

Химия элементоорганических соединений Organometallic chemistry

Обзорная статья
УДК 546.87
DOI: 10.14529/chem260201

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА (обзор 2021–2025)

В.В. Шарутин[✉]

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

[✉] sharutin50@mail.ru

Аннотация. Настоящий обзор, включающий в себя описание современных достижений в области методов синтеза, исследовании особенностей строения и возможности практического использования органических соединений висмута, основан на анализе литературы, опубликованной за период с 2021 по 2025 г. При обсуждении методов синтеза основное внимание уделено наиболее эффективным подходам получения органических соединений висмута и приведены сведения о возможности их практического применения. Некоторые более ранние работы представлены в обзоре из-за их важности.

Ключевые слова: синтез, строение, органические соединения висмута, возможность практического применения

Для цитирования: Шарутин В.В. Синтез, строение и возможности применения органических соединений висмута (обзор 2021–2025) // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 2. С. 5–37. DOI: 10.14529/chem260201

Review article
DOI: 10.14529/chem260201

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND APPLICATION POSSIBILITIES OF ORGANIC BISMUTH COMPOUNDS (2021–2025 Review)

V.V. Sharutin[✉]

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉] sharutin50@mail.ru

Abstract. This review, which describes modern advances in the field of synthesis methods, structural studies, and potential practical applications of organic bismuth compounds, is based on an analysis of the literature published between 2021 and 2025. The discussion of synthesis methods focuses on the most effective approaches to obtaining organic bismuth compounds and provides information on their potential practical applications. Some earlier studies are included due to their importance.

Keywords: synthesis, structure, organic bismuth compounds, and practical applications

For citation: Sharutin V.V. Synthesis, structure, and application possibilities of organic bismuth compounds (2021–2025 Review). *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(2):5–37. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260201

Введение

С момента открытия в 1975 г. возможности использования органических соединений висмута в тонком органическом синтезе [1], число публикаций, посвященных разработке методов син-

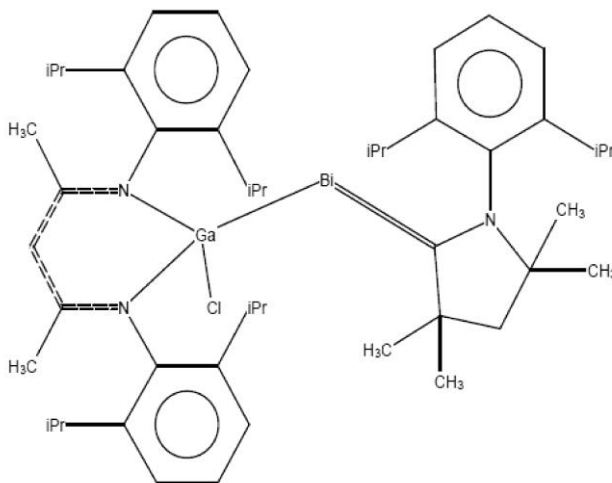
© Шарутин В.В., 2026.

теза, исследованию реакционной способности и особенностей строения висмуторганических производных, значительно возросло. Атом висмута в своих органических соединениях может быть непосредственно связан с 1, 2, 3, 4, 5 или 6 органическими радикалами. Разнообразие типов висмуторганических соединений привело к значительному расширению исследований в этой области, наблюдаемому за последние годы [2–4]. Непосредственным поводом для этого были попытки найти для висмуторганических соединений возможности их более широкого использования в химии и медицине. Ключевое положение в химии органических производных висмута занимают соединения R_3Bi , среди которых подавляющая часть – арильные производные. Из них могут быть получены многочисленные соединения висмута несимметричного строения ($RBiX_2$ и R_2BiX) и производные пентавалентного висмута.

Арильные соединения висмута, содержащих одну связь Bi–C

Число органических соединений висмута, содержащих одну связь Bi–C, достаточно мало и касается только их арильных производных, что связано с координацией потенциальных координирующих центров в арильном лиганде с центральным атомом металла и стерическими эффектами, вызванными присутствием замещенного арильного лиганда в координационной сфере центрального атома, однако строение и свойства указанных производных несомненно интересны, что проявляется в изучении способов их синтеза и возможности использования в различных областях химии.

Получение стабильных радикалов тяжелых элементов основных групп представляет собой сложную задачу. Хотя для стабилизации таких нечетноэлектронных частиц разработано несколько стратегий, количество более тяжелых радикалов с центром в пниктогене ограничено. В работе [5] сообщается о синтезе двухкоординированных радикальных катионов с центром в пниктогене $[(MecAAC)BiGa(Cl)L][B(C_6F_5)_4]$ ($MecAAC = [H_2C(CMe)_2NDipp]C$; $Dipp = 2,6-i-Pr_2C_6H_3$; $L = HC[C(Me)NDipp]_2$), синтезированных путем одноэлектронного окисления $L(Cl)Ga$ -замещенных пниктинидена $(MecAAC)BiGa(Cl)L$, который был охарактеризован с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), а квантово-химические расчеты подтверждают его описание как карбен-координированного радикального катиона с центром в пниктогене.

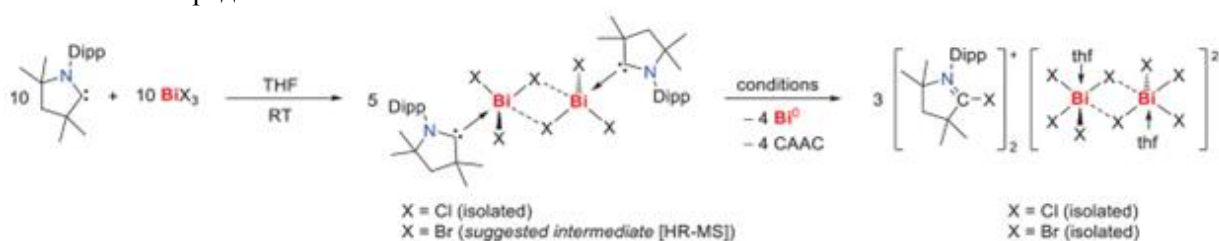


Низкая термическая стабильность соединения позволяет получать металлоидные кластеры висмута, как показано образованием $[\{LGa(Cl)\}_3Bi_6][B(C_6F_5)_4]$.

Превращение диамида висмута $ArDippBi(NMe_2)_2$ ($ArDipp=C_6H_3-2,6-Dipp_2$) с Ph_2SnH_2 в качестве восстановителя позволило получить низковалентный димер $ArDippBi=BiArDipp$, при этом в ходе реакции образуются легко удаляемые побочные продукты (водород, амин и *цикло*- $Ph_{12}Sn_6$). При превращении $TbbSnH_3$ {реакция $Tbb=C_6H_2-2,6-(CH(SiMe_3)_2)_2-4-tBu$ } с $Bi(NEt_2)_3$ миграция лиганда привела к выделению $TbbBi=BiTbb$ [6]. Примечательно, что описанный здесь новый неорганический способ позволяет получать и выделять тяжелый дипниктен без образования неорганических солей. Все соединения с низкой степенью окисления были выделены и охарактеризо-

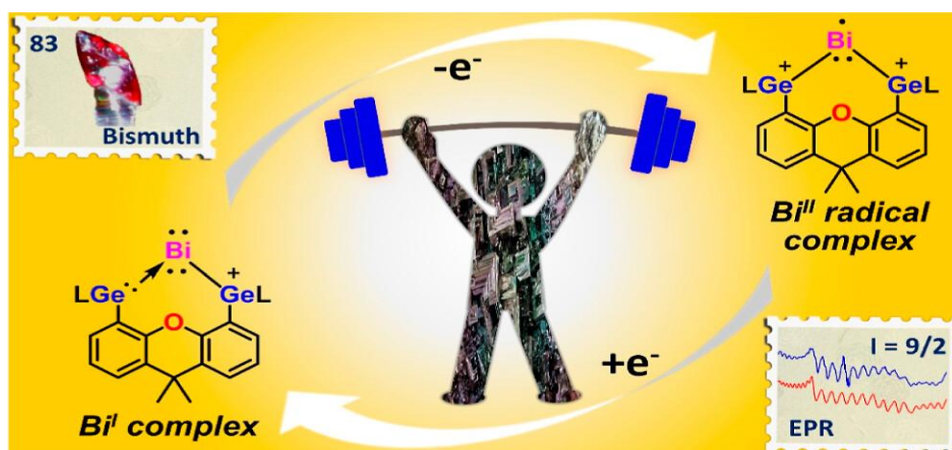
ваны с использованием современных методов, а именно: рентгеновской кристаллографии, ЯМР и УФ/видимой спектроскопии.

Циклические (алкильные) (амино) карбены (СААС) являются ключевыми соединениями на пути к множеству беспрецедентных низковалентных и радикальных комплексов переходных металлов и элементов основных групп. Однако для *p*-блочных элементов шестого периода низколеучие и радикальные комплексы СААС крайне редки, и даже простые аддукты с СААС труднодоступны. В работе [7] описан первый аддукт СААС с тригалогенидом висмута, $[\text{BiCl}_3 \cdot (\text{Me}_2\text{CAAC})]$ (1), который ранее был только спектроскопически охарактеризован и его бромидный аналог, которые образуют интенсивно окрашенные растворы в тетрагидрофуране и подвергаются формальному переносу ионов Cl^+ или Br^+ от атома Bi к атому углерода с получением комплексных катионов $[\text{CAAC-X}]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). EPR-спектроскопический мониторинг реакции указывает на жизнеспособность радикальных процессов и предполагает участие в ней α -аминильных радикалов.



Выявлены легкодоступные радикальные пути через молекулярные комплексы, которые протекают в отсутствие внешних восстанавливающих агентов, как ключевой фактор на пути использования полного потенциала карбеновых лигандов в химии элементов *p*-блока шестого ряда.

Образование изолируемых одноатомных висмутсодержащих комплексов и радикалов является сложной задачей из-за выраженной восстановительной природы металлического висмута. В работе [8] описан синтез стабильного биокатионного комплекса с бис(иминофосфонамидо-гермиленовым)ксантеновым лигандом $[(\text{P})\text{GeII}(\text{Xant})\text{GeII}(\text{P}) = \text{Ph}_2\text{P}(\text{NtBu})_2\text{GeII}(\text{Xant})\text{GeII}(\text{NtBu})_2\text{PPh}_2]$, $\text{Xant} = 9,9$ -диметил-ксантен-4,5-диил], полученный двухэлектронным восстановлением катионного комплекса-предшественника кобальтоценом в мольном соотношении 1:2. Примечательно, что из-за окислительно-восстановительного характера гермиленовых фрагментов положительный заряд катиона мигрирует к одному из атомов Ge в бис(гермиленовом) лиганде, образуя гермилен.

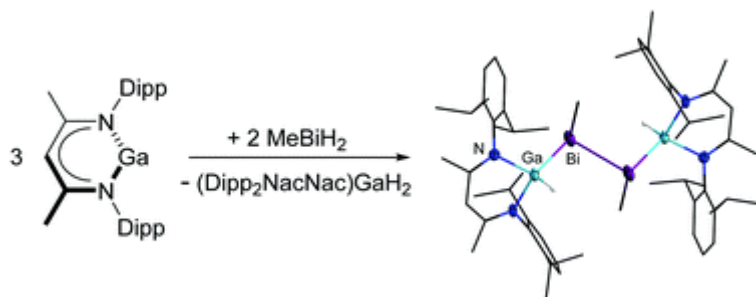


Комплекс Bi^{I} вследствие делокализация положительного заряда в лиганде приводит к гораздо более высокой стабильности катиона Bi^{II} по сравнению с изоэлектронным двухкоординатным аналогом Bi^{I} . Согласно данным спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), неспаренный электрон преимущественно находится на атоме Bi^{II} .

В работе [9] сообщается о синтезе катионов висмута, которые были синтезированы путем выделения галогенидов из $(\text{CDC})\text{BiBr}_3$ и $[(\text{pyCDC})\text{BiBr}_2][\text{Br}]$ ($\text{CDC} =$ карбодикарбен; $\text{py} =$ пири-

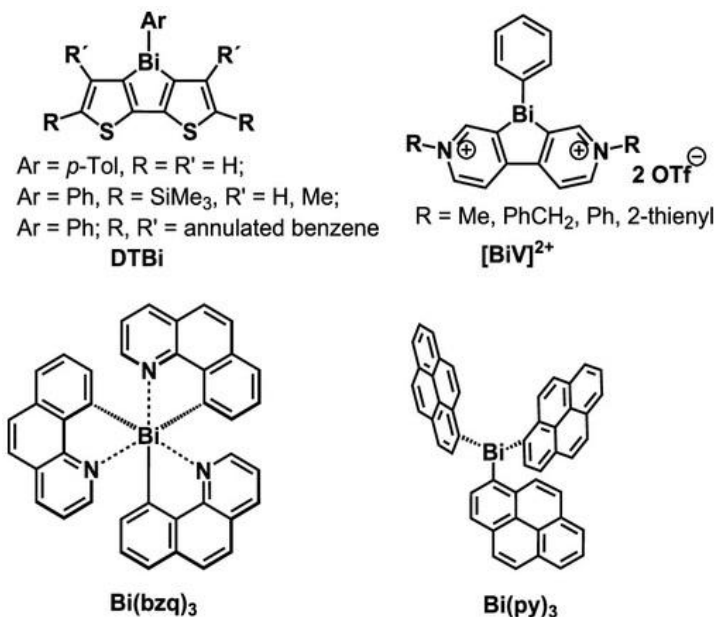
дил). В результате взаимодействия $(\text{CDC})\text{SbBr}_3$ (1) с одним или двумя эквивалентами AgNTf_2 ($\text{NTf}_2 = \text{бис(трифторметансульфонил)имида}$) или AgSbF_6 образуются моно- и дикислоты стибаалкена в форме $[(\text{CDC})\text{SbBr}_{3-n}][\text{A}]_n$ (2–4; $n = 1, 2$; $\text{A} = \text{NTf}_2$ или SbF_6) и подобные комплексы висмута. Ситуация с образованием связей в этих комплексах выясняется с помощью анализа электронной плотности и энергетического разложения в сочетании с теорией естественной орбитали для химической валентности. В каждом комплексе существует взаимодействие двойной связи CDC-Bi , состоящее из сильной σ -связи и более слабой π -связи, при этом π -связь укрепляется с увеличением катионного заряда в комплексе. Из приведенных в работе данных можно предположить, что эти катионы являются суперкислотами Льюиса.

