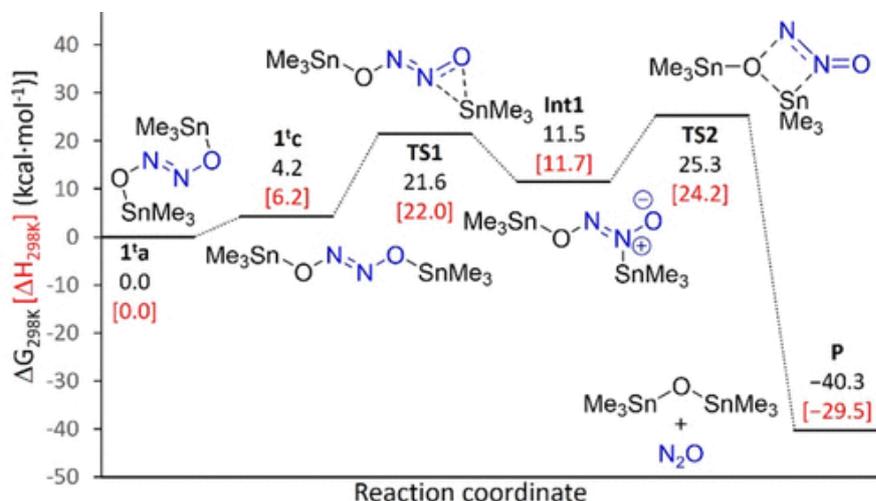


Известно, что взаимодействие цимантрениллития в растворе тетрагидрофурана с дихлоридом дицимантренилолова(IV) (мольное соотношение 1:1) или цимантрениллития с хлоридом олова (мольное соотношение 4:1) приводит к образованию хлорида трицимантренилолова [43]. Увеличение концентрации цимантрениллития в реакционной среде не приводит к образованию тетрацимантренилолова, что можно объяснить стерическими затруднениями, вызванными присутствием в хлориде трицимантренилолова трех большеобъемных цимантренильных лигандов. Отметим, что на возможность подобных пространственных затруднений в реакции трицимантренилсурьмы с иодом указывали авторы работы [44]. Установлено, что реакция хлорида трицимантренилолова с гидроксидом натрия не приводит к образованию гидроксида трицимантренилолова, однако единственным продуктом реакции, протекающей в водном растворе ацетона, являлся оксид трицимантренилолова (**98**) [45].



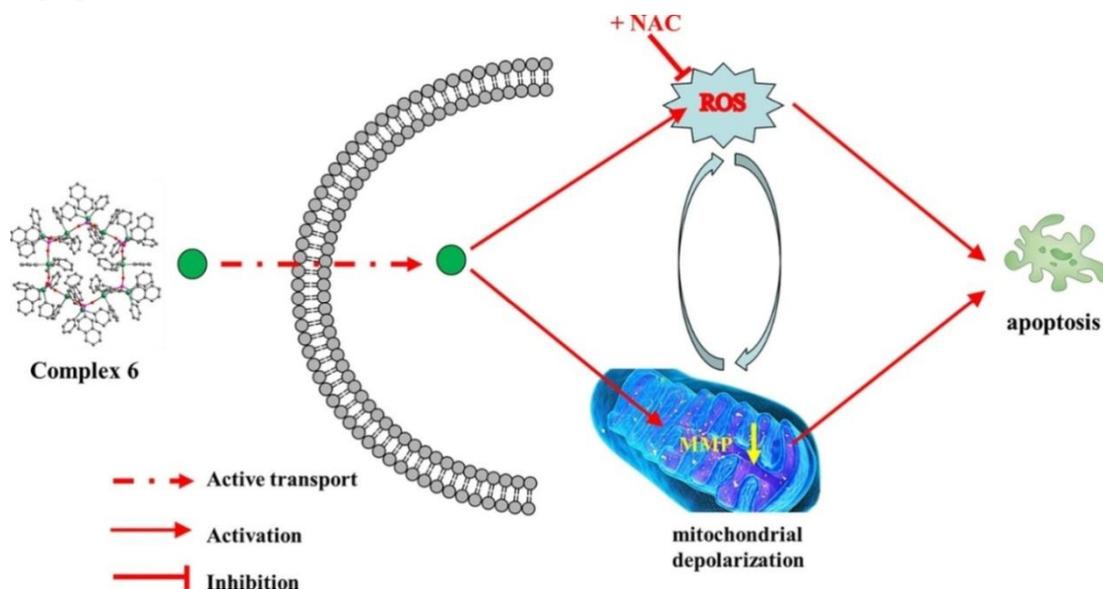
Комплекс **98** представляет собой светло-желтые кристаллы, строение которых было исследовано методом РСА. По данным РСА атом олова в молекуле соединения имеет тетраэдрическую координацию (углы CSnC и OSnC изменяются в интервалах $102,3(2)$ – $120,1(2)^\circ$ и $102,3(3)$ – $109,6(2)^\circ$ соответственно). Биядерная молекула **98** изогнута (угол SnOSn составляет $133,2(5)^\circ$), цимантренильные лиганды при атомах олова развернуты карбонильными группами от мостикового атома кислорода. Связи $\text{Sn}-\text{C}$ изменяются в узком интервале $2,107(6)$ – $2,119(7)$ Å; расстояния $\text{Sn}-\text{O}$ составляют $1,945(4)$ и $1,959(4)$ Å, что меньше суммы ковалентных радиусов атомов олова и кислорода ($2,05$ Å) [46].

Скорость и механизм отщепления N_2O от *транс*- $\text{R}_3\text{Sn}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{SnR}_3$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) с образованием $\text{R}_3\text{Sn}-\text{O}-\text{SnR}_3$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) были изучены с использованием методов ЯМР и ИК для мониторинга реакций в диапазоне температур 39 – 79 °C в C_6D_6 [47].



Добавление O_2 , CO_2 , N_2O или PPh_3 к ЯМР-экспериментам в закрытых пробирках не изменяло заметным образом скорость или распределение продуктов реакций. Вычислительные исследования удаления гипонитрита из *транс*- $Me_3Sn-O-N=N-O-SnMe_3$ методом DFT выявили механизм, включающий первоначальную миграцию группы R_3Sn от O к N, проходящую через промежуточный продукт с минимальной стабильностью, и последующее удаление N_2O . Реакции с протонными кислотами HX протекают быстро и приводят к образованию R_3SnX и *транс*- $H_2N_2O_2$. Реакция с радикалом $\bullet Cr(CO)_3C_5Me_5$ при низких концентрациях приводит к быстрому выделению N_2O . При более высоких концентрациях $\bullet Cr(CO)_3C_5Me_5$ наблюдается выделение CO_2 , а не N_2O . Добавление 1 атм или менее CO_2 к бензольным или толуольным растворам исходных веществ приводило к очень быстрой реакции с образованием соответствующих карбонатов $R_3Sn-O-C(=O)-O-SnR_3$ ($R = Ph, Cy$) при комнатной температуре. Вакуумирование приводит к быстрой потере связанного CO_2 . Были проведены исследования DFT, которые дают дополнительное представление об энергетике и механизмах реакций.

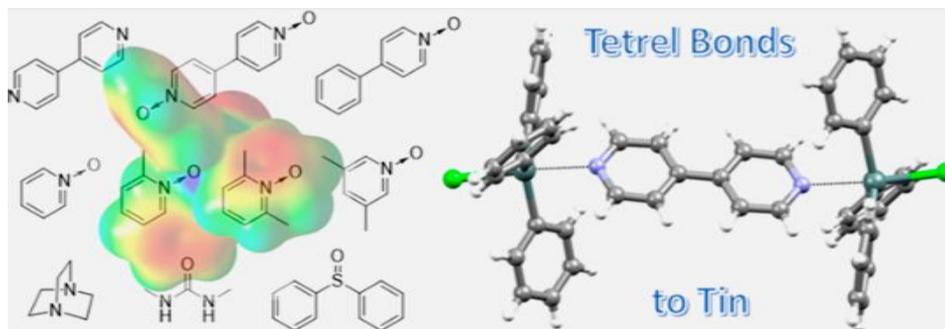
Шесть новых оловоорганических фосфонатных комплексов, $[(Me_3Sn)_4(HL^1)_4]_n$ **99**, $[(Me_3Sn)_2(HL^2)_2]_n$ **100**, $[(Me_3Sn)_2L^3(H_2O)]_n$ **101**, $[(Ph_3Sn)(HL^1)]_6$ **102**, $[(Ph_3Sn)_2L^2]_n$ **103** и $[(Ph_3Sn)_2L^3]_6$ **104**, полученные из лигандов фосфоновой кислоты [$NaHL^1 = 1-C_{10}H_7OPO_2(OH)Na$, $H_2L^2 = 1-C_{10}H_7PO(OH)_2$, $H_2L^3 = 2-C_{10}H_7PO(OH)_2$], были синтезированы и охарактеризованы с помощью элементного анализа, FT-IR, ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P и ^{119}Sn) спектроскопии и рентгеновской кристаллографии [48].



Структурный анализ показывает, что комплексы **99** и **103** демонстрируют одномерные бесконечные зигзагообразные цепные структуры, а комплекс **100** – одномерную правостороннюю спирально-цепочечную структуру, тогда как комплекс **101** имеет одномерную левостороннюю спирально-цепочечную структуру. Комплексы **102** и **104** представляют собой 24-членные макроциклические кольца, связанные между собой атомами P, O и Sn. Кроме того, молекулы комплексов **99** и **101** дополнительно связаны межмолекулярными $\pi \cdots \pi$ - и $O-H \cdots O$ -взаимодействиями в надмолекулярные структуры соответственно. Кроме того, оценена цитостатическая активность комплексов **99–104** *in vitro* в отношении клеток опухоли шейки матки человека (HeLa), клеток гепатоцеллюлярной карциномы человека (HepG-2) и нормальных клеток молочной железы человека (HBL-100). Важно отметить, что антипролиферативные свойства и возможный путь комплекса **104** исследованы, и результаты демонстрируют, что комплекс **104** может вызывать апоптозную гибель клеток за счет перегрузки уровней внутриклеточных активных форм кислорода (АФК) и дисфункциональной деполяризации митохондриальных мембран.

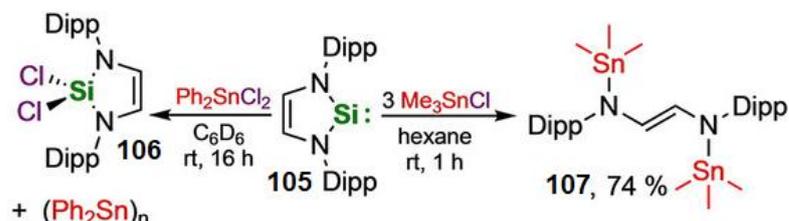
Связи $Sn \cdots O$ являются результатом притяжения между электрофильной областью, связанной с атомом Sn в молекулярном объекте, и нуклеофильным районом в другом или том же молекулярном объекте. В работе [49] проведено систематическое исследование потенциальной полезности подобных связей для разработки новых сокристаллических архитектур, которые были полу-

чены из хлорида трифенилолова и различных оснований Льюиса, содержащими атомы-доноры электронов кислорода и азота.



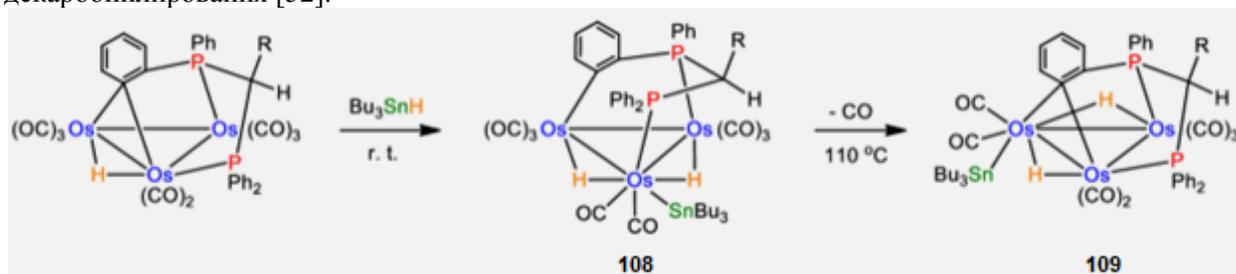
Рентгеноструктурные исследования монокристаллов показывают, что образование коротких и направленных тетрарельных связей $\text{Sn}\cdots\text{O}$ и $\text{Sn}\cdots\text{N}$ вдоль протяженности ковалентной связи $\text{Cl}-\text{Sn}$ в основном ответственно за самосборку двух дополняющих компонент. Нормированные контактные параметры, валентные углы связей $\text{Sn}\cdots\text{O}$, $\text{Sn}\cdots\text{N}$ и удлинение ковалентной связи $\text{Sn}-\text{Cl}$ на 6–9 % при сокристаллизации характерны для подобных известных соединений олова [50].

В работе [51] исследованы реакции N-гетероциклического силилена Dipp_2NHSi (1,1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-диза-2-силациклопент-4-ен-2-илидена) с соединениями третьей группы AlI_3 , $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}$), элементарными галогенидами X_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), хлоридами олова Ph_2SnCl_2 и Me_3SnCl , галоидоуглеводородами PhCH_2-X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и $\text{Me}-\text{I}$ (в качестве органоазидов представлены Ад-НЗ, ТМС-НЗ, 2,6-(дифенил)фенил-НЗ).



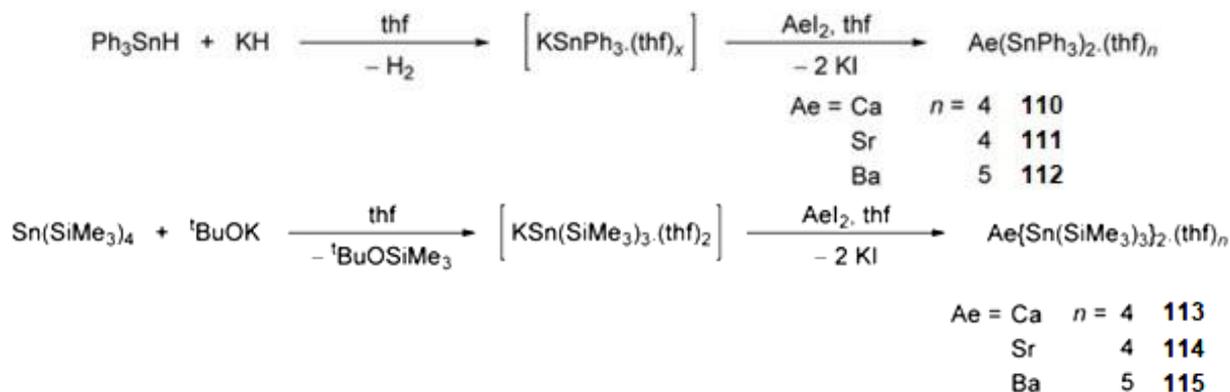
Реакцией Dipp_2NHSi (**105**) с Ph_2SnCl_2 был получен дихлорсилан $\text{Dipp}_2\text{NHSiCl}_2$ (**106**), который был охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии. Силилен действует здесь как восстанавливающий реагент для дихлорстаннана, и термодинамическая движущая сила может быть легко объяснена различными энтальпиями связи. Соединение **107** было выделено из гексана с выходом 74 % и охарактеризовано с помощью ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Реакции ненасыщенных $[\text{HOs}_3(\text{CO})_8\{\mu_3-\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{R})\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) с Bu_3SnH при комнатной температуре приводят к образованию $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{SnBu}_3)\{\mu_3-\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{R})\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}$ (**108**) за счет окислительного присоединения связи $\text{Sn}-\text{H}$ к исходному кластеру. Нагревание **108** в кипящем толуоле приводит к образованию $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_7(\text{SnBu}_3)\{\mu_3-\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{R})\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}$ (**109**) путем декарбонилирования [52].



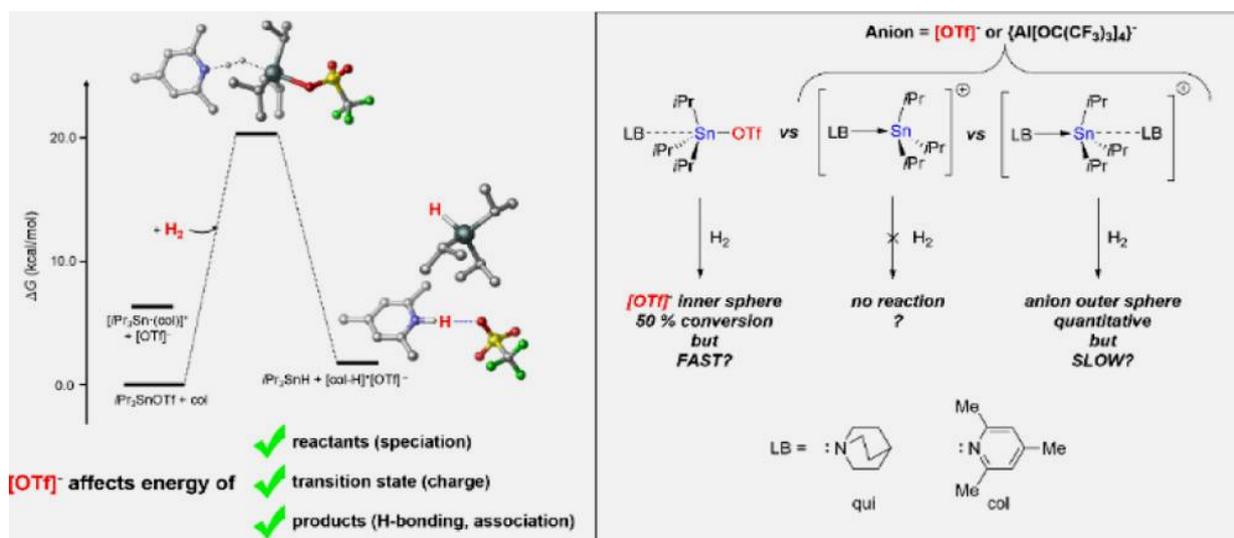
Кластер **109** существует в растворе в двух изомерных формах, что было исследовано с помощью ЯМР-спектроскопии. Новые биметаллические кластеры $\text{Os}-\text{Sn}$ были охарактеризованы комбинацией аналитических и спектроскопических данных вместе с рентгеноструктурным анализом монокристаллов.

В работе [53] описаны синтез и строение щелочноземельных станнилидов $[\text{Ae}(\text{SnPh}_3)_2 \cdot (\text{thf})_x]$ ($\text{Ae} = \text{Ca}$, **110**; Sr , **111**; Ba , **112**) и $[\text{Ae}\{\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3\}_2 \cdot (\text{thf})_x]$ ($\text{Ae} = \text{Ca}$, **113**; Sr , **114**; Ba , **115**), в которых присутствуют связи Ae-Sn .



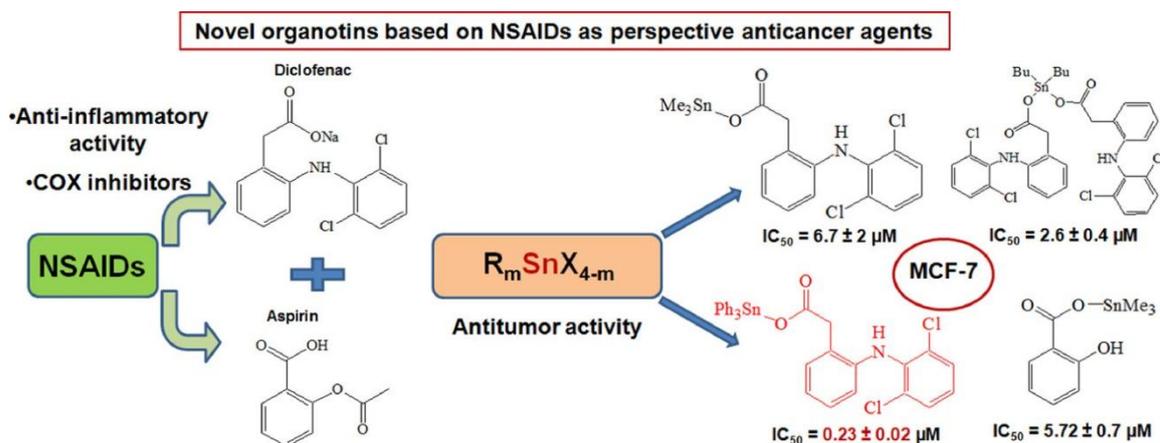
Все комплексы охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии растворов с высоким разрешением, включая ЯМР ^{119}Sn , и рентгеновской дифракционной кристаллографии. Молекулярные структуры **110–115** установлены с помощью рентгеноструктурного анализа; экспериментально определенные углы $\text{Sn-Ae-Sn}'$ лежат в диапазоне $158,10(3)–179,33(4)^\circ$. Комбинированный спектроскопический, кристаллографический и компьютерный анализ комплексов дает некоторое представление об основных особенностях этих уникальных семейств гомолептических комплексов. Всестороннее исследование DFT (индекс связи Виберга, QTAIM и анализ энергетического разложения) указывает на преимущественно ионную связь Ae-Sn с небольшим ковалентным вкладом в этих комплексах; угол $\text{Sn-Ae-Sn}'$ связан с плоской поверхностью энергетического потенциала вокруг его минимума, что согласуется с широким диапазоном значений, определенных экспериментальными и расчетными методами.

Катионные кислоты Льюиса (LA) вызывают интерес как мишени для катализа, опосредованного фрустрированными парами Льюиса (FLP). В отличие от нейтральных боранов, которые являются наиболее распространенными LA для гидрирования FLP, кислотность катионов по Льюису можно регулировать путем модуляции противоаниона; однако в настоящее время в литературе отсутствуют подробные исследования таких анионных эффектов. В работе [54] представлены экспериментальные и вычислительные исследования механизма активации H_2 с использованием $i\text{-Pr}_3\text{SnOTf}$ (1-OTf) в сочетании с координирующим (хинуклидин; qui) и некоординирующим (2,4,6-коллидин; col) основанием и сравнивают его реакционную способность с системами $\{i\text{-Pr}_3\text{Sn} \cdot \text{base}\} \{[\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4]^- \}$ (основание = qui/col), в которых отсутствует координирующий анион, чтобы исследовать активные частицы, ответственные за активацию H_2 , и, следовательно, разрешить любые механистические роли OTf $^-$ в $i\text{-Pr}_3\text{SnOTf}$.



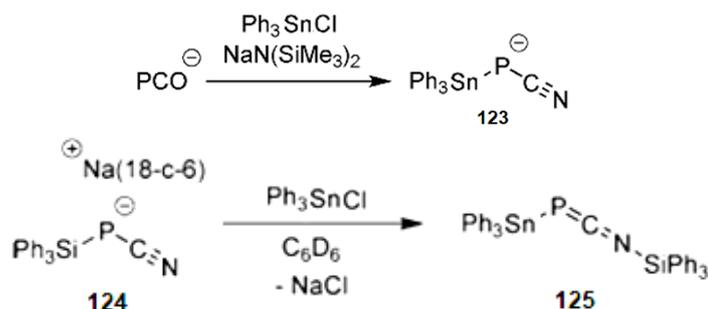
Эти результаты показывают, что трифлат-ион в LP 1-OTf/LB оказывает значительное влияние как на термодинамику (относительная стабильность частиц в основном состоянии до активации H_2 и продуктов после нее), так и на кинетику (энергетические барьеры TS) активации H_2 . Показана важность того, как противоион может влиять на реакционную способность катионных ЛА, помимо простой модуляции кислотности по Льюису. Обнадуживает то, что возможность варьировать анион-партнер катионов ЛА предлагает принцип дизайна, недоступный для нейтральных ЛА, что будет способствовать дальнейшим исследованиям анионной перестраиваемости для адаптации реактивности ЛА, особенно в отношении реакций малых молекул.

Две серии оловоорганических (IV) комплексов на основе диклофенака L1Na и аспирина L2H: Me_3SnL1 (**116**); Ph_3SnL1 (**117**); $Bu_2Sn(L1)_2$ (**118**); $R_2Sn(L1)_2$ (**119**), R = 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил); Me_3SnL_2 (**120**); $Me_3Sn(2\text{-гидроксибензоат})$ (**121**) и $Me_2Sn(L2)_2$ (**122**) были синтезированы и охарактеризованы методами ЯМР 1H , ^{13}C , ^{119}Sn , ИК, ESI-MS и элементного анализа [55].



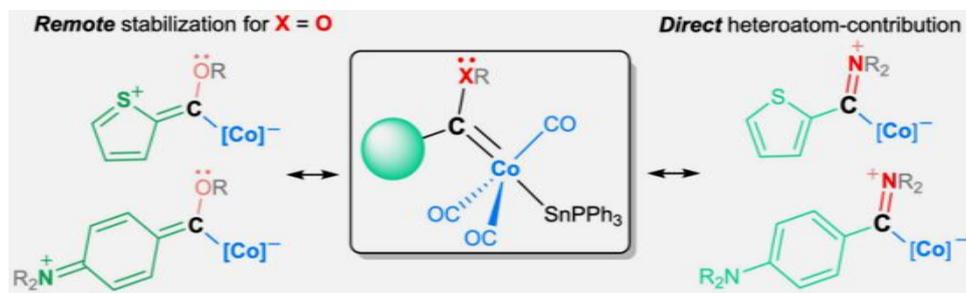
Рентгенофазовым анализом соединения **116** установлено, что карбоксильная группа диклофенака связывает два атома олова, каждый из которых находится в геометрии тригональной бипирамиды и имеет координационное число 5. Установлено, что соединения **121** и **122** являются мономерами в твердом состоянии с тетраэдрической и октаэдрической геометрией атома олова соответственно. Цитотоксичность *in vitro* соединений **116–122** и исходных лигандов оценивали на клетках рака толстой кишки человека (HCT-116), рака молочной железы человека (MCF-7) и аденокарциномных клеток базального альвеолярного эпителия человека (A-549). Значения IC_{50} варьировали в диапазоне 0,17–200 мкМ для соединений **116–119** и в диапазоне 3,3–200 мкМ для соединений **120–122** в зависимости от заместителей в Sn-центре и структуры лиганда. Установлено, что соединение **117** обладает максимальной цитотоксической активностью и значительно индуцирует апоптоз клеток HCT-116.

В работе [56] описано получение натриевой соли циано(трифенилстаннил)фосфанида из 2-фосфоэтинолата (**123**). Электронные структуры циано(силлил)фосфанида и циано(станнил)фосфанида были изучены с помощью вычислительных методов, а их реакционная способность исследована с использованием различных электрофилов и кислот Льюиса.



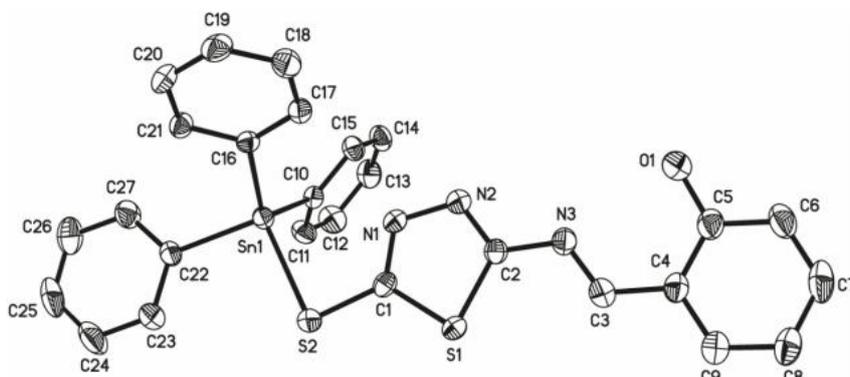
Реакционная способность согласуется с расчетами. Силильная группа проявляет лабильность и поэтому циано(силлил)фосфанид можно рассматривать как фосфацианамидный синтон $[PCN]^{2-}$, который служит строительным блоком для переноса части PCN.

Продуктами реакций литиевых производных тиофена (ThH), ферроцена (FcH) и *p*-бромдиметиланилина (*p*-DMAr) с карбонилем $\text{Co}(\text{CO})_4\text{SnPh}_3$ являются производные $[\text{CoSnPh}_3(\text{CO})_3\{\text{C}(\text{OEt})\text{R}\}]$ ($\text{R} = \text{Th}$ **126**, *p*-DMA **127** и $\text{R} = \text{Fc}$ **128**), которые были проанализированы для выяснения роли арилкарбенового заместителя в стабилизации промежуточных соединений и конечных продуктов [57].



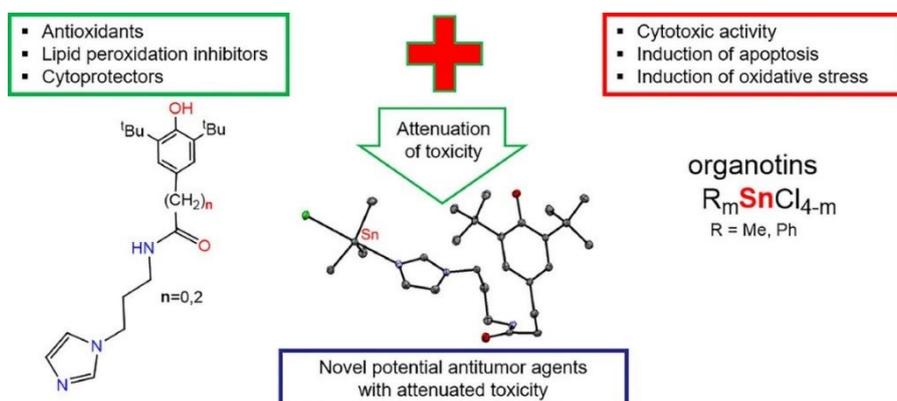
Этоксикарбеновые комплексы подвергали аминолизу с помощью HNMe_2 , полученного *in situ*, с получением $[\text{CoSnPh}_3(\text{CO})_3\{\text{C}(\text{NMe}_2)\text{R}\}]$ ($\text{R} = \text{Th}$ **129**, *p*-DMA **130**) и с *N,N*-диметилендиамином $[\text{CoSnPh}_3(\text{CO})_3\{\text{C}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{R}\}]$ ($\text{R} = p\text{-DMA}$ **131**) с высокими выходами. Тригональный $\text{Co}(\text{CO})_3$ в экваториальной плоскости очень стабилен, и попытки вытеснить карбонил в **131** не увенчались успехом как при нагревании, так и при облучении. Роль арилкарбеновых заместителей в стабилизации электрофильного карбенового углерода была исследована и изучена с помощью ЯМР-спектроскопии в растворах и рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

(*E*)-2-(((5-((Трифенилстаннил)тио)-1,3,4-тиадиазол-2-ил)имино)метил)фенол (**132**) получали в одnoreакторной реакции при кипячении с обратным холодильником алициклового альдегида, 5-амино-1,3,4-тиадиазол-2-тиола и хлорида трифенилолова в смеси этанол/бензол при соотношении 2:3 в течение 4 часов [58].



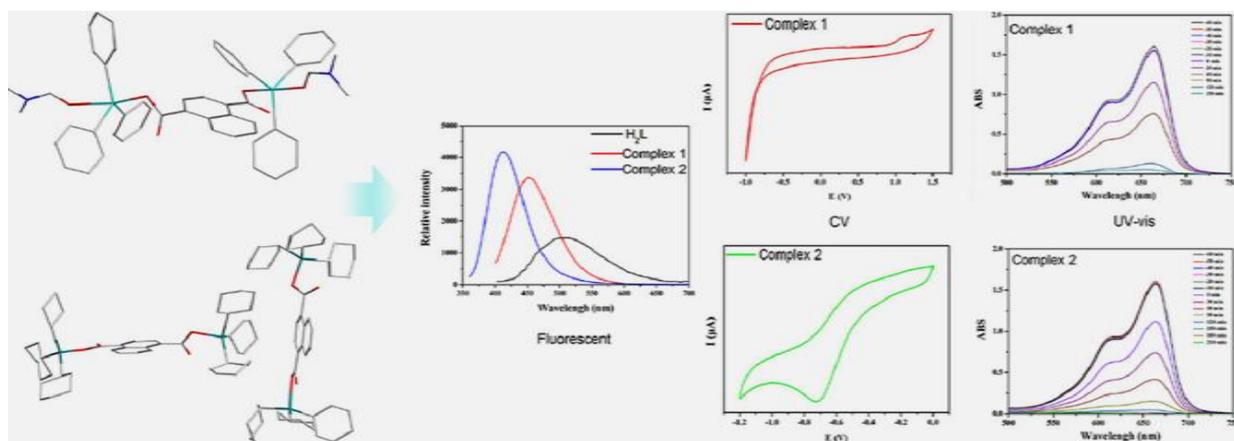
Оранжево-желтый раствор охлаждали и фильтровали. Прозрачный раствор перегоняли и перекристаллизовывали из смеси этанол/бензол (1:2 объем.). Получали желтые кристаллы **132** с выходом 76 %.

Синтезирован ряд новых имидазолсодержащих лигандов и их оловоорганических комплексов, которые охарактеризованы методами ЯМР, ИК и элементного анализа [59].



Окислительно-восстановительное поведение изучали методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Антиоксидантные свойства оценивали в модельных реакциях одноэлектронного восстановления (CUPRAC-тест), удаления 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH) и O_2^- анион-радикала, ферментативное окисление линолевой кислоты липоксигеназой и Fe^{3+} -индуцированное перекисное окисление липидов гомогенатов печени крыс. Установлено, что как лиганды, так и комплексы обладают радикал-акцепторной активностью пролонгированного типа действия. Соединения проявляли заметную антиоксидантную активность в отношении перекисного окисления липидов. Цитотоксичность оценивали в стандартном МТТ-тесте на нескольких клеточных линиях. Соединения продемонстрировали высокую токсичность в отношении клеток карциномы толстой кишки и рака молочной железы, и на основании полученных данных было предложено ведущее соединение. Все оловоорганические комплексы также исследовали на предмет их влияния на полимеризацию тубулина. Показано, что полученные соединения проявляют нестандартную активность, стимулируя скорость сборки микротрубочек, а не ингибируя ее. Полученные результаты открывают возможности для поиска новых противоопухолевых средств для лечения запущенных форм рака.

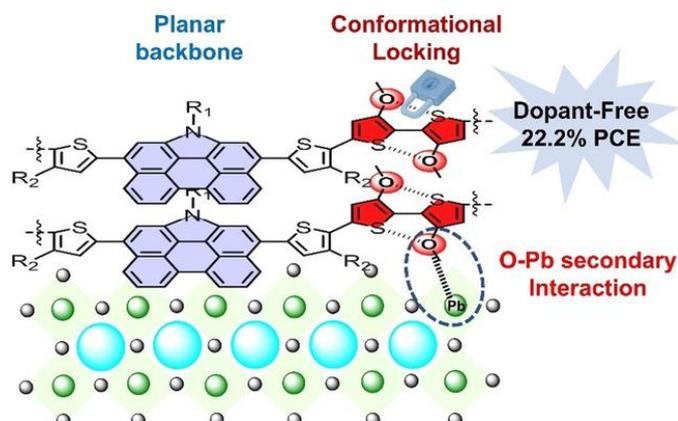
Комплексы олова $[(Ph_3Sn)_2L(ONC_3H_7)_2]$ (**133**), $[(Cy_3Sn)_2L]$ (**134**) получали из 1,4-нафталиндикарбоновой кислоты (H_2L) и R_3SnOH ($R = Ph, Cy$) в соотношении 1:2 [60].



Кристаллические структуры комплексов **133** и **134** были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов, 1D-цепи связаны в 2D-слоистую структуру посредством водородных связей в **133**. Кристаллическая структура **134** содержит две независимые субъединицы. Анализ поверхности по Гиршфельду показал, что они имеют водородные связи $C-H \cdots O$. Флуоресцентные свойства показали пики эмиссии при 452 (1) и 412 (2) нм; флуоресценция может быть вызвана электронным переходом внутри лиганда. В фотокаталитических реакциях пик УФ-поглощения уменьшается со временем в условиях освещения, метиленовый синий (МС) полностью разрушается. Эксперимент показал, что комплекс **133** более эффективен, чем комплекс **134**. Также были исследованы спектроскопия ЯМР (1H , ^{13}C и ^{119}Sn), циклическая вольтамперометрия и анализ термической стабильности.

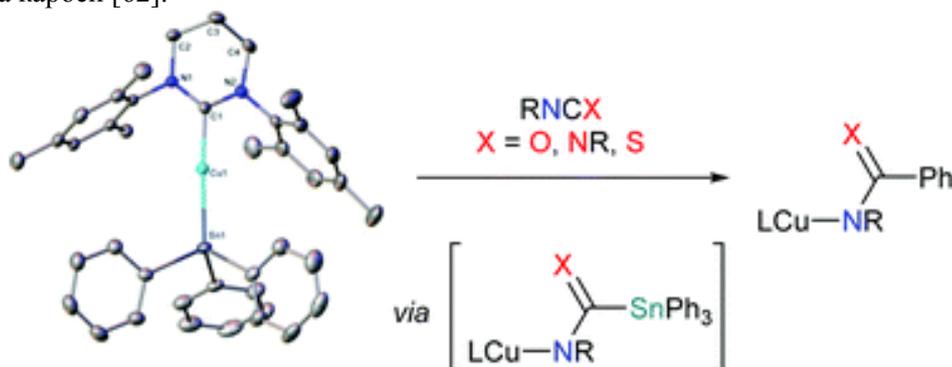
Функциональные молекулы на основе производных фенантрокарбазола, как правило, обладают высоким выходом люминесценции и выдающейся фотостабильностью, что стимулирует их широкое применение в качестве флуоресцентных липидных зондов, автомобильных красок и фотосенсибилизаторов. Перовскитные солнечные элементы, использующие фенантрокарбазол (PC6) в качестве полимерного материала для переноса дырок (НТМ) без примесей, обеспечивают превосходную эффективность преобразования энергии (PCE) 22,2 % и долговременную стабильность. НТМ на основе производного фенантрокарбазола характеризуется двумерно сопряженным фенантрокарбазолом и нековалентной конформационной блокировкой SO. Чтобы подтвердить плоскую структуру алкоксизамещенного битиофена, исследованы монокристаллы аналогов битиофена [61]. Цепочки S-H-Br и S-O-Sn отображают плоскую геометрию, а двугранные углы между двумя звеньями тиофена стремятся к нулю. Примечательно, что атом кислорода находится на той же стороне, что и

сера, у соседнего тиофена для SO-Sn, а расстояние между серой и кислородом составляет примерно 2,84 Å, что намного меньше, чем обычное ван-дер-ваальсово расстояние.