Описан синтез двух новых диметилдителиокарбаматов органовисмута ($(2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4)\text{Bi}(\text{Cl})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)$, $[2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$) и было исследовано их потенциальное использование в качестве предшественников источника для получения сульфида висмута Bi_2S_3 [10]. Последний комплекс при $220\text{--}320^\circ\text{C}$ разлагается до Bi_2S_3 , в то время как в первом случае также имеет место процессы перераспределения лигандов. $(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{Ga}$ ($\text{Dipp}_2\text{NacNac} = \text{HC}\{\text{C}(\text{Me})\text{N}(\text{Dipp})\}_2$; $\text{Dipp} = 2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) использовали в качестве реагента для улавливания нестабильных соединений tBuSbH_2 и MeBiH_2 с получением $(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{GaH}(\text{SbHtBu})$ и $\{(\text{Dipp}_2\text{NacNac})\text{GaH}(\text{BiMe})\}_2$ [11].



Кроме того, его реакции с рядом алкилированных или арилированных дихлорбизмутенов приводили либо к образованию мостиковых соединений, либо к образованию дибизмутана.

В работе [12] сообщается о синтезе и фотофизических свойствах четырех новых модифицированных красителями (NCN) комплексов Bi с двумя меркаптокумариновыми или меркаптопиреновыми лигандами.

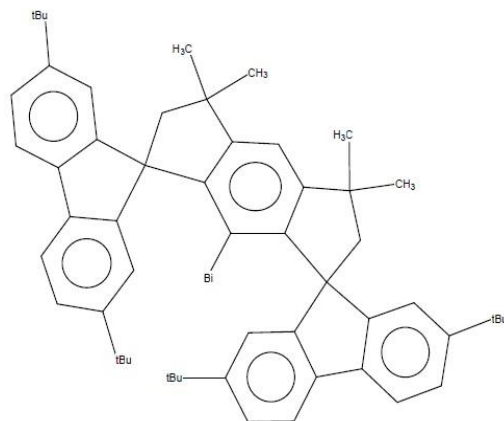


Их фотофизические свойства были исследованы с помощью УФ/vis спектроскопии, фотолюминесцентных (PL) исследований и зависящих от времени расчетов функциональной теории плотности (TD-DFT). Кристаллические и порошкообразные образцы демонстрируют межмолекулярную ассоциацию через π -штабелирование. Расчеты TD-DFT на димерах модели и тетрамере

подтверждают идею межсистемного пересечения, вызванного агрегацией (AI-ISC), в качестве основной причины этого поведения.

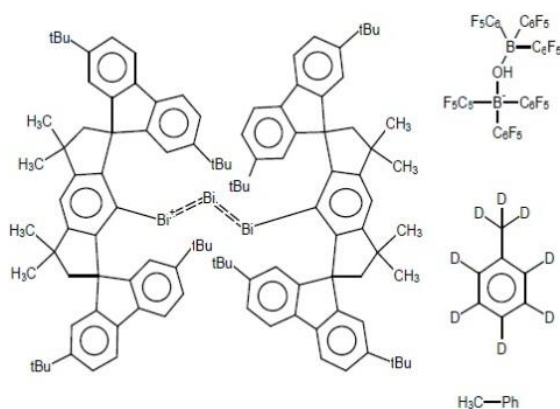
В исследовании [13] изучаются два типа N,C,N-хелатированных производных висмута [2-(RNHCH₂)-6-(RN=CH)C₆H₃]Bi и [2,6-(RN=CH)₂C₆H₃]Bi, которые получали восстановлением соответствующих предшественников [2,6-(RN=CH)₂C₆H₃]BiCl₂ (R = *t*-Bu, Ad или Dipp) с помощью K₂S₈. Строение комплексов доказано РСА, УФ-видимой спектроскопией и измерениями циклической вольтамперометрии.

Сильное спин-орбитальное взаимодействие (СОК) является неотъемлемым свойством тяжелых элементов, непосредственно влияющим на электронную структуру соединений. В работе [14] сообщается о синтезе и характеристиках монокоординационного висмутинидена, содержащего жесткий и громоздкий лиганд.



Все магнитные измерения [сверхпроводящий квантовый интерферометр (СКВИД), ядерный магнитный резонанс (ЯМР)] указывают на диамагнитное соединение. Однако многоконфигурационные квантово-химические расчеты предсказывают, что основное состояние соединения определяется (76 %) спиновым триплетом. Кажущаяся диамагнетичность объясняется чрезвычайно большим положительным расщеплением в нулевом поле, вызванным СОК, более чем на 4500 волновых чисел, что оставляет магнитный подуровень $MS = 0$ термически изолированным в электронном основном состоянии.

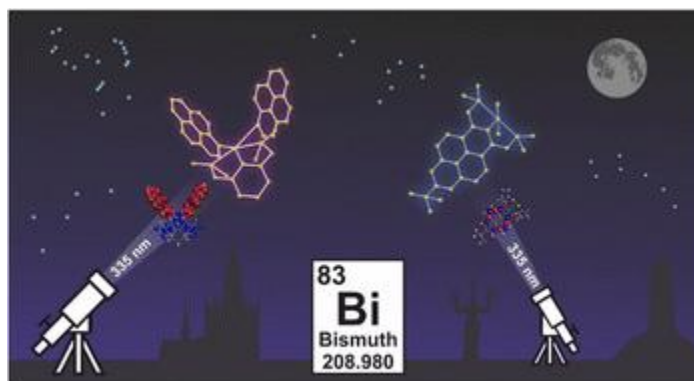
Химия низковалентных соединений висмута открыла новые концепции в катализе и уникальные фундаментальные принципы электронной структуры. В работе [15] описывается синтез и характеристики восстановленной соли висмута, имеющей катионное ядро, основанное на трех смежных центрах Bi(I). Трехатомное ядро на основе висмута демонстрирует электронную конфигурацию, имитирующую каноническое описание архетипичного углеродсодержащего π -аллильного катиона.



Структурный, спектроскопический и теоретический анализы подтверждают уникальную π -делокализацию между сильно размытыми *br*-орбиталями висмута, что приводит к ситуации связывания, в которой три атома висмута соединены двумя связями, формально обладающими порядком связи 1,5 каждая. Эта электронная ситуация определяет данный комплекс как самый тя-

желтый и стабильный π -аллильный катион периодической таблицы. Кроме того, показано, что синтезированный комплекс способен выступать в качестве синтона для переноса катиона Bi(I) с целью образования других низковалентных комплексов органического висмута.

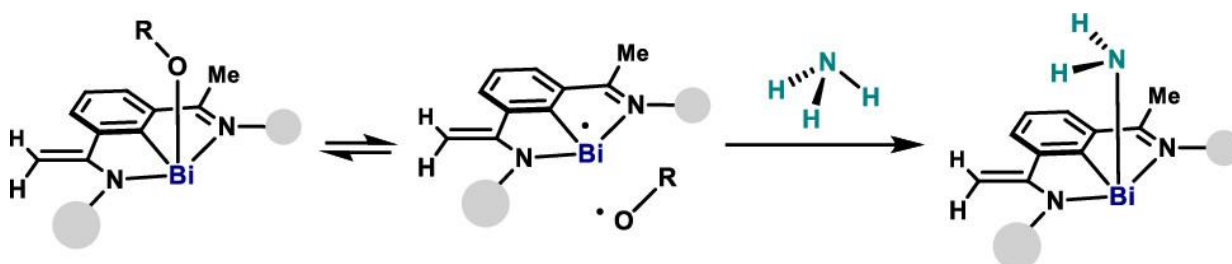
В работе [16] представлен синтез, характеристики и фотофизические свойства двух модифицированных пиреном (NCN) клещевых комплексов висмута, где пиренильные остатки либо являются частью циклометаллирующего клещевого лиганда, либо связаны в качестве монодентатных лигандов с ионом Bi(III) .



Оба комплекса обладают двойной эмиссией при 77 К. Для второго комплекса пиренильная фосфоресценция сохраняется при комнатной температуре в дегазированном CH_2Cl_2 , хотя и с уменьшенной интенсивностью, что делает этот комплекс одним из немногих комплексов висмута, проявляющих это свойство.

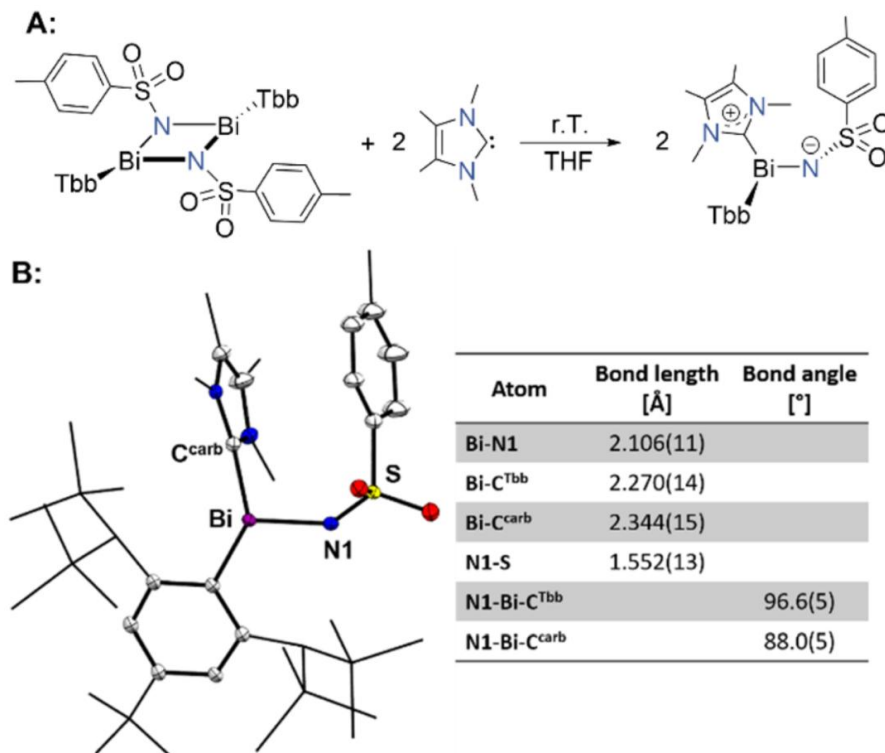
В работе [17] представлен успешный синтез двух новых одномерных (1D) висмутовых гетероциклических сульфидрильных координационных полимеров (КП), Bi-DMTD и Bi-HPTT , с помощью сольвотермического подхода с использованием трифенилвисмута в качестве исходного соединения и 2,5-дитиобис(1,3-тиазола) (DMTD) и 2-меркапто-4-(4-пиридил)тиазола (HPTT) в качестве лигандов. Экспериментальные данные показывают, что оба комплекса обладают четко выраженными кристаллическими структурами, сильным поглощением видимого света и высокой фотокаталитической активностью. Bi-DMTD демонстрирует превосходную эффективность в разложении родамина В (RhB), достигая 99,8 % разложения за 60 мин, превосходя Bi-HPTT . Дальнейшие исследования гашения радикалов и стабильности циклов подтвердили надежные фотокаталитические свойства Bi-DMTD , обусловленные усилением поглощения видимого света за счет связей Bi-S и облегчением разделения носителей заряда посредством межцепочечных π - π взаимодействий. Кроме того, благоприятная ширина запрещенной зоны Bi-DMTD поддерживает множественные пути разложения, повышая его каталитическую эффективность. Эти результаты расширяют структурное разнообразие Bi-CP и предоставляют новые возможности для разработки эффективных и стабильных фотокатализаторов.

Разработка нетрадиционных стратегий активации аммиака и воды имеет первостепенное значение для развития устойчивых химических стратегий. В работе [18] представлен синтез и характеристики радикального равновесного комплекса на основе комплекса висмута, обладающего чрезвычайно слабой связью Bi-O , что позволяет *in situ* генерировать реакционноспособные частицы Bi(II) , которые взаимодействуют с различными аминами и спиртами и оказывают беспрецедентное воздействие на связь X-H . В результате радикальная активация различных связей N-H и O-H , включая аммиак и воду, происходит за секунды при комнатной температуре, образуя хорошо определенные амидные и алкоксикомплексы Bi(III) .



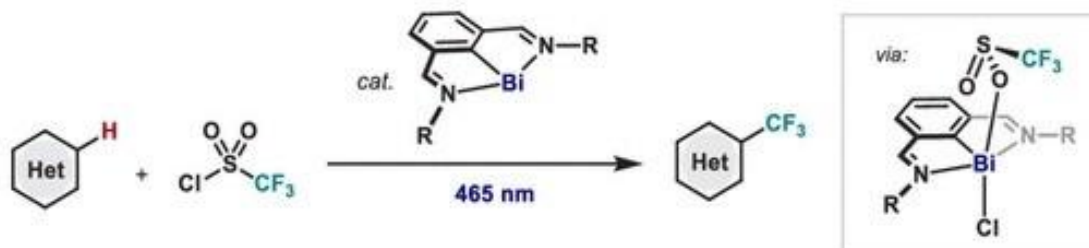
Более того, образующиеся комплексы Bi(III)-N участвуют в уникальной схеме реакционной способности с триадой источников H^+ , H^- и H^\bullet , тем самым предоставляя альтернативные пути для химии элементов основных групп.

Показано, при приливании тетрагидрофурана к смеси указанных ниже твердых веществ наблюдалось образование бледно-желтых кристаллов продукта присоединения [19].



^1H ЯМР-анализ аликвоты реакционной смеси подтвердил полное расходование исходных материалов и селективное образование нового продукта в виде аморфного бежевого твердого вещества с выходом 78 %, которое было охарактеризовано с помощью элементного анализа, ЯМР и УФ/видимой спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа монокристалла. Данные РСА подтвердили его идентичность как мономера и может рассматриваться как редкий пример иминовисмутана, для которого характерны следующие ключевые структурные особенности: (1) *транс*-изогнутое гетеродипниктеновое ядро с лигандами (Tbb и Ts), принимающими антиперипланарное расположение, о чем свидетельствует угол кручения ($\text{CTbb-Bi-N-S} = -168,6(7)^\circ$), (2) тригонально-пирамидальный координированный центр Bi ($\text{S;Bi} = 283^\circ$) и (3) карбен, связанный с центром Bi ($\text{Bi-C}_{\text{carb}} = 2,344(15) \text{ \AA}$), ориентированный ортогонально плоскости CTbb-Bi-N .

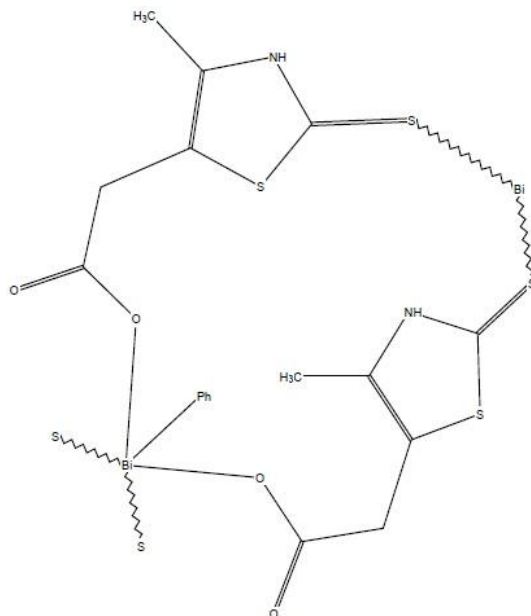
Катализируемое комплексом висмута C–H трифторметилирование (гетеро)аренов с использованием $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ под воздействием света описано в [20]. Каталитический метод позволяет напрямую функционализировать гетероциклы, содержащие различные функциональные группы.



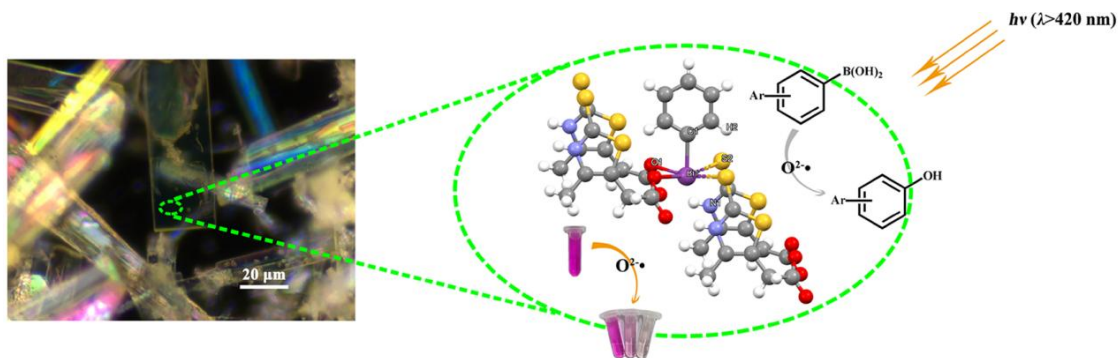
Структурные и вычислительные исследования показывают, что процесс протекает через окислительно-восстановительную реакцию с открытой электронной оболочкой у висмута. Каталитический цикл начинается с быстрого окислительного присоединения $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ к низковалентному катализатору Bi(I) , за которым следует индуцированный светом гомолитический раз-

рыв связи Bi(III)–O с образованием трифторметильного радикала при выделении SO₂, и завершается переносом атома водорода к промежуточному радикалу Bi(II).

В работе [21] описан синтез висмуторганического каркаса (МОК) на основе висмута (Bi-ММТАА) с 2-меркапто-4-метил-5-тиазолуксусной кислотой (ММТАА) в качестве органического лиганда.

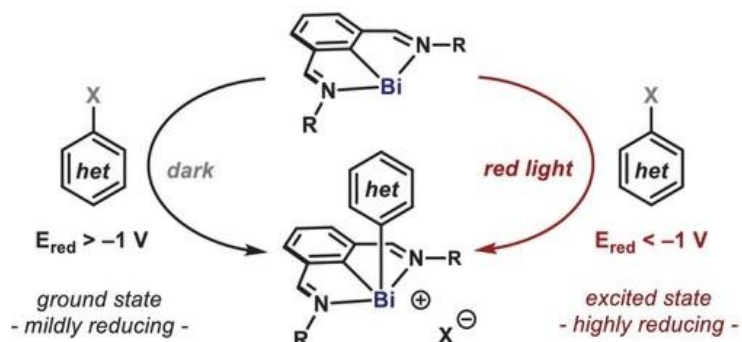


Кристаллическая структура Bi-ММТАА была определена методом рентгеновской дифракции на монокристалле. Теоретические расчеты показывают, что Bi-ММТАА является полупроводником *p*-типа, и электроны могут делокализоваться через π -сопряжение при возбуждении фотоном с энергией выше ширины запрещенной зоны Bi-ММТАА, что способствует разделению и переносу заряда. Фотоэлектрические свойства указывают на то, что свободные электроны могут образовываться на поверхности Bi-ММТАА под воздействием света.



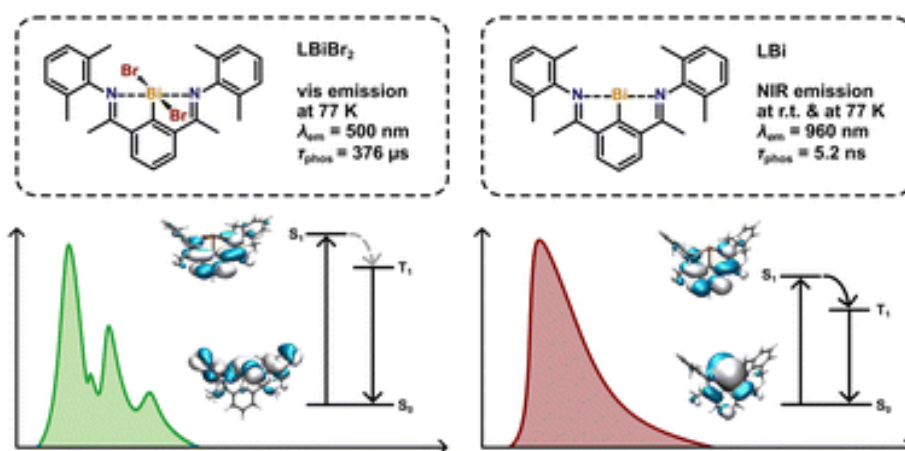
Результаты фотокаталитических исследований показывают, что Bi-ММТАА может обесцвечивать родамин В (RhB) и окислять фенолборную кислоту до фенола под воздействием видимого света ($\lambda > 420$ нм), при этом супероксидные радикалы являются основными активными формами кислорода. Эти результаты обогащают семейство металлоорганических каркасов на основе висмута и могут послужить для дальнейших исследований металлоорганических каркасов на основе висмута, включая как синтез, так и потенциальные области применения.

Окислительное присоединение арильных электрофилов – это фундаментальная металлоорганическая реакция, широко применяемая в области химии переходных металлов и катализа. Однако аналогичный вариант, основанный на элементах основных групп, до сих пор остается в значительной степени недостаточно изученным. В работе [22] сообщается о способности комплекса висмута(I) подвергаться формальному окислительному присоединению с широким спектром арильных электрофилов.



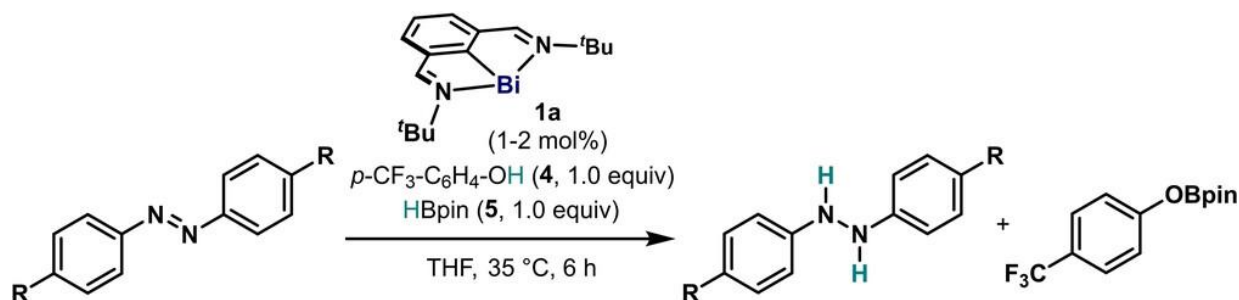
Этот процесс облегчается реакционной способностью как основного, так и возбужденного состояний N,C,N-висмутиниденов при поглощении низкоэнергетического красного света.

В работе [23] сообщается об эмиссионных свойствах двух родственных комплексов висмута, LBiBr_2 и LBI , с моноанионным 2,6-дииминофенильным N,C,N-клещевым лигандом L.



Комплекс Bi(III) фосфоресцирует при 77 K, в то время как висмутиниденовый комплекс Bi(I) представляет собой первый пример фосфоресцирующего комплекса висмута, излучающего в ближнем инфракрасном диапазоне при комнатной температуре.

В работе [24] представлены экспериментальные и вычислительные исследования о механизме катализируемого комплексом висмута переносного гидрирования азоаренов с использованием *n*-трифторметилфенола и пинаколборана в качестве источников водорода. Кинетический анализ позволил определить порядки скорости по всем компонентам в каталитической реакции и установить, что 2,6-бис[N-(*tert*-бутил)иминометил]фенилвисмут является состоянием покоя.

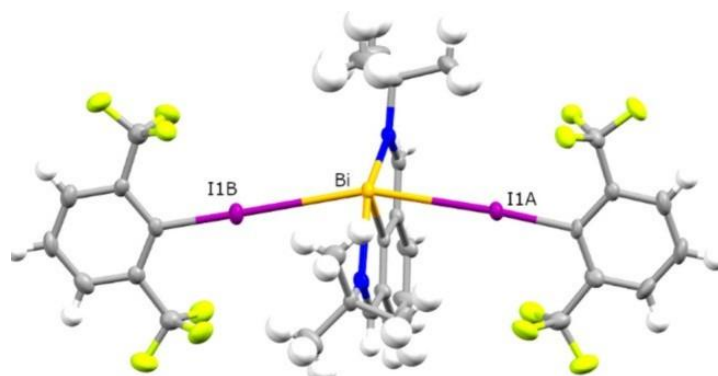


Эти исследования способствовали открытию катализатора Bi второго поколения, лимитирующее скорость переходное состояние которого имеет более низкую энергию, что приводит к каталитическому переносу водорода при более низких концентрациях катализатора и при криогенной температуре.

Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида *para*-толилвисмута и хлорида тетрафенилсурьмы в бензоле получен и структурно охарактеризован ионный комплекс сурьмы и висмута $[\text{Ph}_4\text{Sb}]_2 [p\text{-Tol}_2\text{Bi}_2\text{Cl}_6] \cdot 2\text{PhH}$ [25]. Атомы сурьмы в катионах имеют искаженную тетраго-

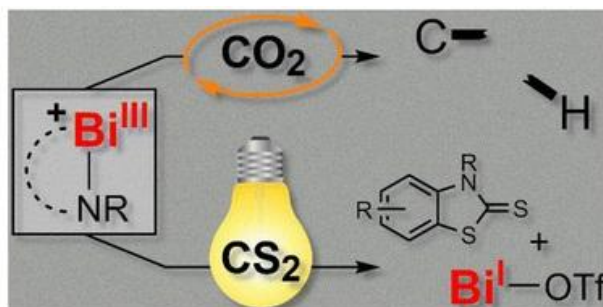
нальную координацию (углы CSbC 104,8(3)–113,2(3)°). Длины связей Sb–C изменяются в узком интервале значений (2,081(7)–2,098(7) Å). В centrosymmetric биядерных анионах [*p*-Tol₂Bi₂Cl₆] атомы висмута имеют слабо-искаженную октаэдрическую координацию: *цис*-углы ClBiCl лежат в интервале 81,95(10)–91,18(10)°, *транс*-углы ClBiCl составляют 171,92(7), 172,84(7)°, длина связи Bi–C равна 2,249(7) Å.

Комплексообразование зеленого висмутинидена (R₂Bi) с двумя эквивалентами высокофторированного арилоксида при низкой температуре позволило кристаллографически идентифицировать нестабильное красное соединение, которое можно рассматривать как промежуточное соединение в общем процессе окисления Bi(I) → Bi(III) [26].



Обе связи C–I ориентированы в сторону заполненной *6p*-орбитали висмута (расстояния Bi–I 3,44–3,52 Å), что приводит к удлинению связей C–I на 0,05 и 0,07 Å. Расчеты методом теории функционала плотности (DFT) подтверждают, что центр Bi(I) действительно действует как донор электронов, образуя две прочные и направленные галогенные связи. Изменение цвета с зеленого на красный при образовании галогенной связи является следствием энергетической стабилизации неподеленной электронной пары Bi(I) за счет взаимодействия с сигма-дырками доноров галогенной связи. В целом, данное исследование представляет собой первое структурное доказательство того, что висмут, и в более общем смысле, тяжелые органоопниктогенные(I) соединения, выступают в качестве акцепторов галогенных связей.

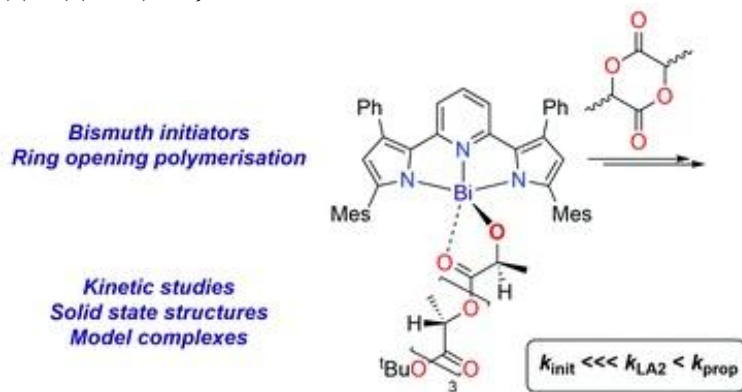
Поглощение и высвобождение малых молекул остаются сложной задачей первостепенной важности в синтетической химии. Сочетание такой активации малых молекул с последующими превращениями для получения необычных моделей реакционной способности открывает новые перспективы для этой области исследований. В работе [27] сообщается о реакциях CO₂ и CS₂ с катионными амидами висмута(III).



Поглощение CO₂ приводит к образованию изолируемых, но метастабильных соединений, которые после высвобождения CO₂ подвергаются активации CН. Эти превращения могут быть перенесены в каталитический режим, который формально соответствует CO₂-катализируемой активации CН. Продукты внедрения CS₂ термически стабильны, но подвергаются высокоселективному восстановительному элиминированию в фотохимических условиях с образованием бензотиазолетионов. Низковалентный неорганический продукт этой реакции, Bi(I)OTf, может быть захвачен, что демонстрирует первый пример светоиндуцированного переноса висмутинидена.