Кроме того, энергетические барьеры (ΔE) двух тиофенов, вращающихся в обратном направлении, также оценивались с помощью расчетов теории функционала плотности (DFT) для исследования ограничения вращения полимеров. Показано, что звену S-O требуется гораздо больше энергии по сравнению с S-H, если активировать свои термодинамически стабильные плоские конфигурации по отношению к другим скрученным. Следовательно, образование нековалентной конформационной блокировки S-O может в значительной степени ограничивать ненужное вращение между соседними группами и, как ожидается, снизит энергию реорганизации. Из расчетов E_{res} для PC4-M и ПК6-M следует, что молекулярная геометрия PC4-M и PC6-M имеет тенденцию быть плоской при переходе из основного состояния в окисленное состояние. Следовательно, плоская и конформационно заблокированная структура претерпит меньшие изменения конфигурации и приведет к уменьшению E_{res} . В результате PC6-M обладает гораздо меньшим E_{res} , равным 0,01 эВ, чем у PC4-M, равным 0,21 эВ, что демонстрирует потенциал PC6 как превосходного НТМ без примесей.

Реакцией (RE-NHC)CuOBU-*t* с трифенилстаннаном (RE-NHC = 6-Mes, 6-Dipp, 7-Dipp) были синтезированы три N-гетероциклических трифенилстаннилы меди(I) с расширенным кольцом, нанесенных на карбен [62].

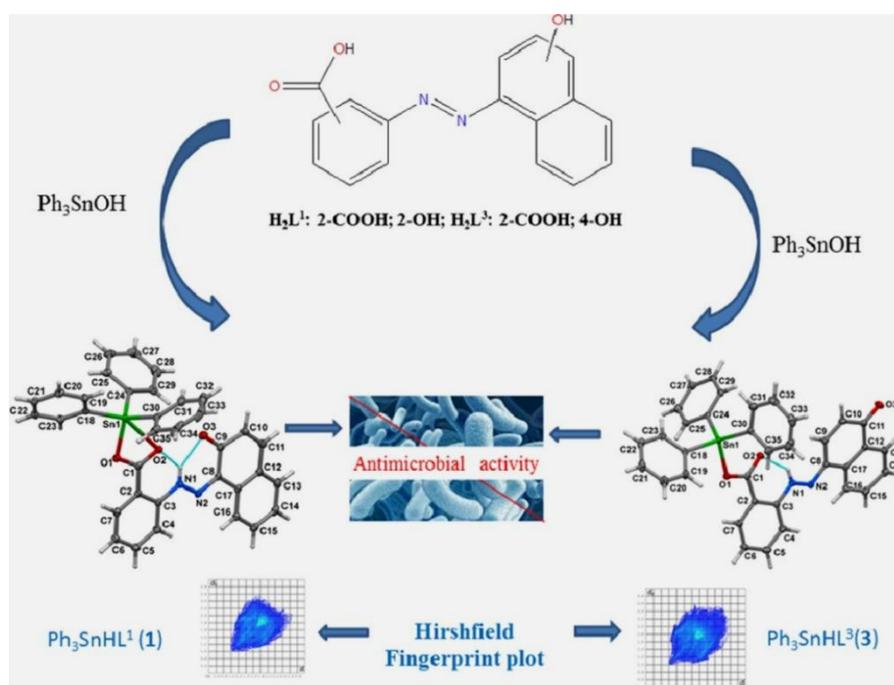


Соединения охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Реакция (6-Mes)CuSnPh₃ с ди-*para*-толилкарбодиимидом, фенилизоцианатом и фенилтиоцианатом дает доступ к бензамидинату, бензамиду и бензотиамиду меди(I) соответственно посредством переноса фенила от трифенилстаннил-аниона с сопутствующим образованием (Ph₂Sn)_n. Попыткам использовать эту реакционную способность в каталитическом режиме препятствовала быстрая катализируемая медью(I) дисмутация Ph₃SnH в Ph₄Sn, различные олигомеры перфенилированного олова, H₂ и металлическое олово. Понимание механизма было получено путем мониторинга реакции с помощью ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Полиморфизм и сольватоморфизм могут существенно повлиять на физико-химические свойства кристаллического молекулярного соединения и предоставить ценную информацию для инженерии кристаллов. В работе [63] сообщается о рентгеноструктурном анализе монокристаллов

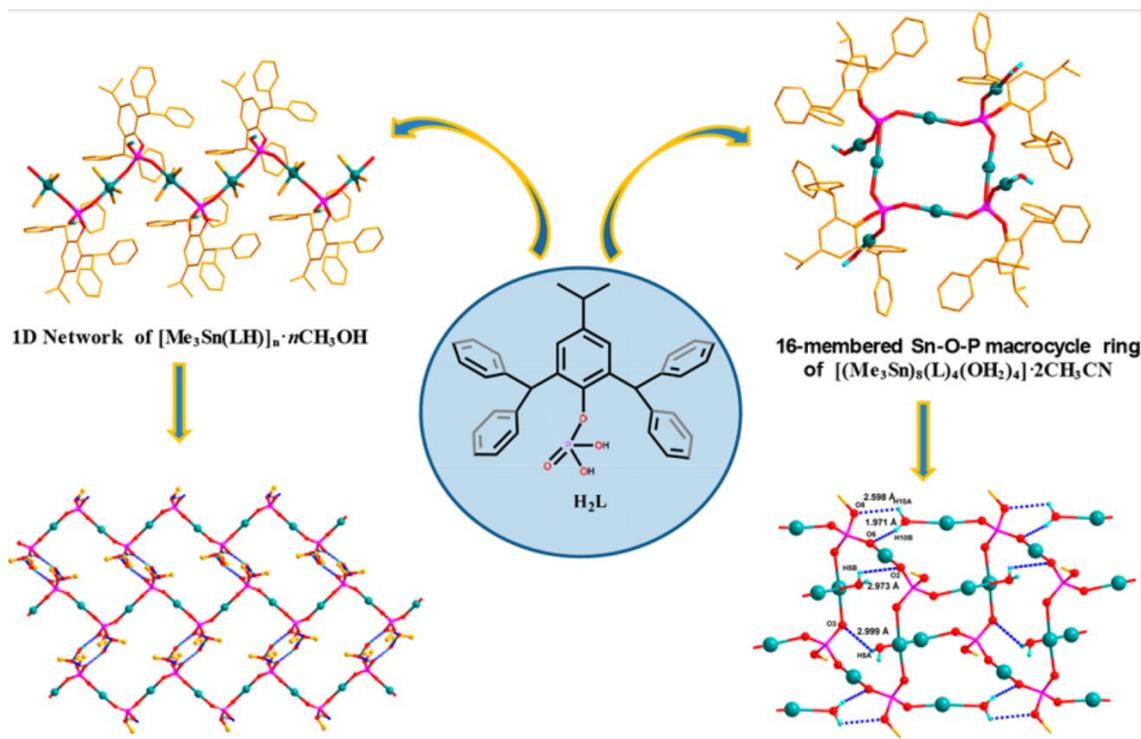
первого кристаллического эфирного сольвата гексафенилдистаннана $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2 \cdot 2 \text{ ТГФ}]$ (**135**), кристаллизованного из смеси растворителей тетрагидрофуран/диэтиловый эфир/пентан (2:1:1) при -30°C в триклинной кристаллической системе. Кристаллографическая асимметричная единица содержит половину молекулы гексафенилдистаннана и одну молекулу тетрагидрофурана, расположенных вокруг центра инверсии. Две молекулы ТГФ расположены на обоих концах оси вытянутой связи Sn–Sn. Фенильные группы вдоль оси Sn–Sn расположены в гош-конформации (углы C–Sn–Sn–C: $180,00^\circ$; $58,20^\circ$; $59,96^\circ$; $61,84^\circ$). Кратчайшие межмолекулярные расстояния наблюдаются между атомом кислорода молекулы тетрагидрофурана и атомами водорода фенильных колец гексафенилдистаннана в интервале 2,628–2,715 Å. Такие слабые взаимодействия C–H \cdots O считаются притягивающими и направленными, и предполагается, что они могут вносить значительный вклад в упаковку кристалла.

Сообщается о синтезе трех новых соединений трифенилолова(IV) (**136–138**) по реакции 2/4-(2-гидроксинафтилазо)-бензойных кислот (соединения **136** и **137**) или 2-(4-гидроксинафтилазо)-бензойной кислоты (соединение **138**) с гидроксидом трифенилолова(IV) [64].



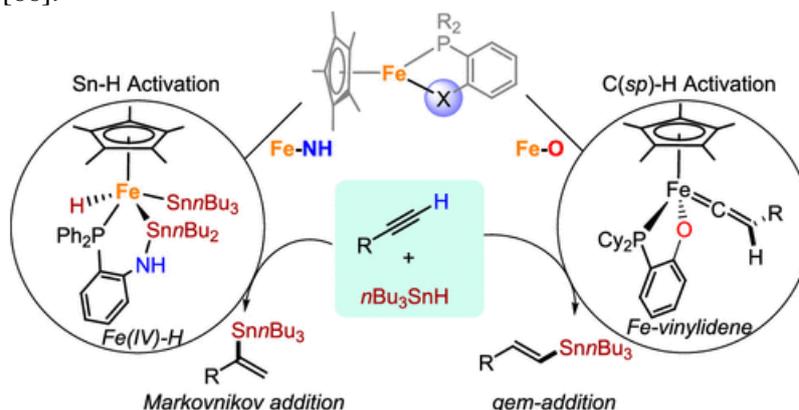
Соединения полностью охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК- и многоядерной (^1H , ^{13}C и ^{119}Sn) ЯМР-спектроскопии. Способ координации и геометрия вокруг атомов олова в соединениях **136** и **138** определены методом РСА. Показано, что комплексы **136** и **138** демонстрируют мономерную структуру с промежуточной деформацией между тригонально-бипирамидальной и квадратно-пирамидальной геометрией (для **136**) или искаженной тетраэдрической геометрией вокруг атома олова (для **138**). Также был выполнен анализ поверхности Хиршфельда для обеих структур. Основное различие между **136** и **138** наблюдается для стекинговых взаимодействий. Спектральное исследование ЯМР ^{119}Sn всех соединений показало, что соединения принимают 4-координированные тетраэдрические структуры в растворе. Антимикробная активность соединений показала эффективную антибактериальную активность в отношении *S. aureus* и противогрибковую активность в отношении *F. oxysporum*. Установлено, что противомикробная активность этих соединений выше, чем у испытанных стандартных соединений в отношении некоторых избранных микробов.

Оловоорганические фосфаты $[(n\text{-Bu}_2\text{Sn})_2(\text{LH})_2(\text{O}_2\text{NO})_2]$ (**139**), $[(\text{Me}_3\text{SnLH})_2(\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Cl})\text{LH}_2)_2] \cdot (\text{LH})_2 \cdot 8\text{CH}_3\text{OH}$ (**140**), $[(\text{Me}_3\text{Sn})_8(\text{L})_4(\text{OH}_2)_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**141**) и $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{LH})]_n \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ (**142**) получали при комнатной температуре по реакции стерически затрудненного лиганда 2,6-дибензгидрил-4-изопропилфенилдигидрофосфат (LH2) с различными исходными оловоорганическими материалами [65].



Были выделены как молекулярные соединения **139** (двухядерный), **140** (тетраядерный), **141** (октаядерный), так и одномерный координационный полимер **142**. Исследования монокристаллической рентгеновской дифракции этих соединений выявили значительные надмолекулярные взаимодействия в их твердом состоянии, опосредованные множеством вторичных взаимодействий, включая взаимодействия CH-π.

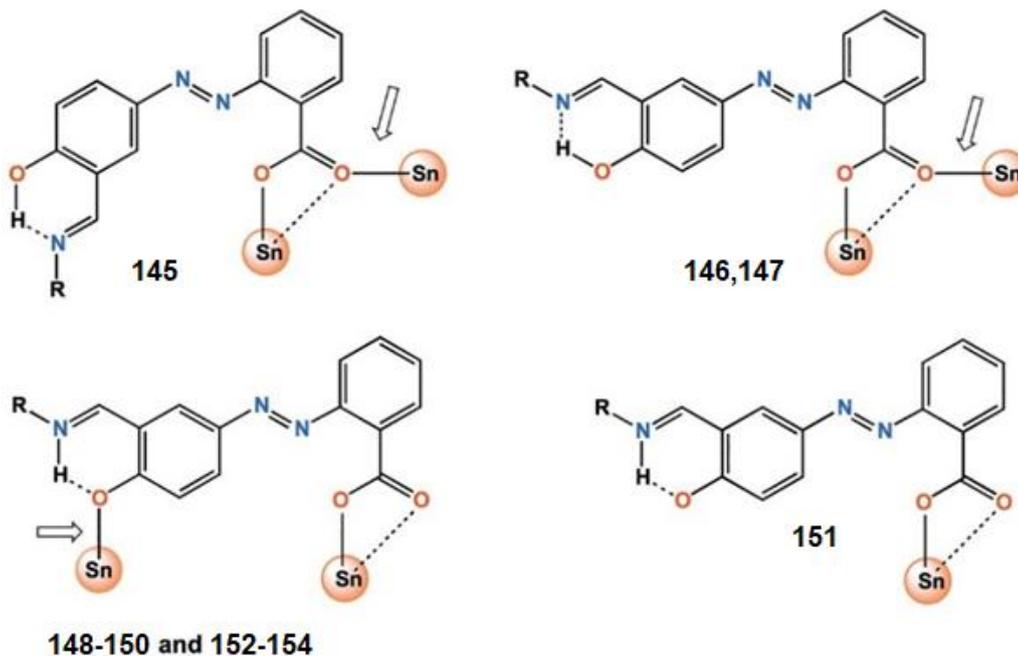
Соединение $\text{Cr}^*\text{Fe}(1,2\text{-R}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{X})$ контролирует марковниковское и антимарковниковское гидростаннирование алкинов путем настройки реакционной способности ионных связей металл – гетероатом (Fe–X) [66].



Последовательное добавление $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ к железо-амидному катализатору (**143**, $\text{X} = \text{HN-}$, $\text{R} = \text{Ph}$) приводит к образованию дистанльной формы Fe(IV)-H , ответственной за *син*-присоединение связи Sn-H по связи $\text{C}\equiv\text{C}$ для получения разветвленных α -винилстанныанов. Активация связи $\text{C}(\text{sp})\text{-H}$ алкинов железо-арилоксидным катализатором (**144**, $\text{X} = \text{O-}$, $\text{R} = \text{Cy}$) дает винилиденовое промежуточное соединение железа(II), через которое протекает *гем*-присоединение Sn-H к концевому углероду с образованием β -винилстанныанов. Эти каталитические реакции демонстрируют превосходную региоселективность и широкую совместимость функциональных групп и позволяют осуществлять крупномасштабный синтез различных винилстанныанов. На основе такой синтетической платформы Fe-X было установлено множество новых

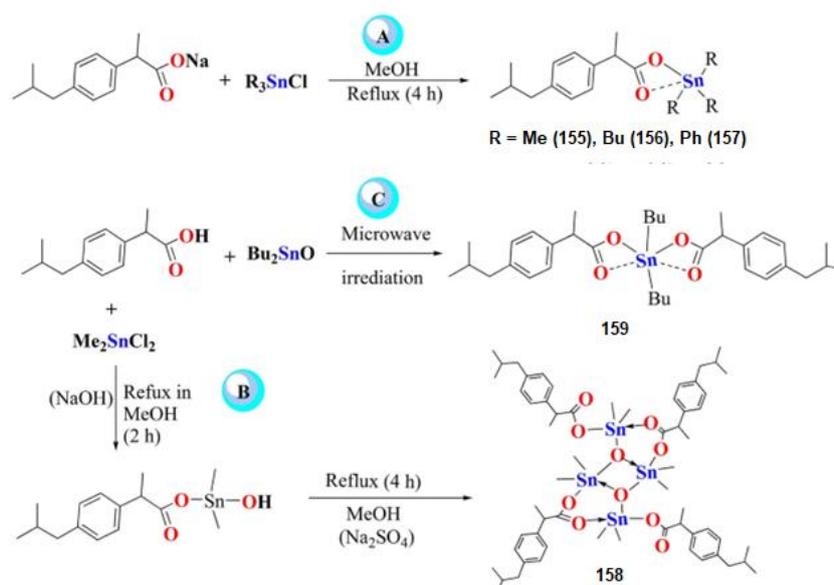
реакций, которые продемонстрируют, что начальную стадию катализа удобно контролировать путем активации либо гидрида олова, либо алкинового субстрата.

Взаимодействие гидроксикарбоновых кислот, разделенных полужестким ароматическим диазакаркасом и несущих алкильные группы с различными стерическими затруднениями (H'HL1, циклопропил; H'HL2, циклогексил; H'HL3, адамантил), с оловоорганическими предшественниками приводит к образованию комплексов олова: $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{HL1})]_n \cdot 0,5n\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ **145**, $[\text{Et}_3\text{Sn}(\text{HL1})]_n$ **146**, $[n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{HL1})]_n$ **147**, $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{HL1})]_n$ **148**, $[\text{Me}_3\text{Sn}(\text{HL2})]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **149**, $[\text{Et}_3\text{Sn}(\text{HL2})]_2$ **150**, $\{[n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{HL2})][n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{HL2})(\text{H}_2\text{O})]\}$ **151**, $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{HL2})]_n \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ **152**, $[n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{HL3})]_n$ **153** и $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{HL3})]_n$ **154** [67]. Строение **145–154** и двух пролигандов H'HL1 и H'HL2 было доказано методом рентгеновской дифракции монокристаллов.



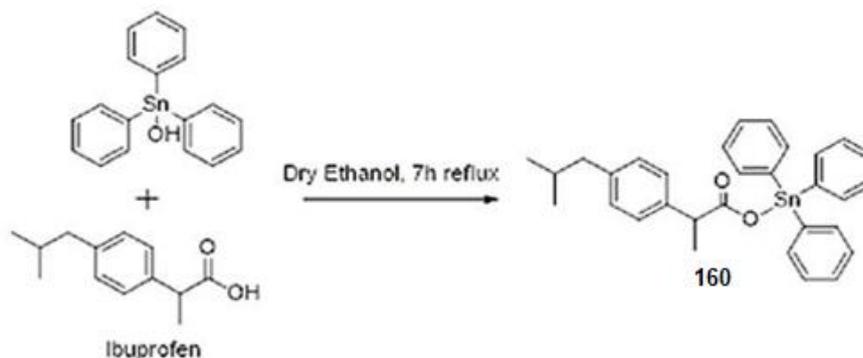
В соединениях **145–147** с алифатическими заместителями при атомах олова и малым заместителем у лигандного остова (циклопропил) наблюдались 1D-координационные полимеры на основе карбоксилатных мостиков, тогда как соединения **148** и **152–154** с большими заместителями, присоединенными к металлу, и лиганд (циклогексил и адамантил) представляли собой 1D-координационные полимеры, основанные на гетеродитопном связывании лигандов. Соединения, имеющие одинаковую конформацию лиганда и меньшие заместители у атомов олова (**149**, R = Me; **150**, R = Et), содержат 24-членные макроциклические кольцевые структуры. В **151** молекулы воды координируются с половиной атомов олова, давая биядерные фрагменты $\{[\text{HL2}][n\text{-Bu}_3\text{Sn}][\text{HL2}][n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})]\}$, которые связаны водородными связями $\text{O}_w\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{sal}}$ в 1D-водород-склеенные ленты. В растворе атомы олова в **145–154** координируются с одной молекулой моноанионного [HL1–3]-лиганда с использованием анизобидентатной координации с карбоксилатной группой, как показано из результатов спектров ядерного магнитного резонанса ^{119}Sn . Антипролиферативную активность соединений три-*n*-бутила и трифенилолова **147**, **148** и **151–154** оценивали в отношении клеток рака шейки матки (HeLa) и нормальных клеток почки (HEK) с использованием бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия. Из них адамантилзамещенные комплексы олова **9** и **10** обладают повышенной активностью со значениями IC_{50} $0,51 \pm 0,01$ и $0,41 \pm 0,03$ (мкМ) и хорошей селективностью. Механизм гибели клеток был идентифицирован как апоптоз на основании двойного окрашивания флуоресцентными красителями (Hoechst 33342/йодид пропидия и акридиновый оранжевый/бромид этидия) и может быть связан с активными формами кислорода.

В работе [68] описаны синтез и свойства оловоорганических производных нестероидного противовоспалительного препарата ибупрофена (IBF) $[(\text{Me}_3\text{Sn})(\text{IBF})]$ (**155**), $[(\text{Bu}_3\text{Sn})(\text{IBF})]$ (**156**), $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{IBF})]$ (**157**), $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{IBF})]_2\text{O}\}_2$ (**158**) и $[\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{IBF})_2]$ (**159**).



В кристалле комплекса $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{IBF})$ атомы олова имеют сильно искаженную тетраэдрическую геометрию с анизобидентатной координацией карбоксилатной группы с атомом олова, и аналогичная структура была предложена для двух других триорганолово(IV) производных. Кроме того, расчет DFT (теория функционала плотности) и другие исследования подтвердили структуру димерного дистанноксанового типа для комплекса $\{[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{IBF})_2\text{O}]\}_2$ **158**. Было обнаружено, что комплекс **159** демонстрирует сильно искаженную октаэдрическую геометрию вокруг атома олова. Для исследования профиля связывания ДНК синтезированных комплексов проводили измерение вязкости, УФ-видимое и флуоресцентное титрование, которые выявили интеркалативный тип связывания с ДНК для ИБФ и комплекса **159** и внешнее связывание в случае комплексов **155** и **156**; комплексы **157** и **158** не удалось изучить из-за их недостаточной растворимости. Исследования фрагментации плазмидной ДНК ИБФ и комплексов **155**, **156** и **159** показывают, что они потенциально расщепляют плазмиду pBR322.

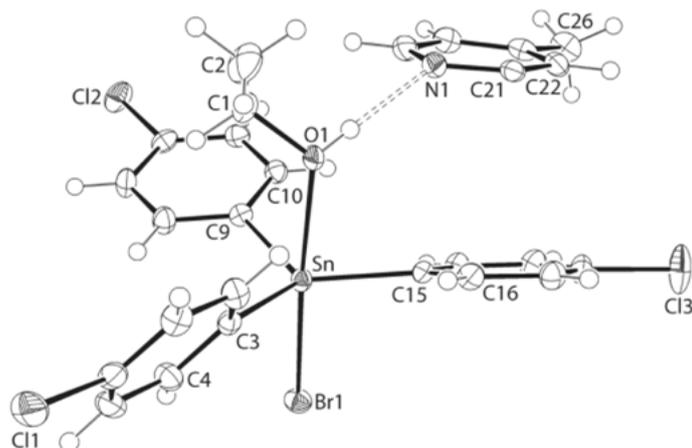
Оловоорганический ибупрофен (ТРТДИ) синтезировали реакцией ибупрофена с гидроксидом трифенилолова (гидроксидом фентина) в сухом этаноле в кислых условиях [69].



Было обнаружено, что данные характеристики соединения, полученные с помощью спектроскопических методов (FTIR, ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР), элементного анализа и РСА монокристалла, подтверждают стехиометрию и структуру указанного оловоорганического эфира. Детальный анализ поверхности Хиршфельда для выяснения возможных межмолекулярных взаимодействий показал, что наиболее важный вклад в кристаллическую упаковку вносят $\text{H}\dots\text{H}$ (66,7%), $\text{H}\dots\text{C}/\text{S}\dots\text{H}$ (27,9%) и $\text{H}\dots\text{O}/\text{O}\dots\text{H}$ (5,3%) взаимодействия. Водородные связи и взаимодействия Ван-дер-Ваальса были доминирующими взаимодействиями в кристаллической упаковке. ТРТДИ-исследования связывания ДНК проводились с помощью DFT, молекулярного докинга, УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии, циклической вольтамперометрии (CV) и измерения вязкости при нейтральном pH (7,0) и при 37 °C. Теоретические и экспериментальные исследования были признаны совместимыми и выявили значительную реактивность ТРТДИ с ДНК посред-

ством смешанного режима взаимодействия. Параметры связывания (ΔG , K_b и n) подтвердили спонтанность реакции и интеркаляцию в качестве заметного режима наряду со связыванием в бороздках. Активность линии раковых клеток Huh-7 *in vitro* позволяет предположить, что TPTDI является потенциальным кандидатом в противораковые препараты. Молекулярные, химические и биологические результаты показали хорошие корреляции.

При растворении эквимольных количеств тетра(4-хлорфенил)олова и пербромид гидробромида 4-(диметиламино)пиридина с последующим прибавлением раствора 4,4'-диметил-2,2'-дипиридила в этаноле и кипячением с обратным холодильником (2 ч), фильтрованием и удалением растворителя получен аддукт бромидо-три(4-хлорфенил-к¹С)-(этанол-к¹О)олова(IV) с 4,4'-диметил-2,2'-бипиридином (**161**) с выходом 50,6 % [70].



Атом олова в **161** пентакоординирован атомом брома [2,6050(3) Å], тремя *inco*-атомами углерода трех 4-хлорфенильных групп [Sn–C3, C9, C15 = 2,141(2), 2,131(2) и 2,119(2) Å] и атомом кислорода [2,4634(15) Å] молекулы этанола. Заместители 4-хлорфенила занимают экваториальные положения в искаженной тригонально-бипирамидальной геометрии. Аксиальный угол Br(1)SnO(1) составляет 176,63(4)°, а атом олова лежит на 0,2174(12) Å вне плоскости атомов C(3), C(9) и C(15) в направлении атома Br(1). Агрегаты собираются в кристалле за счет комбинации слабых нековалентных взаимодействий за счет четырех основных контактов, вносящих вклад в общую поверхность Хиршфельда в порядке убывания H⋯H [33,2 %], Cl⋯H/N⋯Cl [25,3 %], C⋯H/N⋯C [18,9 %] и Br⋯H/N⋯Br [10,7 %].

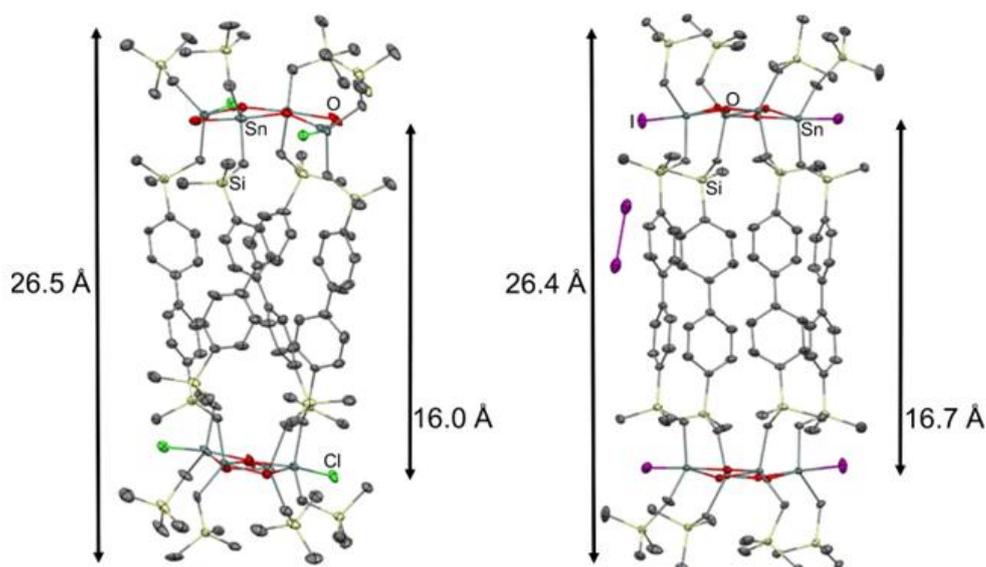
В литературе описано более 30 примеров кристаллических структур фосфиноксидных аддуктов оловоорганических соединений [50]. В работе [71] сообщается о синтезе и особенностях строения подобного аддукта Me₂(Ph)SnBr·O=PPh₃ (**162**), который получали с выходом 62 % из диметилди(4-толил)олова и брома в растворе диметилформамиде с последующим прибавлением оксида трифенилфосфина в хлороформе. В аддукте **162** атом олова пентакоординирован атомом брома [2,6725(4) Å], двумя метилуглеродами [Sn–C 2,124(3) и 2,121(3) Å], атомом *inco*-углерода 4-толильного заместителя [Sn–C 2,120(3) Å] и атомом кислорода фосфиноксида O [2,378(2) Å]. Органические заместители, связанные с оловом, занимают экваториальное положение в искаженной тригонально-бипирамидальной геометрии, при этом атом Sn находится на расстоянии 0,1854(19) Å от экваториальной плоскости в направлении атома Br. Аксиальный угол BrSnO равен 178,54(6)°, угол SnOP – 157,10(15)°. Несмотря на различие между органическими заместителями, связанными оловом, углы, образуемые при атоме олова, близки к идеальному значению 120° (118,58(12)°–119,66(13)°).

По аналогичной методике из иодида трифенилолова и оксида трифенилфосфина в хлороформе с выходом 28 % получен аддукт подобного строения (**163**) [72], в котором тригонально-бипирамидальный атом олова имеет три *inco*-углеродных атома фенильных заместителей [Sn–C 2,122(2)–2,138(2) Å] и атомом йода [Sn–I 2,8699(2) Å] с атомом кислорода фосфиноксида-O(1) [2,3517(15) Å] в аксиальных положениях. Аксиальный угол ISnO равен 178,43(4)°. Органические заместители, связанные оловом, занимают экваториальное положение с диапазоном углов CSnC 117,73(8)–119,98(8)°. Атом Sn выходит из экваториальной плоскости C₃ на расстоянии 0,1910(12) Å в направлении атома I. Длина связи P–O составляет 1,5044(15) Å, угол SnOP – 146,39(9)°.

Аддукт хлорида три(4-метилбензил)олова с оксидом трифениларсина с выходом 57 % синтезировали нагреванием эквимольных количеств исходных реагентов в 95%-ном этаноле в течение 1 часа [73]. В кристалле аддукта (**164**) пятикоординированный центр олова имеет искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию с тремя 4-метилбензильными заместителями в экваториальной плоскости (CSnC 117,26(7)–127,65(7)° и атомами хлора [$\text{Sn}-\text{Cl}$ 2,5683(4) Å] и кислорода оксида трифенилмышьяка – в аксиальных положениях [$\text{Sn}-\text{O}$ 2,2209(11) Å] (угол ClSnO составляет 169,90(3)°, SnOAs 155,50(7)°).

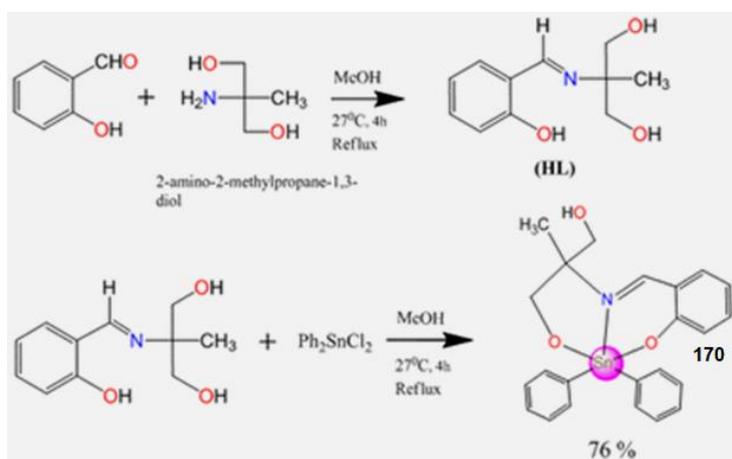
Синтез органических соединений олова R_2SnX_2

В альтернативном подходе к металлосодержащим каркасным сборкам было исследовано строение стабильных на воздухе ди-, трех- и четырехъядерных оловоорганических соединений, содержащих мостики $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$, на основе реакций гидролиза двух- и трехъядерных оловоорганических галогенидов [74]. Синтезированы бис(тетраорганодистанноксаны), демонстрирующие структуру типа двойной лестницы с рекордными размерами, а именно $[\{\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{Cl})\text{SnCH}_2\text{YCH}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}_2(\mu\text{-O})_2]_2$ [$\text{Y}=\text{p}(\text{Me})_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{Me})_2$] (**165**) и $[\{\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{I})\text{SnCH}_2\text{YCH}_2\text{Sn}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SiMe}_3\}_2(\mu\text{-O})_2]_2 \cdot 0,48 \text{I}_2$ [$\text{Y}=\text{p}(\text{Me})_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{Me})_2$] (**166**), и шестиядерное каркасное соединение 1,3,6- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{Sn}(\text{R})_2\text{OSn}(\text{R})_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{Me})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p})_3\text{C}_6\text{H}_3\text{-1,3,6}$ (3, $\text{R}=\text{CH}_2\text{SiMe}_3$) (**167**).



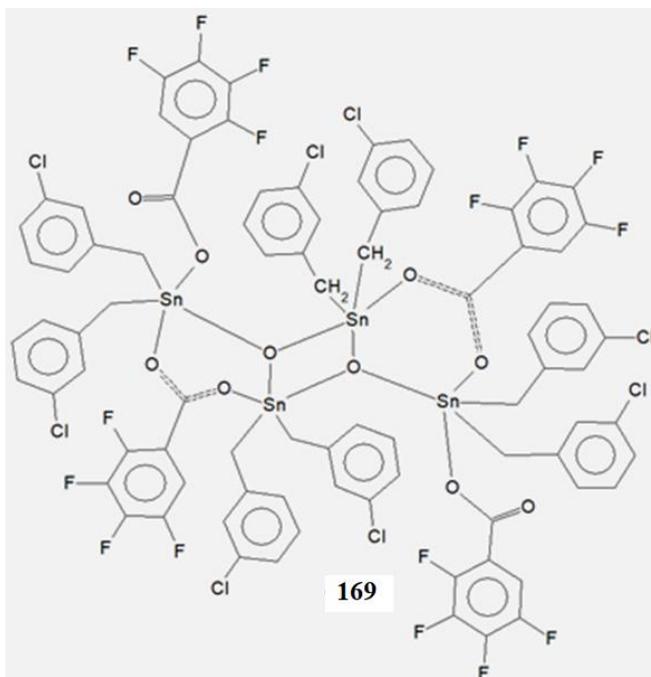
Из них в сокристалле **166** присутствует самый большой интервал 16,7 Å, зарегистрированный на сегодняшний день для двойных лестниц на основе дистанноксана.

Соединение олова $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{HL})]$ (**168**) синтезировано по реакции *in situ* лиганда основания Шиффа (HL) с дихлоридом дифенилолова и было охарактеризовано спектроскопическими методами (ИК, УФ и ЯМР $^1\text{H}/^{13}\text{C}$) и рентгеноструктурными исследованиями [75].



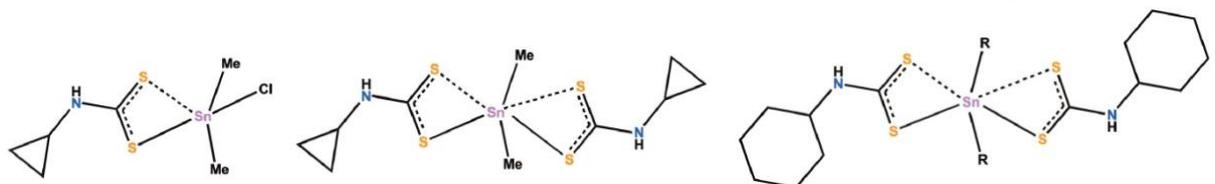
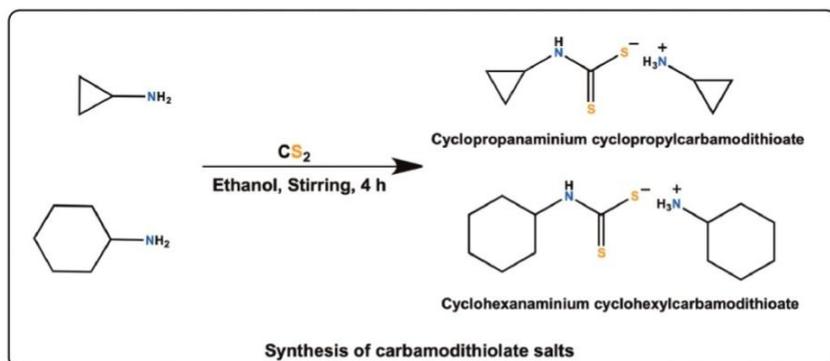
Оптимизация геометрии основного состояния **168** была выполнена с помощью расчетов теории функционала плотности, а взаимодействие **168** с РНК оценивали с помощью абсорбционной спектроскопии, циклической вольтамперметрии и кругового дихроизма, чтобы определить его способность действовать как противоопухолевый агент. Цитотоксичность **168** проверяли в отношении карциномы печени человека (Huh7), рака предстательной железы (Du145) и нормальной клеточной линии предстательной железы (PNT 2). Результаты показали дозозависимое ингибирование роста двух раковых клеток при концентрациях 2,5–15 мкМ **168** при лечении через 48 часов. Интересно, что **168** показал хорошую избирательную активность в отношении линии клеток рака печени (Huh7). Кроме того, препарат **168** оказался нетоксичным по отношению к нормальной клеточной линии PNT 2. Эти исследования заложили парадигму рациональной разработки эффективных лекарств для химиотерапевтического вмешательства при раке с использованием новых специально подобранных металлоорганических лекарственных соединений; было продемонстрировано, что комплексы олова пригодны для безопасного введения и специфического целевого поглощения лекарств устойчивыми линиями раковых клеток при низких внутриклеточных концентрациях.

Кипячением раствора эквимольных количеств 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты и оксида 3-хлорбензилолова в бензоле получен оловоорганический кластер *бис*(μ_3 -оксидо)-*бис*(μ_2 -2,3,4,5-тетрафторбензоато- κ^2 O:O')-*бис*(2,3,4,5-тетрафторбензоато- κ O)-октакис(3-хлорбензил- κ C)тетраолово(IV) (**169**) [76].



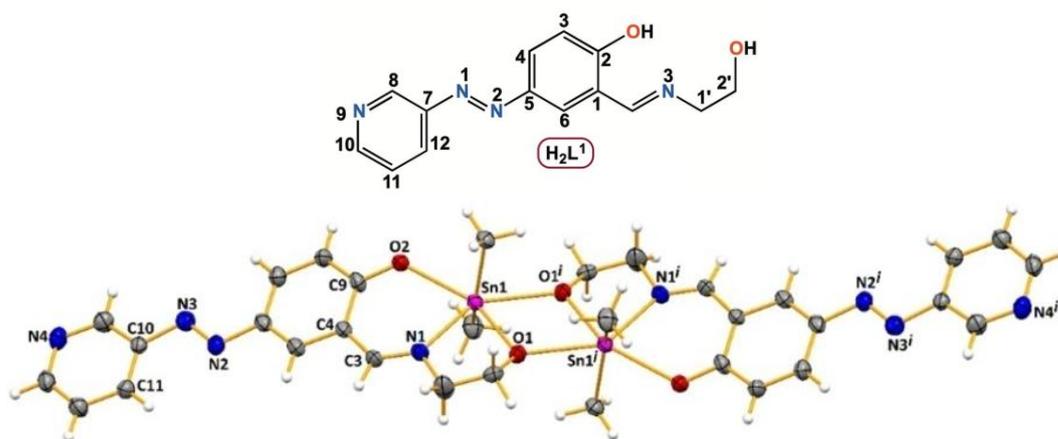
Реакцией диорганолова(IV) с лигандами (HL1 = 3-аминопиридин-2-карбальдегид N(4)метилтиосемикарбазон, HL2 = 3-аминопиридин-2-карбальдегид N(4)-диметилтиосемикарбазон) получены два соединения [PhSn(L1)Cl₂] (**170**) и [(Ph)₂Sn(L2)Cl] (**171**) соответственно [77]. Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК-, УФ-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Лиганды и соответствующие комплексы исследовали на их фармацевтическую активность *in vitro* в отношении различных патогенных штаммов бактерий методом дисковой диффузии. Результаты показывают, что соединения **170** и **171** обладают замечательной антибактериальной активностью в отношении золотистого стафилококка (*S. aureus*) и кишечной палочки (*E. coli*). Комплекс **170** проявляет более высокие антибактериальные свойства в отношении *S. aureus* (МИК = 0,00095 мкг/мл) и *E. coli* (МИК = 0,0019 мкг/мл). В одинаковых экспериментальных условиях оба комплекса проявляют себя более активно по сравнению со стандартными антибиотиками канамицином и ампициллином.

Четыре комплекса олова(IV) [Me₂Sn(L1)Cl] (**172**), [Me₂Sn(L1)₂] (**173**), [Me₂Sn(L2)₂] (**174**) и [*n*-Bu₂Sn(L2)₂] (**175**) получены из карбамодитиолатных солей с-C₃H₅NH₃⁺(L1)⁻ и с-C₆H₁₁NH₃⁺(L2)⁻ (L1 = циклопропилкарбамодитиоат, L2 = циклогексилкарбамодитиоат) с R₂SnCl₂ (R = Me или *n*-Bu) в дихлорметане [78].

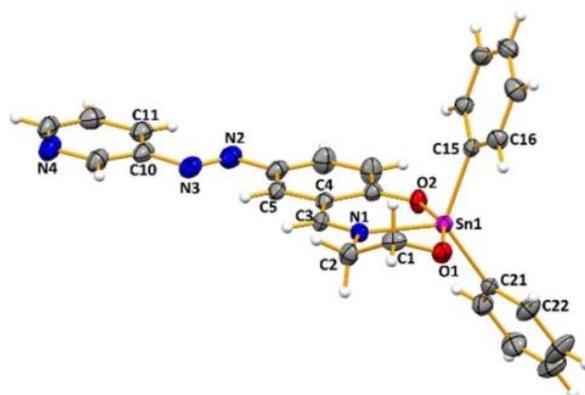


Из данных РСА следует, что комплекс **172** имеет геометрию квадратной пирамиды и скошенных трапециевидных бипирамид для **173–175**. Обсуждается влияние карбамодитиолатного фрагмента на взаимодействия водородных связей и нековалентные контакты, а также на упаковку структур.

Серия комплексов диорганолова(IV) с гетеродитопными пиридил-ONO'-лигандами: $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}1)]_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (**176**), $[\textit{n}\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}1)]_2$ (**177**), $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}1)]$ (**178**), $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}2)]_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{L}2)$ (**179**), $[\textit{n}\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}2)]_2$ (**180**), $[\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}2)] \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_6)$ (**181**), $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}3)]_2$ (**182**) и $[\textit{n}\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}3)]_2$ (**183**) получена и структурно охарактеризована [79].



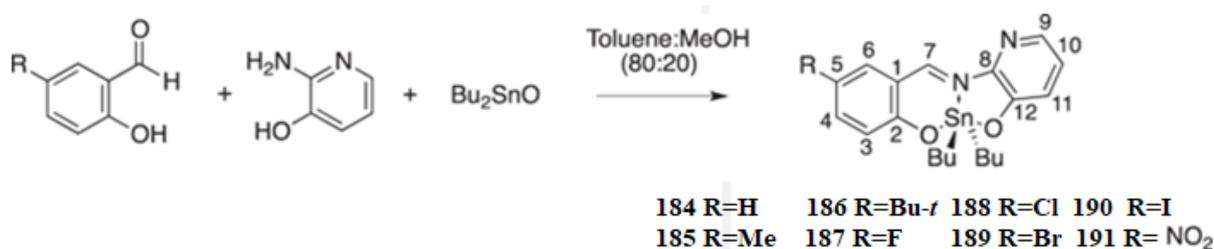
176



178

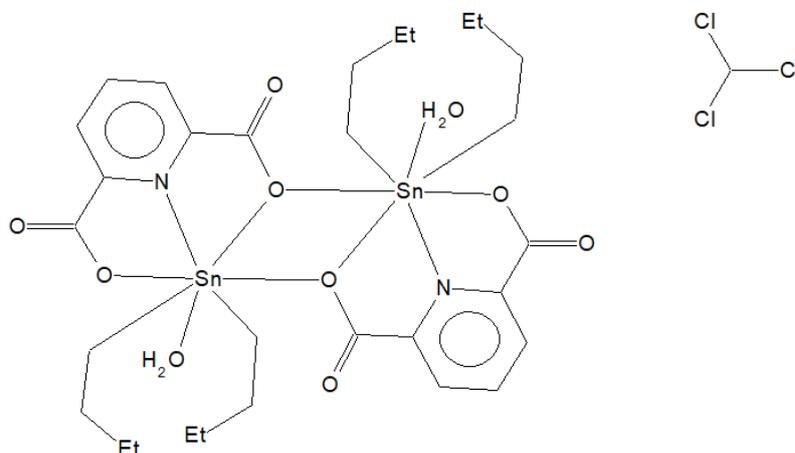
Независимо от типа диазо-лиганда соединения диметил- и ди-*n*-бутилолова(IV) представляют собой биядерные производные с центром инверсии в середине ядер $\{Sn_2O_2\}$, в которых атомы олова имеют КЧ = 6. Одноядерные соединения **178** и **181** с объемными фенильными лигандами представляют катионы олова с сильно искаженной геометрией квадратной пирамиды. В спектрах ЯМР 1H и ^{13}C растворов соединений **179–181** наблюдается анизохронное поведение диметил-, ди-*n*-бутил- и дифенилолова, а соединений **176–178** – изохронное. Смещения химических сдвигов ЯМР ^{119}Sn всех соединений указывают на пятикоординированные атомы олова, что свидетельствует о диссоциации в растворе биядерных комплексов **176**, **177**, **179**, **180**, **182** и **183**.

Синтез оловоорганических комплексов(IV) осуществляли из соответствующих 5-*R*-салициловых альдегидов, 2-амино-3-гидроксипиридина и оксида дибутилолова кипячением их в смеси толуол:метанол (8:2) [80]. Реакции протекают эффективно с выходом продуктов 80–90%.



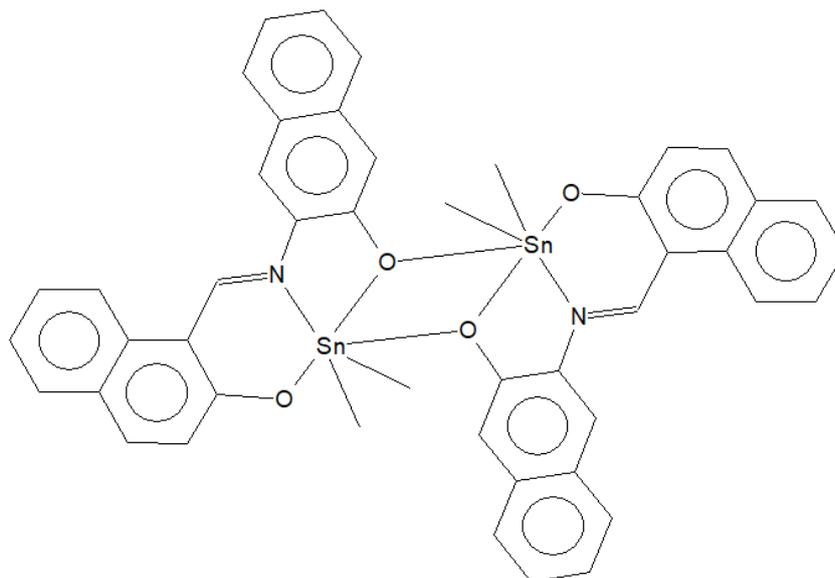
Растворимые в обычных органических растворителях комплексы охарактеризованы методами ИК-, УФ-спектроскопии, МС, ЯМР 1H , ^{13}C , ^{119}Sn . Димерная структура комплекса **184** доказано методом рентгеновской кристаллографии. В структуре **184** атом олова имеет искаженное гексакоординированное окружение, в котором депротонированные фенольные атомы кислорода и атом азота азометина из лиганда координированы с металлическим центром, один из атомов кислорода фенокси соединяется с оловом за счет межмолекулярного взаимодействия, образуя плоское ядро Sn_2O_2 . Все оловоорганические соединения оценивали на их цитотоксическую активность *in vitro* в отношении линий раковых клеток К-562 (хронический миелогенный лейкоз), U-251 (глиобластома), НСТ-15 (колоректальный рак человека), MCF-7, MDA-MB-231 (рак молочной железы человека) и SKLU-1 (немелкоклеточный рак легкого). Они свидетельствовали о повышенной цитотоксической активности, а процентные значения ингибирования указывали на более высокую активность, чем у цис-платина. Клетки К-562 и MDA-MB-231 были более чувствительны к оловоорганическим комплексам, чем НСТ-15 и MCF-7. Оловоорганические соединения также были испытаны *in vivo* на летальность артемии для изучения их токсических свойств.

Сольват 2,6-пиридиндикарбоксилата ди-*n*-бутилолова $[(2,6-CO_2)_2C_5H_3NSnBu_2(H_2O)]_2 \cdot CHCl_3$ (**192**) синтезирован и охарактеризован с помощью элементного анализа, инфракрасной и ЯМР-спектроскопии (1H и ^{13}C) и монокристаллической рентгеновской дифракции [81].



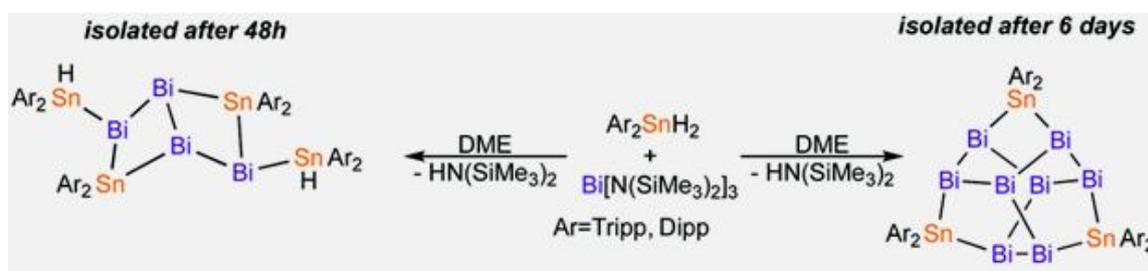
В комплексе 2,6-пиридиндикарбоксилатные группы являются тетрадентатными, хелатирующими и мостиковыми лигандами для атомов олова. Спектры ЯМР показали, что лиганды связываются с атомом олова в анионной (COO-) форме. В асимметричном звене димерного комплекса мономер состоит из звена $n\text{-Bu}_2\text{Sn}$, связанного с одной 2,6-пиридиндикарбоксилатной группой через один атом азота и два донорных атома кислорода. Он также координируется молекулой воды. В димере, образованном карбоксилатным мостиком, устанавливается *транс*-гептакоординированная геометрия вокруг атома олова(IV). Молекула хлороформа связана с димером контактами C–H...O.

Из 2-гидрокси-1-нафталальдегида (H_2L), 3-амино-2-нафтола и соответствующего оксида диорганолова(IV) были синтезированы с умеренными выходами оловоорганические комплексы $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$ (**193**), $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$ (**194**), $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$ (**195**), $n\text{-Oct}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$ (**196**), $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$ (**197**) и $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{L})$ (**198**) [82].



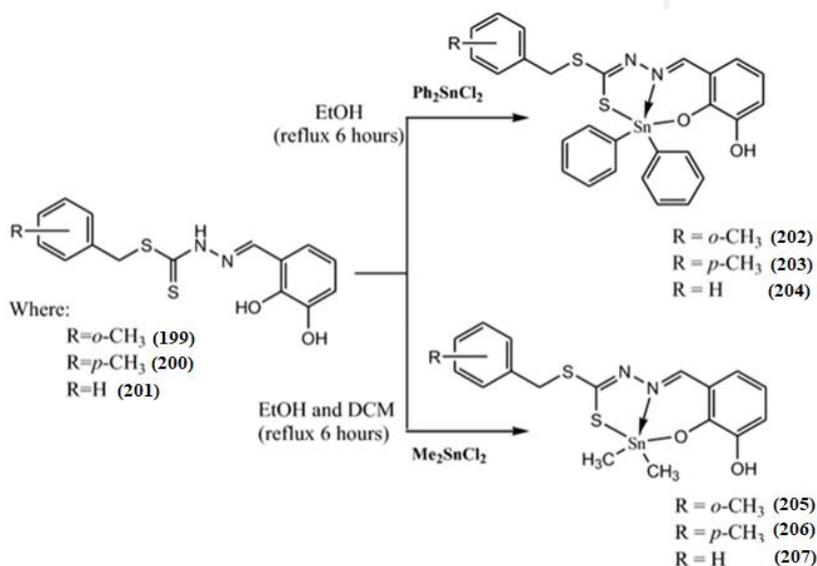
Комплексы были охарактеризованы с помощью обычных спектроскопических методов, таких как FT-IR, UV-vis, масс-спектрометрия и спектроскопия ЯМР (^1H , ^{13}C и ^{119}Sn). Спектры ЯМР ^{119}Sn показали сигналы в диапазоне $\delta =$ от -143 до -323 м. д. для всех соединений, что указывает на пентакоординацию атомов олова в растворе. По данным РСА, в комплексе **193** атомы олова имеют искаженную октаэдрическую геометрию из-за наличия межмолекулярных взаимодействий $\text{Sn}\cdots\text{O}$.

Из дигидридов диарилолова Ar_2SnH_2 ($\text{Ar} = \text{Tripp}$, Dipp ; $\text{Tripp} = 2,4,6$ -триизопропилфенил, $\text{Dipp} = 2,6$ -диизопропилфенил) и амида висмута(III) $\text{Bi}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ получены первые представители смешанных незаряженных кластеров Bi/Sn , $\text{Bi}_8\text{Sn}_3\text{Ar}_6$ [83].



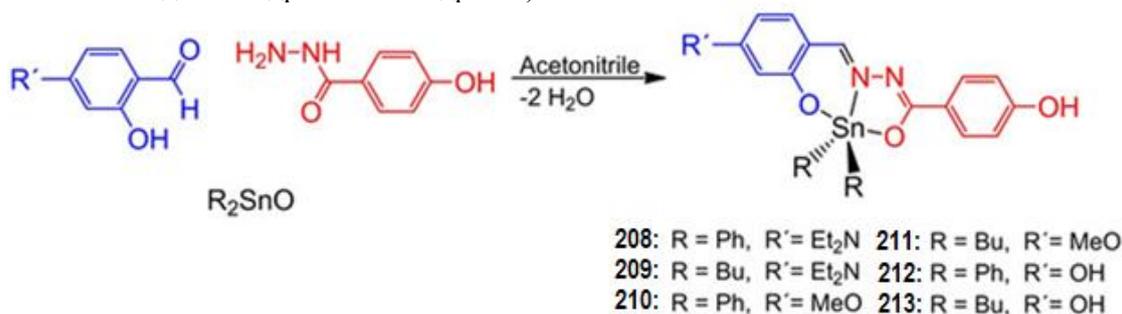
Наряду с беспрецедентными бицикло[2.2.0]гексанами $(\text{HAr}_2\text{Sn})_2\text{Sn}_2\text{Bi}_4$, комплексы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции монокристаллов, гетероядерного ЯМР, колебательной и УФ-видимой спектроскопии. Квантово-химические расчеты были проведены для понимания связи внутри выделенных полиэдрических соединений.

Из тридентатных оснований Шиффа ONS, полученных конденсацией путем взаимодействия 2,3-дигидроксibenзальдегида с S-2-метилбензилдитиокарбазатом (S2MBDTC) (**199**), S-4-метилбензилдитиокарбазатом (S4MBDTC) (**200**), S-бензилдитиокарбазатом (SBDTC) (**201**) и дихлоридами дифенилолова(IV) и диметилолова(IV) синтезирован ряд оловоорганических соединений (**202–207**) [84]. Все соединения были успешно охарактеризованы с помощью элементного анализа, FT-IR, многоядерного ЯМР, UV-Vis, масс-спектрологии. Молекулярная геометрия пяти соединений **201**, **203**, **204**, **206** и **207** была установлена с помощью рентгеновской кристаллографии. Пятикоординатная геометрия молекул, промежуточная между идеальными квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной, определялась двумя атомами углерода связанных с оловом заместителей, а также тремя донорными атомами тридентатных дитиокарбазатных лигандов.



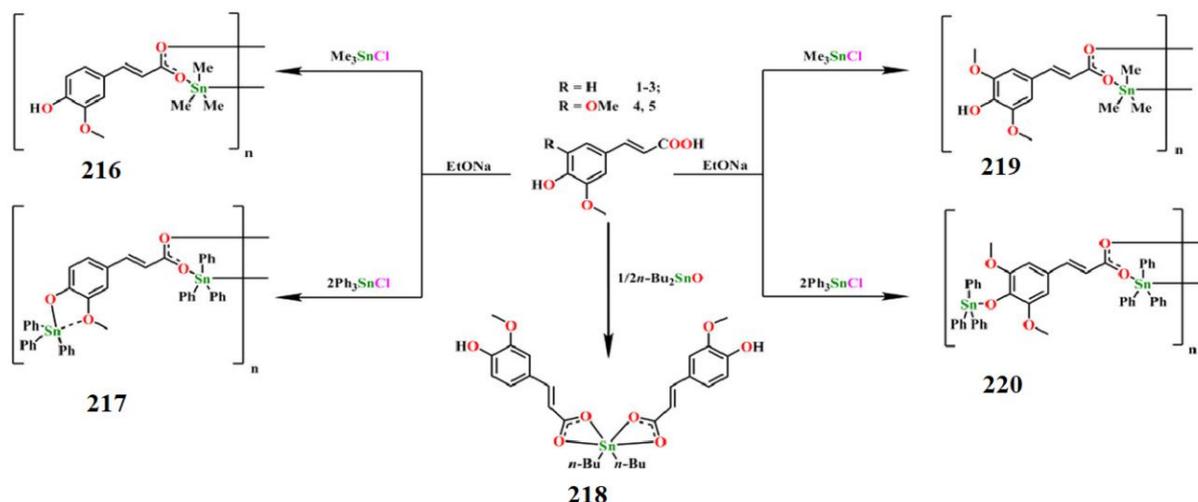
Соединения дифенилолова(IV) (**202–204**) проявляли особенно многообещающую и селективную цитотоксичность в отношении линий раковых клеток A2780 (яичник), BE2-C (нейробластома), SJ-G2 (глиобластома) и MIA (поджелудочная железа). Взаимодействие соединений (**202–207**) с тимусом телят (ЦТ-ДНК) оценивали методом электронной абсорбции, и было обнаружено, что соединения **205–207** обладают хорошей аффинностью связывания с ДНК. Исследования молекулярного докинга соединений (**202–207**) с ДНК показали, что соединения взаимодействуют с дуплексной ДНК посредством водородных связей, гидрофобных и электростатических взаимодействий.

Раннее обнаружение раковых клеток и их визуализация до и после операции имеют важное значение для успешного пред- и послеоперационного лечения заболевания. Хотя флуоресцентная визуализация является чувствительным и универсальным инструментом, который находит все более широкое применение в клинической практике, существует нехватка флуорофоров, нацеленных на опухоль. В работе [85] сообщается флуоресцентных оловоорганических красителей на основе оснований Шиффа (**208**: Et₂N-L-SnPh₂, **209**: Et₂N-L-SnBu₂, **210**: MeO-L-SnPh₂, **211**: MeO-L-SnBu₂, **212**: HO-L-SnPh₂, **213**: HO-L-SnBu₂, **214**: HO-L-SnMe₂, **215**: HO-L-SnPr₂, где L=2-гидроксибензилиден-4-гидроксибензгидразин).



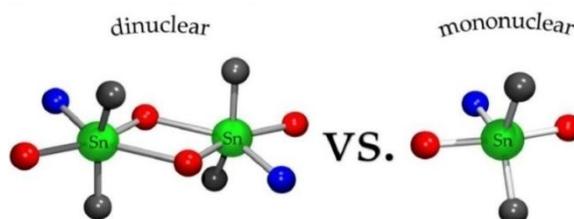
Помимо однофотонного возбуждения флуоресценции в соединениях **208–211** продемонстрировано эффективное двухфотонное возбуждение. Два соединения с гидроксильными заместителями (**212** и **213**) были способны к селективному накоплению в клетках HeLa, что позволяло дифференцироваться от нормальных клеток (клеток периодонтальной связки). Соединения **208** и **210** продемонстрировали превосходное окрашивание раковых клеток (HeLa) с использованием двухфотонной биовизуализации, что является перспективным для применения в биомедицине.

Пять новых оловоорганических (IV) гидроксидциннамов, $[(\text{Me}_3\text{Sn})\text{HL}^1]_n$ (**216**), $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{L}^1]_n$ (**217**), $(n\text{-Bu}_2\text{Sn})(\text{HL}^1)_2$ (**218**), $[(\text{Me}_3\text{Sn})\text{HL}^2]_n$ (**219**), $[(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{L}^2]_n$ (**220**), были синтезированы реакциями R_3SnCl ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) или $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ с соответствующими пролигандами гидроксикоричных кислот [$\text{H}_2\text{L}^1 = 4\text{-OH-3-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$, феруловая кислота; $\text{H}_2\text{L}^2 = 4\text{-OH-3,5-(CH}_3\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}=\text{CHCOOH}$, синаповая кислота] [86].



Все комплексы были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа, элементного анализа, ЯМР (^1H , ^{13}C и ^{119}Sn), FT-IR и PXRD (рентгенофазового анализа). Структурный анализ показывает, что комплексы **216**, **217** и **220** имеют одномерную бесконечную зигзагообразную цепную структуру, в которой одномерные цепи дополнительно связаны в трехмерную надмолекулярную структуру посредством межмолекулярных взаимодействий $\text{O-H}\cdots\text{O}$ (для комплекса **216**) или $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -взаимодействий (для комплекса **220**). Комплекс **218** представляет собой одноядерный мономер олова, имеющий двумерную плоскую надмолекулярную структуру за счет межмолекулярных взаимодействий $\text{O-H}\cdots\text{O}$. Комплекс **219** представляет собой одномерную правостороннюю спиральную цепь, которая не дополнительно соединяется с трехмерной надмолекулярной архитектурой посредством межмолекулярных $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -взаимодействий. Кроме того, цитостатическую активность комплексов **216–220** *in vitro* предварительно оценивали методом МТТ, и результаты показали, что комплексы **217**, **218** и **220** проявляют высокую цитостатическую активность. Белок-связывающие свойства комплексов **217**, **218** и **220** также были исследованы. Показано, что эти комплексы могут статически подавлять внутреннюю флуоресценцию BSA.

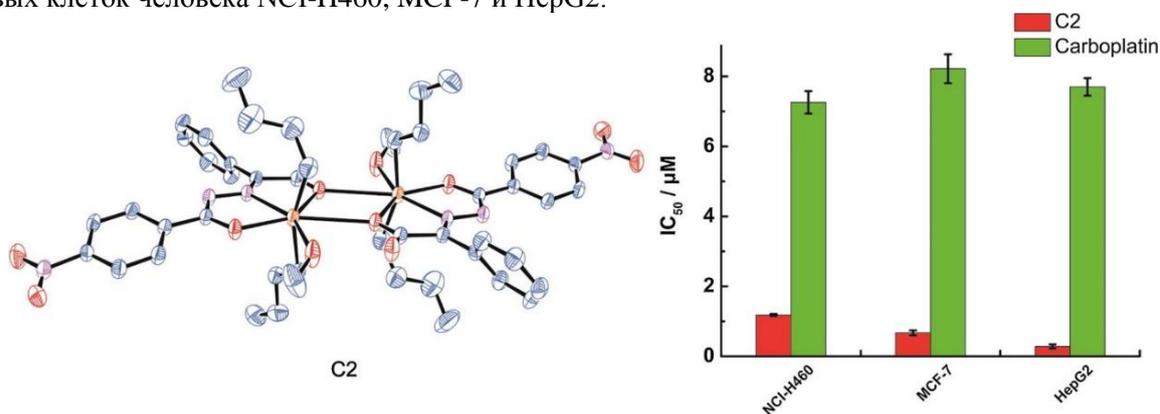
Синтезирована серия комплексов диорганолова(IV) с *O,N,O'*-хелатирующими лигандами: $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}^2)]_2 \cdot 0,25(\text{C}_6\text{H}_{14})$ (**221**), $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}^1)]_2 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)$ (**222**), $[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}^1)]_2 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)$ (**223**), $[\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}^3)]_2 \cdot (\text{C}_7\text{H}_8)$ (**224**), $2[n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}^3)]_2 \cdot 4(n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{L}^3))$ (**225**), $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}^3)$ (**226**), $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}^1)$ (**227**), $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}^4)$ (**228**) и $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}^2)$ (**229**) и структурно охарактеризованы [87].



Из данных РСА следует, что метильные производные являются димерами за счет образования мостиков Sn-O-Sn , при этом атомы олова шестикоординированы. Среди биядерных производных более

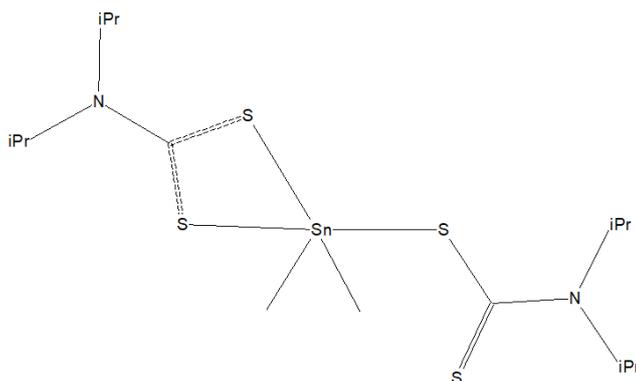
асимметричные кислородные мостики и более длинные расстояния Sn...Sn обнаружены для менее нуклеофильного фенолята. Напротив, объемные фенильные заместители предотвращают агрегацию для обоих классов лигандов и всегда приводят к моноядерным производным пятикоординированного олова. Группы *n*-Bu стерически более требовательны, чем Me, но гибки, что приводит к промежуточному поведению. Когда лиганд *O,N,O'* с фенолятом O координирует фрагмент Sn(*n*-Bu)₂, возникает пограничная ситуация, когда в одном и том же кристаллическом твердом теле сосуществуют как моно-, так и биядерные комплексы. Из ЯМР ¹¹⁹Sn спектров следует, что все соединения существуют в растворе в виде одноядерных пентакоординированных молекул.

В работе [88] описан синтез восьми оловоорганических комплексов (**230–237**), охарактеризованных элементным анализом, ИК-спектроскопией, спектрами ядерного магнитного резонанса (ЯМР ¹H, ¹³C и ¹¹⁹Sn), масс-спектроскопии высокого разрешения (HRMS) и рентгеноструктурным анализом монокристаллов. Кристаллографические данные показывают, что **230** представляет собой тетраядерный 16-членный макроциклический комплекс, **231–233** и **236** представляют собой centrosymmetric димеры дистанноксана, в середине молекулы которых имеются четырехчленные кольца Sn₂O₂ соответственно, **234** и **235** представляют собой моноорганоловокомплексы за счет эффект дегидроалкилирования во время реакции, при этом **237** образует одномерную цепную структуру. Цитотоксичность всех комплексов тестировали с помощью анализов 3-(4,5)-диметилтиахиазо(-z-y1)-3,5-ди-фенитетразолиумрида (МТТ) в отношении трех линий опухолевых клеток человека NCI-H460, MCF-7 и HepG2.



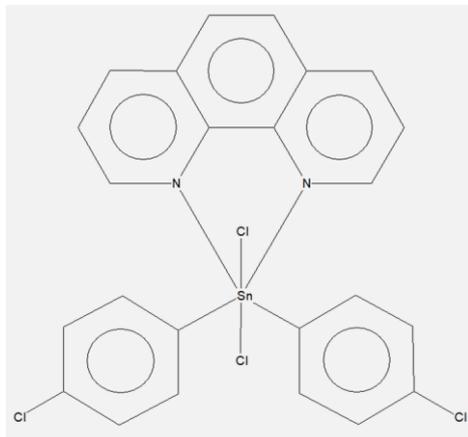
Было показано, что комплекс дибутилолова **231** является более сильным противоопухолевым средством, чем другие комплексы и карбоплатин. Исследование клеточного апоптоза **231** с высокой активностью на линиях раковых клеток HepG2 и MCF-7 было исследовано с помощью проточной цитометрии, было показано, что противоопухолевая активность **231** связана с апоптозом, но он имеет другие характеристики остановки клеточного цикла по сравнению с соединениями платины, и пролиферация ингибировалась путем блокирования клеток в S-фазе. ДНК-связывающая активность **231** была изучена с помощью абсорбционной спектроскопии в УФ-видимой области, конкурентной флуоресценции, измерения вязкости и гель-электрофореза, результаты показали, что **231** может хорошо встраиваться в двойную спираль ДНК и расщеплять ДНК.

Комплекс диметилбис(диизопропилдитиокарбамато-κ²S,S')олова(IV) (**238**) синтезировали прибавлением раствора диизопропиламина и сероуглерода в этаноле с последующим прибавлением раствора дихлорида диметилолова(IV) в этаноле [89].

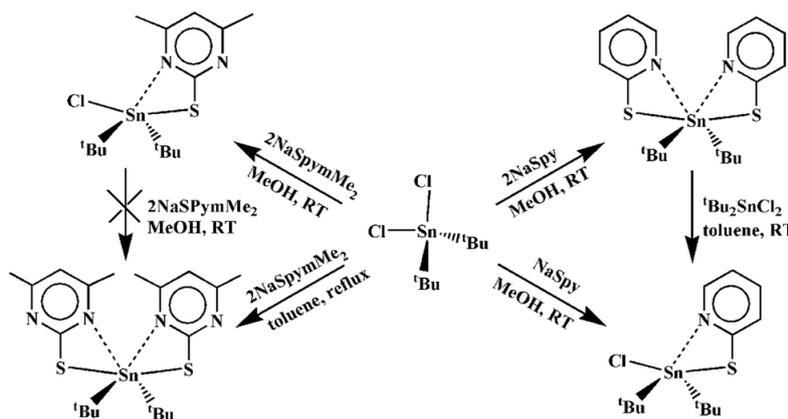


После перекристаллизации целевого продукта из смеси хлороформа и этанола (1:1 объемн.) получили бесцветные кристаллы комплекса с выходом 62 %.

Синтез и особенности строения аддукта дихлорида бис(4-хлорфенил)олова с 1,10-фенантролином исследованы в работе [90]. Показано, что нагревание эквимольных количеств исходных реагентов в 95%-ном этаноле в течение 1 часа приводит к образованию целевого продукта (**239**) с выходом 56 %.



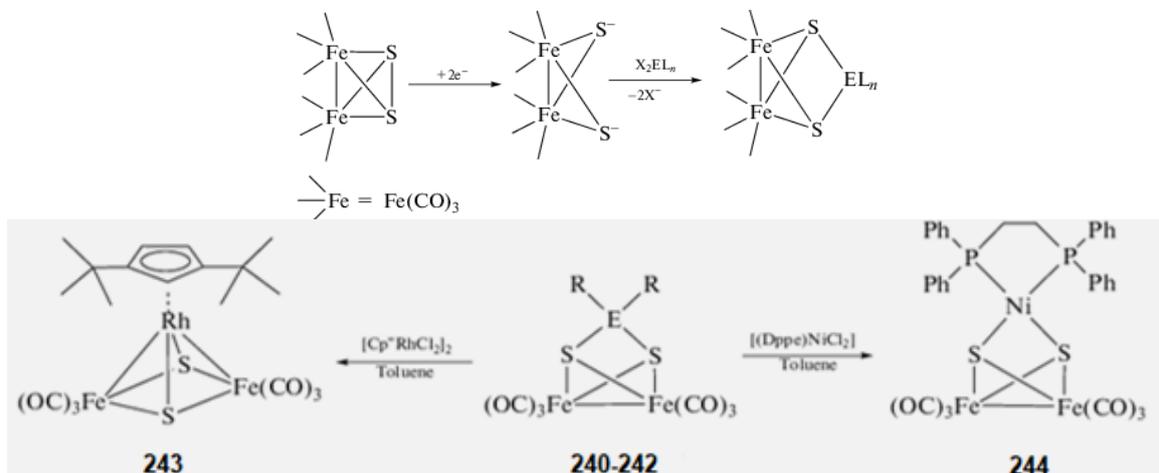
Шестикоординированный атом олова существует в искаженной октаэдрической геометрии, определяемой двумя *транс-инсо*-углеродными атомами, полученными из 4-хлорфенильных заместителей, двумя *цис*-атомами хлорида и двумя атомами азота 1,10-фенантролинового лиганда. Длины связей Sn–Cl экспериментально эквивалентны [2,4934(4) и 2,4960(4) Å], как и две связи Sn–N [2,3611(4) и 2,3659(15) Å]. Основное отклонение от идеальной октаэдрической геометрии прослеживается в остром хелатном угле N(1)SnN(2), равном 70,49(5)°, при противоположном угле Cl(1)SnCl(2), равном 105,214(15)°. По *транс*-углам наибольшее отклонение от 180° составляет 161,21(4)° для Cl(1)SnN(2). Пятичленное хелатное кольцо имеет отклонение 0,093 Å от плоскости. Воздухо- и влагостойкие комплексы ди-*трет*-бутилолова, полученные из 2-меркаптопиридина (HSpy), [tBu₂Sn(Spy)₂], [tBu₂Sn(Cl)(Spy)] и 4,6-диметил-2-меркаптопиримидина (HSpymMe₂) [tBu₂Sn(Cl)(SpymMe₂)], были получены и использованы для получения ромбических нанопластинок SnS методом горячего впрыска и тонких пленок методом химического осаждения из паровой фазы с помощью аэрозоля (AACVD) [91].



Комплексы охарактеризованы методами ЯМР (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn) и элементного анализа, а их строение однозначно установлено методом РСА. При термолитизе этих комплексов в олеиламине (OAm) образуются нанопластины SnS. Морфологию, элементный состав, фазовую чистоту и кристаллическую структуру полученных нанопластинок, покрытых OAm, определяли с помощью электронной микроскопии (СЭМ, ТЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и рXRD. Ширину запрещенной зоны нанопластинок оценивали по данным спектроскопии диффузного отражения (DRS). Обнаружено, что морфология и преимущественный рост нанопластинок значительно изменяются в зависимости от природы используемого молекулярного предшественника. Синтезированные нанопластины SnS были оценены на предмет их эффективности в каче-

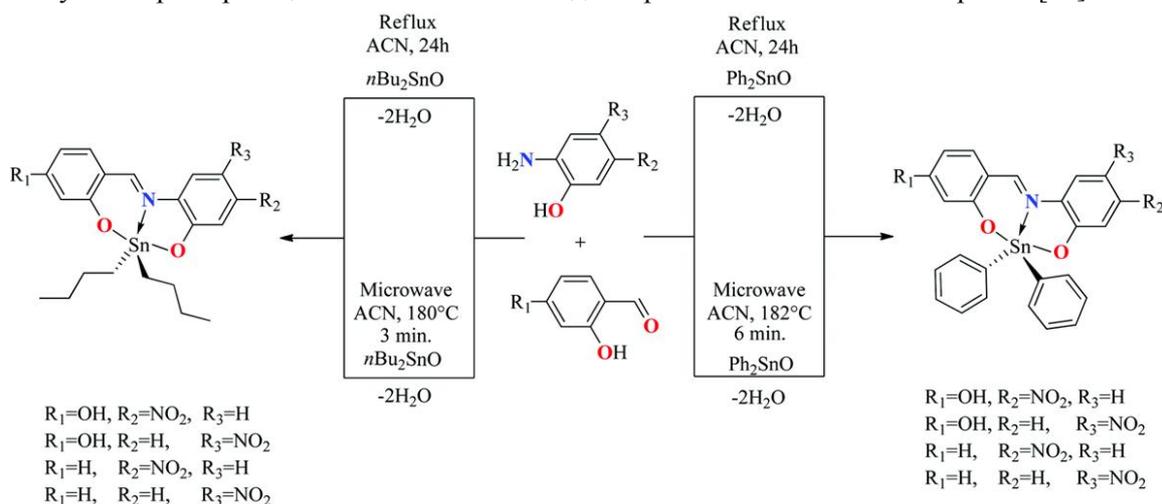
стве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов (LIB). Ячейка, состоящая из SnS-электрода, может работать в течение 50 циклов.

Синтезированы биядерные комплексы $[\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2\text{ER}_2)(\text{CO})_6]$ ($\text{ER}_2 = \text{SiMe}_2$ (**240**), SiEt_2 (**241**), SnEt_2 (**242**)), перспективные прекурсоры гетерометаллических кластеров. Исследованы реакции этих комплексов с комплексами галогенидов переходных металлов $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2$), $[(\text{Dppe})\text{NiCl}_2]$ ($\text{Dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$ и $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ [92].



В результате реакций образовались гетерометаллические кластеры $[\text{Fe}_2\text{Rh}(\mu_3\text{-S})_2(\text{CO})_6\text{Cp}^*]$ (**243**), $[\text{Fe}_2\text{Ni}(\mu_3\text{-S})_2(\text{CO})_6(\text{Dppe})]$ (**244**), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SSnClEt}_2)(\mu\text{-SAu}(\text{PPh}_3))]_2$ (**245**), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_4, \eta^2\text{-S}_2\text{SnEt}_2)\{\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Cl}\}_2]$ (**246**) и $[\text{Fe}_2\text{Mn}(\text{CO})_9\text{Mn}(\text{CO})_5(\mu_3\text{-S})(\mu_4\text{-S})]$ (**247**). Обнаружено, что кластер **246** превращается в **247** при фотохимической активации.