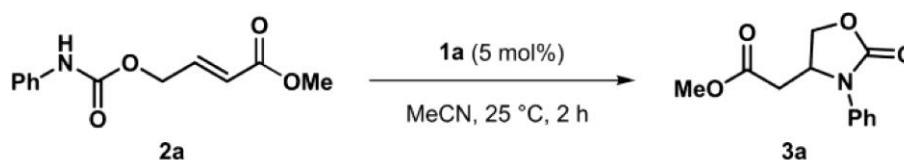
Было синтезировано и исследовано семейство пиридиндипирролидных висмутовых комплексов (Mes,PhL)MX (1–6) (M = Bi, X = O-2,6-Me-C₆H₃ = OXyl (1); M = Sb, X = OXyl (2); M = Bi,

X = O-2,6-*i*Pr-C₆H₃ = ODipp (3), O-2,6-*t*Bu-C₆H₃ = OArtBu (4), OtBu (5) и OMe₂Et = OAm (6), N(SiMe₃)₂ = N'' (7) и CH₂Ph (8)), которые можно использовать в качестве инициаторов полимеризации с раскрытием кольца лактидных мономеров [28]. В качестве моделей для распространяющихся частиц (R = *t*Bu (9), Me (10), *i*Pr (11)) были приготовлены комплексы лактата висмута (Mes,PhL)Bi{OC(H)(Me)(C=O)OR}.



Первая вставка мономера лактида является лимитирующей стадией, а вторая и последующие вставки происходят быстрее ($k_{\text{init}} \ll k_{\text{LA2}} < k_{\text{prop}}$), что приводит к значительному индукционному периоду. Стерически объемный, жесткий клещевидный лиганд обеспечивает четко определенную координационную среду в центре металла и позволяет спектроскопически дифференцировать присоединение двух мономеров лактида ((Mes,PhL)Bi{OC(H)(Me)C=O}₂OX (12-X)), причем эта частица также считается истинным инициатором режима распространения с кинетикой первого порядка. Наблюдаются хорошо контролируемые кинетические данные первого порядка для полимеризации L-, D-, рацемического и *мезо*-лактида.

Показано, что N,C,N-висмутиниден способен катализировать внутримолекулярное сопряженное аминирование, приводящее к образованию циклических карбаматов с выходом 91–97 % [29].



Реакция протекает при комнатной температуре за короткое время, требуя удивительно низкой концентрации комплекса висмута(I) (0,1 мол. %) без необходимости добавления дополнительного основания Брэнстеда. Предварительные исследования механизма показывают, что реакция протекает по полярному пути, включающему сопряженное присоединение нуклеофильного висмутинидена с последующей внутримолекулярной *aza*-реакцией Михаэля.

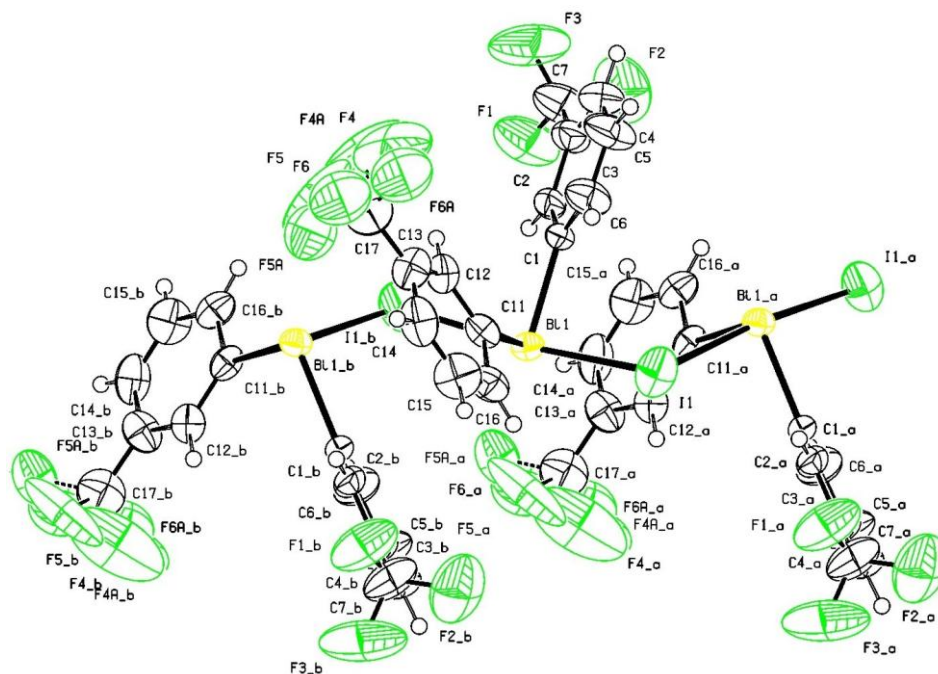
В работе [30] описан синтез ряда циклометаллированных комплексов висмута (III), несущих *S,O*-бидентатные лиганды, которые были охарактеризованы такими методами, как УФ-, ЯМР, HRMS и рентгеновская дифракция монокристаллов, цитотоксичность которых изучена *in vitro* против различных клеточных линий человека, включая раковые клетки толстой кишки (HCT-116), раковые клетки молочной железы (MDA-MB-231), раковые клетки легкого (A549), раковые клетки желудка (SGC-7901) и нормальные эмбриональные клетки почек (HEK-293). По сравнению с клиническим цисплатином большинство синтезированных комплексов обладали значительно более высокой степенью противоопухолевой активности и селективности, давая индекс селективности до 71,3. Исследование взаимосвязи структуры и активности показало, что противоопухолевые характеристики этих комплексов висмута(III) зависят от факторов координационной среды, окружающей металлический центр, таких как координационное число, координационная прочность связи, стереоактивность одиночной электронной пары $6s^2$. Результаты анализа двойного окрашивания аннексина V-FITC/PI показали, что зависящая от координационной среды цитотоксичность приписывается апоптозу. Вестерн-блоттинг подтвердил это предположение, о чем свидетельствует понижающий уровень Vcl-2 и активация каспазы-3. Кроме того, репрезентатив-

ные комплексы Vi1, Vi4, Vi6 и Vi8 показали относительно более низкую ингибирующую эффективность в отношении раковых клеток яичников человека (A2780), чем в отношении его *цис*-платин-устойчивых дочерних клеток (A2780/цис), таким образом демонстрируя, что такие соединения способны обходить цисплатин-индуцированную резистентность. Это исследование выявило превосходные противораковые характеристики комплексов *C,O*-координированного висмута и установило корреляцию между цитотоксической активностью и координационной химией, что обеспечивает практическую основу для углубленного проектирования и разработки химиотерапевтических средств на основе висмута.

Органические соединения висмута, содержащих две связи Vi–C

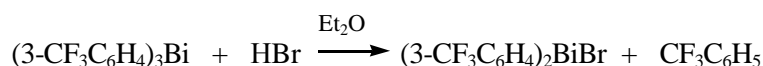
Объем информации об органических соединениях висмута, содержащих две связи Vi–C, несколько ниже, чем в предыдущем разделе, хотя число структурно охарактеризованных производных висмута этого типа достаточно велико.

Так, из данных РСА иодида *bis*[(3-трифторметил)фенил]висмута (3-CF₃C₆H₄)₂BiI, полученного из триарилвисмута и иодистоводородной кислоты, следовало, что кристаллы полимерного строения состоят из тригонально-бипирамидальных молекул Ar₂BiI, связанные между собой мостиковыми атомами иода (аксиальные углы IBiI составляют 174,7°) [31].



В экваториальной плоскости при центральном атоме металла располагаются два арильных лиганда (СВiС 95,1(16)°) и свободная электронная пара. Длины связей Vi–C составляют 2,215(13) и 2,234(14) Å; валентные углы IВiС равны 86,2(4)–92,5(4)°. Наименьшие межмолекулярные расстояния F(1)⋯F(41) (2,9(6) Å) значительно превышают сумму двух ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора (2,7 Å).

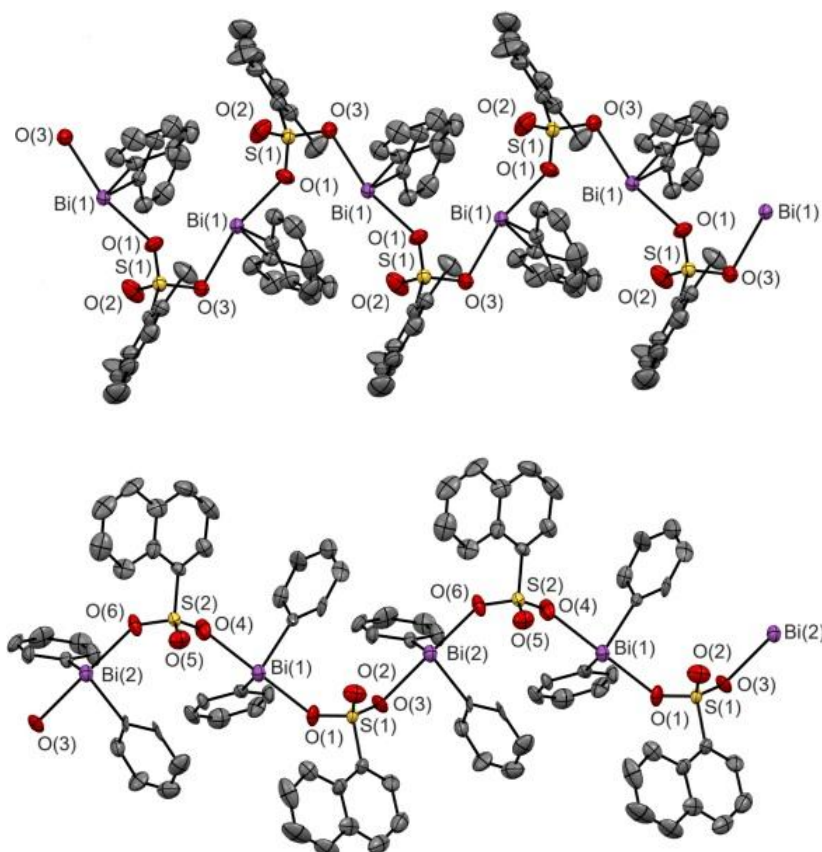
Взаимодействием (3-трифторметил)фенилмагнибромид с треххлористым висмутом в диэтиловом эфире получен *tris*[(3-трифторметил)фенил]висмут. Обработка *tris*[(3-трифторметил)фенил]висмута бромистоводородной кислотой в мягких условиях (эфир, 20 °С, 24 ч) приводит к образованию бромида *bis*[(3-трифторметил)фенил]висмута, который представляют собой координационный полимер, где тригонально-бипирамидальные молекулы Ar₂BiBr связаны между собой мостиковыми атомами брома формируя 1D полимерные цепи, ориентированные вдоль кристаллографической оси *b*. [32].



В экваториальной плоскости при центральном атоме металла располагаются два арильных лиганда (СВiС 95,16(13)°) и свободная электронная пара. Длины связей Vi–C составляют 2,246(4)

и 2,249(3) Å; валентные углы BiBiC равны $84,99(9)^\circ$ – $92,20(10)^\circ$. Атомы фтора не формируют водородные связи $\text{H}\cdots\text{F}$, однако наблюдается межмолекулярный контакт $\text{F}\cdots\text{Bi}$ (3,462 Å), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов фтора и висмута (3,54 Å).

Взаимодействием эквимольных количеств трифенилвисмута с мезитиленсульфоновой, нафталин-1-сульфоновой, (1S)-(+)-камфора-10-сульфоновой и 2,5-дихлорбензолсульфоновой кислотой (1:1 мольн.) в эфире синтезированы соответствующие аренсульфонаты дифенилвисмута и структурно охарактеризованы мезитиленсульфонат дифенилвисмута (1) и нафталин-1-сульфонат дифенилвисмута (2), представляющие собой координационные полимеры, в которых атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода сульфонатных групп в аксиальных положениях (Bi-O 2,404(4), 2,500(4) для 1 и 2,398(14)–2,435(13) Å для 2) и атомами углерода фенильных заместителей в экваториальных (Bi-C 2,221(18)–2,250(18) Å) [33].

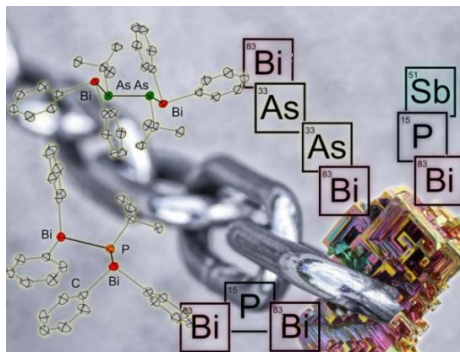


Третье положение в экваториальной плоскости занимает неподеленная электронная пара.

Взаимодействием три(*орто*-толил)висмута с дигидратом мезитиленсульфоновой кислоты в эфире получен гидрат мезитиленсульфоната ди(*орто*-толил) висмута [34]. По данным рентгеноструктурного анализа в кристалле комплекса присутствует координационно-связанная молекула воды, причем расстояние $\text{Bi}\cdots\text{OH}_2$ составляет 2,487(4) Å, что сопоставимо с длиной связи Bi-O (2,388(4) Å) в группировке $\text{Bi-OSO}_2\text{Mez}$ и суммой ковалентных радиусов висмута и кислорода (2,31 Å). Атом висмута с учетом стереохимически активной роли неподеленной электронной пары – так называемого «фантом»-лиганда – имеет тригонально-бипирамидальную координацию. Угол O(1)Bi(1)O(3) равен $166,2(2)^\circ$, а углы между псевдоаксиальными атомами кислорода и *ин-со*-атомами углерода фенильных заместителей варьируют от $82,2(2)$ до $91,4(2)^\circ$. Длины связей Bi-C в пределах экспериментальной погрешности одинаковы [2,223(7) и 2,227(7) Å], а расстояния Bi-O заметно различаются [2,400(5) и 2,424(5) Å]. Длины связей S-O(3) [1,461(5) Å] и S-O(1) [1,476(5) Å] в цепочке атомов неравноценны: более короткой связи Bi-O соответствует более длинная связь S-O . Расстояние S-O(2) существенно короче (1,431 Å) из-за более высокой кратности данной связи. Различные значения длин связей Bi-O и S-O свидетельствуют о том,

что бидентатный аренсульфонатный лиганд координируется на атоме висмута несимметрично. Более короткая связь $\text{Bi}(1)\text{--O}(1)$ имеет ковалентный характер, а другая связь $\text{Bi}(1)\text{--O}(3)$ образуется по донорно-акцепторному механизму и является координационной. Можно предположить, что близкое к линейному расположение атомов $\text{O}(1)\text{--Bi}(1)\text{--O}(3)$ благоприятно для гиперконъюгационного стереоэлектронного взаимодействия неподеленной электронной пары атома $\text{O}(3)$ с разрыхляющей орбиталью связи $\text{Bi}(1)\text{--O}(1)$ ($n\text{--}\sigma^*$ -взаимодействие), которое и приводит к заметному удлинению связи $\text{Bi}(1)\text{--O}(1)$ по сравнению с суммой ковалентных радиусов атомов Bi и O (2,31 Å) и образованию трехцентровой связи $=\text{O}(3)\text{--}\text{Bi}(1)\text{--O}(1)$.