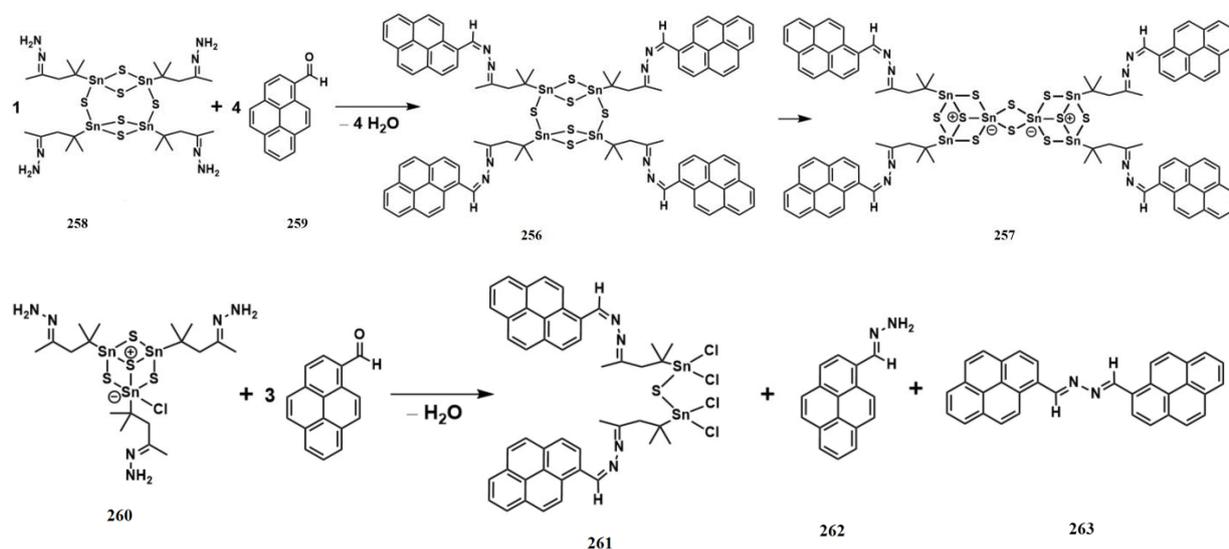
Флуоресцентная биовизуализация – отличный инструмент в клеточной биологии, и она станет мощной техникой современной медицины в качестве неинвазивной технологии визуализации, позволяющей различать опухолевые и нормальные клетки. Одним из различий между нормальными и раковыми клетками является внутриклеточный pH. Следовательно, требуется разработка и синтез pH-чувствительных флуоресцентных материалов. Оловоорганические основания Шиффа показали галофлуорохромное поведение в растворе. Их синтез с помощью микроволн показал лучшее время реакции и химический выход по сравнению с обычным нагревом [93].



Все соединения были полностью охарактеризованы спектроскопическими и спектрометрическими методами. Исследование галофлуорохромизма показало, что некоторые молекулы в кислых средах имеют максимальную интенсивность люминесценции за счет протонирования. Все флуоресцентные комплексы олова показали окрашивание клеток гепатоцитов и клеток MCF-7 с помощью конфокальной микроскопии.

В работе [94] описан синтез двух кластеров, функционализированных пиреном, $[(\text{RpyrSn})_4\text{S}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**256**) и $[(\text{RpyrSn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}] \cdot n \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**257**) ($\text{Rpyr} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{N}$ -

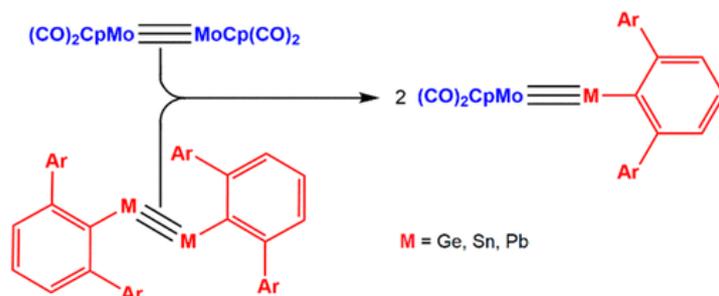
NC(H)C₁₀H₉), которые образуются в реакциях оловоорганического сульфидного кластера [(RNSn)₄S₆] (**258**) (RN = CMe₂CH₂C(Me)N-NH₂) с известным флуоресцентным красителем 1-пиренкарбоксальдегидом (**259**). Напротив, реакции с использованием оловоорганического сульфидного кластера с другой структурой ядра, [(RNSn)₃S₄Cl] (**260**), приводят к образованию небольших молекулярных фрагментов, [(R₂Pr₂Cl₂Sn)₂S] (**261**), (пирен-1-илметил)гидразина (**262**) и 1,2-бис(пирен-1-илметил)гидразина (**263**).



Помимо синтеза и структуры новых соединений сообщается о влиянии неорганического ядра на оптические свойства красителя, которое было проанализировано на примере соединения **257** с помощью абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Этот кластер также использовался для изучения возможности таких нелетучих кластеров для осаждения на металлическую поверхность в условиях вакуума.

О синтезе, строении и биологической активности диорганолово-2-(2-(4-метоксибензоил)гидразино)-3-фенилпропановых карбоксилатных комплексов {[p-CH₃OC₆H₄O(O)C=NN=C(PhCH₂)COO]}(n-Bu)₂Sn(CH₃OH)} (**264**) и {[p-CH₃OC₆H₄O(O)C=NN=C(PhCH₂)COO]}(PhCH₂)₂Sn(CH₃OH)} (**265**) сообщалось в работе [95]. Комплексы охарактеризованы с помощью ИК-, ¹H, ¹³C и ¹¹⁹Sn ЯМР-спектров, HRMS, анализа термостабильности и PCA.

Реакция молибден-молибденового димера с тройной связью (CO)₂CpMo≡MoCp(CO)₂ (Cp = η⁵-C₅H₅) с диметаллидами с тройной связью ArⁱPr₄MMArⁱPr₄ или ArⁱPr₆MMArⁱPr₆ (ArⁱPr₄ = C₆H₃-2,6-(C₆H₃-2),6-Prⁱ)₂, ArⁱPr₆ = C₆H₃-2,6-(C₆H₂-2,4,6-Prⁱ)₃; M = Ge, Sn или Pb) в мягких условиях (80 °C) с получением ArⁱPr₄M≡MoCp(CO)₂ или ArⁱPr₆M≡MoCp(CO)₂ с выходом от среднего до отличного [96].

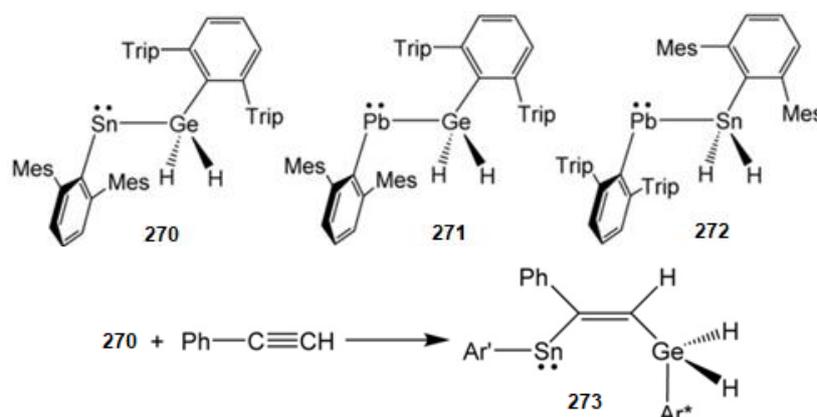


Реакции представляют собой первые выделяемые продукты метатезиса двух тройных связей металл – металл. Аналогичные обменные реакции с одинарной связью (CO)₃CpMo–MoCp(CO)₃ дали ArM–MoCp(CO)₃ (Ar = ArⁱPr₄ или ArⁱPr₆; M = Sn или Pb). Продукты охарактеризованы методами ЯМР (¹H, ¹³C, ¹¹⁹Sn или ²⁰⁷Pb), электронной, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Четыре новых оловоорганических соединения, полученных из 4-(диэтиламино)салицилового альдегида и L-тирозина, R₂Sn[2-O-4-Et₂NC₆H₃CH=NCH(CH₂C₆H₄OH-4)COO] (R = Me (**266**),

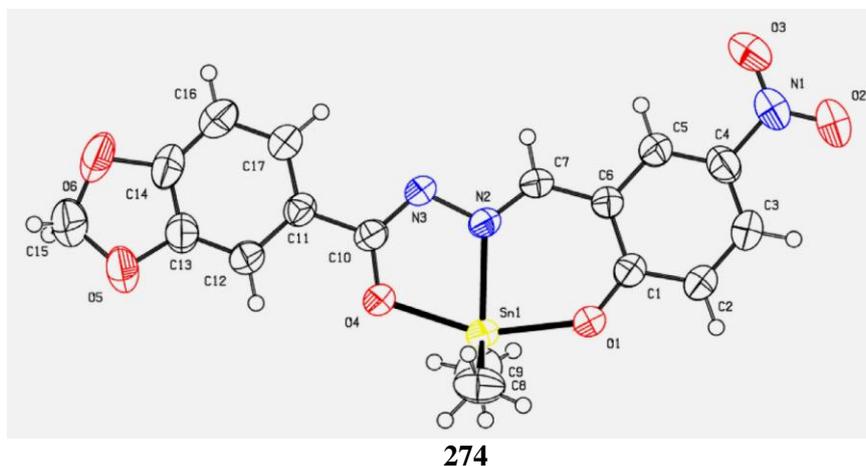
Et (267), Cy (268), Ph (269)), синтезированы одnoreакторной реакцией L-тирозина, 4-(диэтиламино)салицилового альдегида и дихлорида олова в присутствии триэтиламина и охарактеризованы с помощью элементного анализа, спектров ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и РСА [97]. Рентгеноструктурный анализ соединений 266–269 показал, что атомы олова в комплексах имеют сильно искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию с монодентатным карбоксилатным атомом кислорода и фенольным атомом кислорода, занимающим аксиальные позиции. Межмолекулярные водородные связи $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ и слабые взаимодействия $\text{Sn}\cdots\text{O}$ связывают молекулы в одномерную надмолекулярную цепь. Результаты биоанализа показали, что 266–269 обладают умеренной антибактериальной активностью в отношении *Escherichia coli*, а определение флуоресценции показывает, что комплексы могут быть исследованы на предмет потенциальных люминесцентных материалов.

Фенилацетилен реагирует с дигидами $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{-SnAr}'$ (270), $\text{Ar}^*\text{GeH}_2\text{-PbAr}'$ (271) и $\text{Ar}'\text{SnH}_2\text{-PbAr}^*$ (272) при комнатной температуре в региоселективной и стереоселективной реакции [98].



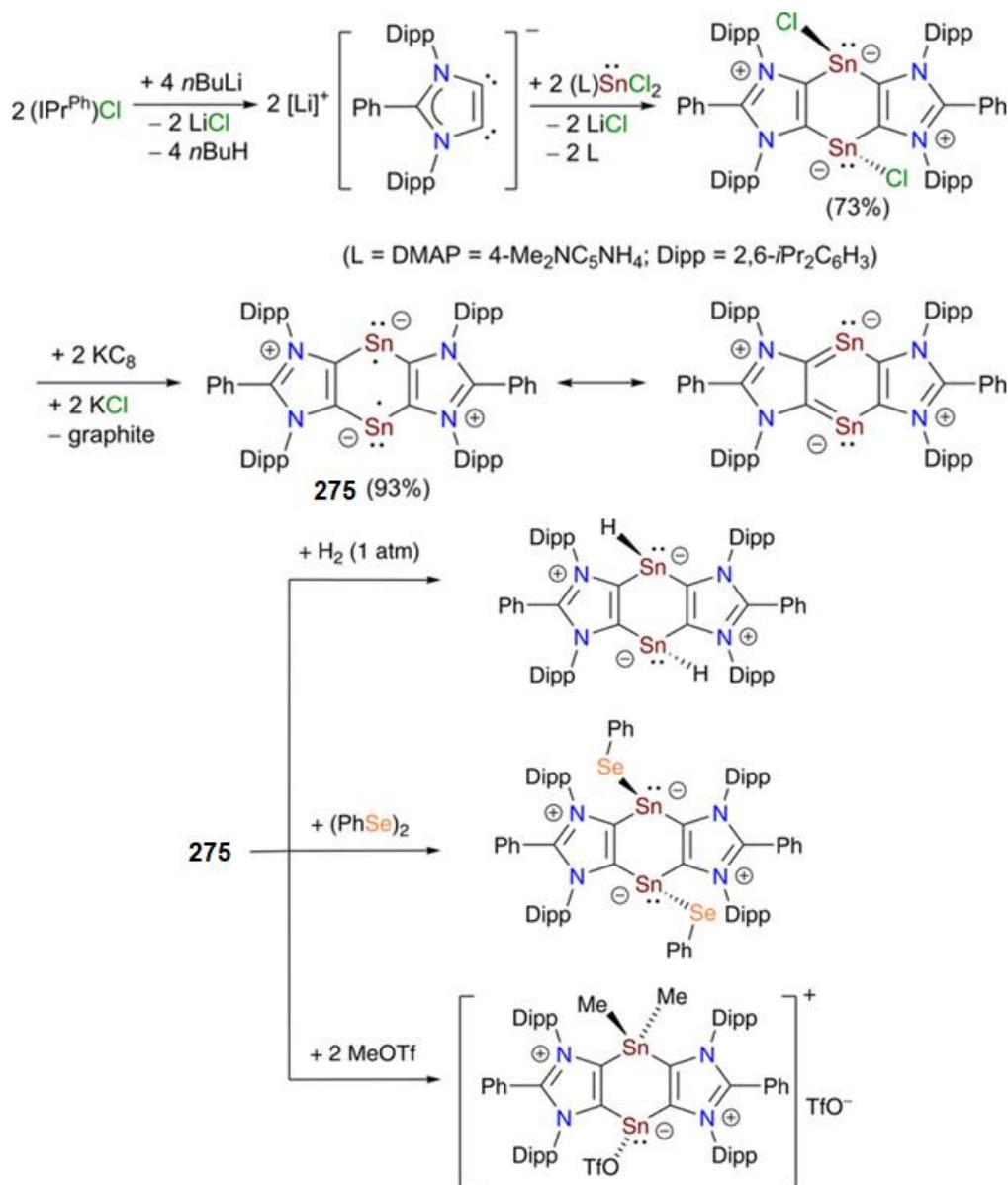
Наибольшая реакционная способность обнаружена у станилена, который реагирует сразу же при добавлении одного эквивалента алкина. Однако плумбилены присоединяются к алкину только в реакции с избытком фенилацетилена. Продукт присоединения гермилплюмбилена реагирует со вторым эквивалентом алкина, при этом был выделен продукт CH -активации, димерный ацетилд свинца. В случае станилплюмбилена продукт *транс*-присоединения был охарактеризован как кинетически контролируемый продукт, который изомеризуется при комнатной температуре с образованием продукта *цис*-присоединения, стабилизируемый за счет внутримолекулярного взаимодействия Sn-H-Pb . Химические сдвиги ЯМР олефинов были исследованы с использованием двух- и четырехкомпонентных релятивистских расчетов DFT, поскольку спинорбитальные эффекты могут быть большими.

С целью расширения роли оловоорганических комплексов в ингибировании роста раковых клеток и взаимодействии с различными белками-мишенями синтезирована серия оловоорганических соединений на основе оснований Шиффа (аналогов бензиденбензогидраза) [99].



Выяснение структуры соединений было проведено с помощью спектроскопических исследований, показывающих тридентатную природу (NOO) лигандов с основанием Шиффа, имеющих пентакоординированную геометрию вокруг центрального металлического олова. Рентгеноструктурное исследование комплекса (Me_2SnL_2) выявило искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию (SnO_2NC_2). Цитотоксическую активность соединений тестировали в отношении линий раковых клеток человека A549, Hela, MCF7 и линии нормальных клеток L6 с использованием анализа МТТ. Соединения Ph_2SnL_2 , Et_2SnL_3 и Bu_2SnL_4 оказались наиболее активными в отношении тестируемых клеточных линий, имеющих значение IC_{50} 22,909–32,303 мкМ.

Первый бирадикал Sn^{I} $[(\text{ADCPh})\text{Sn}]_2$ (**275**) на основе анионного дикарбенового каркаса $(\text{ADC}^{\text{Ph}})\{\text{CN}(\text{Dipp})\}_2\text{CPh}$; $\text{Dipp}=2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) был выделен в виде зеленого кристаллического твердого вещества путем восстановления KC_8 соответствующего бис-хлорстаннилена $[(\text{ADC}^{\text{Ph}})\text{SnCl}]_2$ [100].

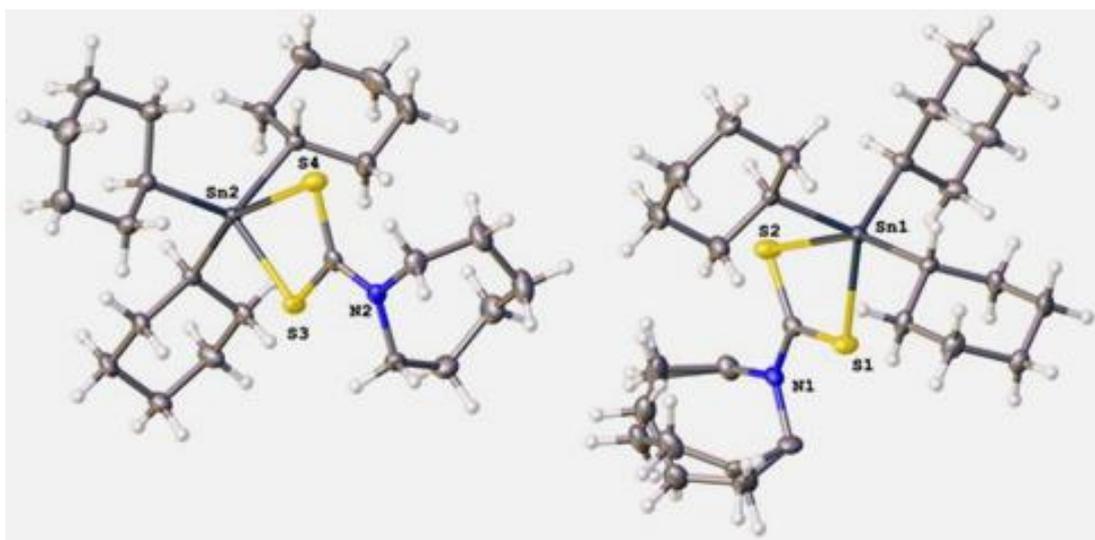


Шестичленное C_4Sn_2 -кольцо **275**, содержащее шесть π -электронов, показывает диатропный кольцевой ток, поэтому **275** также можно рассматривать как первое производное 1,4-дистаннабензола. Расчеты DFT предполагают синглетное (OS) основное состояние с открытой оболочкой **275** с удивительно малой энергетической щелью синглет – триплет ($\Delta E_{\text{OS-T}}=4,4$ ккал моль⁻¹), что согласуется с CASSCF ($\Delta E_{\text{S-T}}=6,6$ ккал моль⁻¹) и бирадикального ха-

рактера $y=37\%$) расчетов. Диорадикал **275** расщепляет H_2 при комнатной температуре с образованием *бис*-гидридоостаннилена $[(ADC^{Ph})SnH]_2$. Реакционная способность **275** была изучена также на примере реакций с $PhSeSePh$ и $MeOTf$.

О синтезе и особенностях строения карбоксилатов диалкилолова(IV), полученных из производных диалкилолова(IV) и карбоновой кислоты при мольном соотношении исходных реагентов 1:1 и 1:2 сообщается в работе [101]. В первых двух мооядерных бензоатах диалкилолова с косо-трапециевидной бипирамидой типа $[R_2Sn(LH)_2]$ ($R = n-Bu$, $L = C_{14}H_{11}N_2O_3$; $R = PhCH_2$, $L = C_{13}H_8BrN_2O_3$) алкильные лиганды находятся в псевдоаксиальных положениях, а атомы O из двух асимметрично координированных бидентатных карбоксилатных лигандов находятся в экваториальных положениях. В отличие от дибутил*бис*{(E)-2-гидрокси-5-[(3-метилфенил)диазенил]бензоато}олова(IV) $[Sn(C_4H_9)_2(C_{14}H_{11}N_2O_3)_2] \cdot 0.5C_6H_{12}$ (**276**) и дибензил*бис*{(E)-5-[(4-бромфенил)диазенил]-2-гидроксибензоато}олова(IV) $[Sn(C_7H_7)_2(C_{13}H_8BrN_2O_3)_2]$ (**277**), дисольват аквадобензил*бис*{(E)-[(Z)-4-гидроксипент-3-ен-2-илиден]амино}бензоато}олова(IV) с бензолом $[Sn(C_7H_7)_2(C_{12}H_{12}NO_3)_2(H_2O)] \cdot 2C_6H_6$ (**278**) имеет дополнительный лиганд (H_2O), вследствие чего атом олова имеет искаженную пятиугольную бипирамидальную координационную геометрию, в которой карбоксилатные группы более симметрично координированы с атомом Sn, чем в (**276**) и (**277**). Тетраядерные *бис*(дикарбоксилатотetraорганодистанноксаны) $\{[R_2Sn(LH)_2O]\}_2$ (сольват октабутил*тетраakis*{ μ -(E)-4-[(4-гидрокси-3,5-диметилфенил)диазенил]бензоато}ди- μ^3 -оксидотетраолова с этанолом $[Sn_4(C_4H_9)_8(C_{15}H_{13}N_2O_3)_4O_2] \cdot 2C_2H_5OH$ (**279**) и октабутил*тетраakis*{(E)-3-[(2-гидроксибензилиден)амино]пропаноато}ди- μ^3 -оксидотетраолово $Sn_4(C_4H_9)_8(C_{10}H_{10}NO_3)_4O_2$ (**280**)) содержат ядро Sn_4O_2 с четырьмя мостиковыми карбоксилатными лигандами и двумя алкильными лигандами при каждом атоме олова. Супрамолекулярные структуры, возникающие при рассмотрении вторичных взаимодействий $Sn \cdots O$ и/или классических водородных связей, включают дискретные молекулы для **280**, centrosymmetric димеры для **276**, вытянутые цепи для **277**, **278** и листы для **279**.

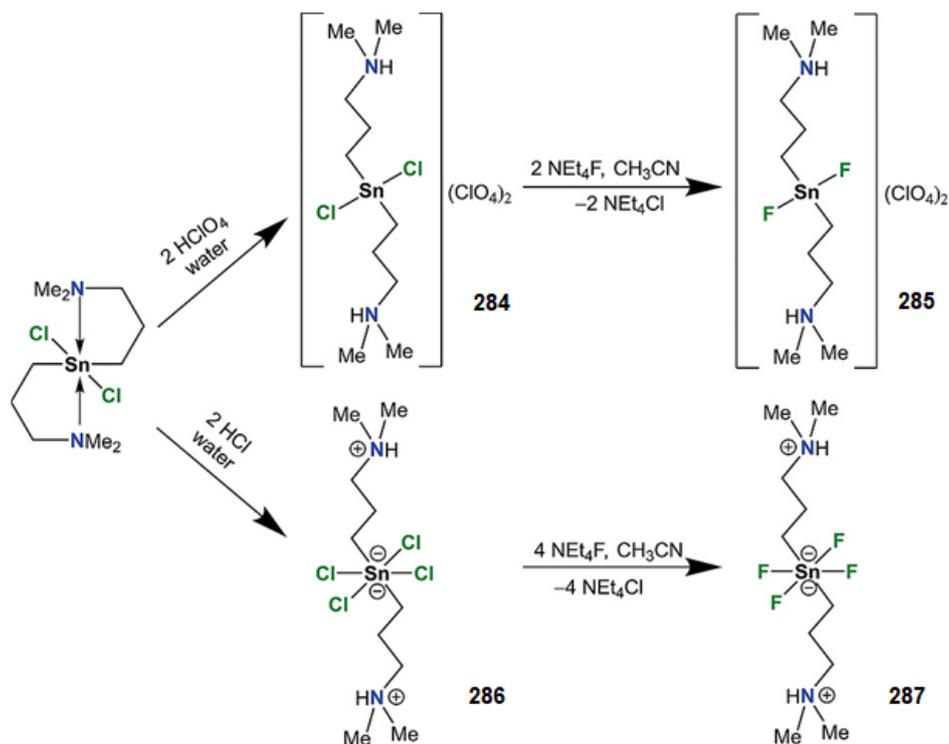
О синтезе и характеристиках первых оловоорганических комплексов с циклическими семи-членными дитиокарбаматными лигандами: азепан-1-карбодитиоата и гомопиперазин-1,4-бискарбодитиоата с двумя различными оловоорганическими соединениями (ди-*n*-бутилолово и трициклогексиллово): $(C_4H_9)_2Sn\{S_2CN(CH_2)_6\}_2$ (**281**), $(C_6H_{11})_3Sn\{S_2CN(CH_2)_6\}$ (**282**) и $[(C_6H_{11})_3Sn]_2(\mu-S_2CN(C_5H_{10})NCS_2)$ (**283**) сообщается в [102]. Соединения **281–283** устойчивы на воздухе как в твердом состоянии, так и в растворе и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и многоядерной ЯМР (1H , ^{13}C , ^{119}Sn) спектроскопии. Их молекулярные структуры были однозначно установлены рентгеноструктурными исследованиями монокристаллов. Геометрическое расположение вокруг атома олова может быть описано как искаженный октаэдр для **281** и искаженная тригональная бипирамида для **282** и **283**.



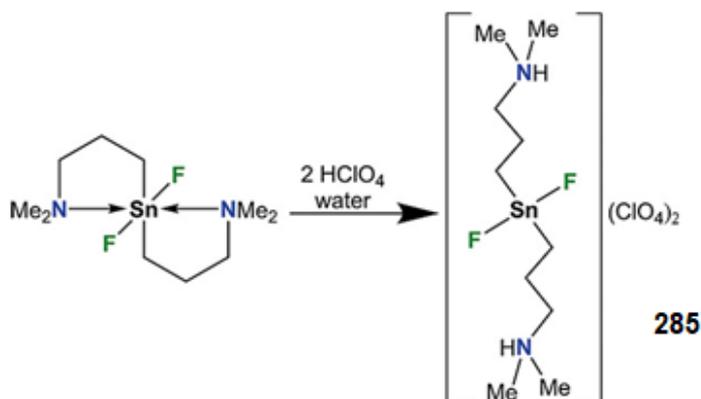
Режим координации для обоих лигандов считается асимметричным бидентатным, как это наблюдается в других оловоорганических(IV) дитиокарбаматах. Кроме того, в кристаллах **282** и **283** не проявляется межмолекулярных вторичных взаимодействий, а в **281** присутствуют межмолеку-

лярные взаимодействия между атомом олова и серы соседних молекул, что приводит к зигзагообразной полимерной структуре.

В работе [103] сообщается о синтезе водорастворимых оловоорганических соединений $[\{Me_2(H)N(CH_2)_3\}_2SnX_2]Y_2$ ($X = Cl$, $Y = ClO_4$ **284**; $X = F$, $Y = ClO_4$ **285**) и $[Me_2(H)N(CH_2)_3]_2SnX_4$ ($X = Cl$ **286**; $X = F$ **287**).

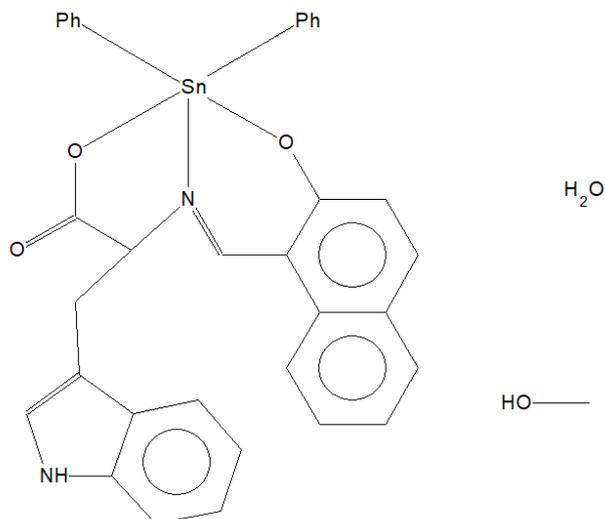


Соединение **285** было также синтезировано с количественным выходом по реакции $[Me_2N(CH_2)_3]_2SnF_2 \cdot 2H_2O$ с двумя молярными экв. $HClO_4$.



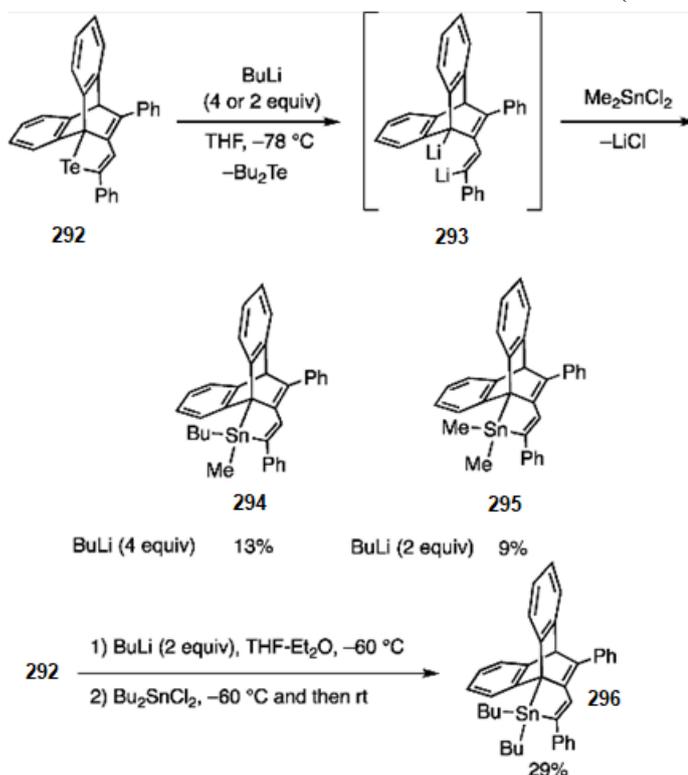
Соединения охарактеризованы методами элементного анализа, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{119}Sn , а в случае соединений **284**, **286** и **287** – методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Реакцию соединения **285** с анионами фтора в воде исследовали методом спектроскопии ЯМР.

В работе [104] сообщается о синтезе четырех люминесцентных оловоорганических соединений **288–291**, полученных с помощью ультразвукового синтеза за короткое время (~20 мин) и с хорошими выходами (> 95 %) из аминокислотных оснований Шиффа (Naph-Trp-SnPh₂ **288**, Naph-Tyr-SnBu₂ **289**, Naph-Tyr-SnPh₂ **290**, Naph-Phe-SnPh₂ **291**). Предложенная молекулярная структура на основании данных ЯМР (1H и ^{119}Sn) подтверждена рентгеноструктурным исследованием соединения **288**, в котором атом олова имеет тригонально-бипирамидальную координацию.



Люминесцентные матрицы из фиброина шелка (SF **288–291**) изготавливали из оловоорганических соединений методом лиофильной сушки. Фотофизические свойства оловоорганических соединений и каркасов были получены в твердом состоянии, для которых наблюдали батохромное поведение производных тирозина, что позволяет предположить, что тирозин вызывает надмолекулярные взаимодействия через группу $-OH$, которые изменяют флуоресцентные свойства. Каркасы **288–291** были охарактеризованы с помощью FTIR, XDR, TG/DTG и SEM-анализа. Кроме того, цитотоксический анализ SF **288** демонстрирует высокую клеточную жизнеспособность, что может быть использовано в качестве каркаса в тканевой инженерии.

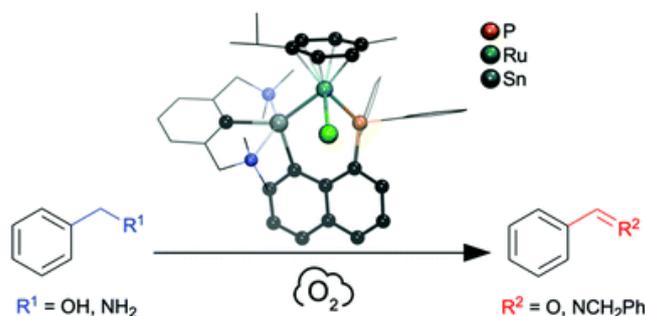
Производные 1-(диалкилстаннил)-1,4-дифенил-1,3-бутадиена синтезированы реакцией дилитиевой соли, полученной обработкой соответствующего производного теллура бутиллитием, с R_2SnCl_2 ($R = Me, Bu$) [105]. При использовании Me_2SnCl_2 наблюдался обмен $Me-Bu$ (Bu переходил от $BuLi$).



Диметил-, бутилметил- и дибутилстаннилпроизводные проявляют слабую флуоресценцию в растворе и твердом состоянии. Производное дибутилстаннилла реагировало с $BuLi$ в ТГФ с образованием пентаорганостанната, который был охарактеризован с помощью ^{119}Sn ЯМР и УФ-видимой спектроскопии. Оптические свойства комплексов были проанализированы с помощью расчетов TD-DFT. Пер-

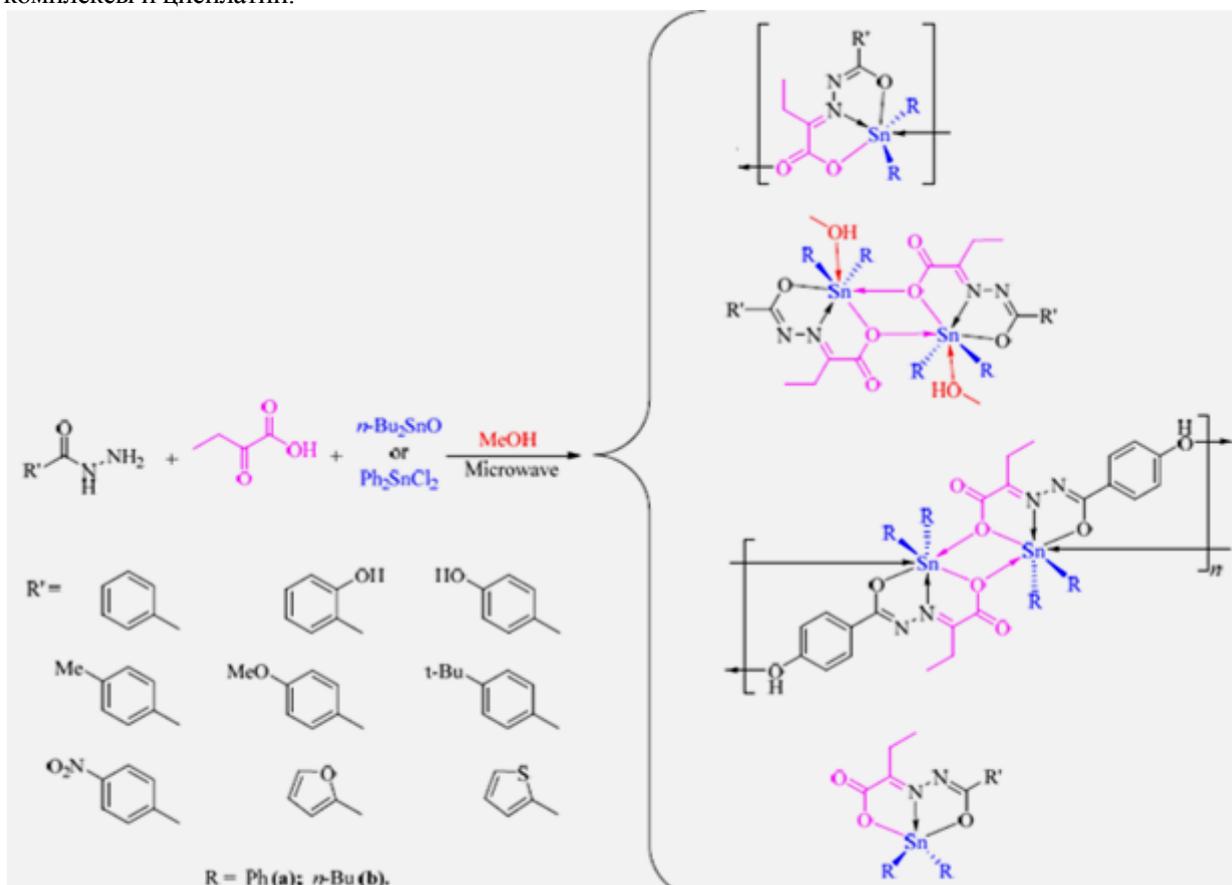
вое возбуждение диалкилстаннильных производных отнесено к π - π^* -возбуждению и предложен интеркомбинационный переход из релаксированного состояния S1 в триплетное состояние. Расчеты показывают, что темно-красная окраска пентаорганостанната обусловлена возбуждением гипервалентных связей Sn-C (σ) на π^* -орбиталь 1,4-дифенил-1,3-бутадиенового фрагмента.

Стабильный ионный κ^2 Sn,P-координированный комплекс Ru (**297**) проявляет превосходную каталитическую активность в аэробном окислении бензиламина и бензилового спирта [106].



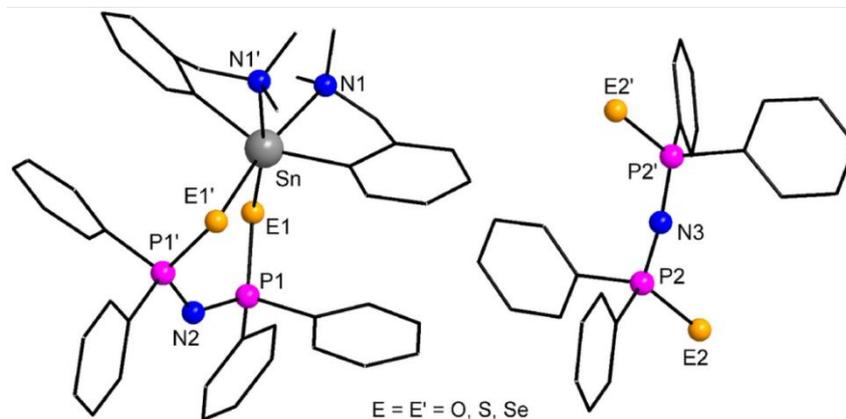
Этот комплекс стабилизирован станилен-фосфиновым перизамещенным нафталиновым лигандом, который может действовать либо как восстановитель для комплекса Ru(III), либо как κ^2 Sn,P-хелатирующий лиганд для соединений Ru(II).

Под действием микроволнового излучения в результате взаимодействия ароилгидразина, 2-кетомасляной кислоты и соответствующего производного диорганололова была получена серия ароилгидразон-диорганололовых комплексов [107]. Полученные комплексы охарактеризованы инфракрасной спектроскопией, спектроскопией ядерного магнитного резонанса ^1H , ^{13}C и ^{119}Sn , масс-спектроскопией высокого разрешения, рентгеноструктурным и термогравиметрическим анализом. Противораковую активность комплексов *in vitro* оценивали с помощью анализа ССК-8 на раковых клетках человека HepG2, NCI-H460 и MCF-7. Толильное производное дибутилолова ($R' = p\text{-Tol}$, $R = n\text{-Bu}$) проявляло более выраженную противораковую активность в отношении клеток MCF-7, чем другие комплексы и цисплатин.



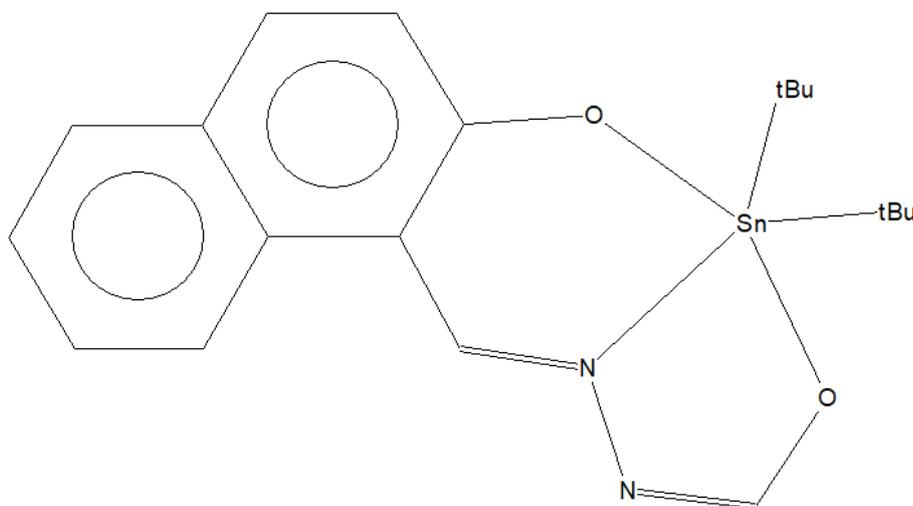
Результаты анализа электрофореза в одноклеточном геле показали, что указанный комплекс индуцирует повреждение ДНК.

Соединения олова $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{R})\text{Sn}\{(\text{EPPh}_2)_2\text{N}\}][(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]$ $[\text{R} = 2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{E} = \text{O}$ (**298**), S (**299**), Se (**300**) и $\text{R} = n\text{-Bu}$, $\text{E} = \text{O}$ (**301**), S (**302**), Se (**303**)] получали по реакциям солевого метатезиса между $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4](\text{R})\text{SnCl}_2$ и калиевой солью соответствующей тетраорганохалькогеноимидодифосфиновой кислоты в молярном соотношении 1:2 [108].



Исследования многоядерного ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{119}Sn и ^{77}Se , где это применимо) показали эквивалентность групп $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ в **298–300** и неэквивалентных фосфорорганических лигандов в **298–303**. Соединения ведут себя как 1:1 электролиты в растворе, с катионами $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\}(\text{R})\text{Sn}\{(\text{EPPh}_2)_2\text{N}\}]^+$ и анионами $[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]^-$. Рентгеноструктурные исследования монокристаллов выявили ионную структуру для **299** и **300**. Октаэдрическое координационное окружение олова реализуется двумя C,N -координированными группами $2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$ и $\kappa^2\text{-E},\text{E}'$ -хелатирующим фосфорорганическим $[(\text{EPPh}_2)_2\text{N}]^-$ анионным лигандом.

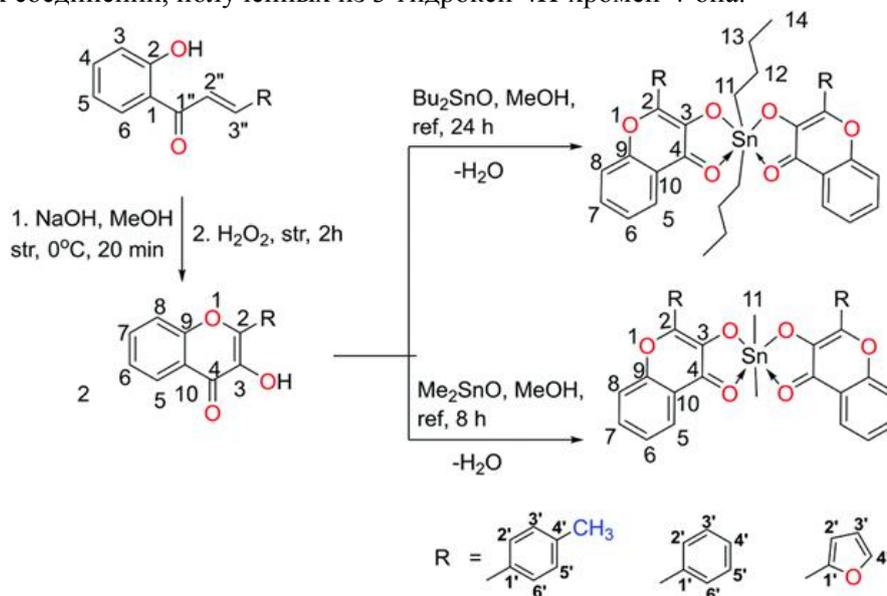
Реакцией лиганда N' -(2-гидрокси-нафталин-1-ил)метиленаформогидразида (H_2L) с дихлоридами диалкилолова(IV) $[\text{R}_2\text{SnCl}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, Ph , *tert*-Bu)] в присутствии Et_3N получены производные четырехвалентного олова [109]. Лиганд и комплексы были охарактеризованы методами элементного анализа, масс-спектрометрии, ^1H , ^{13}C и ^{119}Sn ЯМР-спектроскопии. Спектроскопические данные предполагают координацию лиганда с фрагментами диорганололова(IV) через атомы кислорода и азота и пять координированных центров олова. Молекулярные структуры лиганда (H_2L) и комплексов олова подтверждены рентгеноструктурным анализом монокристаллов. Твердофазная структура лиганда показала, что он находится в амидоформе, тогда как рентгеноструктурный анализ комплексов выявил двухосновную тридентатную природу лиганда и монометаллическую природу комплексов.



В комплексах атом Sn находится в искаженной пятикоординатной квадратно-пирамидальной геометрии. Диаграммы упаковки показывают важную роль взаимодействий Н...Н, одинарной связи Н...л и О...Н в формировании надмолекулярной сборки. Антибактериальный потенциал всех соединений исследовали в отношении двух грамположительных бактерий (*Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*) и четырех штаммов грамотрицательных бактерий (*Escherichia coli*, *Shigella flexneri*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*) с использованием имипенема в качестве стандартного препарата.

В работе [110] описан синтез и характеристики устойчивого на воздухе комплекса олова(IV) $[\text{Me}_2\text{Sn}\{2\text{-SeC}_5\text{H}_2(\text{Me-4,6})_2\text{N}\}_2]$ (**304**), охарактеризованного с помощью ЯМР, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа, и использованного в качестве единственного источника молекулярного предшественника (SSP) для получения ромбических нанолитов SnSe. Кристаллическую структуру, фазовую чистоту, морфологию и ширину запрещенной зоны нанолитов исследовали методами pXRD, EDS, электронной микроскопии и спектроскопии диффузного отражения соответственно. Обнаружено, что преимущественная ориентация плоскостей и морфология нанолитов зависят от условий реакции. Ширина запрещенной зоны нанолитов была смещена в синий цвет по отношению к объемной запрещенной зоне материала. Синтезированные нанолиты SnSe использовались в качестве анодного материала в литий-ионных батареях (LIB).

В работе [111] описаны синтез, характеристики и сенсорное применение водостойких оловоорганических соединений, полученных из 3-гидрокси-4Н-хромен-4-она.



Все синтезированные оловоорганические соединения охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК-Фурье-спектроскопии, многоядерной ЯМР (^1H , ^{13}C и ^{119}Sn) спектроскопии, УФ-видимой, флуоресцентной спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. дифракция. Сигнал ЯМР ^{119}Sn соединений в диапазоне δ от $-144,92$ до $-190,68$ м. д. указывает на образование гексакоординированных оловоорганических соединений. Спектроскопические и монокристаллические рентгеноструктурные исследования подтвердили образование соединений типа $[\text{L}_2\text{SnR}_2]$ (где L – бидентатный лиганд, R – алкильная группа) с «косо-трапециевидно-бипирамидальной» геометрией. Кроме того, расчеты DFT соединений на основе базиса DGDZVP полностью подтвердили стабильность структур, в которых две короткие связи Sn–O(C–O) принимают *цис*-положение, а не *транс*-положение. Было обнаружено, что соединения флуоресцируют и проявляют усиление излучения, вызванное агрегацией, в смесях MeOH/H₂O, что было подтверждено анализом HRTEM.

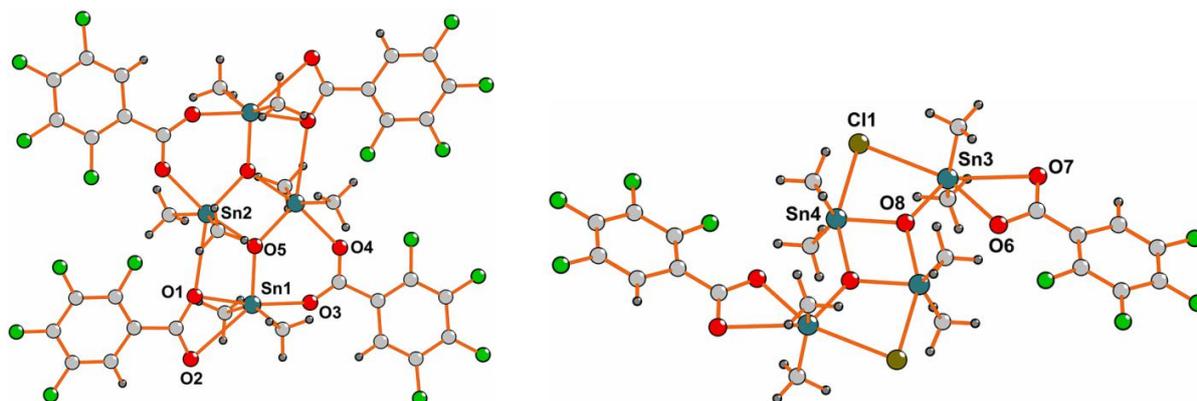
Дихлорид *бис*(4-хлорфенил)олова (**305**) получали по реакции перераспределения лигандов нагреванием смеси эквимольных количеств тетраарилолова и тетрахлорида олова при $200\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов с выходом 67 % [112]. Атомы олова в **305** имеют искаженную тетраэдрическую геометрию, определяемую набором лигандов C_2Cl_2 . В то время как длины связей Sn–Cl отличаются [$2,3341(6)$ Å и $2,3432(6)$ Å], расстояния Sn–C эквивалентны [$2,108(4)$ Å и

2,111(3) Å]. Минимальный и максимальный углы, образуемые при атоме олова ($102,99(8)^\circ$ и $125,29(11)^\circ$), согласуются со стерическими затруднениями, вызванными 4-хлорфенильными заместителями.

Смешиванием спиртовых растворов дихлорида ди(4-хлорфенил)олова и оксида трифениларсина (1:2 мольн.) с последующей перекристаллизацией выпавшего осадка из метанола получили с выходом 67 % аддукт (1:2) (**306**), в котором атом олова координируется двумя атомами хлора, двумя атомами кислорода молекул Ph_3AsO и двумя атомами ипсо-углерода 4-хлорфенильных групп [113]. Набор лигандов *транс*- $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ определяет приблизительную октаэдрическую геометрию. Угол SnOAs составляет $147,48(8)^\circ$, длины связей $\text{Sn}-\text{Cl}$, $\text{Sn}-\text{O}$ и $\text{Sn}-\text{C}$ составляют 2,5321(4), 2,1530(13) и 2,1513(18) Å соответственно.

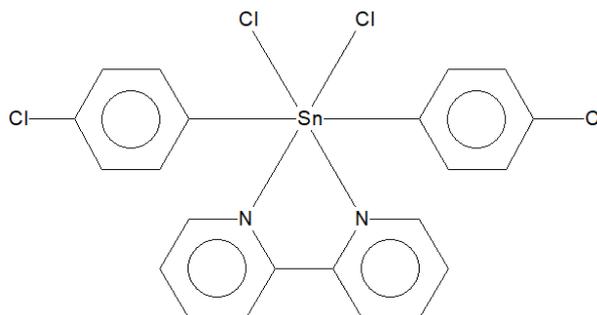
В кристалле дихлорида ди(*пара*-толил)олова атомы олова (**307**) имеют тетраэдрическую геометрию [ClSnCl $104,55(4)^\circ$, CSnC $122,12(13)^\circ$], длины связей $\text{Sn}-\text{Cl}$ экспериментально различны [2,3362(8) Å и 2,3413(8) Å], тогда как расстояния $\text{Sn}-\text{C}$ эквивалентны [2,112(3) Å и 2,114(3) Å] [114], что близко соответствует отмеченным для $(4-\text{ClC}_6\text{H}_4)_2\text{SnCl}_2$ [112].

В кристалле продукта, полученного из 2,3,4,5-тетрафторбензойной кислоты, этоксида натрия, дихлорида диметилолова и бензола при нагревании в течение 4 ч присутствуют две разные молекулярные конфигурации. Оба представляют собой четырехъядерные центросимметричные димерные комплексы, содержащие центральное четырехчленное кольцо Sn_2O_2 [115]. Различие между двумя модификациями состоит в том, что в первой атомы олова связаны мостиком с двумя карбоксилатными лигандами, а в другой мостиком из двух атомов Cl.



Для Sn(1) две метильные группы и атом $\mu_3\text{-O}$ занимают экваториальную плоскость, а два атома кислорода карбоксилатных лигандов – в аксиальном положении. Аксиальный угол OSnO составляет $170,8(3)^\circ$, длины связей $\text{Sn}-\text{O}$ изменяются в интервале 2,012(8)–2,253(9) Å. Поскольку каждый металлический центр Sn(IV) показывает индивидуальную координацию, геометрические параметры находятся в ожидаемых диапазонах для родственных структур [50].

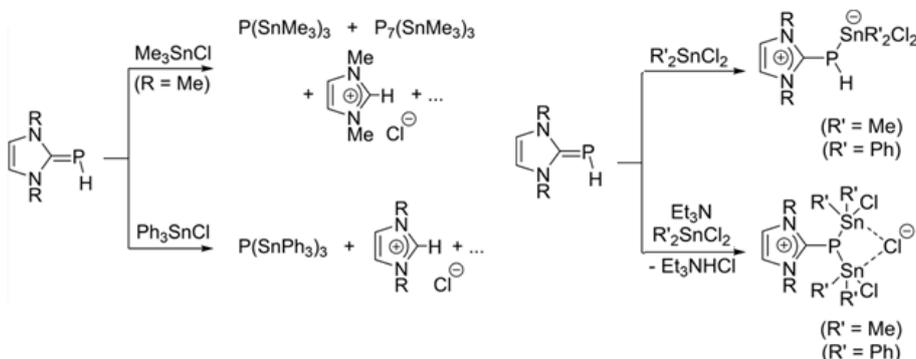
Смешением спиртовых растворов эквимольных количеств дихлорида $(4\text{-хлорфенил})_2\text{SnCl}_2$ и 2,2'-бипиридила с последующей перекристаллизацией бесцветного осадка из метанола получен аддукт (1:1) (**308**) с выходом 60 %, в котором атом олова координирован двумя атомами хлорида [$\text{Sn}-\text{Cl}$ 2,4772(6), 2,5285(6) Å], двумя атомами азота [$\text{Sn}-\text{N}$ 2,384(2), 2,366(2) Å] и двумя ипсо-атомами углерода [$\text{Sn}-\text{C}$ 2,153(3), 2,155(3) Å] [116].



Наблюдается значительное расхождение в длинах связей $\text{Sn}-\text{Cl}$, при этом 4-хлорфенильные группы расположены напротив друг друга. Хотя набор лигандов $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ близок к октаэдру, для

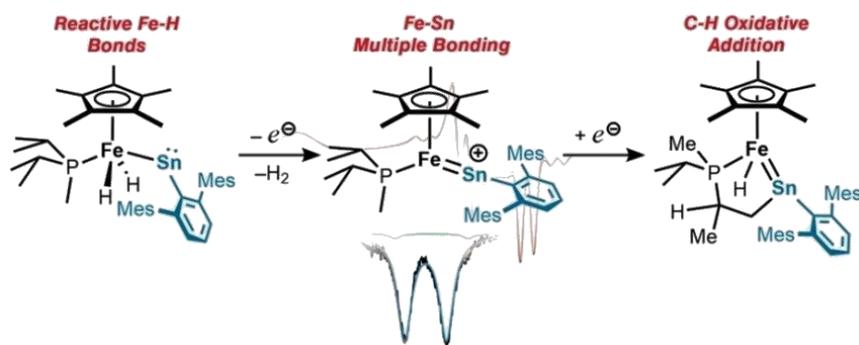
транс-углов отмечены отклонения от 180° до $162,43(6)^\circ$, что может быть объяснено узким хелатным углом NSnN ($69,47(8)^\circ$).

Реакции имидазолиофосфидов («имидазолиден-фосфиниденов») с оловоорганическими моно- и дигалогенидами протекают по разным схемам [117].



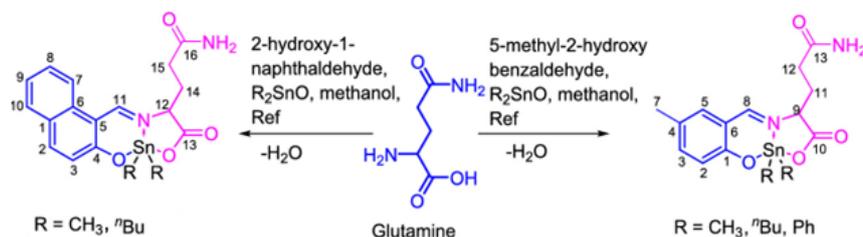
Исследования DFT показывают, что наблюдаемые структурно различные продукты представляют собой наиболее стабильные виды в конкретных условиях реакции, и указывают на то, что переключение между различными режимами реакции контролируется кислотностью Льюиса используемого электрофила.

Металлостаннилен $\text{Cp}^*(i\text{Pr}_2\text{MeP})(\text{H})_2\text{Fe-SnDMP}$ (**309**) ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$; DMP = 2,6-димезитилфенил), образованный миграцией водорода в предполагаемом $\text{Cp}^*(i\text{Pr}_2\text{MeP})\text{HFe}[\text{Sn}(\text{H})\text{DMP}]$, служит надежной платформой для исследования реакционной способности элементов основной группы переходных металлов [118].



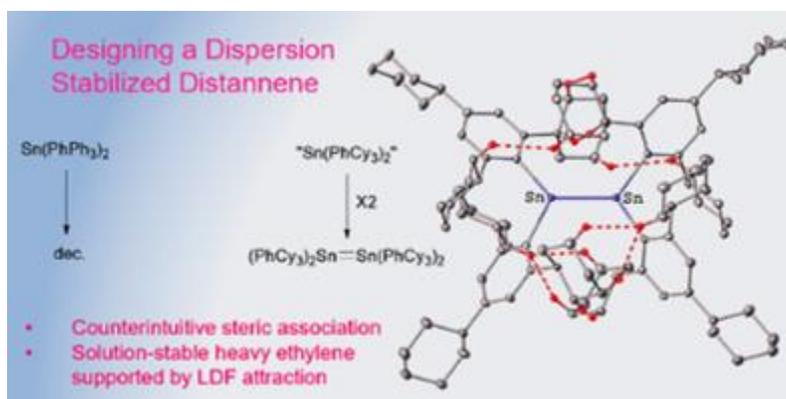
При одноэлектронном окислении **309** вытесняет H_2 с образованием координационно-ненасыщенного $[\text{Cp}^*(i\text{Pr}_2\text{MeP})\text{Fe}=\text{SnDMP}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**310**), который обладает сильно поляризованной кратной связью Fe–Sn, включающей взаимодействие неподеленной пары олова с железом. Данные ЭПР и мессбауэровской спектроскопии ^{57}Fe , а также исследования DFT показывают, что **310** в основном представляет собой радикал на основе железа с локализацией заряда на олове. При восстановлении **310** наблюдали активацию связи C–H фосфинового лиганда с образованием $\text{Cp}^*\text{HFe}(\kappa^2\text{-}(\text{P},\text{Sn})=\text{Sn}(\text{DMP})\text{CH}_2\text{CHMePMeiPr})$ (**311**).

Конъюгированные с глутамином оловоорганические соединения Шиффа, $[(\text{SBGlu-Naph})\text{Sn}(\text{Me})_2]$ (**312**), $[(\text{SBGlu-Naph})\text{Sn}(n\text{-Bu})_2]$ (**313**), $[(\text{SBGlu-Sali})\text{Sn}(\text{Me})_2]$ (**314**), $[(\text{SBGlu-Sali})\text{Sn}(n\text{-Bu})_2]$ (**315**) и $[(\text{SBGlu-Sali})\text{Sn}(\text{Ph})_2]$ (**316**) были синтезированы по реакции с альдегидом (2-гидрокси-1-нафталальдегид) для **312**, **313** и 5-метил-2-гидроксибензальдегидом (**314–316**) и соответствующим оксидом диорганолова [119].



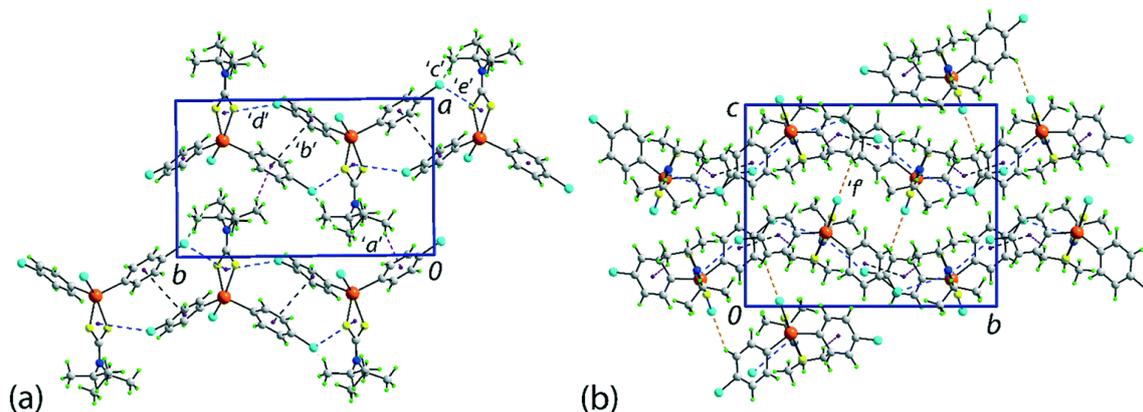
Соединения были охарактеризованы с использованием элементного микроанализа, спектроскопических методов (FT-IR, ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР и ^{119}Sn ЯМР), масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Основываясь на *in-silico* ADME (абсорбция, распределение, метаболизм и экскреция) и свойствах сходства с лекарственными средствами, соединения **312**, **314** и **315** были выбраны для исследования их свойств связывания ДНК/белка с ДНК тимуса теленка (CT-DNA) и бычьей ДНК, сывороточный альбумин (БСА) с помощью спектрофотометрии и спектрофлуориметрии. Интеркалативный способ связывания с CT-DNA был подтвержден моделированием молекулярного докинга. Соединения были проверены на их цитотоксическую активность в отношении двух линий раковых клеток человека; PC-3 (простата) и Mg-63 (остеосаркома) в разных концентрациях. Регрессионные модели на основе количественной зависимости структура – активность (QSAR) были разработаны и реализованы для соединений **312**, **314** и **315**, что позволило сделать вывод, что соединение **314** является наиболее потенциальным кандидатом для дальнейших исследований *in vivo*.

Реакцией эквивалентных количеств димерной литиевой соли лиганда-донора $\{\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Cy}_3)\cdot\text{OEt}_2\}_2$ (Cy = циклогексил) и дихлоридом олова был получен дистаннен $\{\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Cy}_3)_2\}_2$ (**317**) [120].

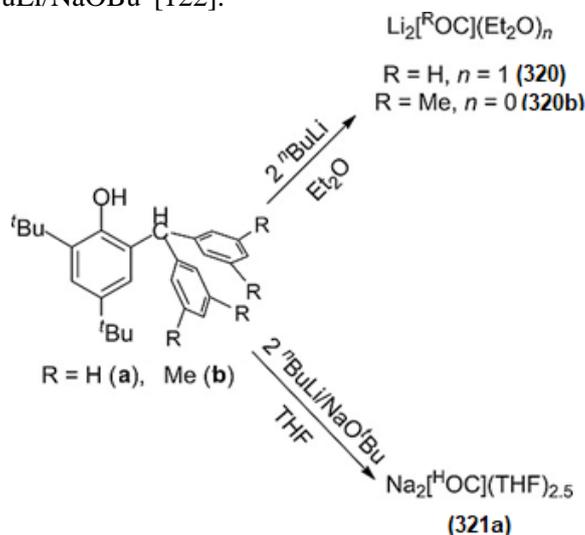


Дистаннен остается димерным в растворе, о чем свидетельствует его сигнал ЯМР ^{119}Sn при комнатной температуре ($\delta = 361,3$ м. д.) и электронный спектр, которые не меняются в диапазоне температур от -10 до 100 °C. Образование дистаннена, имеющего короткое расстояние Sn–Sn, равное $2,7005(7)$ Å, и значительно повышенную стабильность в растворе по сравнению со стабильностью других дистанненов, происходит из-за увеличения притяжения межлигандной лондонской дисперсии (LD), возникающего из-за множественных сближений лигандных фрагментов. Реакция 2 экв. $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Ph}_3)\cdot(\text{OEt})_2$ аналогичной формы, но менее объемного и менее богатого водородом $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Ph}_3)\cdot(\text{OEt})_2$ с SnCl_2 , дает мономерный станилен $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_2\text{-}2,4,6\text{-Ph}_3)_2$ (**318**), неустойчивый в растворе при температуре окружающей среды.

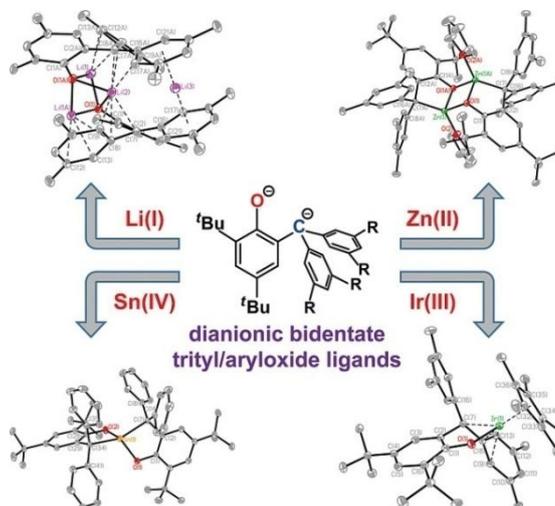
В дополнение к множеству традиционных нековалентных межмолекулярных взаимодействий, таких как контакты C–H…π (арен), C–H…Cl и π(арен)…π(хелатное кольцо), молекулярная упаковка в кристалле оловоорганического дитиокарбамата $\text{SnCl}(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\{\text{S}_2\text{CN}(\text{i-Pr})_2\}$ (**319**) демонстрирует взаимодействие C–Cl…π(хелатное кольцо) [121]. Наблюдаются взаимодействия метил-C–H…π(хлорфенил) вдоль оси *b*. Между независимыми хлорфенильными кольцами также наблюдаются стэкинг-взаимодействия, а также слабые контакты метил-C–H…Cl(хлорфенил). Также очевидны дополнительные взаимодействия с участием π-системы, определяемой хелатным кольцом. Здесь, исходя из критериев расстояния, атомы хлора, связанные с хлорфенильным кольцом, взаимодействуют с хелатным кольцом (Sn, S1, S2, C1) в приближении, близком к боковому. Вышеупомянутые контакты объединяются, чтобы поддерживать надмолекулярный слой в *ab*-плоскости с волнообразной топологией. Единственными направленными связями между слоями являются относительно слабые взаимодействия C–H…Cl с наиболее тесным участием связанного с оловом атома C11, взаимодействующего с атомом метил-Н (*b*).



Комплексы лития, содержащие бидентатные дианионные тритил/арилоксидные лиганды $\text{Li}_2[\text{ROC}](\text{Et}_2\text{O})_n$ ($[\text{R}^-\text{OC}]^{2-} = [\kappa^2\text{-O,C-OC}_6\text{H}_2\text{-2-C(3,5-R}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{-4,6-tBu}_2]^{2-}$ (**320a**, $\text{R} = \text{H}$, $n = 1$ и **320b** $\text{R} = \text{Me}$, $n = 0$), синтезированы двойным металлизацией *орто*-бензгидрильных фенолов ${}^t\text{BuLi}$. Аналогичным образом соединение натрия $\text{Na}_2[\text{HOC}](\text{THF})_{2.5}$ было получено при обработке фенола $\text{H}_2[\text{HOC}]$ двумя экв. ${}^t\text{BuLi/NaOBu}^t$ [122].

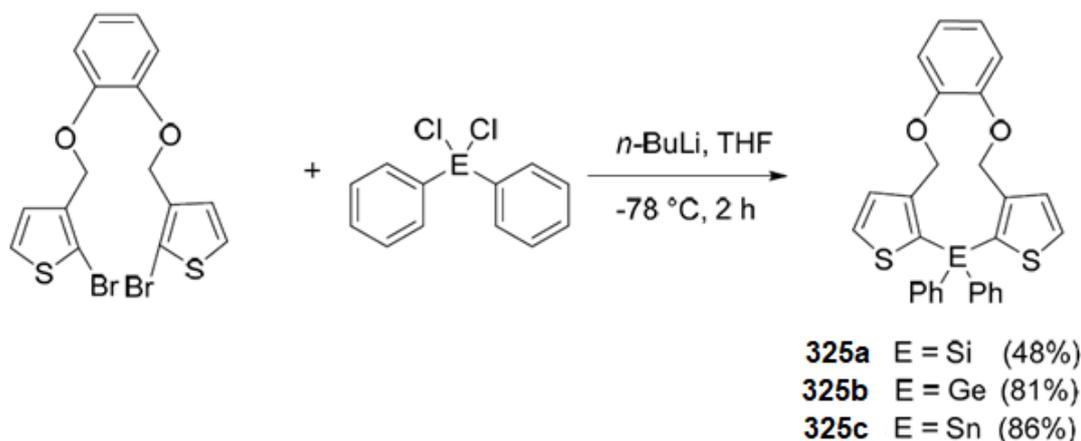


Соединения лития были использованы для получения других металлокомплексов, нанесенных на лиганды $[\text{ROC}]^{2-}$, а именно $\{\text{Zn}[\text{ROC}](\text{THF})_2\}_2$ ($\text{R} = \text{H}$ (**322a**) или Me (**322b**)), $\text{Sn}[\text{HOC}]_2$ (**323**) и $\text{Cp}^*\text{Ir}[\text{MeOC}]$ (**324**), $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, по реакциям метатезиса солей с галогенидами металлов.



Методом рентгеноструктурного анализа установлено строение всех металлокомплексов. Было обнаружено, что нуклеарность этих металлокомплексов и способ координации лигандов $[\text{ROC}]^{2-}$ сильно зависят от идентичности металлоцентров. Кроме того, было обнаружено, что соединение **320a** легко окисляется, что было установлено как электрохимическим исследованием, так и исследованием реакционной способности.

Уникальные одиннадцатичленные кольца, содержащие кремний, германий и олово, были синтезированы с хорошим выходом по реакциям соответствующих 1,2-бис((2-бромтиофен-3-ил)метокси)бензолов с $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{ECl}_2$, где E = Sn, Ge, Si [123].

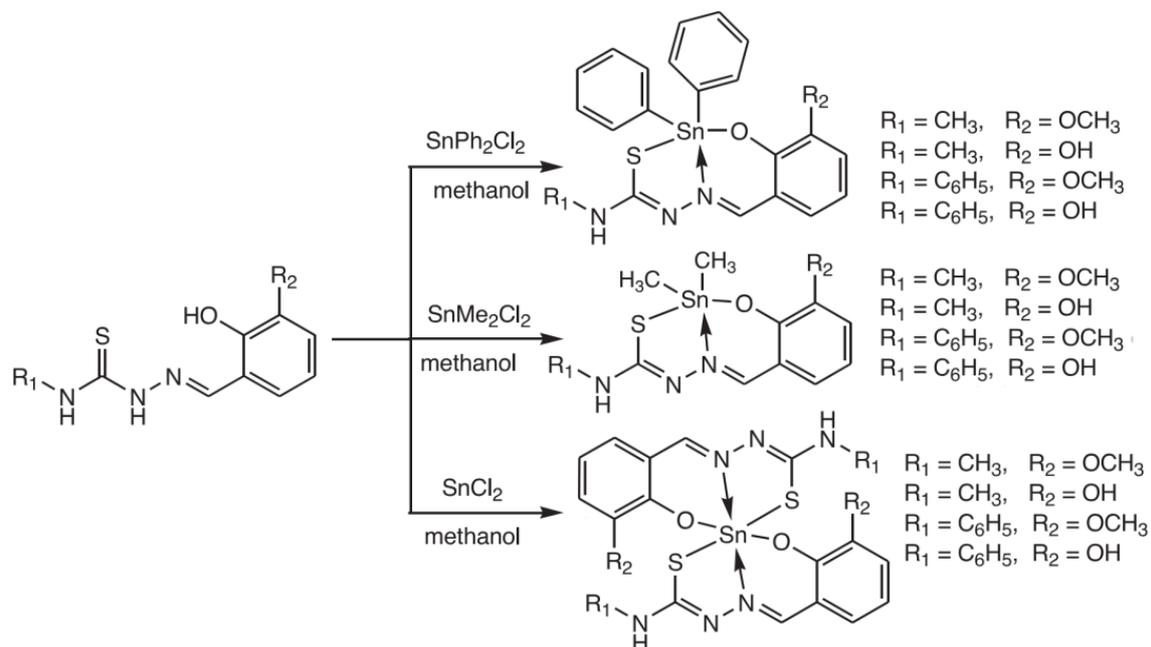


Как подтверждено функциональной теорией плотности (DFT), расчеты ($\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2\text{Sn}$) предполагают уникальную кристаллическую структуру, которая оставляет больше места вокруг атома олова по сравнению с кристаллической структурой соответствующего соединения Ge. В последнем центральная полость совершенно открыта, тогда как в первом одна из метиленовых групп может загибаться внутрь. Другим следствием является влияние на плоскости ароматических колец, фланкирующих гетероцикл. В случае Ge бензольное кольцо отогнуто от центральной полости, тогда как в случае Sn оно свернуто почти параллельно мнимой оси, проходящей через центр кольца. Исследования термического анализа (методы ТГА и ДСК) этих одиннадцатичленных колец предполагают потерю фенильной группы на первом этапе разложения. Температура разложения снижалась по сравнению с Si-содержащим гетероциклом к Ge и была самой низкой для Sn-содержащего гетероцикла.

На основе 2-фенилмасляной кислоты были получены четыре оловоорганических комплекса $\text{R}_3\text{SnL}/\text{R}_2\text{SnL}_2$, где L=2-фенилбутират, R=метил (**327**), бутил (**328**), октил (**329**). 2-Фенилбутират координируется с атомом олова через карбоксилатную группу, о чем свидетельствуют данные FT-IR и ^{13}C ЯМР [124]. По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов для комплекса **329** наблюдалась косо-трапецидальная бипирамидальная геометрия. Полученные комплексы оценивали на антибактериальное действие в отношении четырех фитопатогенов, а именно *Xanthomonas vesicatoria*, *Erwinia carotovora*, *Ralstonia solanacearum* и *Xanthomonas oryzae*. Результаты показали, что комплексы обладают высокой биологической активностью. Гемолиз *in vitro* был выполнен с использованием свежих эритроцитов человека (эритроцитов) с различными концентрациями комплексов, и данные показали, что эти комплексы могут быть использованы в качестве потенциальных лекарств. ДНК-связывающий потенциал комплексов исследовали с помощью УФ-видимой спектроскопии, которая предполагает интеркалирующий режим связывания. Проводили кондуктометрические измерения для изучения взаимодействия комплексов с бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и более высокого значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ), а отрицательная свободная энергия Гиббса мицеллообразования (ΔGm) указывает на сильную связывающую способность комплексов с бромидом цетилтриметиламмония.

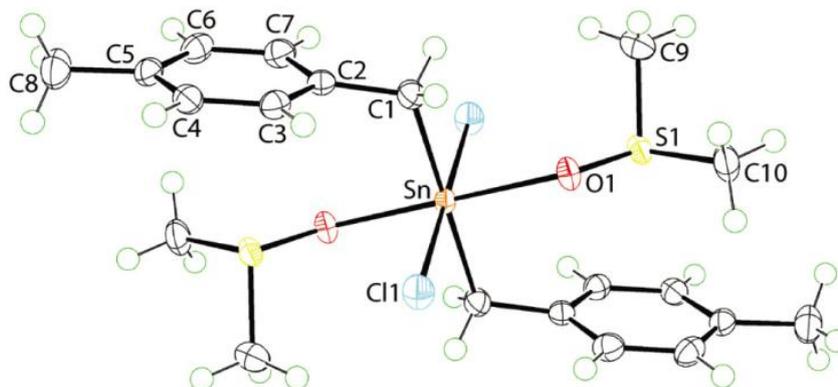
Двенадцать соединений олова (IV) получили из четырех тридентатных тиосемикарбазоновых оснований Шиффа 4-метил-3-тиосемикарбазида с 2-гидрокси-3-метоксибензальдегидом, 4-фенил-3-тиосемикарбазида с 2, 3-дигидроксибензальдегидами и $\text{R}_2\text{Sn}(\text{Ln})$, $\text{Sn}(\text{Ln})_2$ (где R = Ph,

Me), охарактеризовали анализом, ИК-, УФ-, масс-спектрометрией и многоядерной ЯМР (^1H , ^{13}C и ^{119}Sn) спектроскопией и исследовали их биологическую активность [125].