Синтезированы и исследованы трех- и четырехчленные цепи различного состава из висмута и других элементов 15-й группы и исследована их реакционная способность [35].



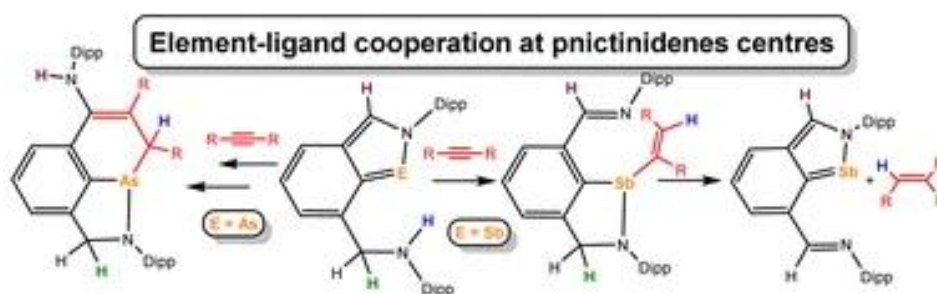
Показано, например, что цепь Bi--P--Bi может быть разорвана карбеном. В этой реакции среднее звено цепи переносится в виде фосфинида к карбену.

Из соответствующих диарилгалогенидных висмутанов были получены многочисленные интерпниктогенные соединения с ковалентными одинарными связями между диарилвисмутовым фрагментом и всеми более легкими пниктогенами [36].



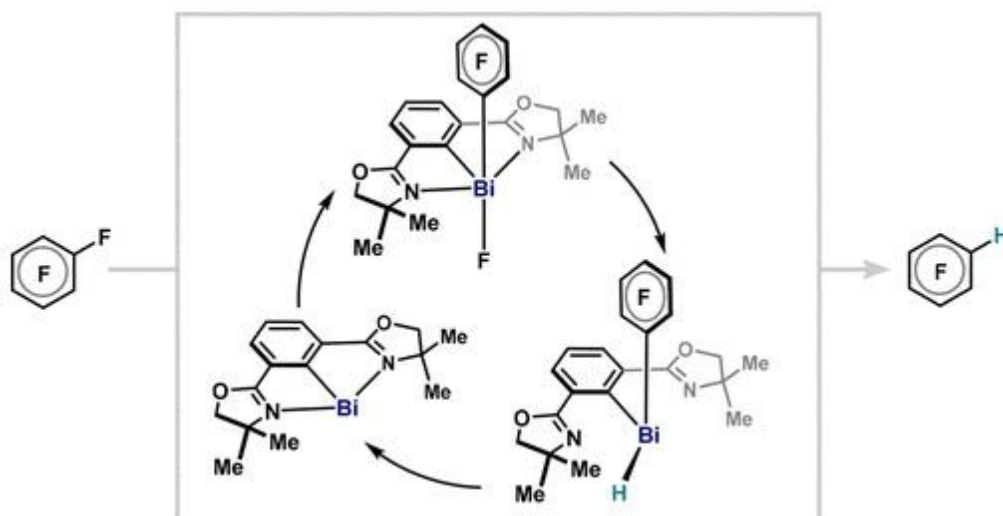
Аминовисмутаны $\text{Ph}_2\text{BiNMe}_2$ (1) и $\text{Mes}_2\text{BiNMe}_2$ (2) (Mes = 2,4,6-триметилфенил-) были получены с помощью реакции метатезиса солей, а соединение 2 успешно прореагировало с tBuNH_2 в реакции конденсации с образованием $\text{Mes}_2\text{BiNHtBu}$ (3). Фосфаны висмутанила $\text{Ar}_2\text{BiPtBu}_2$ (Ar = Ph: 4 и Ar = Mes: 5) и арсаны $\text{Ar}_2\text{BiAstBu}_2$ (Ar = Ph: 8 и Ar = Mes: 9) также были получены с помощью метатезиса солей. В результате реакции отщепления триметилсилилгалогенида диарилгалогенидовисмутанов и $\text{EtBu}(\text{SiMe}_3)_2$ (E = P и As) были получены висмутанилфосфаны $\text{Ar}_2\text{BiPtBu}(\text{SiMe}_3)$ (Ar = Ph: 6; Ar = Mes: 7) и арсаны $\text{Ar}_2\text{BiAstBu}(\text{SiMe}_3)$ (Ar = Ph: 10; Ar = Mes: 11). Висмутанилстибаны были получены в результате реакции конденсации Mes_2SbH с 1 или 2 соответственно. Соединение $\text{Ph}_2\text{BiSbMes}_2$ (12), имеющее различные заместители у атомов висмута и сурьмы, было выделено и полностью охарактеризовано. В отличие от этого, выделение $\text{Mes}_2\text{BiSbMes}_2$ (13) оказалось невозможным из-за динамического равновесия с Mes_4Bi_2 и Mes_4Sb_2 , которое было исследовано с помощью низкотемпературной ^1H -ЯМР-спектроскопии в растворе. Выделенные соединения с одинарной связью между висмутом и тяжелыми пниктогенами мышьяком и сурьмой являются редкими примерами такого рода. Все выделенные соединения (1–12) были охарактеризованы с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Описана реакционная способность двух типов соединений, координированных N,C,N-клетчевыми лигандами органопниктогенов(I), а именно [2,6-(DippN=CH)₂C₆H₃]E (1-E, где E = As, Sb, Bi; Dipp = 2,6-iPrC₆H₃) и [2-(DippN=CH)-6-(DippNHCH₂)C₆H₃]E (6-E, где E = As или Sb), по отношению к электронодефицитному алкину, а именно диметилацетилендикарбоксилату (DMAD) [37]. Все реакции представляют собой примеры взаимодействия элемента и лиганда (ELC). На первом этапе все соединения реагируют посредством деароматизации скрытого гетеропниктольного кольца, образуя редкие примеры гетеро-Дильса-Альдера (DA) аддуктов. Затем эти соединения превращаются в 1-арсанафталины посредством миграции водорода, восстанавливая при этом ароматическую 10π-электронную систему. Более того, в случае бис(имино)производных 1-E нагревание аддуктов Дильса-Альдера в пиридине приводило к гидрированию тройной связи ДМАД с одновременным восстановлением одновалентного пниктиниденового центра, который, в свою очередь, способен активировать вторую молекулу ДМАД.



В отличие от этого, нагревание в пиридине несимметричного производного 6-As приводило к образованию бициклического соединения трехвалентного мышьяка в результате атаки боковой вторичной NH-группы на арса-гетероциклическую систему. Для 6-Sb с помощью ЯМР-спектроскопии наблюдалось замечательное стехиометрическое гидрирование молекулы ДМАД, включающее восстановительное элиминирование диметилфумарата на заключительном этапе последовательности реакций. В целом, исследование сопровождается теоретическим обзором, описывающим основные термодинамические параметры описанных реакций и объясняющим пути реакций, наблюдаемые в экспериментах.

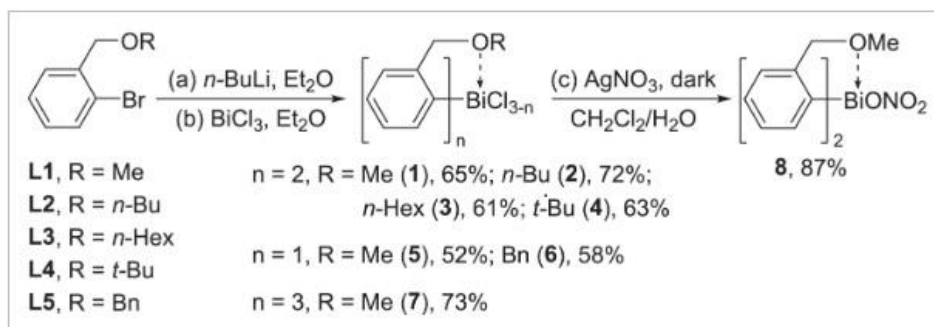
В работе [38] описана реакция гидродефторирования полифтораренов, катализируемая висмутинидами Phebox-Bi(I) и OMe-Phebox-Bi(I). Механистические исследования элементарных стадий подтверждают наличие окислительно-восстановительного цикла Bi(I)/Bi(III), включающего окислительное присоединение C(sp²)-F, метатезис лиганда F/H и восстановительное элиминирование C(sp²)-H.



Выделение и характеристика катионного трифлата PheboxBi(III)(4-тетрафторпиридил) демонстрируют возможность окислительного присоединения Phebox-Bi(I) к связи C(sp²)-F. Спек-

троскопические данные были получены в результате исследования образования временного гидроксида $\text{Phebox-Bi(III)(4-тетрафторпиридил)}$ в процессе катализа, который разлагается при низкой температуре, образуя соответствующую связь $\text{C(sp}^2\text{)-H}$ и одновременно регенерируя распространяющийся Phebox-Bi(I) . Этот протокол представляет собой отдельный каталитический пример, где центр основной группы выполняет три элементарных органометаллических этапа в низковалентном окислительно-восстановительном процессе.

Синтезирована серия гетероциклических комплексов органического висмута (III) на основе бидентатных C,O-координирующих лигандов в качестве антимикробных средств [39].



Антибактериальные исследования показали, что комплексы этого типа более эффективны против грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* и *Enterococcus faecalis*), чем против грамотрицательных (*Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*). Их активность особенно связана с синергизмом липофильности, геометрии и стабильности, которые зависят как от природы координирующих лигандов, так и от координационного числа в центре висмута. Для сравнения, было обнаружено, что гипервалентный диарилвисмут нитрат (8) 14-Bi-б обладает наиболее мощным ингибирующим эффектом, а также высокой степенью селективности, что дает соотношение $\text{IC}_{50}(\text{LO}_2)/\text{MIC}(\text{Staphylococcus aureus})$ до 23,08. Анализ кинетики гибели бактерий показал, что комплекс 8 обладает бактериостатическим действием при низких концентрациях, в то время как при высоких дозах проявляет значительную бактерицидную активность. Результаты экспериментов по лекарственной устойчивости показали, что комплекс 8 может ингибировать образование бактериальной биопленки и, следовательно, замедлять или предотвращать развитие лекарственной устойчивости. Кроме того, комплекс 8 также показал высокую эффективность ингибирования нескольких лекарственно-устойчивых штаммов *Staphylococcus aureus*, а значения MIC находятся в диапазоне 0,39–1,56 мкМ, что указывает на отсутствие перекрестной резистентности между этим металлоорганическим соединением и широко используемыми антибиотиками. Антибактериальные исследования показали, что комплексы этого типа более эффективны против грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* и *Enterococcus faecalis*), чем против грамотрицательных (*Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*). Их активность особенно связана с синергизмом липофильности, геометрии и стабильности, которые зависят как от природы координирующих лигандов, так и от координационного числа в центре висмута.

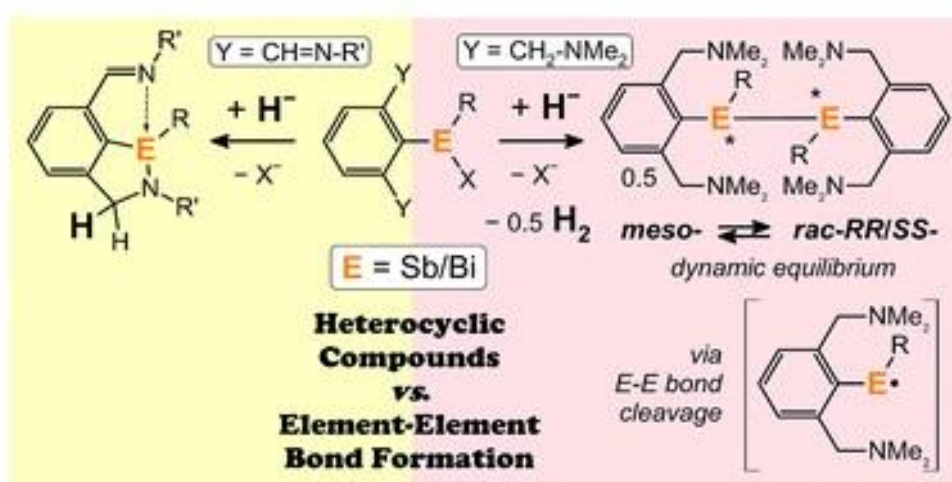
В работе [40] описан синтез серии металлоорганических тиоатов, содержащих структуру 5,6,7,12-тетрагидродибензо[с,ф][1,5]азабисмоцина или -азабисмоцина, посредством реакций кросс-сочетания соответствующих галогенидных предшественников с тиолами и дисульфидами при комнатной температуре. Первая трансформация может быть достигнута в условиях отсутствия добавок, а во второй единственной добавкой является дитиотреитол (ДТТ).

Оба метода отличаются простотой выполнения, широким спектром субстратов и хорошими выходами реакции. Противогрибковые исследования показали, что синтезированные тиоаты на основе органо-висмута(III) обладают значительно более высокой антибиотической активностью против *Candida albicans*, чем клинический флуконазол, в то время как ингибирующее действие Sb-сульфенилированных продуктов низкое или незначительное. Кроме того, был обнаружен антибиопленочный потенциал соединений, содержащих связь Bi-S.

В последние годы все более активными областями исследований стали открытие и использование катализаторов на основе элементов основных групп, которые ведут себя аналогично ком-

плексам переходных металлов (ПМ). В работе [41] описана серия кислотных комплексов висмута(III) Льюиса, которые позволяют осуществлять каталитическую аллильную $C(sp^3)$ -Н функционализацию олефинов посредством механизма депротонирования с участием органометаллического комплексобразования, что приводит к образованию продуктов, содержащих новые С-С связи. Этот ранее не исследованный способ реакционной способности элементов основных групп был применен для региоселективной функционализации субстратов 1,4-диенов и аллилбензола. Экспериментальные и вычислительные исследования механизма подтверждают ключевые этапы предложенного каталитического цикла, включая образование труднодоступных комплексов Ви-олефинов и аллилвисмутутовых соединений.

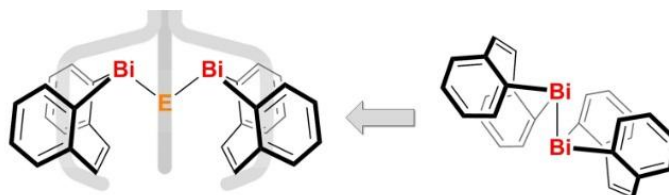
Окислительное присоединение $CF_3SO_3CH_2Si(CH_3)_3$ ($NpSiOTf$) к органопниктогенным(I) N,C,N-клетчевым соединениям, т. е. $[2,6-(DippN=CH)_2C_6H_3]E$ (1-E, где E = Sb, Bi; Dipp = 2,6- $iPr_2C_6H_3$), привело к образованию соединений $[2,6-(DippN=CH)_2C_6H_3]E(NpSi)(OTf)$ (2-E, где E = Sb, Bi). По аналогии, восстановление *in situ* $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]ECl_2$ (3-E, где E = Sb, Bi) с последующей обработкой $NpSiOTf$ или MeI дало соединения $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]E(R)(X)$ (R/X = $NpSi/OTf$ 4-E, где E = Sb, Bi; R/X = Me/I 5-Sb) [42].



Была исследована реакционная способность этих соединений по отношению к 1 экв. $K[BEt_3H]$, показавшая существенные различия в зависимости как от лигандного остова, так и от используемого пниктогена. Таким образом, в случае 2-E было достигнуто присоединение гидрида к имино-функции, что привело к образованию азапникто-гетероциклических соединений $[2-(DippNCH_2)-6-(DippN=CH)C_6H_3]E(NpSi)$ (6-E, где E = Sb, Bi). В результате той же реакции 4-Bi образовался дивисмутин $\{[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Bi(NpSi)\}_2$ (7-Bi), но в случае 4/5-Sb аналогичные дистибины $\{[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Sb(R)\}_2$ (R = $NpSi$ 7-Sb, Me 8-Sb) не образовались напрямую, и вместо них удалось выделить гидриды $[2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3]Sb(R)H$ (R = $NpSi$ 9-Sb, Me 10-Sb). Тем не менее, нагревание как 9-Sb, так и 10-Sb привело к активации лабильной связи Sb-H и образованию дистибинов 7/8-Sb.

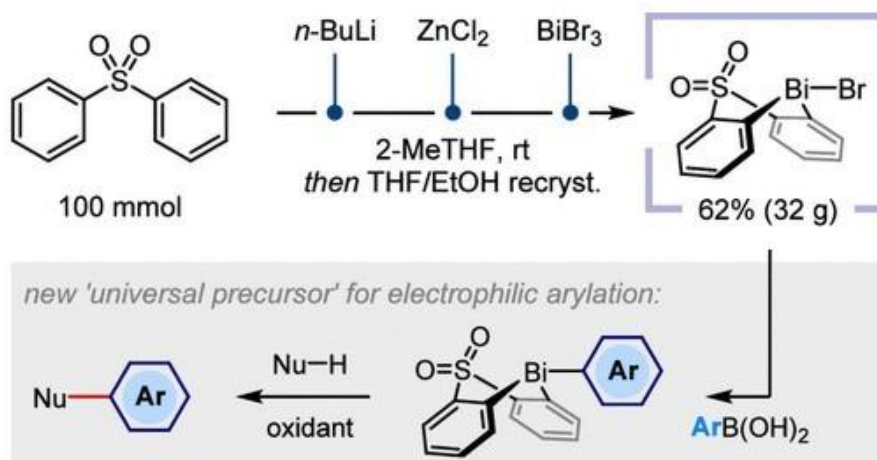
Радикальные реакции кросс-сочетания представляют собой революционный инструмент для образования связей $C(sp^3)$ -C и $C(sp^3)$ -гетероатом с помощью переходных металлов, фоторедокс-или электрохимических подходов. В работе [43] сообщается, как низковалентный комплекс висмута способен автономно подвергаться одноэлектронному окислительному присоединению с редокс-активными алкильными радикальными предшественниками, имитируя поведение переходных металлов первого ряда. Эта парадигма реакционной способности висмута приводит к образованию уникальных радикальных равновесных комплексов, которые могут быть полностью охарактеризованы в растворе и твердом состоянии. Образующиеся промежуточные соединения $Bi(III)-C(sp^3)$ демонстрируют различные закономерности реакционной способности в зависимости от α -заместителей алкильного фрагмента. Механистические исследования этой реакционной способности привели к разработке катализируемой висмутом реакции кросс-сочетания $C(sp^3)$ -N, которая протекает в мягких условиях и позволяет использовать в качестве партнеров по реакции синтетически значимые N-гетероциклы.

Бис[добензобисмепин], дивисмутан, состоящий из двух бисмепиновых фрагментов ($R_2Bi-BiR_2$), был синтезирован и полностью охарактеризован [$R_2=(C_6H_4CH)_2$]. Были исследованы реакции этого дивисмутана с дифенилдиалкогогенами, дибензоилпероксидом и элементарными халькогенами [44].



Все продукты этих реакций были выделены и полностью охарактеризованы, включая ряд соединений $R_2Bi-E-BiR_2$ ($E=O-Te$). Эти соединения содержат два олефиновых фрагмента бисмепиновых групп и атом халькогена в качестве потенциальных координационных центров. Потенциал этих соединений выступать в качестве гибридных тридентатных халькоген/олефиновых лигандов с атомами висмута в качестве структуроопределяющих элементов в основной цепи был исследован теоретическими методами с целью комплексообразования с CoI , RhI , IrI и $Ni0$, $Pd0$, $Pt0$. В данной работе применялись следующие аналитические методы: гетероядерная и двумерная ЯМР-спектроскопия, элементный анализ, рентгенодифракционный анализ монокристаллов и расчеты методом теории функционала плотности (DFT).

Область применения и практическая полезность электрофильного арилирования с участием комплексов висмута(V) значительно расширились благодаря недавней разработке удобных протоколов на основе модульных бисмащических реагентов. В работе [45] описывается масштабируемый синтез нового стабильного в лабораторных условиях бисмащического бромида и демонстрируется его использование в качестве «универсального прекурсора» в электрофильном арилировании.

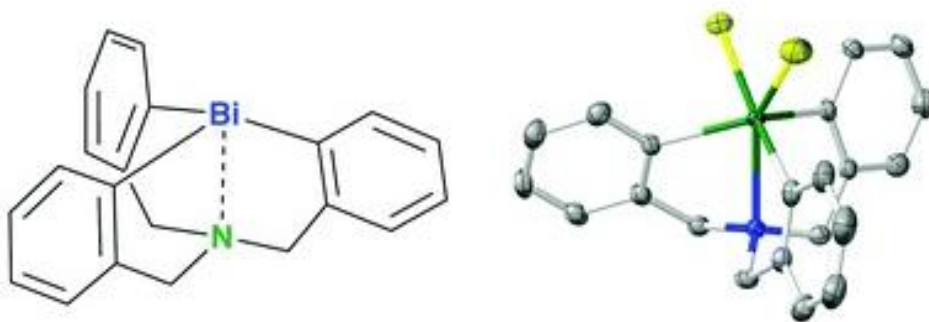


По сравнению с известными синтезами родственных бисмащических комплексов, новый протокол выигрывает от улучшенной экономии стадий и сосудов, сокращения времени производства и полного исключения криогенных температур и нежелательных растворителей (Et_2O и CH_2Cl_2). Синтез дополнен надежной процедурой очистки без хроматографического разделения, разработанной с использованием планирования экспериментов. Показано, что этот процесс обладает высокой воспроизводимостью в масштабе 100 ммоль, при этом два независимых эксперимента дали выходы выделенного материала 61 и 62 %. Предполагается, что этот эффективный метод синтеза нового предшественника бисмащического комплекса ускорит как более широкое внедрение существующих методов арилирования с участием висмута в синтетическом сообществе, так и продолжающиеся усилия по разработке новых превращений с участием висмута.

В работе [46] представлены синтез и характеристика ряда комплексов никеля, содержащих висмутосодержащий клещевой лиганд. В частности, синтез 4-координационного комплекса $Bi-Ni(II)$ позволяет исследовать влияние висмута на ион $d^8 Ni(II)$. Тригонально-бипирамидальный комплекс $(BiP_2)Ni(PPh)$ (1), обладающий анионным донором висмута, был получен путем разры-

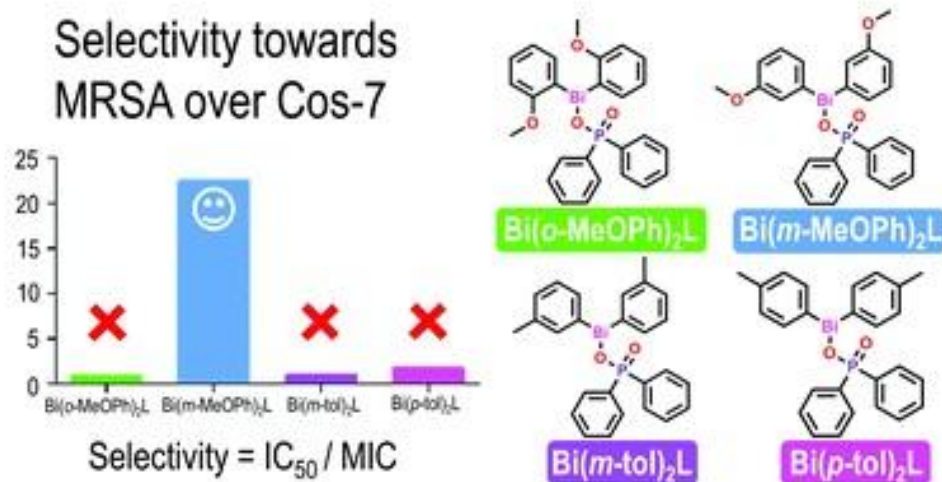
ва связи Bi-C лиганда BiP_3 [$\text{BiP}_3=\text{Bi}(\text{o-PiPr}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_3$] при участии Ni(0). Для удаления фрагмента PPh соединение 1 обрабатывали MeI с образованием 5-координационного комплекса никеля(II) (MeBiP_2)Ni(PPh)(I) (2), после чего подвергали его воздействию тепла или УФ-излучения, что приводило к образованию галогенидного комплекса никеля (BiP_2)Ni(I) (3). Рентгеноструктурный анализ соединения 2 показал, что метильная группа связывается с атомом висмута, образуя нейтральный лиганд MeBiP_2 , в то время как иодид-анион связывается с центром никеля(II), вытесняя один фосфиновый донор. Из-за метилирования атома висмута связь Bi-Ni в соединении 2 заметно удлинена по сравнению со связью в соединении 1, что указывает на существенное различие в связывающих взаимодействиях между Bi и Ni. Интересно, что соединение 3, имеющее геометрию типа «пилообразные козлы», значительно отличается от плоскоквадратной структуры по сравнению с ранее описанными клещевыми комплексами никеля(II), $(\text{NP}_2)\text{Ni}(\text{Cl})$ и $(\text{PP}_2)\text{Ni}(\text{I})$. Такое различие указывает на то, что донор висмута может быть структурно влияющим кооперативным центром для иона никеля(II), что приводит к наличию характера Ni(I)-Bi(II). Миграционная вставка CO в связь Ni-C соединения 1 приводит к образованию (BiP_2)Ni(COPPh) (4), который далее приводит к аналогичному метилированному продукту (MeBiP_2)Ni(COPPh)(I) (5) в результате реакции с MeI. Благодаря структурному влиянию карбонильной группы на каждом этапе общее время реакции от 1 до 3 было значительно сокращено. Представленные здесь биметаллические кооперативные свойства комплексов и необычные свойства связывания подчеркивают потенциал висмут-никелевого фрагмента как нового типа гетеробиметаллического центра для создания биметаллических комплексов, способствующих различным химическим превращениям.

Первые трехвалентные и пятивалентные трикарбабисматраны были синтезированы путем реакции $\text{N}(\text{CH}_2\{2\text{-LiC}_6\text{H}_4\})_3$ с BiCl_3 и последующей реакции с XeF_2 соответственно [47].



Трехвалентный бисматран легко окислялся на воздухе, в то время как пятивалентный дифторид бисматрана был относительно устойчив к воздействию воздуха. Аналогичный пятивалентный дихлорид бисматрана был склонен к восстановительному элиминированию связи C–Cl даже при комнатной температуре.

Целью исследования [48] являлось изучение и оценка взаимосвязи структуры и активности диарилвисмутфосфинатов в отношении антибактериальной активности и цитотоксичности ряда комплексов, содержащих *орто*-метоксифенильные, *мета*-метоксифенильные, *мета*-толильные и *пара*-толильные арильные группы; $[\text{Bi}(\text{o-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{H})\text{Ph})]_n$ 1, $[\text{Bi}(\text{o-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{PPh}_2)]_n$ 2, $[\text{Bi}(\text{o-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{p-MeOPh})_2)]_n$ 3, $[\text{Bi}(\text{m-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{H})\text{Ph})]_n$ 4, $[\text{Bi}(\text{m-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{PPh}_2)]_n$ 5, $[\text{Bi}(\text{m-MeOPh})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{p-MeOPh})_2)]_n$ 6, $[\text{Bi}(\text{m-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{H})\text{Ph})]_n$ 7, $[\text{Bi}(\text{m-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{PPh}_2)]_n$ 8, $[\text{Bi}(\text{m-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{p-MeOPh})_2)]_n$ 9, комплексы $[\text{Bi}(\text{p-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{H})\text{Ph})]_n$ 10, $[\text{Bi}(\text{p-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{PPh}_2)]_n$ 11 и $[\text{Bi}(\text{p-tol})_2(\text{O}(\text{O})\text{P}(\text{p-MeOPh})_2)]_n$ 12 были синтезированы и охарактеризованы. Структурные данные комплексов 4, 7, 8, 10 и 11 были подтверждены методом рентгеновской кристаллографии. Оценка их антибактериальной активности в отношении метициллин-резистентного золотистого стафилококка (MRSA), ванкомицин-резистентного энтерококка (VRE), кишечной палочки (*E. coli*) и *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) показала, что связанная с висмутом арильная группа оказывает существенное влияние на активность: комплексы *o*-MeOPh 1–3 проявляют очень низкую активность, в то время как комплексы *m*-MeOPh обладают наибольшей активностью в отношении MRSA и VRE в диапазоне от 0,63 до 1,25 мкМ.