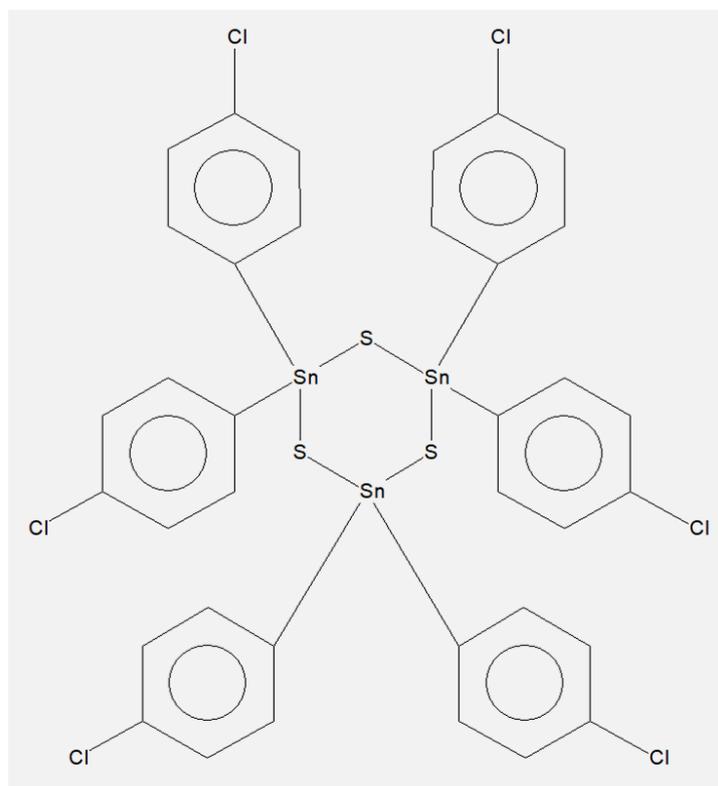
Рентгеноструктурный анализ $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{L}2)$ и $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{L}2)$ ($\text{L}2\text{H}2$ представляет собой 2-(2-гидрокси-3-метоксибензилиден)-N-фенилгидразинкарботиоамид) выявил различную координационную геометрию для комплексов олова, приближающуюся к тригонально-бипирамидальной. Определена цитотоксическая активность соединений в отношении панели из десяти линий раковых клеток (HT29 (толстая кишка), U87 и SJ-G2 (глиобластома), MCF-7 (молочная железа), A2780 (яичник), H460 (легкое), A431 (кожа), DU145 (простата), BE2-C (нейробластома) и MIA (поджелудочная железа) и одна нормальная клеточная линия, MCF-10A (нормальная грудь)). Тиосемикарбазоно-вые основания Шиффа, а также соединения дифенилолова продемонстрировали сильную способность ингибировать рост раковых клеток с особой селективностью в отношении HT29, MCF-7, A2780, A431, BE2-C, SJ-G2 и клеточные линии MIA. Взаимосвязь структура – активность всех этих соединений была изучена путем оценки влияния алкильных и арильных групп, присоединенных к основной цепи тиосемикарбазона, метокси/гидроксильных групп, присутствующих в *meta*-положении фенильного кольца, и алкильных или арильных групп при атомах олова.

В продолжении исследования структурной химии аддуктов дигалогенидов диорганолова и диорганосульфоксидов, которые могут, в зависимости от числа координированных молекул диорганосульфоксида, принимать пяти и шестикоординатную геометрию, нагреванием исходных реагентов в этаноле синтезирован с выходом 54 % и структурно охарактеризован аддукт ди(4-метилбензил)олово дихлорид с диметилсульфоксидом (1:2) (**330**) [126].



Атом Sn, расположенный в центре инверсии, гексакоординирован внутри *транс*-донорного набора $C_2Cl_2O_2$, определяемого метилен-C1 [2,1652(15) Å], ДМСО-O1 [2,2508(10) Å] и хлоро-Cl1 [2,5709(4) Å] атомами. Фенильное кольцо бензильного остатка свернуто и расположено над молекулой ДМСО.

Соединение олова с центральным циклом Sn_3S_3 (**331**) получено в качестве побочного продукта реакции ди(4-хлорфенил)оловодихлорида с дитиокарбаматным лигандом, синтезированным из сероуглерода, ди-*n*-бутиламина и сероуглерода в метаноле [127].

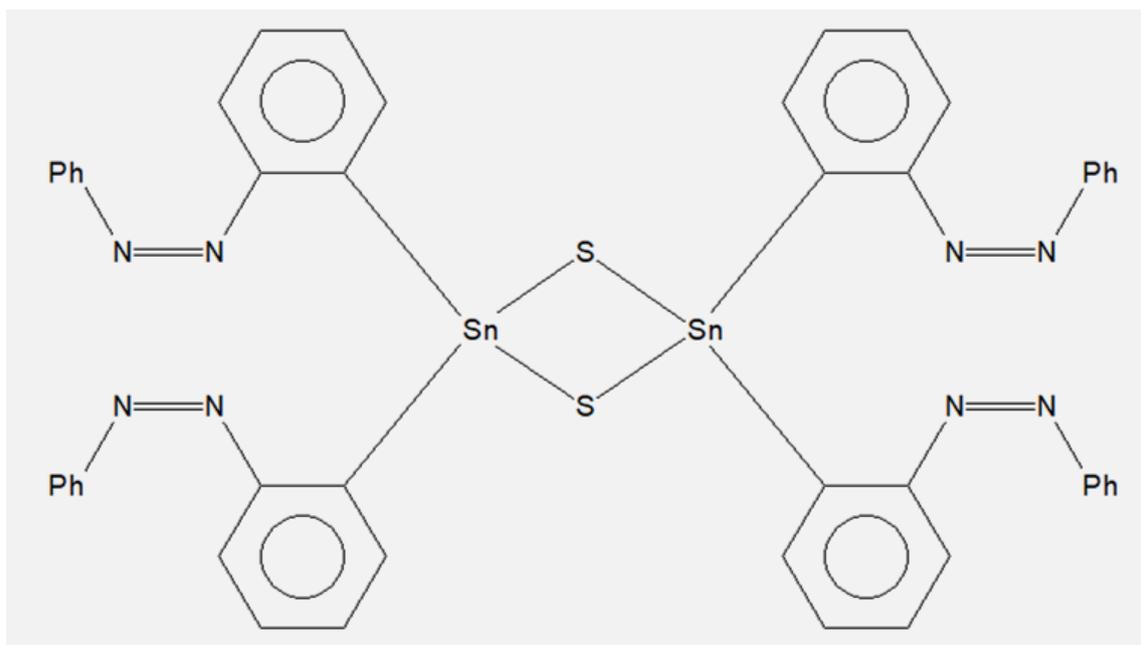


После перекристаллизации осадка из диметилсульфоксида получили кристаллы с т. пл. 125–128 °С с выходом 9 %.

Исследованы реакции перераспределения Кочешкова на производных шестикоординированного олова(IV) с использованием аксиально-координированной системы мезо-тетрафенилпорфирина Sn(IV) с аксиально-*транс*-дихлор- и *транс*-диацетилидозамещенными производными [128]. Неподвижный четырехзубый порфириновый лиганд позволяет детально исследовать эти сложные реакционные системы на высококоординированных формах олова(IV). Селективно синтезирован и описан ряд аксиально несимметрично замещенных порфиринов Sn(IV).

Пять новых противомикробных карбодитиоатов олова(IV) Me_2SnClL (**332**), Me_2SnL_2 (**333**), Et_2SnClL (**334**), Et_2SnL_2 (**335**), Bu_2SnClL (**336**), Bu_2SnL_2 (**337**), (где L = 3,4-дигидроизохинолин-2-(1H)-карбодитиоат) синтезированы кипячением хлоридов олова(IV) с лигандом в сухом толуоле в течение 7–8 часов [129]. В соединениях **332**, **334** и **336** атомы олова пентакоординированы, в то время как в комплексах **333**, **335** и **337** наблюдается октаэдрическая координация. 1H -, ^{13}C - и ^{119}Sn -ЯМР-спектроскопию использовали для оценки геометрии соединений в растворенном состоянии. Было замечено, что **332**, **334**–**336** полностью диссоциируют в растворе и проявляют тетраэдрическую геометрию, тогда как **333** и **337** проявляют пентакоординатную геометрию после частичной диссоциации в растворе. Выраженная активность всех соединений наблюдалась в отношении пяти различных штаммов бактерий.

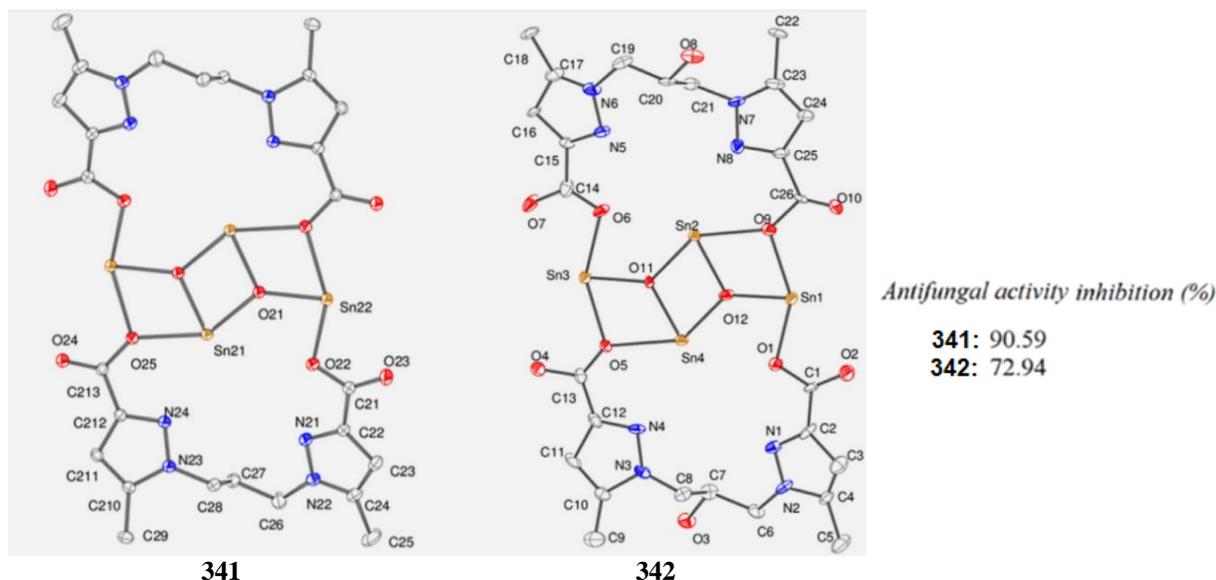
Биядерный диорганоловосульфид $[R_2Sn(\mu-S)]_2$ (**338**) (R = 2-фенилазофенил) с внутримолекулярной координацией $N \rightarrow Sn$ был синтезирован при комнатной температуре из исходного дихлорида R_2SnCl_2 и сульфида натрия в растворе ацетон-метанол (1:1) [130].



Молекулярная структура **338** была охарактеризована с помощью рентгеновской кристаллографии монокристалла и другими экспериментальными методами, такими как ^1H , ^{13}C и ^{119}Sn ЯМР, ESI-MS, FTIR-спектроскопия. Атомы олова имеют искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию. Анализ орбиталей естественных связей (NBO) показал, что в комплексе **338** присутствуют три ионных связи ($2\text{Sn}-\text{C}$ и $\text{Sn}-\text{S}$) и две координационные связи лиганда с металлом ($\text{S}\rightarrow\text{Sn}$ и $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$). Комплекс **338** проявлял значительную бактерицидную активность как в отношении грамположительных, так и в отношении грамотрицательных бактерий.

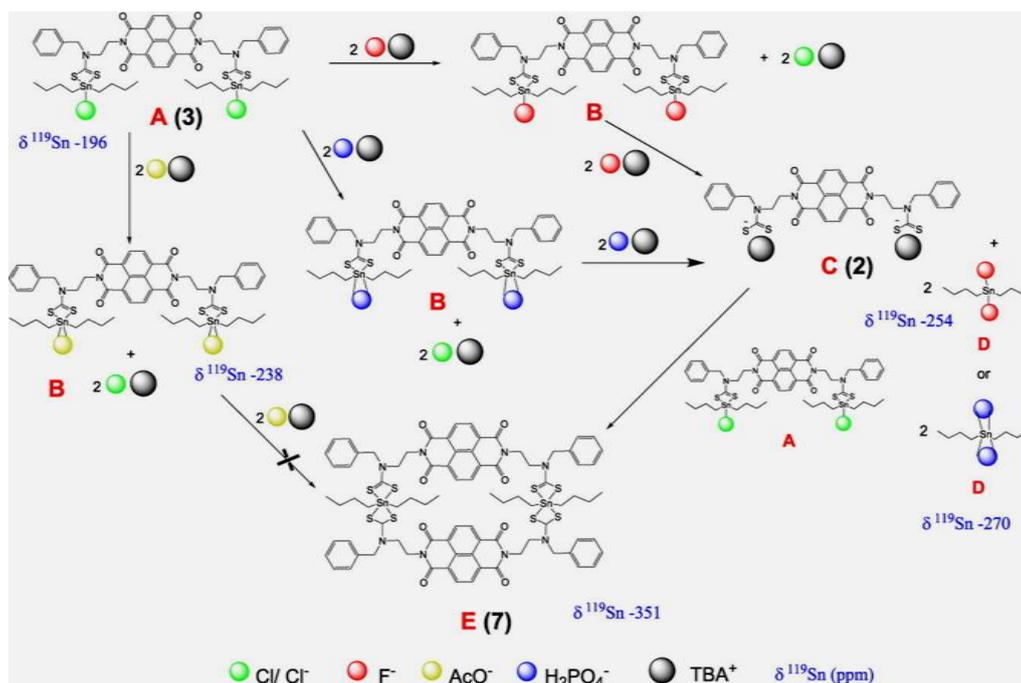
Два комплекса олова (**339** и **340**) синтезировали из 4-(4-гидроксиафтализо)-бензойной кислоты с хлоридом триметилолова(IV) в безводном метаноле с использованием триэтиламина в качестве основания и из 3-(2-гидроксиафтализо)-бензойной кислоты и оксида дибутилолова(IV) в безводном толуоле соответственно [131]. Полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и многоядерной (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn) ЯМР-спектроскопии. Строение полученных комплексов олова установлено с помощью PCA и ^{119}Sn -ЯМР-спектроскопии. В полимере **339** атомы олова имеют слегка искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию, при этом экваториальная плоскость занята тремя метильными группами, в аксиальных позициях находятся карбоксилатный атом кислорода и феноксидный кислород другого лиганда. Тетраядерный **340** имеет структуру типа *бис*[дикарбоксилатотетраорганодистанноксана] с нецентросимметричным ядром Sn_2O_4 , где центральное кольцо Sn_2O_2 связано с двумя экзоциклическими ионами олова через μ_3 -оксоатомы. Координационная геометрия вокруг экзо- и эндоциклических ионов олова – искаженно-октаэдрическая и деформированная квадратно-пирамидальная соответственно. Спектральное исследование ЯМР ^{119}Sn показало наличие четырехкоординатного тетраэдра **339** и шести- и пятикоординатные структуры вокруг экзо- и эндоциклических ионов олова для **340** в растворе.

Реакцией бипиразол-дикарбоновых кислот $\text{L1} = 1,1'$ -(пропан-1,3-диил)бис(5-метил-1Н-пиразол-3-карбоновая кислота) и $\text{L2} = 1,1'$ -(2-гидроксипропан-1,3-диил)бис(5-метил-1Н-пиразол-3-карбоновая кислота) с оксидом ди-(н-бутил)олова получены два комплекса олова (**341** и **342** соответственно), которые охарактеризованы с помощью ЯМР-, ИК- и УФ-видимой спектроскопии, а также PCA [132].



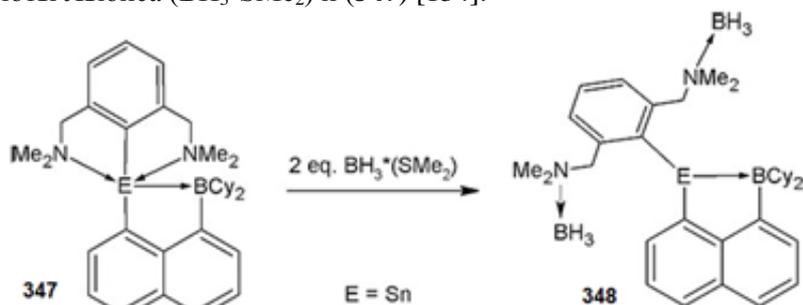
По данным РСА, оба комплекса представляют собой centrosymметричные макроциклы и содержат тетраядерный четырехядерный лестничный органо-оксотиновый кластер. Установлено, что два атома Sn являются пятикоординированными, а два других – четырехкоординированными. Исследована противогрибковая активность комплексов **341** и **342** и сравнивается с активностью соответствующих лигандов против патогенного штамма *Fusarium oxysporum* f. sp. альбединис. Показано, что комплексы олова обладают фунгицидной активностью более высокой, чем у лигандов L1 и L2.

Четыре *bis*[хлордиорганололово(IV) и триорганололово(IV) дитиокарбаматных] комплекса получили из диимида нафталина (NDI) $\text{NDI}-[(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CS}_2\text{SnR}_2\text{X})]_2$, (R = *n*-Bu, X = Cl **343**; R = Me, X = Cl **344**; R = Ph, X = Cl **345**; R = X = Me **346**) и триэтиламоний((1,3,6,8-тетраоксо-1,3,6,8-тетрагидробензо[*lmn*][3,8]фенантролин-2,7-диил)*bis*(этан-2,1-диил)*bis*(бензилкарбамодитиоата) [133]. Все соединения охарактеризованы методами ИК, а также спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Комплексы **343–346** также охарактеризованы методом ЯМР ^{119}Sn . Кроме того, комплекс **343** был дополнительно охарактеризован рентгеноструктурным анализом монокристаллов. Кристаллографическое исследование комплекса **343** показало, что атом олова имеет промежуточную между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной координацию.

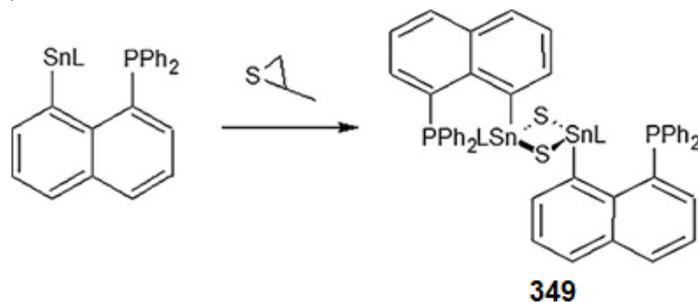


Взаимодействие комплексов **343–346** с анионами (CH_3CO_2^- , F^- , H_2PO_4^-) в CDCl_3 исследовали методами УФ/видимого, флуоресцентного титрования и титрования ЯМР ^{119}Sn . Присоединение указанных анионов к комплексам **343–346** приводит к замещению хлоридного лиганда у атома олова(IV). Однако избыток F^- или H_2PO_4^- вызывает самосборку комплексов **343** и **345** в соответствующие им биядерные металломакроциклы.

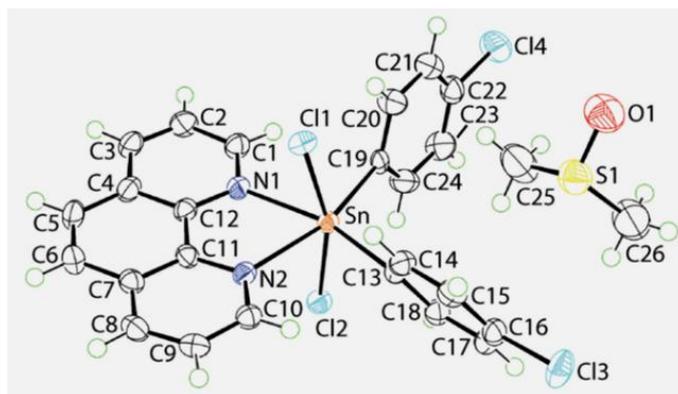
Синтезировано перизамещенное производное нафталина, а именно N-координированный станилен 1- BCy_2 -8- $[(\text{BH}_3)_2\text{L}]\text{Sn}-\text{C}_{10}\text{H}_6$ (**348**), в котором обе группы NMe_2 лиганда L координированы BH_3 , из кислоты Льюиса ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$) и (**347**) [134].



Селективным окислением атома Sn(II) получен оловоорганический сульфид $[1\text{-PPh}_2\text{-8-LSn}(\text{C}_{10}\text{H}_6)(\mu\text{-S})_2]$ (**349**).



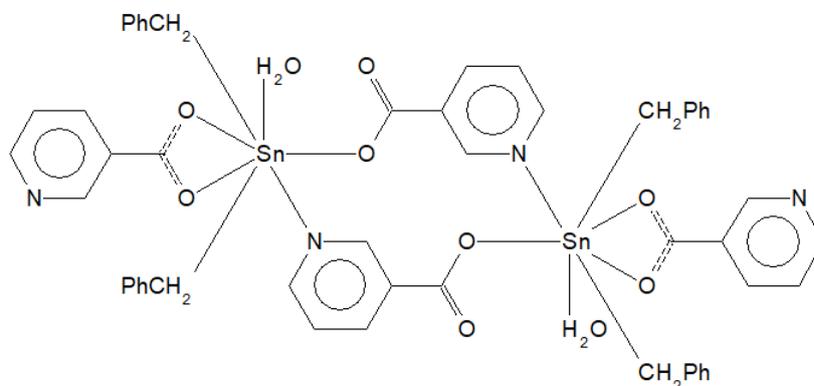
Нагреванием раствора эквимольных количеств ди(4-хлорфенил)оловодихлорида и 1,10-фенантролина в 95%-ном этаноле в течение 1 ч при перемешивании получен с выходом 37 % аддукт (1:1), в котором атом Sn координируется двумя атомами *цис*-ипсо-С 4-хлорфенильных заместителей, двумя атомами *транс*-Cl и двумя атомами *цис*-N хелатирующей молекулы 1,10-фенантролина, в результате чего комплекс имеет искаженную октаэдрическую геометрию (**350**) [135].



Три *транс*-угла ClSnCl [$162,76(2)^\circ$], NSnN [$162,17(9)^\circ$ и $162,03(8)^\circ$] показывают отклонения от идеальных 180° , но наибольшее отклонение от правильной геометрии наблюдается в хелатном угле NSnN , равном $70,56(8)^\circ$.

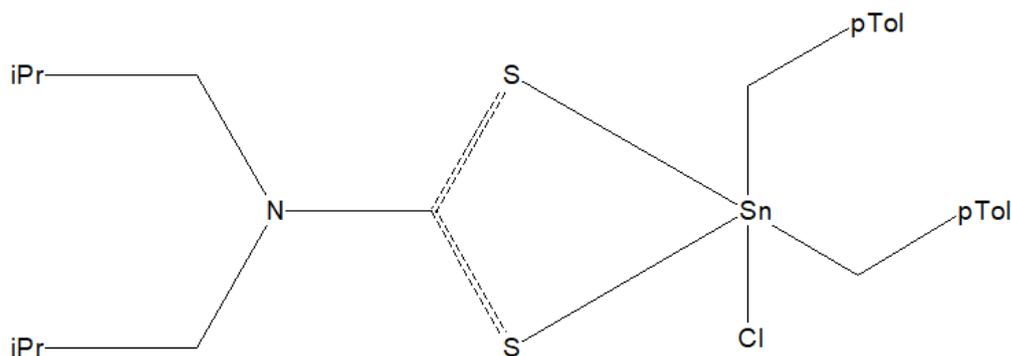
Известно, что оловоорганические карбоксилаты принимают очень широкий спектр структурных мотивов в своих кристаллах [50], часто зависящих капризным образом от отдаленных заместителей, связанных с карбоксилатными лигандами. Молекулы общей формулы $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CR}')_2(\text{OH}_2)$, как правило, имеют пентагонально-бипирамидальную геометрию с хелатирующими карбоксилатными лигандами и молекулой воды с атомами O в пентагональной плоскости и органическими заместителями при атоме металла в аксиальных положениях. Однако в кри-

сталле центросимметричного двухядерного продукта реакции оксида дибензилолова и никотиновой кислоты (1:2 мольн.) (**351**), полученного нагреванием реагентов в 95%-ном этаноле в течение 3 часов с выходом 47 %, наблюдаются два различных способа координации карбоксилатных лигандов (два терминальных и два мостиковых) [136].



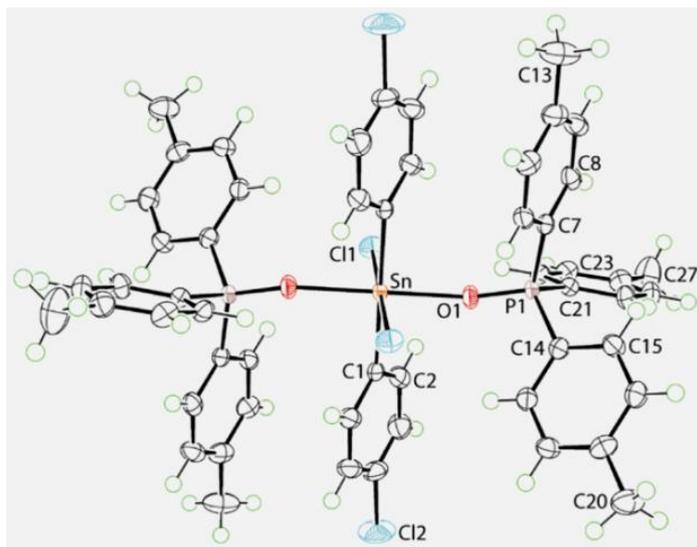
Если в бидентатных терминальных карбоксилатных лигандах длины связей Sn–O равны 2,3253(12) и 2,4276(12) Å, то мостиковые карбоксилатные лиганды связываются с атомом олова через карбоксильный атом кислорода [Sn–O 2,2542(12) Å], при этом наблюдается координация карбонильного атома кислорода и атома азота остатка никотиновой кислоты с атомом олова (расстояния Sn…O и Sn…N равны 3,6515(13) Å и 2,5337(15) Å соответственно). Пятое положение в пятиугольной плоскости занимает атом кислорода [Sn…O 2,2021(13) Å], расстояния между атомами углерода аксиально расположенных [угол CSnC 171,93(7)°] бензильных лигандов и атомом олова [Sn–C 2,1484(18) и 2,1470(18) Å] близки к сумме ввалентных радиусов атомов-партнеров.

В оловоорганических системах $R_2Sn(S_2CNR'R'')Cl$ постоянно наблюдается только один структурный мотив, основанный на искаженной тригонально-бипирамидной геометрии из-за асимметричного способа координации дитиокарбаматного лиганда [50]. В работе [137] сообщается о синтезе и особенностях строения продукта (**352**), полученного из эквимольных количеств диизобутилдитиокарбамата калия и ди(4-метилбензил)оловодихлорида в метаноле с выходом 49 %. Показано, что атом Sn в $(4-MeC_6H_4CH_2)_2Sn[S_2CN(i-Bu)_2]Cl$ асимметрично координирован дитиокарбаматным лигандом [Sn–S 2,4641(4), 2,7434(4) Å], хлором [Sn–Cl 2,5027(4) Å] и двумя алкильными лигандами [Sn–C 2,1594(14) и 2,1574(15) Å].



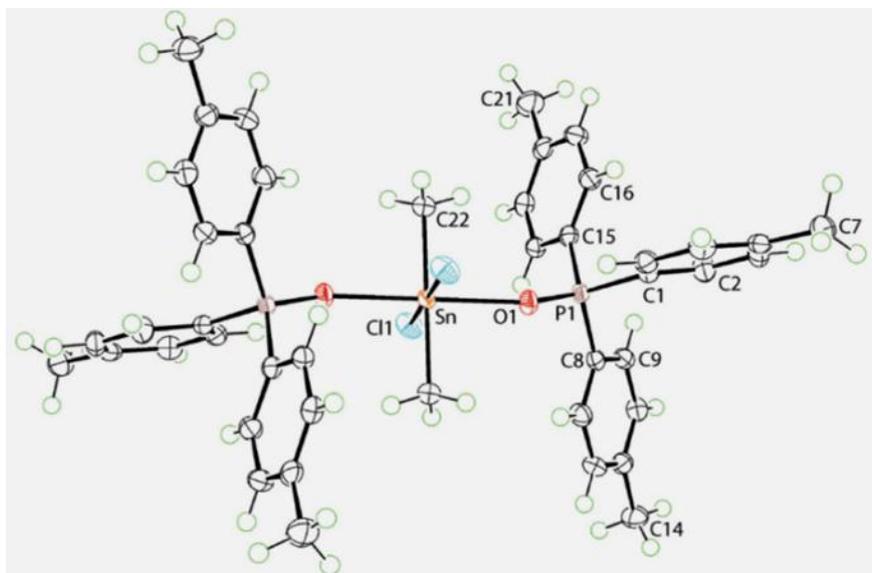
Квадратно-пирамидальная геометрия сильно искажена (углы ClSnS, CSnC и SSnS составляют 154,415(11)°, 133,56(6)° и 68,697(11)° соответственно). Параметры дитиокарбаматного лиганда соответствуют ожидаемым тенденциям: более длинная связь C–S [1,7462(15) Å] связана с самой короткой связью Sn–S, а более короткая связь C–S [1,7145(15) Å] связана с более длинной связью Sn–S.

В продолжение исследования строения аддуктов кислородсодержащих соединений с производными олова R_2SnCl_2 , имеющих довольно простую *транс*-координационную $C_2Cl_2O_2$ геометрию [50], изучены синтез и строение еще одной моноядерной структуры этого типа $(4-ClC_6H_4)_2SnCl_2[O=P(4-tolyl)_3]_2$ (**353**) [139], полученной нагреванием в 95%-ном этаноле в течение 1 часа смеси ди(4-хлорфенил)оловодихлорида и три(4-толил)фосфиноксида (1:2 мольн.) с выходом 46 % [138].



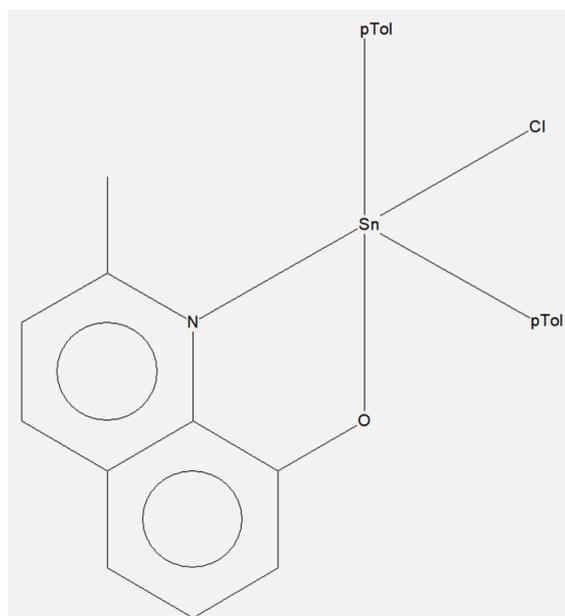
Показано, что в молекуле **353** атом Sn расположен в центре инверсии и, как и предполагалось, октаэдрически координирован атомами *inco*-C (2,1441(15) Å), Cl (2,5333(4) Å) и оксида-О (2,1746(11) Å). Угол SnOP составляет 152,99(7)°, что свидетельствует о значительном отклонении от линейного угла. Благодаря расположению атома Sn в центре инверсии, если смотреть на молекулу по оси OSnO, фенольные кольца располагаются в шахматном порядке. Пара колец, связанных Sn и P, обращена друг к другу в молекуле, что указывает на внутримолекулярное стэкинг-взаимодействие $\pi \cdots \pi$; межцентроидное расстояние составляет 3,7847(10) Å с углом наклона 3,73(8)°.

По описанной в предыдущей работе схеме получали аналогичный аддукт дихлорида диметиллолова с оксидом три(4-толил)фосфина (**354**) с выходом 30 % [139].



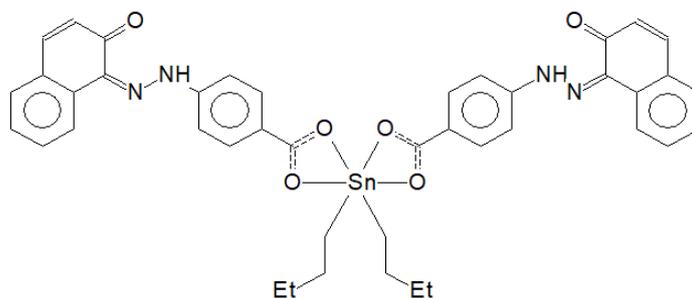
Атом Sn имеет октаэдрическое окружение, расположен в центре инверсии и координируется связанными по симметрии парами атомов C [2,1168(15) Å], Cl [2,5735(4) Å] и O [2,2387(11) Å]. Угол SnOP изогнут и составляет 147,60(7)°. Строение комплекса весьма сходно с описанным выше, однако присутствие электроположительных метильных групп при атоме олова приводит к укорочению связей Sn–C и удлинению связей Sn–Cl, Sn–O.

Нагреванием смеси эквимольных количеств ди(4-метилфенил)оловодихлорида и 2-метил-8-хинолинола в 95%-ном этаноле в течение 1 часа получен их аддукт (1:1) (**355**) с выходом 71 % [140].



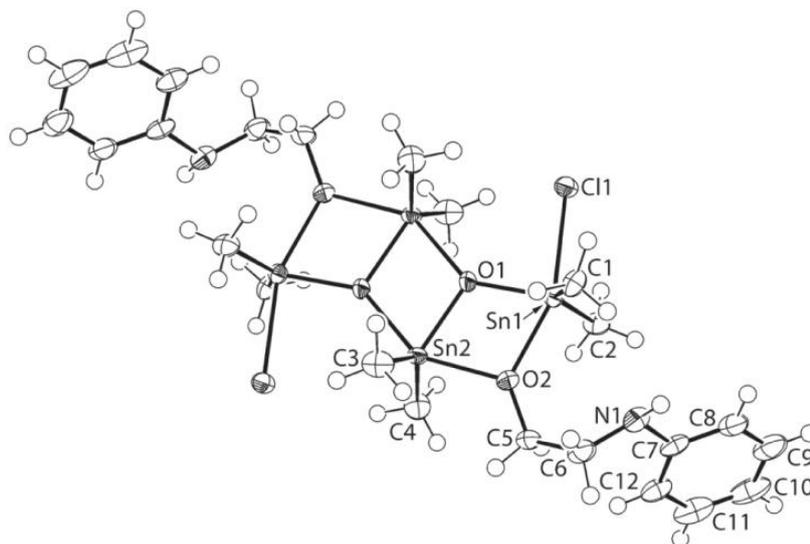
В аддукте **355** атом Sn имеет пента-координацию в наборе доноров *cis*-C₂ClNO, определяемом ипсо-С [Sn-C 2,1285(15), 2,1214(16) Å], пиридил-N [Sn-N 2,3189(14) Å], феноксид-О [Sn-O 2,0424(12) Å] и Cl [Sn-Cl 2,4489(4) Å] атомами. Координационная геометрия сильно искажена: самый широкий угол 132,45(6)° соответствует углу C_{ipso}SnC, а самый узкий угол (75,75(5)°) – хелатному углу O_{phenoxide}SnN, что соответствует средней между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной геометрией.

Комплексы дибутилолова(IV) **356–358** были синтезированы реакцией либо оксида дибутилолова(IV), либо дихлорида дибутилолова(IV) с 2/4-(2-гидроксиафтализо)-бензойными кислотами в различных стехиометрических соотношениях [141]. Комплексы охарактеризованы с помощью элементного анализа и УФ-, ИК- и многоядерной (¹H, ¹³C и ¹¹⁹Sn) ЯМР-спектроскопии. Геометрию и способ координации вокруг атомов олова в комплексах в твердом состоянии определяли методом рентгеноструктурного анализа. Комплекс **356** имеет биядерную структуру с искаженной квадратно-пирамидальной геометрией вокруг каждого атома Sn. Соединение **357** имеет структуру типа *bis*[дикарбоксилатотетраорганодистанноксана] {[R₂Sn(O₂CR')]₂O}₂, содержащую центросимметричное ядро Sn₂O₄, в котором кольцо Sn₂O₂ связано с экзоциклическим атомом олова через μ₃-оксоатомы О. Координационная геометрия вокруг экзо- и эндоциклических атомов олова была промежуточной между квадратно-пирамидальной и тригонально-бипирамидальной и искаженно-октаэдрической соответственно. В **358** координационная сфера вокруг атома олова имеет косо-трапезиевидную бипирамидальную геометрию.



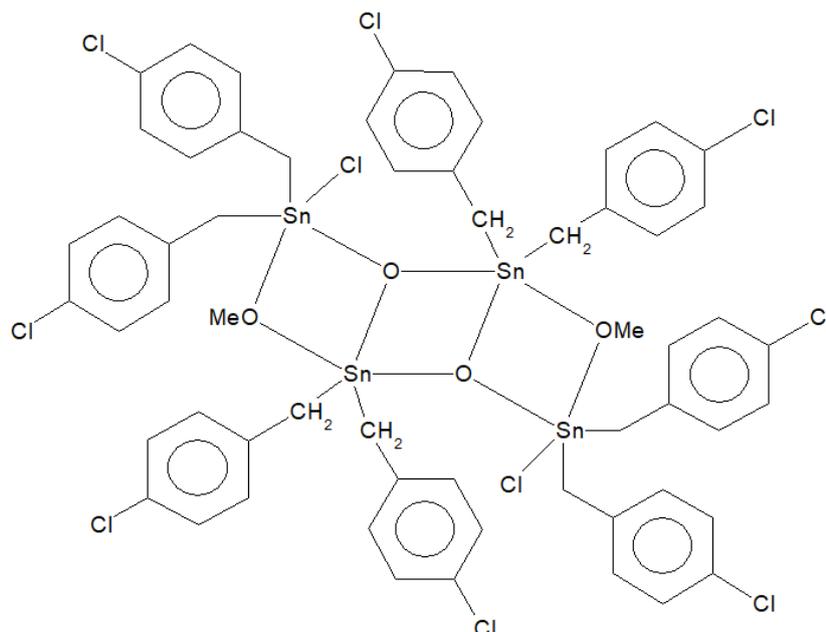
Исследование ЯМР ¹¹⁹Sn показало 5-координатную структуру в комплексах **356** и **358** в растворенном состоянии, тогда как в **357** геометрия вокруг экзо- и эндоциклических атомов олова оказалась пяти- и шестикоординатной соответственно. Таким образом, твердотельная структура **356** и **357** сохраняется в растворе, тогда как у **358** твердотельная структура диссоциирует. Также была изучена противодиабетическая активность комплексов, и результаты анализов показали значительную активность соединения **357** по сравнению с соединениями **356** и **358**.

Известно, что дихлориды диорганолова подвержены гидролизу до оксидо-кластеров, обладающих потенциальной противоопухолевой активностью. Именно с этой целью был синтезирован оксидо-кластер тетраолова $\{[(\text{Me}_2\text{SnCl})(\text{Me}_2\text{Sn})(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Ph})]\text{O}\}_2$ (**359**) с выходом 16 % из эквимольных количеств дитиокарбаматной соли $\text{K}[\text{S}_2\text{CN}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ и дихлорида диметилолова в метаноле и определена его кристаллическая структура [142].

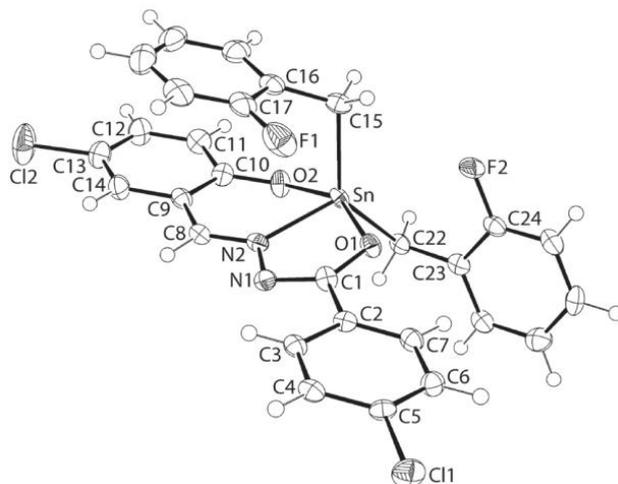


Центросимметричная молекула построена вокруг центрального ядра Sn_2O_2 , содержащего эндоциклические атомы олова. Оксидо-атом ядра $\mu_3\text{-O}(1)$ также связывается с экзоциклическим атомом Sn. В ядре длины связей Sn–O составляют 2,049(2) и 2,118(2) Å, а валентные углы OSnO ($73,76(10)^\circ$) и SnOSn ($106,24(10)^\circ$) указывают на то, что ядро имеет форму искривленного ромба.

Перекристаллизацией ди(4-хлорбензил)оловодихлорида из смеси метанол/ацетон с выходом 6 % получен четырехядерный комплекс олова (**360**), содержащий центральное ядро Sn_2O_2 [143].



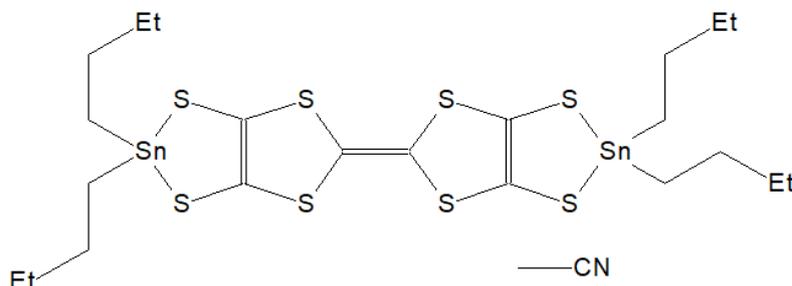
Нагреванием смеси эквимольных количеств дихлорида ди(2-фторбензил)олова и 4-хлор-N'-(5-хлор-2-гидроксibenзилиден)бензогидразид в растворе метанола с выходом 17 % продукт замещения двух атомов хлора (**361**) [144].



Атом олова связан двумя метилен-углеродными атомами бензильных заместителей, а также донорными атомами кислорода и азота тридентатного гидразонного лиганда. Длины связей Sn–O [2,139(5) и 2,101(5) Å] различны и короче, чем длина связи Sn–N [2,173(6) Å]. Имеющийся набор лигандов C₂NO₂ определяет сильно искаженную координационную геометрию, на что указывают валентные углы OSnO [153,5(2)°] и CSnC [131,8(3)°]. Тридентатный способ координации дианиона основания Шиффа приводит к образованию пяти- и шестичленных хелатных колец. Острые углы OSnN [72,6(2)°] и OSnN [82,6(2)°] способствуют искажению координационной геометрии.

В работах [145–147] приведены особенности строения других моноядерных комплексов олова, весьма сходных с выше обсуждаемыми соединениями олова, поэтому детальное описание их структурных характеристик опускается.

В работе [148] сообщается, что блокирование молекулы TTFtt (TTFtt = тетратиафульвален-2,3,6,7-тетратиолат) группами диалкилолова позволяет выделить стабильный ряд окислительно-восстановительных конгенов и легкое трансметаллирование до Ni и Pd. TTFtt был предложен в качестве привлекательного строительного блока для молекулярных материалов в течение двух десятилетий, поскольку он сочетает в себе окислительно-восстановительную химию TTF и дитиолоновых звеньев. Однако TTFttH₄ по своей природе нестабилен, и включение звеньев TTFtt в комплексы или материалы обычно происходит за счет образования *in situ* тетрааниона TTFtt⁴⁻. Кэпирование TTFtt⁴⁻ звеньями Вu₂Sn²⁺ резко улучшает стабильность фрагмента TTFtt и, кроме того, позволяет выделить окислительно-восстановительный ряд, в котором ядро TTF несет формальные заряды 0, +1 и +2.

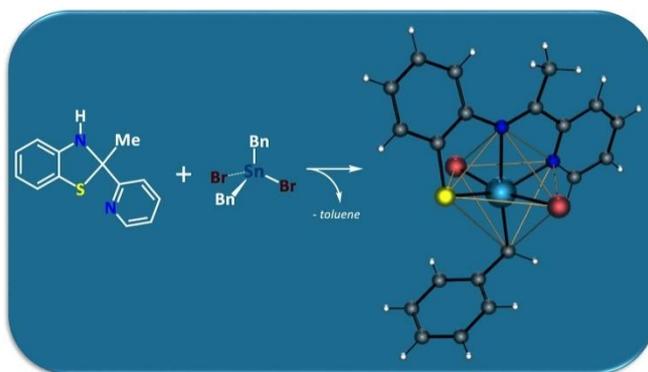


Все эти окислительно-восстановительные конгены демонстрируют эффективное и чистое образование биметаллических комплексов, закрытых лигандами 1,2-бис(дифенилфосфино)этана (dppe). Полученные комплексы охарактеризованы посредством систематического исследования химических и электронных свойств с помощью таких методов, как циклическая вольтамперометрия, спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях ближнего инфракрасного диапазона, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, ядерная спектроскопия, магнитно-резонансную спектроскопия и дифракция рентгеновских лучей. Эти подробные синтетические и спектроскопические исследования подчеркивают важные различия между представленной здесь

стратегией трансметаллирования и ранее описанными синтетическими методами установки TTFt. Кроме того, полезность этой стратегии стабилизации можно проиллюстрировать наблюдением необычной радикально-радикальной упаковки TTF в твердом состоянии и димеризации в растворенном состоянии. Теоретические расчеты, основанные на методах вариационной двух-электронной матрицы приведенной плотности, использовались для исследования этих необычных взаимодействий и иллюстрируют принципиально разные уровни ковалентности и перекрытия в зависимости от ориентации ядер TTF. В совокупности эта работа демонстрирует, что блоки TTFt с оловом являются идеальными реагентами для установки перестраиваемых окислительно-восстановительных лигандов TTFt, позволяющих создавать совершенно новые геометрические и электронные структуры.

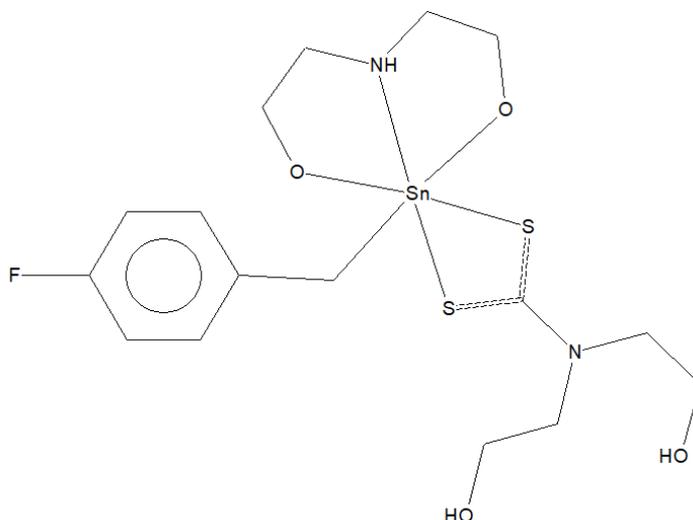
Синтез органических соединений олова $R\text{SnX}_3$

Кроме классических методов получения оловоорганических соединений [1], существуют и нетривиальные способы их синтеза, к которым, безусловно, относится получение авторами работы [149] из производных $R_2\text{SnHal}_2$ комплексов олова, содержащих одну связь Sn–C. Так, показано, что дибензилдибромолово(IV) способствует раскрытию кольца гетероцикла 2-метил-2-пиридил-2,3-дигидробензо[d]тиазола с активацией одной связи C–Sn и выделением толуола в качестве побочного продукта.



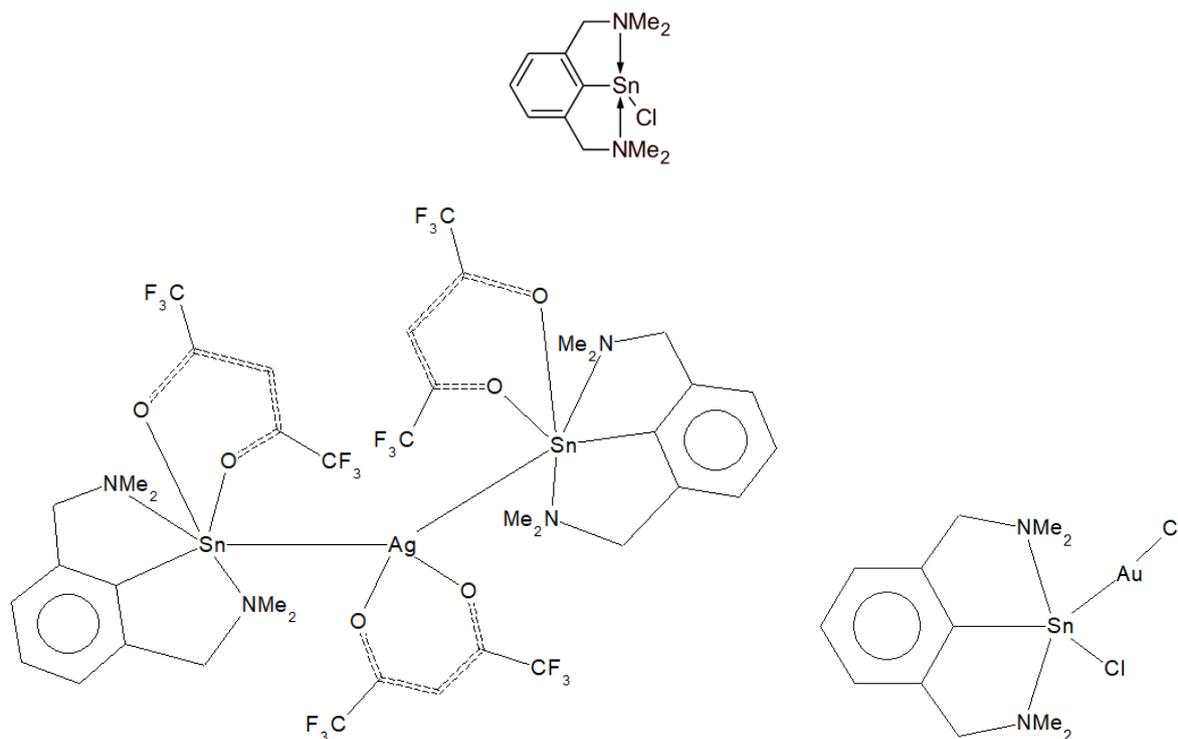
Полученный гетеролептический комплекс $[\text{Sn}\{\text{L}\}\text{BnBr}_2]$ (**363**), где $\{\text{L}\} = \{\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\}^-$, демонстрирует тридентатную координацию $\kappa^3\text{-N,N',S}$ основания Шиффа. Химический сдвиг $^{119}\text{Sn}\{1\text{H}\}$ согласуется с гексакоординированными частицами олова(IV) в растворе. По данным РСА в кристалле **363** атом олова имеет искаженную октаэдрическую локальную геометрию с обоими бромлигандами в *транс*-положении.

Производное олова(IV) с одной связью Sn–C можно синтезировать и по реакции замещения из ди(4-фторбензил)оловодихлорида и дитиокарбаматного лиганда, полученного из сероуглерода, диэтанолamina и гидроксида натрия в метаноле [150].



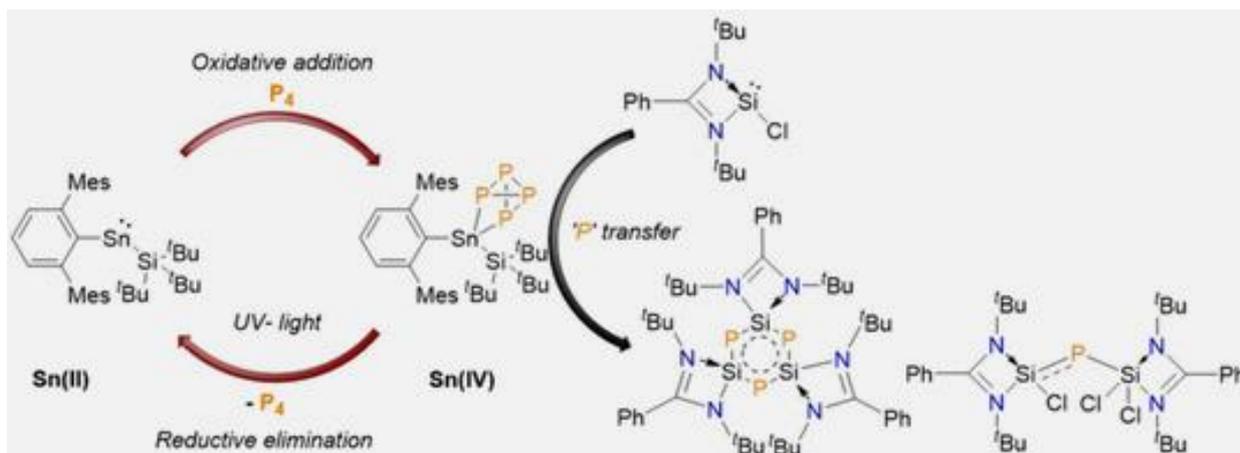
Целевой продукт (**364**) выделяли из реакционной смеси с выходом 8%. Атом олова координируется метилен-углеродным атомом 4-фторбензильного заместителя, двумя атомами серы дитиокарбаматного лиганда вместе с имино-азотом и двумя этоксид-кислородными атомами. Дитиокарбаматный лиганд хелатируется симметричным образом, что видно по эквивалентности длин связей Sn–S [2,5906(5) и 2,5934(5) Å]; эта эквивалентность отражается в равенстве ассоциированных связей C–S [1,731(2) и 1,734(2) Å]. Имеется небольшая разница в длинах связей Sn–O [2,0624(13) и 2,0360(14) Å], несмотря на то, что каждый атом кислорода находится приблизительно в *транс*-положении к тиолат-атому серы; длина связи Sn–N равна 2,2870(17) Å. Набор указанных лигандов определяет координационный полиэдр атома олова как искаженный октаэдр, искажение которого связано с острым хелатным углом SSnS, равным 69,564(15)°. В первом приближении атомы O₂S₂ образуют квадратную плоскость, а атом Sn лежит на 0,2859(6) Å выше этой плоскости в направлении атома углерода 4-фторбензильного лиганда. Тридентатный способ координации 2,2'-иминодиэтанолатного лиганда дает два пятичленных кольца Sn,O,N,C₂, которые принимают разные конформации.

Внутримолекулярный N→Sn-координированный станнилен L(Cl)Sn (**365**) {L = [2,6-(Me₂NCH₂)₂C₆H₃]} использовался в качестве лиганда для соединений серебра(I) и золота(I). Реакции соединения **365** с AgX (X = OAc, acac и Hfac) протекают как реакции замещения и *in situ* образуют станнилены L(X)Sn и AgCl с последующим образованием комплексов [{L(OAc)Sn}·AgCl]₄ (**366**), [{L(acac)Sn}·AgCl]₄ (**367**) и [{L(Hfac)Sn}₂·Ag(Hfac)] (**368**) [151].



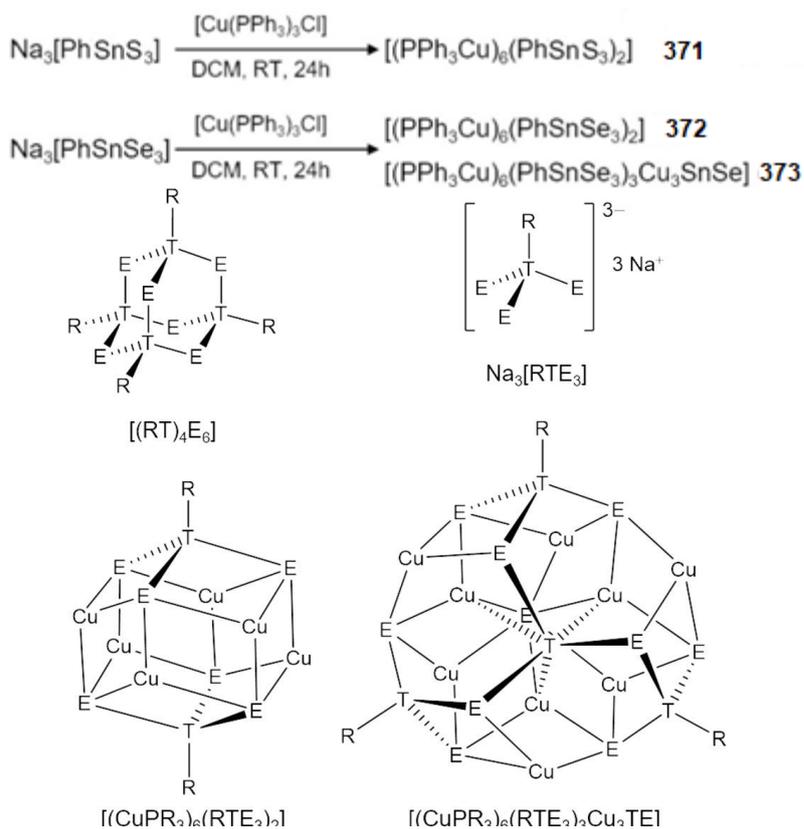
Напротив, реакции **365** с [(THF)Ag{HB(3,5-(CF₃)₂Pz)₃}] и [(Me₂S)·AuCl] протекают без каких-либо признаков замещения хлора и дают комплексы [{L(Cl)Sn}·Ag{HB(3,5-(CF₃)₂Pz)₃}] (**369**) и [{L(Cl)Sn}·AuCl] (**370**). Все комплексы охарактеризованы методами многоядерной ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Расчеты DFT сопровождают экспериментальную работу. В то время как теоретические исследования предполагали наличие взаимодействия Sn→Ag в **366–369**, ковалентный характер связи Sn–Au был оценен для **370**.

Использование станнилена на силильном носителе (MesTerSn(SitBu₃)) [MesTer=2,6-(2,4,6-Me₃C₆H₂)₂C₆H₃] позволяет активировать белый фосфор в мягких условиях. Реакция хлорида силлена с активированным комплексом P₄ приводит к легкому переносу атома P [152].



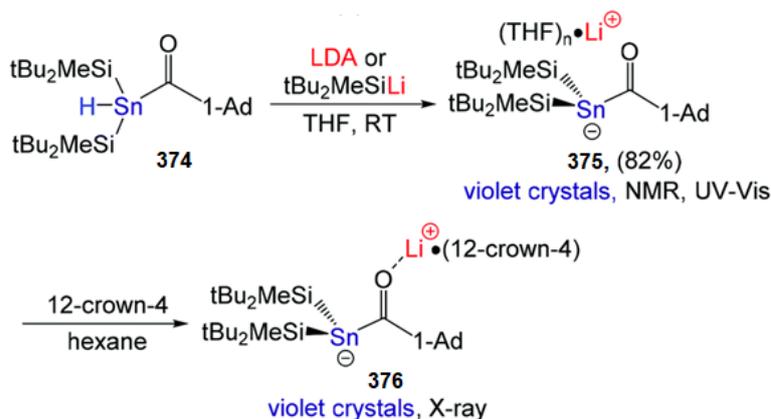
Вычислительный анализ рационализирует электронные характеристики и высокую реакционную способность гетеролептического силлизамещенного станилена.

Реакции фрагментации органохалькогенидных кластеров гетероадамантанового типа $[(\text{PhSn})_4\text{E}_6]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) при добавлении соответствующего халькогенита натрия дали соли общей формулы $\text{Na}_3[\text{PhTE}_3]$ [153]. Реакция этих солей с $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ дала ряд кластеров органохалькогенита меди **371–373** $[(\text{CuPPh}_3)_6(\text{PhTE}_3)_2]$.



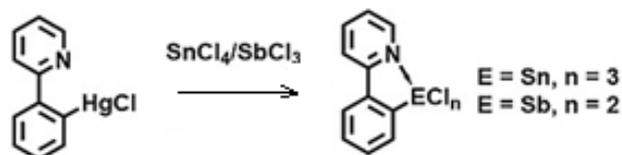
Соединения **371–373** имеют общий структурный мотив с двумя интактными звеньями $\{\text{PhSnE}_3\}$, координирующими фрагмент Cu_6 , и только для конгенов Sn. При более медленной кристаллизации реакционной системы Sn/Se были получены монокристаллы соединения $[(\text{CuPPh}_3)_6(\text{PhSnSe}_3)_3\text{Cu}_3\text{SnSe}]$ (**373**), в основе которых лежит более крупная кластерная структура. Следовательно, **373** может образоваться из **372** за счет включения дополнительных фрагментов кластера. Экспериментально и квантово-химически определенные оптические свойства сравнивались с родственными кластерами.

По реакции ацилстаннана **374** с LDA или $t\text{-Bu}_2\text{MeSiLi}$ в тетрагидрофуране синтезирован стабильный станненолат лития **375**, который охарактеризован с помощью рентгеновской кристаллографии и спектроскопии ЯМР и УФ-видимой области [154].



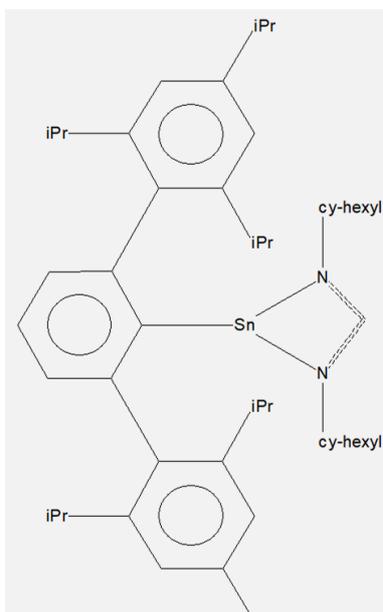
Спектроскопические и структурные особенности в сочетании с квантово-механическими расчетами DFT указывают на то, что **375** лучше всего описывается как ацилзамещенный станнил-анион, принимающий станнолятную кето-таутомерную структуру $\mathbf{375} \leftrightarrow \mathbf{376}$.

Путем *транс*-металлирования ppyHgCl [$\text{ppy} = 2\text{-}(2'\text{-пиридил})\text{фенил}$] (**377**) галогенидами олова и сурьмы (SnCl_4 , SbCl_3) осуществлен синтез моноорганических галогенидов основной группы, $[\text{ppySnCl}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2(0,5\text{диокс})$ (диокс = 1,4-диоксан) (**378**) и $[\text{ppySbCl}_2]$ (**379**) [155].

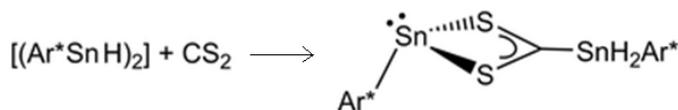


Синтезированные соединения охарактеризованы методами многоядерной ЯМР-спектроскопии (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn), ИК-Фурье-спектроскопии, ESI-MS, CHN-анализа и рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Молекулярные структуры **378**, **379** обнаруживают сильную внутримолекулярную координацию N-атомов боковых плеч с центрами элементов главной группы.

Гидрид двухвалентного олова $[(\text{Ar}^*\text{SnH})_2]$ взаимодействует с диорганокарбодиимидом и адамантилизацианатом с образованием продукта реакции гидростаннирования (**380**) [156].

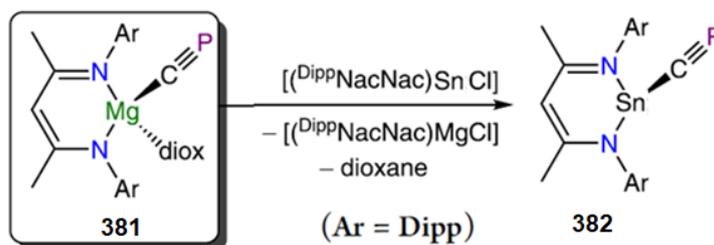


Сероуглерод реагирует со станнил-станниленовым изомером низковалентного оловоорганического гидроксида (**381**).



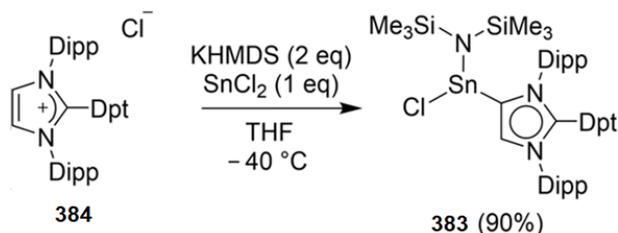
Станнильная часть образует в **381** связь Sn–C, тогда как станниленовая часть координируется с двумя атомами серы.

Цианидный ион играет ключевую роль в ряде промышленных химических процессов, таких, например, как извлечение золота из руд. Несмотря на огромный потенциал таких ионов как лигандов в координационных соединениях подходящий метод синтеза солей цианидов отсутствовал. В работе [157] сообщается о синтезе и выделении цианидного комплекса олова.



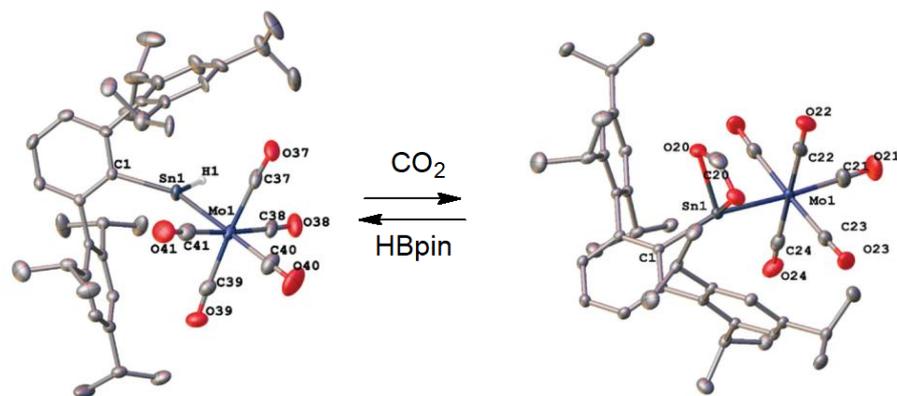
По аналогии с реактивами Гриньяра эти соединения могут быть использованы для включения цианид-иона в координационную сферу металлов по простому протоколу солевого метатезиса.

Мезоионные имидазолилидены признаны превосходными электронодонорными лигандами в металлоорганической химии и химии основных групп. Однако эти карбеновые лиганды обычно проявляют плохие π -акцепторные свойства. Проведен компьютерный анализ мезоионных имидазолилиденов, содержащих различные арильные или гетероарильные заместители. Исследование показало, что дифенилтриазинильный (Dpt) заместитель делает соответствующий карбен особенно π -кислотным. Результаты расчетов подтверждены экспериментально. Обнаружено, что мезоионный имидазолилиден с заместителем Dpt является лучшим σ -донором и лучшим π -акцептором по сравнению с N-гетероциклическим карбеном [158]. Чтобы продемонстрировать полезность нового карбена, лиганд использовали для стабилизации соединения низковалентного парамагнитного олова. В качестве прекурсора был получен стабилизированный карбеном станнилен **383** реакцией имидазолиевой соли **384** с двумя эквивалентами KHMDS в ТГФ при -40°C с последующим добавлением безводного SnCl_2 .



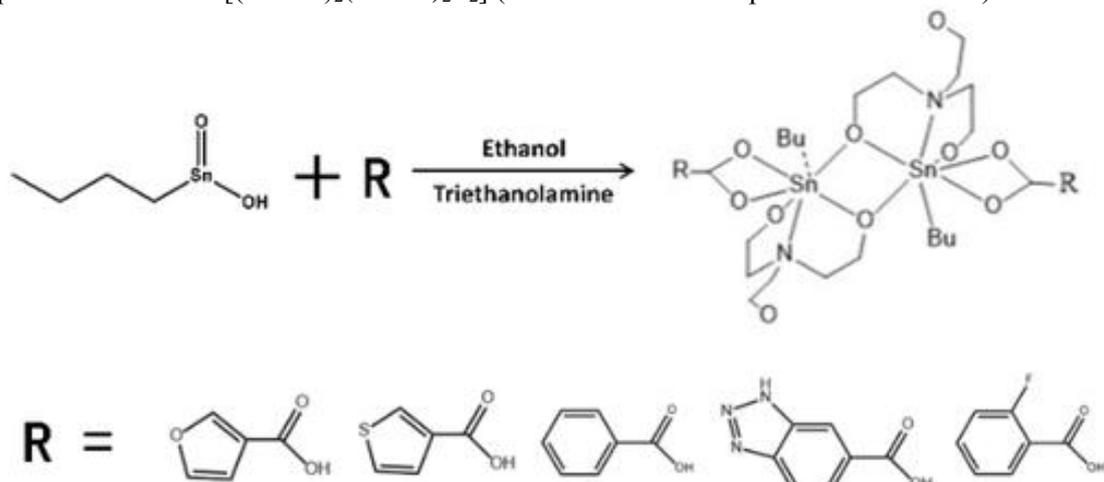
Продукт был охарактеризован с помощью многоядерной ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Реакции гидридов арилолова(II) $\{\text{Ar}^{\text{iPr}4}\text{Sn}(\mu\text{-H})\}_2$ или $\{\text{Ar}^{\text{iPr}6}\text{Sn}(\mu\text{-H})\}_2$ ($\text{Ar}^{\text{iPr}4} = -\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{iPr}_2)_2$, $\text{Ar}^{\text{iPr}6} = -\text{C}_6\text{H}_3-2,6-(\text{C}_6\text{H}_2-2,4,6-\text{iPr}_3)_2$) с двумя эквивалентами карбонила молибдена $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ дают комплексы переходных металлов гидроксида двухвалентного олова, $\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{Sn}(\text{Ar}^{\text{iPr}6})\text{H}\}$ (**385**) и $\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{Sn}(\text{Ar}^{\text{iPr}4})(\text{THF})\text{H}\}$ (**386**) соответственно [159]. Комплекс **385** вызывает гидростаннирование диоксида углерода с образованием $\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{Sn}(\text{Ar}^{\text{iPr}6})(\kappa^2\text{-O}, \text{O}'\text{-O}_2\text{CH})\}$ (**385**), который содержит бидентатный формиатный лиганд, координирующий атом олова. Реакция **387** с пинаколбораном HВrin (pin = пинаколато) в бензоле регенерировала **385** с количественным выходом.



Все комплексы охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, а также УФ-видимой, ИК- и многоядерной спектроскопии ЯМР. Выделение **385** и **386** согласуется с существованием мономерных форм $\{\text{Ar}^{\text{iPr}_4}\text{Sn}(\mu\text{-H})\}_2$ и $\{\text{Ar}^{\text{iPr}_6}\text{Sn}(\mu\text{-H})\}_2$ в растворе. Регенерация **385** из **387** посредством реакции с пинаколбораном в качестве источника водорода показывает каталитический потенциал **385** в гидрировании CO_2 .

В работе [160] путем контроля различных лигандов был синтезирован и охарактеризован ряд биядерных комплексов $[(n\text{BuSn})_2(\text{TEOA})_2\text{L}_2]$ (L = остаток монокарбоновой кислоты).

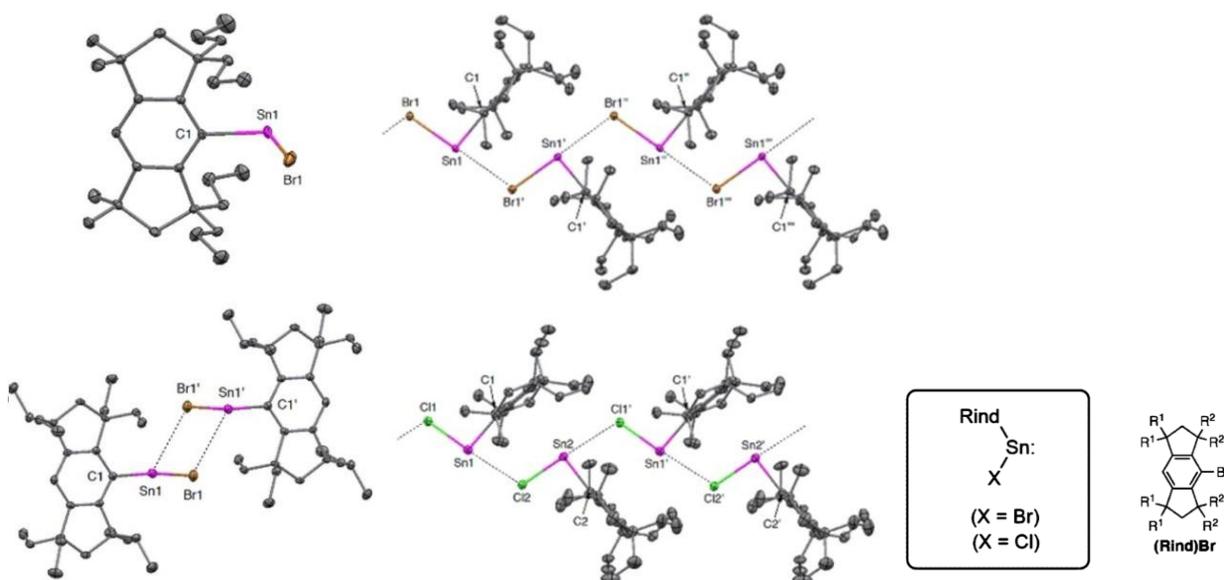


Показано, что эффективная регулировка интенсивности поляризуемости может быть достигнута путем регулирования структур материала, что обеспечивает новый потенциал для применения олово-оксокластеров в области нелинейной оптики.

Комплексы моноалкилолова (IV) являются известными катализаторами реакций этерификации и образования сложных полиэфиров, однако механизм действия этих кислотных комплексов Льюиса до сих пор неизвестен. В работе [161] сообщается об исследованиях механизма реакций *n*-бутилстанновой кислоты, проанализированных методами ЯМР, ИК и МС. Обнаружено, что в соответствующих каталитических условиях присутствуют только мономерный $n\text{-BuSn}(\text{OAc})_3$ и димерный $(n\text{-BuSnOAc}_2\text{OEt})_2$. Расчеты с помощью теории функционала плотности (DFT) подтверждают одноядерный механизм, в котором $n\text{-BuSn}(\text{OAc})_3$ и димер $(n\text{-BuSnOAc}_2\text{OEt})_2$ рассматриваются как внециклические соединения, а разрыв связи углерод – кислород является наиболее частым определяющим шагом.

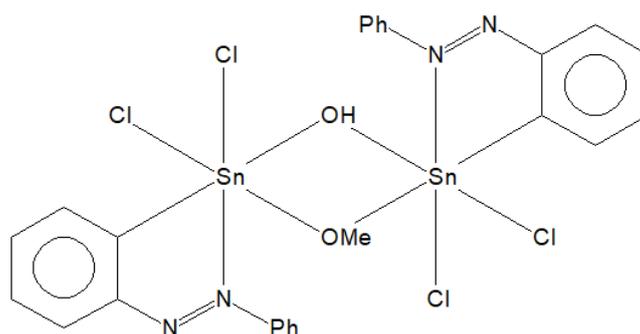
Ряд бромстанниленов, $(\text{Rind})\text{BrSn}$: ($\text{Rind} = \text{EMind}$ (**a**, $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$), Eind (**b**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Et}$), MPind (**c**, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = n\text{Pr}$)), были получены в виде термостабильных при комнатной температуре кристаллических материалов, включающих в себя конденсированные кольцевые объемные группы Rind ($\text{Rind} = 1,1,7,7\text{-тетра-}\text{R}^1\text{-}3,3,5,5\text{-тетра-}\text{R}^2\text{-s-гидриндацен-4-ил}$) [162]. Объемные бромстаннилены на основе Eind и более объемные MPind (**b**, **c**) были синтезированы реакцией SnBr_2 (диоксана) с одним эквивалентом $(\text{Rind})\text{Li}$ в ТГФ. Напротив, менее громоздкие галогеностаннилены на основе EMind ($\text{EMind})\text{XSn}$: ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) были получены реакцией перераспреде-

ния лиганда между диарилстанниленом $(EMind)_2Sn$: и SnX_2 : (диоксан) ($X = Br, Cl$) в толуоле. Кристаллические структуры $(EMind)BrSn$., $(Eind)BrSn$: и $(MPind)BrSn$: определены рентгеноструктурными методами наряду со структурой $(EMind)ClSn$..



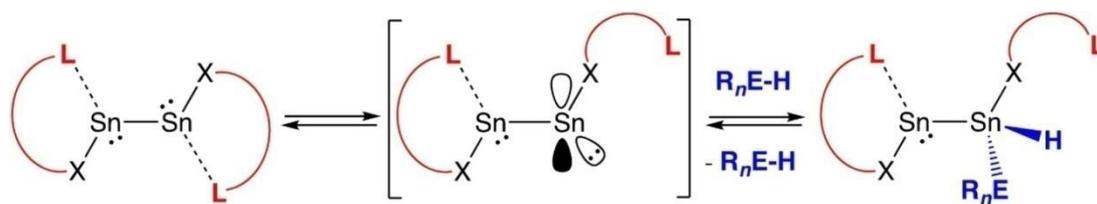
В то время как более объемный комплекс на основе MPind имеет мономерную структуру с изогнутым двухкоординатным центром Sn(II), для комплекса на основе Eind обнаружен координационный димер, в котором два атома Sn асимметрично соединены мостиком с двумя атомами Br. Менее громоздкие комплексы на основе EMind демонстрируют уникальную одномерную (1D) полимерную структуру в своих кристаллах с чередующимися атомами Sn и Br или Cl, поддерживаемыми перпендикулярно ориентированными группами EMind.