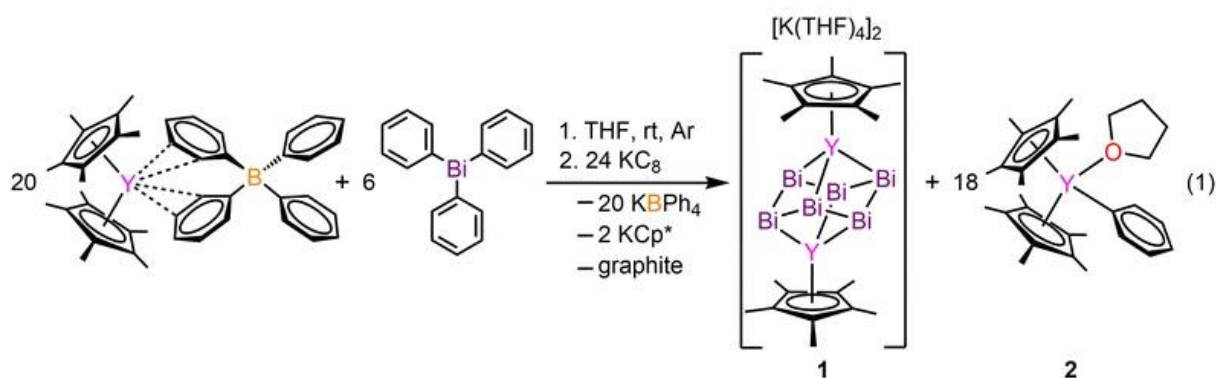


Исследования жизнеспособности клеток Cos-7 показали, что ди-арил-висмутовые комплексы 1–12 менее цитотоксичны, чем их ди-фенил-висмутовые аналоги, при этом наблюдается общая тенденция токсичности в следующем порядке: *n*-толил > *m*-толил > *m*-метоксифенил > *o*-метоксифенил. Значительная разница в жизнеспособности Cos-7 для комплексов 1 (IC₅₀ > 80 мкМ) и 4 (IC₅₀ 14,0 мкМ) была дополнительно исследована с помощью исследований поглощения висмута, где не было обнаружено очевидной разницы в поглощении висмута комплексом Cos-7 при концентрации 5 мкМ. Это предполагает, что связанная с висмутом арильная группа оказывает существенное влияние на биологическую активность, которая затем дополнительно опосредуется другими лигандами.

Можно ожидать, что антилейшманиозная активность и цитотоксичность по отношению к макрофагам млекопитающих, исследуемые на примерах арильных комплексов пентавалентной сурьмы [49], также будет зависеть от природы и расположения заместителей в подобных арильных комплексах висмута.

Органические соединения висмута, содержащих три связи Bi–C

Иногда триарилвисмут используют в металлоорганическом синтезе. Так, из трифенилвисмута был получен и охарактеризован с помощью рентгеноструктурного анализа и УФ-спектроскопии иттрийорганический кластерный комплекс висмута с гетерометаллокубановой структурой в ядре [50].



Анионное ядро Bi₆⁶⁻ лучше всего описывается как ион Цинтля. Компьютерное исследование его электронной структуры выявляет поляризованные связи Y–Bi наряду с делокализацией связей Bi–Bi.

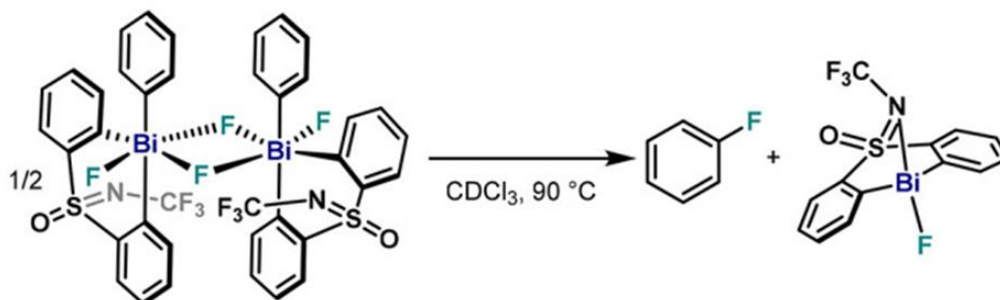
Наиболее изученными арильными производными трехвалентного висмута являются соединения с тремя фенильными и, в меньшей степени, толильными лигандами.

Сравнение структуры трифенилвисмута (1) с арильными соединениями висмута, содержащих потенциальные координирующие центры в арильных лигандах, может позволить выявить влияние природы заместителей при атоме висмута на геометрические параметры указанных мо-

лекул. С этой целью в работе [51] определено строение трифенилвисмута (1) и сольвата *трис*(2-метокси-5-хлорфенил)висмута с бензолом (2). Молекулы 1, 2 имеют конфигурацию искаженного тетраэдра с тремя атомами углерода трех арильных лигандов и неподеленной электронной парой в его вершине. Среднее значение длины связи Bi–C в 2 (2,260(3) Å) несколько превышает таковое в 1 (2,252 Å), при сумме ковалентных радиусов атомов-партнеров связи 2,31 Å. Удлинение связей в 2 объясняется, вероятно, присутствием внутримолекулярных контактов Bi...O–CH₃ (3,09, 3,08, 3,05 Å). Отметим, что наблюдаемое расстояние значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов висмута и кислорода (3,9 Å).

В статье [52] описывается комбинированное экспериментальное и теоретическое механистическое исследование образования связи C(sp²)–F из нейтральных и катионных высокоокисленных фторидов органического висмута(V), содержащих дианионный *бис*-арилсульфоксиминовый лиганд. Тщательная оценка характера замещения в лиганде, сульфоксимине и реакционноспособном ариле в нейтральных триарилвисмут(V) дифторидах показала, что образование димерных структур в растворе способствует легкому образованию связи Ar–F. Примечательно, что теоретическое моделирование восстановительного элиминирования из нейтральных дифторидов висмута(V) согласуется с экспериментально определенными кинетическими и термодинамическими параметрами.

Более того, добавление внешних источников фторида приводит к образованию неактивных октаэдрических анионных солей трифторида Bi(V), которые замедляют восстановительное элиминирование.



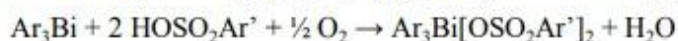
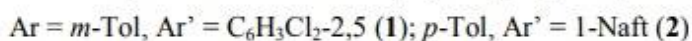
С другой стороны, параллельный анализ катионных фторидов висмутония выявил решающую роль тетрафторборатного аниона в качестве источника фторида. Как экспериментальный, так и теоретический анализы показывают, что образование связи C–F происходит через низкоэнергетический путь пятичленного переходного состояния, где анион F переносится к центру C(sp²) из аниона BF₄[–], что напоминает реакцию Бальца – Шимана. Полученные в ходе исследования знания позволили рационально оценить ключевые параметры нескольких лигандов, выявив простое семейство лигандов на основе сульфона как улучшенную систему для стехиометрического и каталитического фторирования производных арилбороновой кислоты.

Синтез и разработка новых кислот Льюиса на основе дешевых и более распространенных элементов основных групп открывает двери для создания экологически чистых катализаторов, способных оказать влияние на органический синтез и его применение. Особое значение имеют катализаторы, полученные из органопниктоидных ионов. В работе [53] описаны синтез и структурное исследование семейства хлортриарилвисмутониевых солей. Отщепление атома хлора с помощью NaBArF от дихлорида триарилвисмута приводит к образованию мономерных и димерных хлортриарилвисмутониевых соединений, которые демонстрируют различное поведение в растворе и твердом состоянии по сравнению со своими фтортриарилвисмутониевыми аналогами.



В отличие от своих более легких аналогов, более тяжелые аналоги в группе 15 получили сравнительно меньше внимания, несмотря на их хорошо документированную электрофильность. В этой же работе сообщалось о структурном исследовании серии фтортриарилвисмутониевых солей, которые продемонстрировали отличительное поведение по сравнению со своими более легкими аналогами. В отличие от мономерных катионных солей на основе Р и Sb, наблюдалось образование ди- и тринуклеарных фторвисмутониевых соединений. Это отличительное поведение было объяснено высокой электроположительностью центра Bi(V) в сочетании с сильными донорно-акцепторными взаимодействиями между атомами фтора и Bi. Оценка стерических ограничений на арильные фрагменты в конечном итоге привела к выделению первой мономерной фтортриарилвисмутониевой соли. В настоящей работе представлен синтез и структурное исследование хлортриарилвисмутониевых солей.

Установлено, что взаимодействие три(*мета*-толил)висмута и три(*пара*-толил)висмута с 2,5-дихлорбензолсульфоновой и 1-нафталинсульфоновой кислотами в эфире в присутствии третбутилгидропероксида приводит к образованию *бис*(2,5-дихлорбензолсульфоната) три(*мета*-толил)висмута и *бис*(2-нафталинсульфоната) три(*пара*-толил)висмута соответственно, в которых аренсульфонатные лиганды, имеющие в составе сульфонатных групп атомы кислорода с неподеленными электронными парами, дополнительно координируются через атом кислорода с центральным атомом висмута, что приводит к увеличению его координационного числа до 7 [54]. Указанные дисульфонаты триарилвисмута также получали из триарилвисмута и аренсульфоновой кислоты в эфире в присутствии кислорода воздуха с выходом до 17 %.



Атомы висмута в 1,2 имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода аренсульфонатных лигандов в аксиальных положениях (углы OBiO равны 179,64(9)° и 174,4(2)° соответственно; суммы углов CBiC в экваториальной плоскости составляют 360°). Длины аксиальных связей Bi–O равны 2,291(3), 2,297(3) Å и 2,269(8), 2,272(7) Å; интервалы изменения длин экваториальных связей Bi–C составляют 2,176(4)–2,187(3) Å и 2,159(10)–2,214(8) Å. В структурах 1 и 2 присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода сульфонатных лигандов. Расстояния Bi···O=S составляют 3,309(3), 3,518(3) Å и 3,355(14), 3,458(15) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,59 Å). В кристаллах 1 и 2 присутствуют межмолекулярные контакты H···O (2,44–2,72 Å и 2,53–2,65 Å).

Взаимодействием трифенилвисмута с 2,4-диметилбензолсульфоновой кислотой в присутствии *трет*-бутилгидропероксида в эфире получен гидрат *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,4})_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ [55]. Атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. Аксиальный угол OBiO равен 171,58(12)°, сумма углов CBiC в экваториальной плоскости составляет 360°. Длины аксиальных связей Bi–O равны 2,274(3) Å и 2,284(3) Å; интервал изменения длин экваториальных связей Bi–C составляет 2,188(5)–2,209(4) Å. В структуре гидрата *бис*(2,4-диметилбензолсульфоната) трифенилвисмута присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода сульфонатных лигандов; расстояния Bi···O=S составляют 3,178(10) и 3,261(10) Å, что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,59 Å). Молекула воды связана водородной связью с атомом кислорода из сульфонатного лиганда (O–H···O=S 2,50 Å).

Гораздо большим числом работ представлены в литературе дикарбоксилаты триарилвисмута. Так, взаимодействием трифенилвисмута с хлоруксусной и пентафторбензойной кислотами в присутствии *трет*-бутилгидропероксида или пероксида водорода в эфире получены *бис*(хлорацетат) трифенилвисмута (1) и *бис*(2,3,4,5,6-пентафторбензоат) трифенилвисмута (2), в которых атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию [56]. Аксиальные углы OBiO равны 173,07(7)° и 172,24(8)°, суммы углов CBiC в экваториальной плоскости составляют 359,93° и 359,92°. Длины аксиальных связей Bi–O равны 2,303(2), 2,323(2) Å и 2,272(3), 2,315(3) Å; интервалы изменения длин экваториальных связей Bi–C составляют

2,190(3)–2,214(3) Å и 2,194(3)–2,206(3) Å соответственно. В структурах 1 и 2 присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и кислорода карбоксилатных лигандов. Расстояния $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{C}$ составляют 2,904(3), 2,908(3) Å (1) и 2,947(4), 3,167(4) Å (2), что меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,59 Å). В кристалле 1 присутствуют межмолекулярные контакты $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ (3,43 Å) и $\text{H}\cdots\text{O}$ (2,43, 2,57 Å); а в кристалле 2 – только $\text{H}\cdots\text{O}$ (2,50 Å).

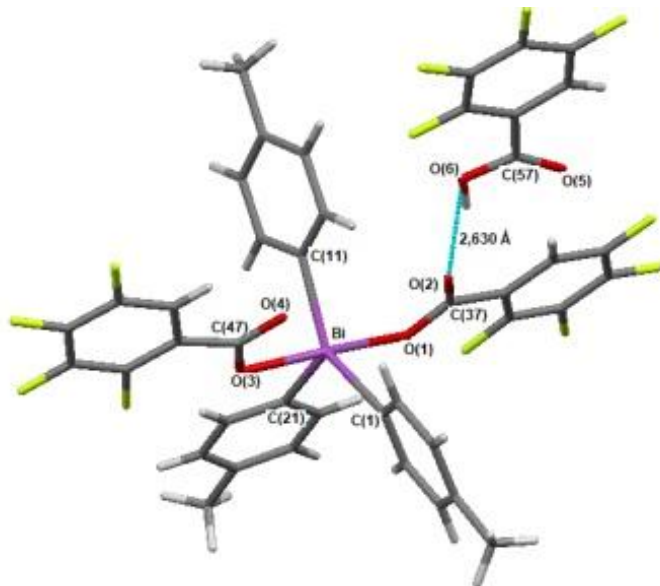
Взаимодействием трифенилвисмута с кротоновой, коричной, метанитрокориной, *пара*-метоксикориной, фурилакриловой, винилуксусной и сорбиновой карбоновыми кислотами в присутствии пероксидов в эфире или ТГФ синтезированы семь дикарбоксилатов трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{M}[\text{O}_2\text{CR}]_2$ [57]. В качестве исходных пероксидов использовали водный раствор пероксида водорода (пергидроль с концентрацией пероксида до 45 %) или эфирный 0,8 М раствор, а также *трет*-бутилгидропероксид (98 %). Выходы продуктов составили 40–90 %. Состав продуктов подтвержден данными элементного анализа, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Проанализировано положение характеристических сигналов симметричных и асимметричных валентных колебаний основных функциональных групп в ИК-спектрах и по разности их значений сделаны выводы о монодентатном и бидентатном связывании металлов с карбоксилатными лигандами. Монодентатное связывание зафиксировано у ряда комплексов трифенилвисмута (*мета*-нитроциннамат, *пара*-метоксидиннамат, фурилакрилат, винилацетат). Бидентатное или пограничное с монодентатным связывание зафиксировано в случае производных висмута (кротонат, циннамат, фурилакрилат, сорбат). Сопоставлено положение пиков валентных колебаний связей С-Н, Bi-C в изученных карбоксилатных производных, а также в молекулах трифенилвисмута.