Двухъядерный моноорганостанноксан с гидроксिमостиком $[(RSn^{IV})_2(\mu-OH)(\mu-OMe)Cl_4] \cdot CH_3OH$ ($R = 2$ -фенилазофенил) (**388**) получен реакцией $RSnCl_3$ ($R = 2$ -фенилазофенил) с гидроксидом натрия в стехиометрическом соотношении ацетон/метанол (1:1) при комнатной температуре [163]. Частичный гидролиз $RSnCl_3$ сопровождается замещением двух хлоров одним гидроксидным и одним метоксилигандом.



Молекулярная структура **388** содержит два центра олова в искаженной октаэдрической геометрии, которые соединены гидроксидо-мостиками и метокси-лигандами. Кроме того, рентгеноструктурный анализ монокристалла **1** показал образование 1D и 2D супрамолекулярных архитектур из-за межмолекулярных водородных связей и взаимодействий $CH \cdots \pi$.

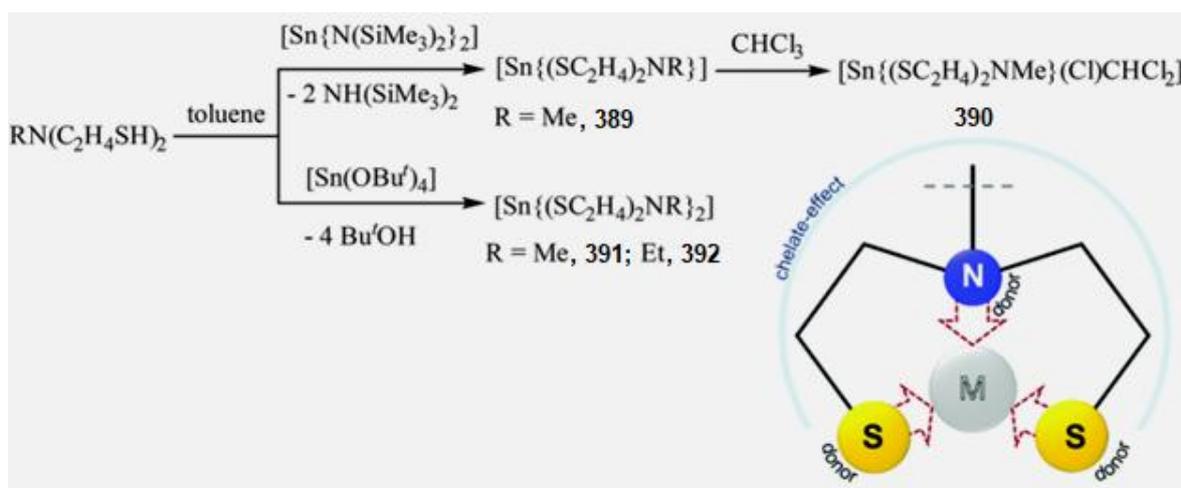
В работе [164] сообщается о синтезе дистаннинов с клещевым лигандом, несущим боковые доноры аминов, который способен обратимо активировать связи E–H в одном или обоих центрах олова посредством диссоциации гемилабильных донорно-акцепторных взаимодействий N–Sn. Эту химию можно использовать для последовательной (и обратимой) сборки цепочек смешанной валентности атомов олова типа $ArSn\{Sn(Ar)H\}_nSnAr$ ($n = 1, 2$).



Reversible bond activation mediated by (de)coordination of a hemi-labile donor, L

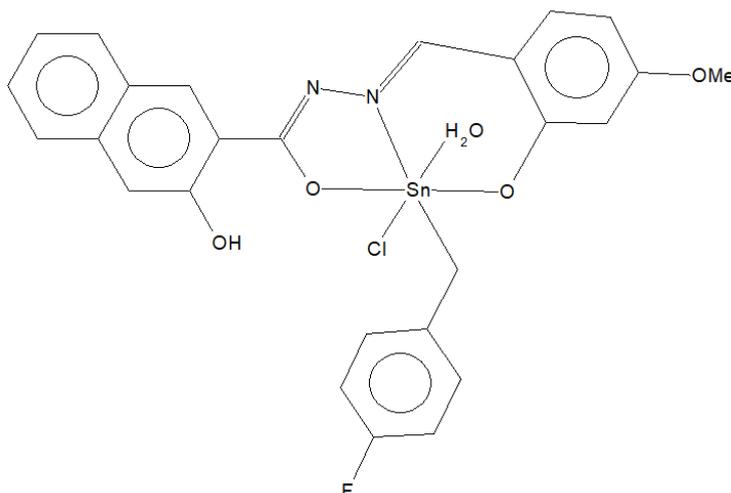
Экспериментально наблюдаемая (снижающаяся) склонность к росту цепи с увеличением длины цепи может быть объяснена как термодинамически, так и кинетически электроноакцепторными свойствами звеньев основной цепи $-\text{Sn}(\text{Ar})\text{H}-$, образующихся в результате окислительного присоединения.

Низкотемпературный синтез наноматериалов в фазе раствора с использованием разработанных молекулярных прекурсоров обладает огромными преимуществами по сравнению с традиционным высокотемпературным твердофазным синтезом. К ним относятся контроль стехиометрии на атомном уровне, однородная дисперсия элементов и равномерно распределенные наночастицы. Однако для использования этих преимуществ обычно требуются рационально сконструированные молекулярные комплексы, обладающие определенными свойствами. В работе [165] сообщается о синтезе соединений, содержащих связи $\text{Sn}-\text{E}$ ($\text{E} = \text{S}$ или Se), которые легко разлагаются в различных условиях (твердая фаза/фаза раствора, термический/микроволновой нагрев, одиночные/смешанные растворители, различные растворители) с получением нанохлопьев халькогенида олова с фазовой чистотой или смешанной фазой с определенными соотношениями.



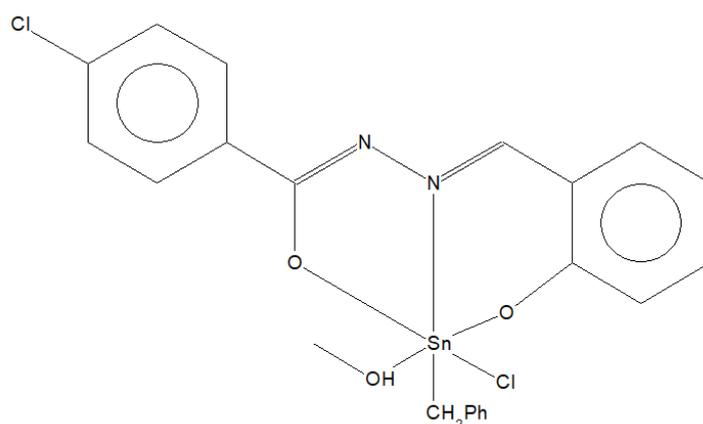
Фазоселективный синтез халькогенидов олова, содержащих различные фазы (SnE , Sn_2E_3 и SnE_2 ; $\text{E} = \text{S}$, Se), представляет собой важную задачу. В исследовании используются разностороннее координационное поведение и способность легкого переноса халькогенидных атомов лигандов N -алкилдидантиоламина и N,N -диметилселеномочевины для получения новых молекулярных предшественников $\text{Sn}(\text{II})$ и $\text{Sn}(\text{IV})$, содержащих связи $\text{Sn}-\text{C}$. Они подвергаются легкому разложению в различных условиях (твердая фаза/фаза раствора, термический/микроволновой нагрев, одиночные/смешанные растворители, переменная температура и т. д.) с получением фазовых чистых или смешанных наноструктур халькогенида олова с определенными соотношениями. Эти результаты показывают, что продуманный выбор подходящих предшественников и тщательный контроль условий реакции могут помочь в получении целевых материалов воспроизводимым образом.

Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида ди(4-фторбензил)олова и (E)- N' -[1-(4-метокси-2-гидроксипенцилиден)-3-гидрокси-2-нафтогидразида] в метаноле синтезировали желтые кристаллы аква-хлорида-(4-фторбензил-кС)-(N'-(4-метокси-2-оксибенцилиден)-3-гидрокси-2-нафтогидразидфто-к³N,O,O')олова(IV) с выходом 16 % [166].



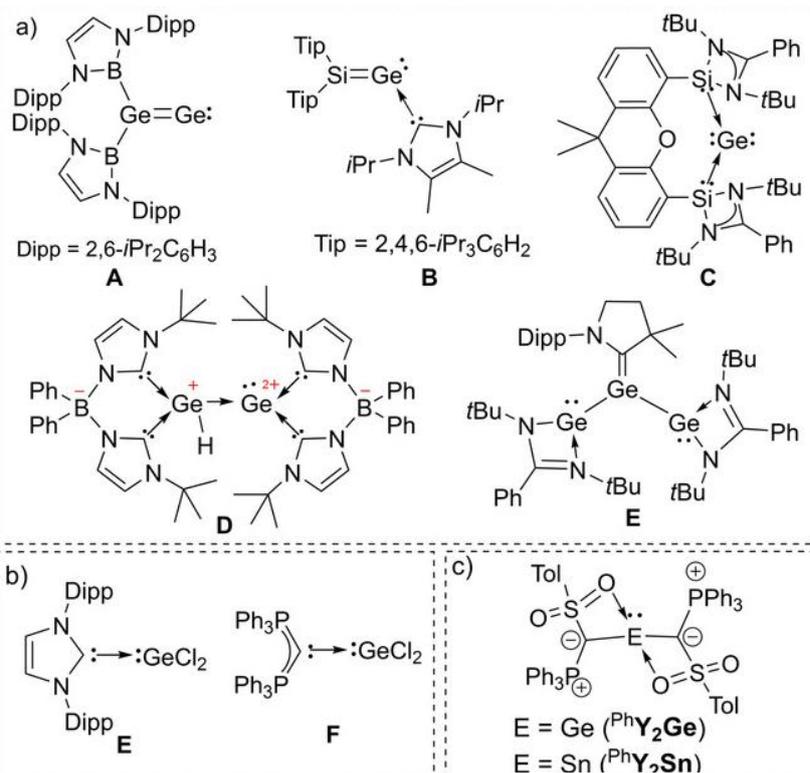
Атом олова координируется тридентатным лигандом через атомы кислорода и азота, хлора, метилен-углеродного атома органического заместителя и водного лиганда. Результирующая координационная геометрия основана на октаэдре с тремя *транс*-углами, значительно отклоняющимися от идеального угла 180° : $\text{OSnO } 156,75(7)^\circ$, $\text{NSnCl } 171,06(9)^\circ$ и $\text{ClSnO } 174,40(5)^\circ$. Донорные атомы O,N,O тридентатного лиганда занимают меридиональные позиции в октаэдрическом окружении. Отклонения в основном связаны с острыми хелатными углами $\text{OSnN } 74,21(8)^\circ$ и $\text{OSnO } 84,92(8)^\circ$, образующимися в пятичленном и шестичленном кольцах соответственно. Пятичленное хелатное кольцо плоское со среднеквадратичным значением отклонения атомов $0,011 \text{ \AA}$.

Кипячением эквимольных количеств дихлорида дибензилолова и гидразонового лиганда, полученного конденсацией салицилового альдегида и 4-хлорбензгидразида, в метаноле в течение 2 ч получали желтые кристаллы бензил-хлоридо-(4-хлоро-*N*-[(2-оксидофенил)метилен] бензолкарбоксидразонато)-метанол-олова(IV) (**393**) с выходом 62 % [167].



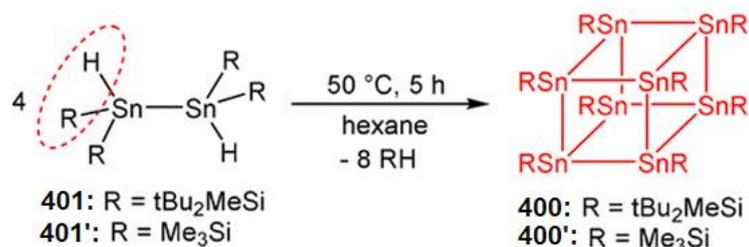
В структуре комплекса атом олова координирован тридентатным гидразонным лигандом через атомы кислорода и азота, хлора, метилен-углеродного атома бензильного заместителя и молекулой метанола. В искаженной октаэдрической геометрии CClNO_3 отклонения от идеального угла 180° наблюдаются для $\text{OSnO } [156,86(12)^\circ]$, $\text{NSnCl } [168,16(15)^\circ]$ и $\text{ClSnO } [172,98(10)^\circ]$. Эти отклонения в значительной степени связаны с острыми углами, образуемыми у атома олова пяти- и шестичленными хелатными кольцами. Хелатные кольца расположены приблизительно в одной плоскости с двугранным углом между ними, равным $6,2(2)^\circ$. Двугранный угол между пятичленным кольцом и присоединенным фенильным кольцом составляет $11,7(2)^\circ$, а двугранный угол между шестичленным хелатным кольцом и присоединенным фенильным кольцом составляет $5,7(2)^\circ$. Бензильный заместитель расположен над остатком гидразона, и двугранный угол между ним и каждой из плоскостей пяти- и шестичленных хелатных колец составляет $78,24(14)$ и $84,39(15)^\circ$ соответственно.

Молекулы двухядерных низковалентных соединений тяжелых элементов главной группы привлекают внимание из-за их необычных ситуаций связывания, а также применения в активации связей и синтезе материалов. Выделение таких соединений обычно требует использования заместителей, обеспечивающих достаточную стабильность и синтетическую доступность. В работе [168] сообщается об использовании донорных илидных заместителей для доступа к низковалентным двухъядерным соединениям 14-й группы. Илиды не только придают стерическую и электронную стабилизацию, но также обеспечивают легкий синтез путем переноса илида из предшественников тетрилена типа RY_2E в ECl_2 ($\text{E}=\text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{RY}=\text{TolSO}_2(\text{PR}_3)\text{C}$ с $\text{R}=\text{Ph}, \text{Cy}$).



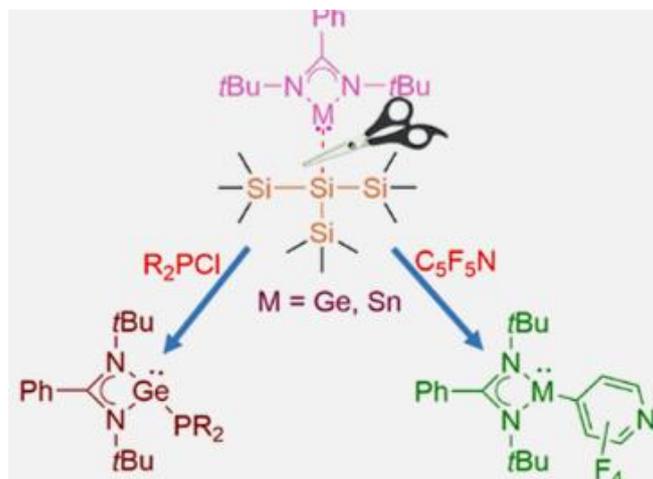
Этот метод позволил выделить биядерные комплексы среди германиевого аналога винилового катиона $[(\text{PhY})_2\text{GeGe}(\text{PhY})]^+$ с электронной структурой, лучше всего описанной как стабилизированный гермиленом катион $\text{Ge}(\text{II})$ и илид(хлор)дигермен $[\text{CyY}(\text{Cl})\text{GeGe}(\text{Cl})\text{CyY}]$ с несимметричной структурой.

Термолиз *трис*(силил)гидрида олова **394**, полученного из $\text{R}_2\text{HSn}-\text{SnR}_2\text{H}$, при 70°C в течение 3 часов приводит к удалению tBu_2MeSiH и образованию *бис*(силил)станнилена **395**, который димеризуется с образованием дистаннена **396** [169]. Соединение **395** может быть захвачено NHCMe с образованием комплекса станнилен- NHCMe **397**. При нагревании (70°C , 24 ч) **396** дает станнил-радикал **398** вместе с пентастаннатрицикло[2.1.0.0.2, 5]пентаном (**399**) (около 30 %) и следями (около 5 %) нового октастаннакубана **400**. Примечательно, что октастаннакубан **400** получают с выходом 70 % при мягком нагревании (50°C) 1,1,2-тетрасилилдистаннана **401** вместе с tBu_2MeSiH . Октастаннакубан **400** был охарактеризован с помощью рентгеновской кристаллографии, ЯМР и УФ/видимой спектроскопии.



Основываясь на квантово-механических расчетах DFT, превращение **401** → **400** происходит путем восстановительного отщепления двух молекул $t\text{Bu}_2\text{MeSiH}$ от **401** с образованием дистаннина (или его бис-станниленового изомера) с последующей его тетрамеризацией.

В работе [170] описан синтез амидинато-гермилена (**402**) и -станнилена (**403**) с трис(триметилсилил)силильным заместителем. Взаимодействие **402** с хлорфосфинами привело к замещению гиперсилильного фрагмента и образованию фосфиногермиленов (**404** и **405**) и элиминированием $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiCl}$. Реакции **402** и **403** с $\text{C}_5\text{F}_5\text{N}$ приводили к образованию пентафторпиридилгермилена (**406**), -станнилена (**407**) и $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiF}$.



Это первые примеры арилгермиленов или станниленов, полученных путем активации связи C–F перфторарена. Реакция соединения **403** с Me_3NO привела к образованию нового кольца Sn_2O_2 (**408**). Все соединения были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Заключение

Химия металлоорганических и координационных соединений олова в настоящее время развивается достаточно интенсивно, и в последние 10–15 лет получено большое количество разнообразных моно-, би- и полиядерных соединений; показано, что данные соединения олова демонстрируют большое разнообразие структурных типов, проявляют химическую активность в самых разнообразных процессах. При изучении данных соединений обнаружена высокая каталитическая активность в ряде интересных и перспективных каталитических процессов (реакции этерификации, гидростаннилирования, образование новых связей углерод–углерод и др.), показана возможность стабилизации соединений одно- и двухкоординированного олова; продемонстрирована возможность радикальных реакций, реакций миграции, сочетания Стилле, расширения кольца, реакций с элементами. Ряд оловоорганических производных является биологически активными веществами, обладают антибактериальной, противогрибковой и противоопухолевой активностью. Оловоорганические и координационные соединения к настоящему времени остаются значительно менее изученными по сравнению с кремнийсодержащими соединениями, однако анализ публикаций по данной теме позволяет сделать вывод о том, что интерес к данным соединениям постоянно растет, так как производные олова имеют перспективы применения в качестве катализаторов самых разнообразных реакций тонкого органического синтеза, в качестве биохимически активных веществ и компонентов лекарственных препаратов, а также в качестве переносчиков малых молекул, сенсоров на различные анионы и молекулярные группы и многое другое.

Список источников

1. Кочешков К.А., Землянский Н.Н., Шевердина Н.И., Панов Е.М. Методы элементоорганической химии. Германий, олово, свинец. М.: Наука, 1968.
2. Abul-Futouh H., Almazahreh L.R., Abaalkhail S.J. et al. // New J. Chem. 2020. V. 45. P. 36. DOI: 10.1039/D0NJ04790B

3. Caló F.P., Fürstner A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 59. P. 13900. DOI: 10.1002/anie.202004377
4. Manankandayalage C., Unruh D.K., Krempner C. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 6263. DOI: 10.1002/chem.202005143
5. Holtkamp P., Poier D., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 3793. DOI: 10.1002/chem.202004600
6. Zhang S., Chen J.-F., Hu G. et al. // *Organometallics.* 2022. V. 41. P. 99. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00447
7. Gehlhaar A., Wölper C., Vight F. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. e202100883. DOI: 10.1002/ejic.202100883
8. Müller F., Wickemeyer L., Schwabedissen J. et al. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 1955. DOI: 10.1039/D1DT03658K
9. Meyer F., Kuzmera T., Lork E. et al. // *Z. Anorg. All. Chem.* 2021. V. 647. P. 1890. DOI: 10.1002/zaac.202100210
10. Gonzalez-Rodriguez E., Abdo M.A., Passos Gomes G. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. P. 8352. DOI: 10.1021/jacs.0c01856
11. Nakashima T., Nakayama Y., Shiono T., Tanaka R. // *ACS Catal.* 2021. V. 11. P. 865. DOI: 10.1021/acscatal.0c04758
12. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1227. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0287
13. Ramirez y Medina I.-M., Rohdenburg M., Kipke W. et al. // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 4993. DOI: 10.3390/molecules25214993
14. Heitkemper T., Na L., Sindlinger C.P. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 2706. DOI: 10.1039/D0DT00393J
15. Ramirez y Medina I.-M., Rohdenburg M., Rusch P. et al. // *Mater. Adv.* 2021. V. 2. P. 3282. DOI: 10.1039/D1MA00104C
16. Ramirez y Medina I.-M., Rohdenburg M. et al. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 9775. DOI: 10.1039/D0CC04525J
17. Rojas-León I., Hernández-Cruz M.G., Vargas-Olvera E.C. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 920. P. 121344. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121344
18. Schäfer F., Lamm J.-H., Neumann B. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 32. P. 3265. DOI: 10.1002/ejic.202100497
19. Kameo H., Izumi D., Matsuzaka H. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. P. 2539. DOI: 10.1002/ejic.202100334
20. Morris L.J., Rajabi N.A., Mahon M.F. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 10523. DOI: 10.1039/D0DT02406F
21. Kamimura A., Itaya T., Yoshinaga T. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* 2020. P. 1700. DOI: 10.1002/ejoc.202000034
22. Chen L., Wang Z., Qiu T. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. e5790. DOI: 10.1002/aoc.5790
23. Bender D.N., Lough A.J., Wylie R.S. et al. // *Inorganics.* 2020. V. 8. P. 35. DOI: 10.3390/inorganics8050035
24. Someşan A.-A., Silvestru C., Varga R.A. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. P. 3817. DOI: 10.1039/D0NJ06016J
25. Ohshita J., Yamaji K., Adachi Y. // *ChemPlusChem.* 2020. V. 85. P. 1912. DOI: 10.1002/cplu.202000418
26. Ito S., Kuwabara T., Ishii Y. // *Organometallics.* 2020. V. 39. P. 640. DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00042
27. Dahmani M., Et-Touhami A., Yahyi A. et al. // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1225. P. 129137. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129137
28. Haezam F.N., Awang N., Kamaludin N.F. et al. // *Acta Crystallogr., Sect. E: Cryst. Commun.* 2020. C. 76. P. 167. DOI: 10.1107/S2056989020000122
29. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 981. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0138

30. Debnath P., Singh K.S., Devi T.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 510. P. 119736. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119736
31. Du X., Zhang R., Li Q. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 935. P. 121654. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121654
32. Hettich T.D., Rudolf R., Feil C.M. et al. // Chem.-Eur. J. 2021. V. 27. P. 5412. DOI: 10.1002/chem.202005437
33. Kran E., Mück-Lichtenfeld C., Daniliuc C.G., Studer A. // Chem.-Eur. J. 2021. V. 27. P. 9281. DOI: 10.1002/chem.202101124
34. Xiao X., Wang Z., Zhao M. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1216. P. 128255. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128255
35. Vieriu S.-M., Someșan A.-A., Silvestru C. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 1020. DOI: 10.1039/D0NJ05069E
36. Baul T.S.B., Manne R., Duthie A. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 941. P. 121802. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121802
37. Gallego A.M., Peñas-Defrutos M.N., Marcos-Ayuso G. et al. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 11336. DOI: 10.1039/D0DT02335C
38. Holtkamp P., Glodde T., Poier D. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 17388. DOI: 10.1002/anie.202007653
39. Chen S., Zhang R.-F., Guo Q. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2021. V. 125. P. 108404. DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108404
40. Isrow D., Ahmadi M., Impellizzeri S., Captain B. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 936. P. 121715. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121715
41. Reza M.S., Ghosh S. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 942. P. 121819. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121819
42. Baul T.S.B., Chaurasiya A., Nonglait B.L. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 946-947. P. 121898. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121898
43. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2018. Т. 10, № 4. С. 75. DOI: 10.14529/chem180408
44. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуриин В.С., Андреев П.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88, № 5. С. 866.
45. Шарутин В.В., Сенчуриин В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 17. DOI: 10.14529/chem220102
46. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. Iss. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J.
47. Davis J.V., Gamage M.M., Guio O. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 12075. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01291
48. An B.-H., Zhang R.-F., Du X.-M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2020. V. 206. P. 111022. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2020.111022
49. Kumar V., Rodrigue C., Bryce D.L. // Cryst. Growth Des. 2020, 20, 3, 2027. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01681
50. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge.
51. Krahfuss M.J., Radius U. // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. P. 548. DOI: 10.1002/ejic.202000942
52. Joy M.T.R., Uddin M.M., Bhoumik N.C. et al. // Transition Met. Chem. 2021. V. 46. P. 149. DOI: 10.1007/s11243-020-00431-7
53. Chapple P.M., Cartron J., Hamdoun G. et al. // Chem. Sci. 2021. V. 12. P. 7098. DOI: 10.1039/D1SC00436K
54. Sapsford J.S., Csókás D., Scott D.J. et al. // ACS Catalysis. 2020. V. 10. P. 7573. DOI: 10.1021/acscatal.0c02023
55. Antonenko T.A., Gracheva Yu.A., Shpakovsky D.B., et al. // J. Organomet. Chem. 2022. V. 960. P. 122191. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122191
56. Le Corre G., Gamboa-Carballo J.J., Li Z., Grütmacher H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 24817. DOI: 10.1002/anie.202108295
57. Moeng M.M., Malan F.P., Lotz S., Bezuidenhout D.I. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1252. P. 132093. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.132093

58. Sun J. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1195. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0275
59. Nikitin E.A., Shpakovsky D.B., Tyurin V.Yu. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 959. P. 122212. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.122212
60. Chen X., Wang H., Wang J. et al. // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1250. P. 131738. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131738
61. Guo Y., He L., Guo J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 61. e202114341. DOI: 10.1002/anie.202114341
62. Charman R.S.C., Mahon M.F., Lowe J.P., Liptrot D.J. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 831. DOI: 10.1039/D1DT03109K
63. Bauer J.O. // *Main Group Met. Chem.* 2020. V. 43. P. 1. DOI: 10.1515/mgmc-2020-0001
64. Debnath P., Singh K.S., Sharma S. et al. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1223. P. 128971. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.128971
65. Kumar V., Acharya J., Kumar P. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. P. 3034–3043. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01664
66. Liu J., Song H., Wang T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 409. DOI: 10.1021/jacs.0c11448
67. Baul T.S.B., Addepalli M.R., Duthie A. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. V. 35. e6080. DOI: 10.1002/aoc.6080
68. Kumari R., Banerjee S., Roy P., Nath M. // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. V. 34. E5283. DOI: 10.1002/aoc.5283
69. Farooqi S.I., Arshad N., Perveen F. et al. // *Polyhedron.* 2020. V. 192. P. 114845. DOI: 10.2116/analsci.22.439
70. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 143. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0542
71. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 163. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0553
72. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 179. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0563
73. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 775. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0888
74. Rojas-León I., Gómez-Jaimes G., Montes-Tolentino P. et al. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 12276. DOI: 10.1002/chem.202101055
75. Khan H.Y., Maurya S.K., Siddique H.R. et al. // *ACS Omega.* 2020. V. 5. P. 15218. DOI: 10.1021/acsomega.0c01206
76. Sun J. // *Z. Kristallogr. - New Cryst. Structures.* 2020. V. 235. P. 291. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0613
77. Xing C., Fang Y., Jiang L. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 911. P. 121153. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121153
78. Baul T.S.B., Addepalli M.R., Duthie A., Guedes da Silva M.F.C. // *J. Mol. Struct.* 2020. V. 1227. P. 129541. DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129541
79. Baul T.S.B., Addepalli M.R., Lyčka A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 512. P. 119892. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119892
80. Galván-Hidalgo J.M., Roldán-Marchán D.M., González-Hernández A. Et al. // *Med. Chem. Res.* 2020. V. 29. P. 2146. DOI: 10.1007/s00044-020-02630-4
81. Diop T., Ndioléne A., Diop M.B. et al. // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 2021. V. 76. P. 127. DOI: 10.1515/znb-2020-0195
82. González-Hernández A., León-Negrete A., Galván-Hidalgo J.M. et al. // *J. Mol. Struct.* 2021. P. 130807. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130807
83. Steller B.G., Flock M., Fischer R.C. // *Chem. Commun.*, 2021. V. 57. P. 10095. DOI: 10.1039/D1CC02538D
84. Yusof E.N.M., Ishak N.N.M., Latif M.A.M. et al. // *Res. Chem. Intermed.* 2020. V. 46. P. 2351. DOI: 10.1007/s11164-020-04095-x

85. Berrones-Reyes J.C., Muñoz-Flores B.M., Uscanga-Palomeque A.C. et al. // Chem. Sel. 2020. V. 5. P. 1623. DOI: 10.1002/slct.201904816
86. Su H.-Q., Zhang R.-F., Guo Q. et al. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1247. P. 131290. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131290
87. Baul T.S.B., Addepalli M.R., Lyčka A. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 927. P. 121522. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121522
88. Jiang W., Fan S., Zhou Q. et al. // Bioorg. Chem. 2020. V. 94. P. 103402. DOI: 10.1016/j.bioorg.2019.103402
89. Haezam F.N., Awang N., Kamaludin N.F., Tiekink E.R.T. // Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct. 2020. V. 235. P. 675. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0894
90. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct. 2020. V. 235. P. 695. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0903
91. Tyagi A., Karmakar G., Mandal B.P. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 13073. DOI: 10.1039/D1DT01142A
92. Ogienko M.A., Pushkarevskii N.A., Bashirov D.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. V. 47. P. 567. DOI: 10.1134/S1070328421080042
93. López-Espejel M., Gómez-Treviño A., Muñoz-Flores B.M. et al. // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 7698. DOI: 10.1039/D1TB01405F
94. Geringer E., Gerhard M., Koch M. et al. // Chem.-Eur. J. 2020. V. 27. P. 2734. DOI: 10.1002/chem.202003889
95. Wang M., Yu Y.F., Jiang W.-J. et al. // Chin J. Struct. Chem. 2020. V. 30. P. 1965. DOI: 10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-2747
96. Queen J.D., Phung A.C., Caputo C.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. P. 2233. DOI: 10.1021/jacs.9b13604
97. Chen L., Wang L., An W. et al. // Inorg. Nano-Metal Chem. 2020. V. 50. P. 872. DOI: 10.1080/24701556.2020.1727515
98. Maudrich J.-J., Diab F., Weiß S. et al. // Chem.-Eur. J. 2021. V. 27. P. 4691. DOI: 10.1002/chem.202005119
99. Devi J., Yadav J., Lal K. et al. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1232. P. 129992. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.129992
100. Sharma M.K., Rottschäfer D., Glodde T. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 6414. DOI: 10.1002/anie.202017078
101. Linden A., Baul T.S.B. // Acta Cryst. 2021. V. C77. P. 209. DOI: 10.1107/S2053229621003545
102. Coterio-Villegas A. M., Pérez-Redondo M. del C., López-Cardoso M., et al. // Phosphorus, Sulphur, Silicon. Relat. Elem. 2020. V. 195. P. 498. DOI: 10.1080/10426507.2020.1723018
103. Alashkar N., Arca M., Alnasr H. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 3925. DOI: 10.1002/ejic.202000665
104. Lara-Cerón J.A., Jiménez-Pérez V.M., Molina-Paredes A.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 505. P. 119490. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119490
105. Miyashita Y., Nakata N., Ishii A. // Z. Anorg. All. Chem. 2021. V. 647. P. 1883. DOI: 10.1002/zaac.202100227
106. Aman M., Dostál L., Růžička A. et al. // Chem. Commun. 2021. V. 57. P. 12992. DOI: 10.1039/D1CC06173A
107. Jiang W., Tan Y., Peng Y. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. P. 13525. DOI: 10.3390/ijms222413525
108. Denes E., Marongiu L., Arca M. et al. // J. Organomet. Chem. 2022. V. 963. P. 122282. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2022.122282
109. Shujah S., Ali S., Khalid N. et al. // Polyhedron. 2022. V. 215. P. 115678. DOI: 10.1016/j.poly.2022.115678
110. Karmakar G., Halankar K.K., Tyagi A. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 15730. DOI: 10.1039/D1DT01312B
111. Kaur K., Singh R., Kaur V., Capalash N. // New J. Chem. 2022. V. 46. P. 148. DOI: 10.1039/D1NJ04612H

112. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1183. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0271
113. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1255. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0294
114. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1211. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0281
115. Sun J. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1231. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0288
116. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2021. V. 236. P. 1327. DOI: 10.1515/ncrs-2021-0326
117. Goerigk F., Birchall N., Feil C.M. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2022. e202101026. DOI: 10.1002/ejic.202101026
118. Handford R.C., Nesbit M.A., Smith P.W. // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144. P. 358. DOI: 10.1021/jacs.1c10144
119. Sharma S., Agnihotri N., Kumar K. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2021. e6521. DOI: 10.1002/aoc.6521
120. Stennett C.R., Bursch M., Fettinger J.C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 21478. DOI: 10.1021/jacs.1c09976
121. Tan S.L., Lee S.M., Lo K.M. et al. // *CrystEngComm.* 2020. V. 23. P. 119. DOI: 10.1039/D0CE01478H
122. Huang Z., Zhong T., Feng T. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. P. 1690. DOI: 10.1002/ejic.202000157
123. Eleya N., Appiah C., Lork E. et al. // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 283. DOI: 10.3390/molecules25020283
124. Naz S., Sirajuddin M., Hussain I. et al. // *J. Mol. Structure.* 2020. V. 1203. P. 127378. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127378
125. Yusof E.N.M., Page A.J., Sakoff J.A. et al. // *Polyhedron.* 2020. V. 189. P. 114729. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114729
126. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1235. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0282
127. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1249. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0293
128. Stadlbauer S., Grössl D., Fischer R. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 925. P. 121470. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2020.121470
129. Fayyaz S., Shaheen F., Ali S. et al. // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1244. P. 131213. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131213
130. Mishra A., Kumar R., Khandelwal A. et al. // *Polyhedron.* 2021. V. 205. P. 115302. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115302
131. Debnath P., Debnath P., Singh K. S., et al. // *J. Coord. Chem.* 2021. V. 74. P. 1443. DOI: 10.1080/00958972.2021.1899163
132. Dahmani M., Harit T., Et-touhami A. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2021. V. 948. P. 121913. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2021.121913
133. Rodríguez-Urbe N.A., Claudio-Catalán M.Á., Medrano F. et al. // *Polyhedron.* 2020. V. 186. P. 114615. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114615
134. Aman M., Dostál L., Mikysek T. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. P. 3644. DOI: 10.1002/ejic.202000696
135. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1327. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0302
136. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1311. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0294
137. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1399. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0334
138. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1523. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0377

139. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1527. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0378
140. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 1531. DOI: 10.1515/ncrs-2020-0379
141. Debnath P., Singh K.S., Singh K.K. et al. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 5862. DOI: 10.1039/D0NJ00536C
142. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 193. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0567
143. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 175. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0562
144. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 151. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0550
145. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 211. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0578
146. Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 183. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0564
147. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 139. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0541
148. Xie J., Boyn J.-N., Filatov A.S. et al. // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. P. 1066. DOI: 10.1039/C9SC04381K
149. Acevedo-García Á., Alvarado-Rodríguez J.G., Andrade-López N., Álvarez-Hernández J.-A. // *Inorg. Chem. Commun.* 2020. V. 112. P. 107750. DOI: 10.1016/j.inoche.2019.107750
150. Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T. // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 403. DOI: 10.1515/ncrs-2019-0711
151. Jambor R., Dostál L., Erben M. et al. // *Organometallics.* 2021. V. 40. P. 783. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00034
152. Sarkar D., Weetman C., Munz D., Inoue S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. P. 3519. DOI: 10.1002/anie.202013423
153. Rinn N., Guggolz L., Hou H.Y., Dehnen S. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 11167. DOI: 10.1002/chem.202101139
154. Bashkurov R., Fridman N., Bravo-Zhivotovskii D., Apeloig Y. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 13651. DOI: 10.1039/D1DT02843J
155. Deka R., Sarkar A., Gupta A. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. P. 2143. DOI: 10.1002/ejic.202000094
156. Weiß S., Widemann M., Eichele K. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 4952. DOI: 10.1039/D1DT00542A
157. Wilson D.W.N., Urwin S.J., Yang E.S., Goicoechea J.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 10367. DOI: 10.1021/jacs.1c04417
158. Dong Z., Blaskovits J.T., Fadaei-Tirani F. et al. // *Chem.-Eur. J.* 2021. V. 27. P. 11983. DOI: 10.1002/chem.202101742
159. Zhu Q., Fettingner J.C., Power P.P. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 12555. DOI: 10.1039/D1DT02473F
160. Feng C.-C., Zhang Z., Wang Z.-R. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 1885. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03331
161. Wolzak L.A., Hermans J.J., Vries F. et al. // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. P. 3326. DOI: 10.1039/D1CY00184A
162. Numata Y., Nishikawa Y., Inoue K. et al. // *Organometallics.* 2021. V. 40. P. 1956. DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00255
163. Mishra A., Betal A., Kumar R. et al. // *ACS Appl. Elect. Mater.* 2021. V. 3. P. 203. DOI: 10.1021/acsaelm.0c00774
164. Caise A., Crumpton A.E., Vasko P. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. e202114926. DOI: 10.1002/anie.202114926
165. Brune V., Raydan N., Sutorius A. et al. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. P. 17346. DOI: 10.1039/D1DT02964A

166. *Lo K.M., Lee S.M., Tiekink E.R.T.* // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 155.
DOI: 10.1515/ncrs-2019-0551
167. *Lee S.M., Lo K.M., Tiekink E.R.T.* // *Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.* 2020. V. 235. P. 121.
DOI: 10.1515/ncrs-2019-0530
168. *Mohapatra C., Darmandeh H., Steinert H. et al.* // *Chem.-Eur. J.* 2020. V. 26. P. 15145.
DOI: 10.1002/chem.202004242
169. *Bashkurov R., Kratish Y., Fridman N. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 60. P. 2898.
DOI: 10.1002/anie.202013007
170. *Bisai M.K., Ajithkumar V.S., Gonnade R.G., Sen S.S.* // *Organometallics.* 2021. V. 40. P. 2651.
DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00306

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru

Статья поступила в редакцию 28 декабря 2023 г.
The article was submitted 28 December 2023.