В результате взаимодействия трифенилвисмута и винилуксусной кислоты с *трет*-бутилгидропероксидом при комнатной температуре в эфире получено новое соединение *бис*(бут-3-еноат) трифенилвисмута $\text{Ph}_3\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ с выходом 60 %, температурой плавления 131 °С [58], в ИК-спектре которого обнаружены сигналы валентных колебаний (ν , cm^{-1}): 3054 (Ph-H), 2978 (CH_2), 1600 (C=C), 1599 (COO-as); 1471, 1439, 1362 (COO-s), 919, 734, 680, 573 (Bi-C), 454 (Bi-O). В ^1H ЯМР спектре присутствуют сигналы (м.д.): 8,15 (dd, $J = 8,3, 1,0$ Hz, 6H), 7,59 (t, $J = 7,6$ Hz, 6H), 7,46 (dd, $J = 11,0, 3,7$ Hz, 3H), 5,76 (td, $J = 17,1, 6,9$ Hz, 2H), 4,96–4,86 (m, 4H), 2,86 (dt, $J = 6,9, 1,3$ Hz, 4H). ^{13}C ЯМР: 40,44 (2C, $-\text{CH}_2-$), 116,70 (2C, $\text{CH}_2=$), 130,71 (3C, Ph), 131,13 (6C, Ph), 132,34 (6C, Ph), 133,90 (2C, $=\text{CH}-$), 160,38 (3C, Bi-C), 177,43 (2C, C=O). При изучении данных РСА *бис*(бут-3-еноата) трифенилвисмута установлено, что в исследуемом соединении атом висмута окружен двумя винилацетатными и тремя фенильными лигандами, а атом висмута имеет искаженную тригонально-бипирамидальную координацию. В аксиальных вершинах находятся атомы кислорода, а в основании атомы углерода. Аксиальный угол O(3)–Bi(1)–O(1) отличается от идеального значения 180° примерно на 8,5°. Отклонение атома висмута от плоскости основания, образованной атомами C(21), C(15), C(9) составляет около 0,01 Å. Длины экваториальных связей Bi–C одинаковы в пределах погрешности. Разница длин аксиальных связей Bi–O для атома висмута не превышает 2 %. Величины расстояний от атома висмута до карбонильных атомов кислорода Bi(1)–O(2) и Bi(1)–O(2) составляют 2,769 и 2,781 Å, что значительно отличается от суммы ван-дерваальсовых радиусов атомов висмута и углерода (3,7 Å).

По аналогичной схеме синтезированы другие дикарбоксилаты трифенилвисмута: $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{F}-3$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3$, $\text{C}_6\text{HF}_4-2,3,4,5$) [59], $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3]_2$ [60], $\text{Ph}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{R}]_2$ (R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-2$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-3,5$, $\text{C}\equiv\text{CPh}$) [61], *p*- $\text{ToI}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]_2$ и сольват *p*- $\text{ToI}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,5]_2 \cdot \text{ToIH}$ [62], $[(2-\text{MeO})(5-\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{CF}_2\text{Br}]_2$, $[(2-\text{MeO})(5-\text{Br})\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{HF}_4-2,3,4,5]_2$ [63], *p*- $\text{ToI}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3]_2$, *m*- $\text{ToI}_3\text{Bi}[\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2-2,3]_2$ [64]. По данным РСА атомы висмута в указанных дикарбоксилатах триарилвисмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с атомами кислорода в аксиальных положениях (углы OBiO изменяются в интервале 174,4(2)°–179,64(9)°; суммы углов CBiC в экваториальной плоскости близки или равны 360°). Длины аксиальных связей Bi–O равны 2,269(8)–2,291(3) Å; интервалы изменения длин экваториальных связей Bi–C составляют 2,159(10)–2,214(8) Å. В структурах комплексов присутствуют внутримолекулярные контакты между атомами висмута и карбонильных атомов кислорода, причем расстояния $\text{Bi}\cdots\text{O}=\text{C}$ много меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов висмута и кислорода (3,59 Å).

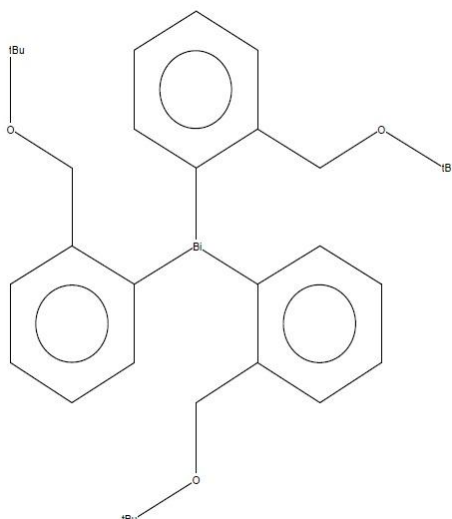
Реакции окислительного присоединения триарильных соединений висмута с карбоновыми

кислотами в присутствии гидропероксида третичного бутила, проводимые при мольном соотношении 1:2:1 в диэтиловом эфире при комнатной температуре иногда приводили к образованию аддуктов дикарбоксилата триарилвисмута с карбоновой кислотой, как, например, *p*-Tol₃Bi[OC(O)C₆H₄-3,4,5,6]₂ · HOC(O)C₆H₄-3,4,5,6, в котором аксиальный угол OBiO равен 172,63(10)° [65].



Суммы углов СBiС в экваториальной плоскости практически не отличаются от теоретического значения 360°. Длины связей Bi–O и Bi–С составляют 2,299(3), 2,257(3) и 2,186(4)–2,197(5) Å (2). Карбонильные атомы кислорода карбоксильных групп координированы на атом висмута (расстояния Bi···O=C в кристалле аддукта (2,992(9) и 3,126(15) Å, среднее 3,059 Å). Как ожидалось, внутримолекулярные взаимодействия сопровождаются увеличением одного из экваториальных углов до 138,29(15)°. Молекулы кислоты связаны с молекулами дикарбоксилатов триарилвисмута водородными связями O–H···O=C (расстояния O···O равны 2,630(5) Å).

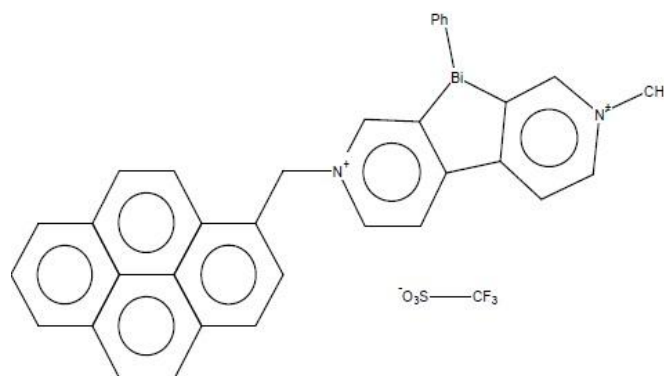
В работе [66] описан синтез и охарактеризована серия циклометаллированных комплексов висмута(III) с С,О-бидентатными лигандами с помощью таких методов, как УФ-видимая спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, ВРМС и рентгеноструктурный анализ монокристаллов.



Одновременно была оценена их цитотоксичность в отношении различных линий клеток человека, включая клетки рака толстой кишки (HCT-116), клетки рака молочной железы (MDA-MB-231), клетки рака легких (A549), клетки рака желудка (SGC-7901) и нормальные эмбриональные клетки почек (HEK-293) *in vitro*. По сравнению с клиническим цисплатином, большинство синтезированных комплексов обладали значительно более высокой степенью противорако-

вой активности и селективности, достигая индекса селективности до 71,3. Исследование зависимости структуры от активности показало, что противораковые свойства этих комплексов висмута(III) зависят от факторов координационного окружения металлического центра, таких как координационное число, прочность координационной связи и стереоактивность неподеленной электронной пары $6s^2$. Результаты анализа двойного окрашивания Annexin V-FITC/PI показали, что цитотоксичность, зависящая от координационной среды, обусловлена апоптозом. Вестерн-блоттинг подтвердил это предположение, о чем свидетельствует снижение уровня Bcl-2 и активация каспазы-3. Кроме того, репрезентативные комплексы Bi1, Bi4, Bi6 и Bi8 продемонстрировали относительно более низкую ингибирующую эффективность в отношении клеток рака яичников человека (A2780), чем в отношении их устойчивых к цисплатину дочерних клеток (A2780/cis), что демонстрирует способность таких соединений преодолевать резистентность, вызванную цисплатином. Данное исследование выявило превосходные противораковые свойства комплексов висмута(III) с координацией C,O и установило корреляцию между цитотоксической активностью и координационной химией, что обеспечивает практическую основу для углубленного проектирования и разработки химиотерапевтических препаратов на основе висмута.

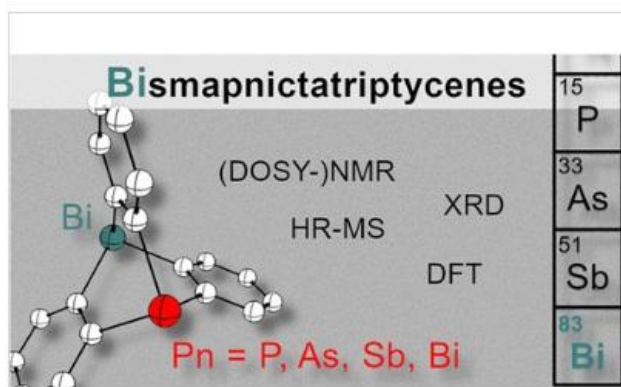
Разработка эффективных фотосенсибилизаторов для образования связей C–P имеет огромное значение и остается сложной задачей из-за острой необходимости синтеза модифицированных нуклеозидов, нуклеотидов и других фосфинсодержащих лигандов. В данной работе были разработаны и синтезированы два производных бисмовиологена, связанных с пиреном (Py-BiV2+), для образования связей C–P под действием видимого света [67].



Фотохимические и электрохимические свойства Py-BiV2+ были изучены систематически, что подтвердило возможность тонкой настройки оптоэлектронных свойств путем изменения количества пиреновых групп (4, $n=1$; 6, $n=2$). Полученный Py-BiV2+ показал сильное поглощение света, сохраняя при этом хорошие окислительно-восстановительные характеристики и хроматические свойства, присущие виологенам. Соединение 4 продемонстрировало ускоренный фотоиндуцированный перенос электронов в присутствии донора электронов (пирена), а образовавшийся 4' (радикальный катион) показал более высокую стабильность. Таким образом, Py-BiV2+ впервые непосредственно выступил в качестве фотосенсибилизатора при образовании связей $C(sp^3)$ –P и $C(sp^2)$ –P под действием видимого света. Как и ожидалось, эти новые производные виологена продемонстрировали хорошие каталитические свойства и хорошую расширяемость субстрата в условиях окружающей среды.

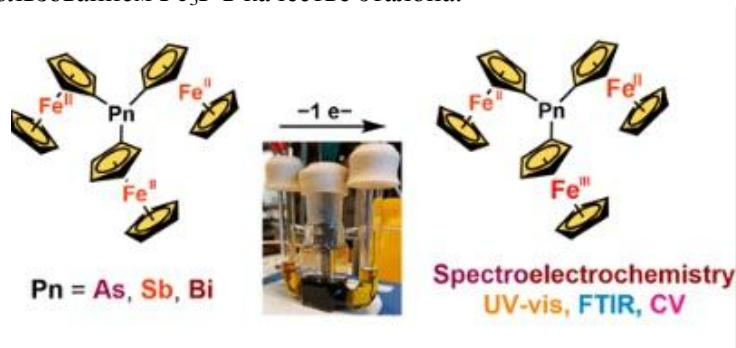
В работе [68] представлены результаты подробного исследования реакции Бартона арилирования индолов по положению C3 с использованием *бис*(трифторацетатов) триарилвисмута. Арилирование незамещенного 1H-индола в условиях реакции Бартона дало низкий выход C3-арилированного индола, а также небольшие количества продукта двойного C2/C3-арилирования и следы продукта C2-арилирования. Напротив, арилирование индолов, заблокированных в положении C2, является высокоэффективным, обеспечивая получение желаемых продуктов C3-арилирования с хорошим или отличным выходом. Реакция протекает в простых условиях, демонстрирует хорошую область применения субстратов, отличную совместимость с функциональными группами и позволяет переносить электронейтральные или дефицитные арильные группы. Вычислительные исследования предполагают механизм, включающий стадию активации C–H с участием трифторацетата.

Первая серия 9-бисматриптиценов 9-бисма-10-пниктатриптиценов $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Pn}$ (2-Pn, Pn = P–Bi) была синтезирована в два этапа с использованием подходящих *трис*(2-бромфенил)пниктанов 1-Pn и охарактеризована как в растворе, так и в твердом состоянии [69].



Расчеты методом DFT предполагают преимущественное взаимодействие между 2-Pn и мягкими кислотами Льюиса через более легкий донорный атом пниктогена. Экспериментальные исследования показывают, что даже самое слабое основание Льюиса в серии 2-Pn, а именно дибисматриптицен 2-Bi, взаимодействует с кислотным соединением Льюиса $[\text{BiMe}_2(\text{SbF}_6)]$ в растворе. Методы анализа включают (VT-)ЯМР-спектроскопию, DOSY-ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ монокристаллов и расчеты методом DFT.

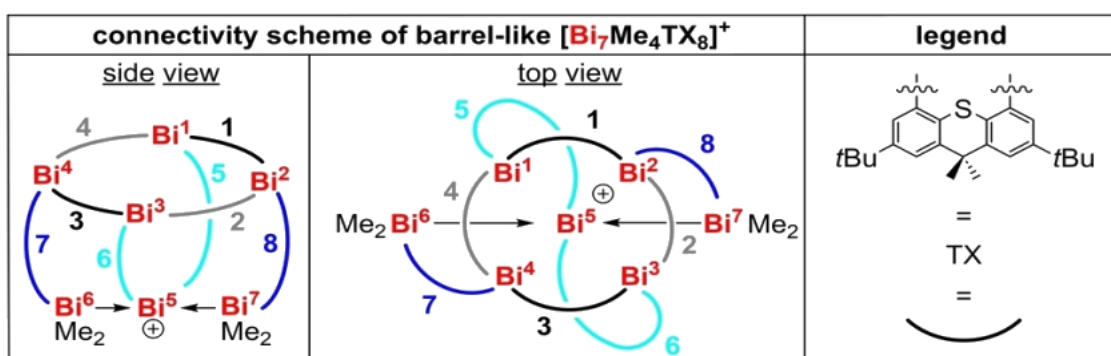
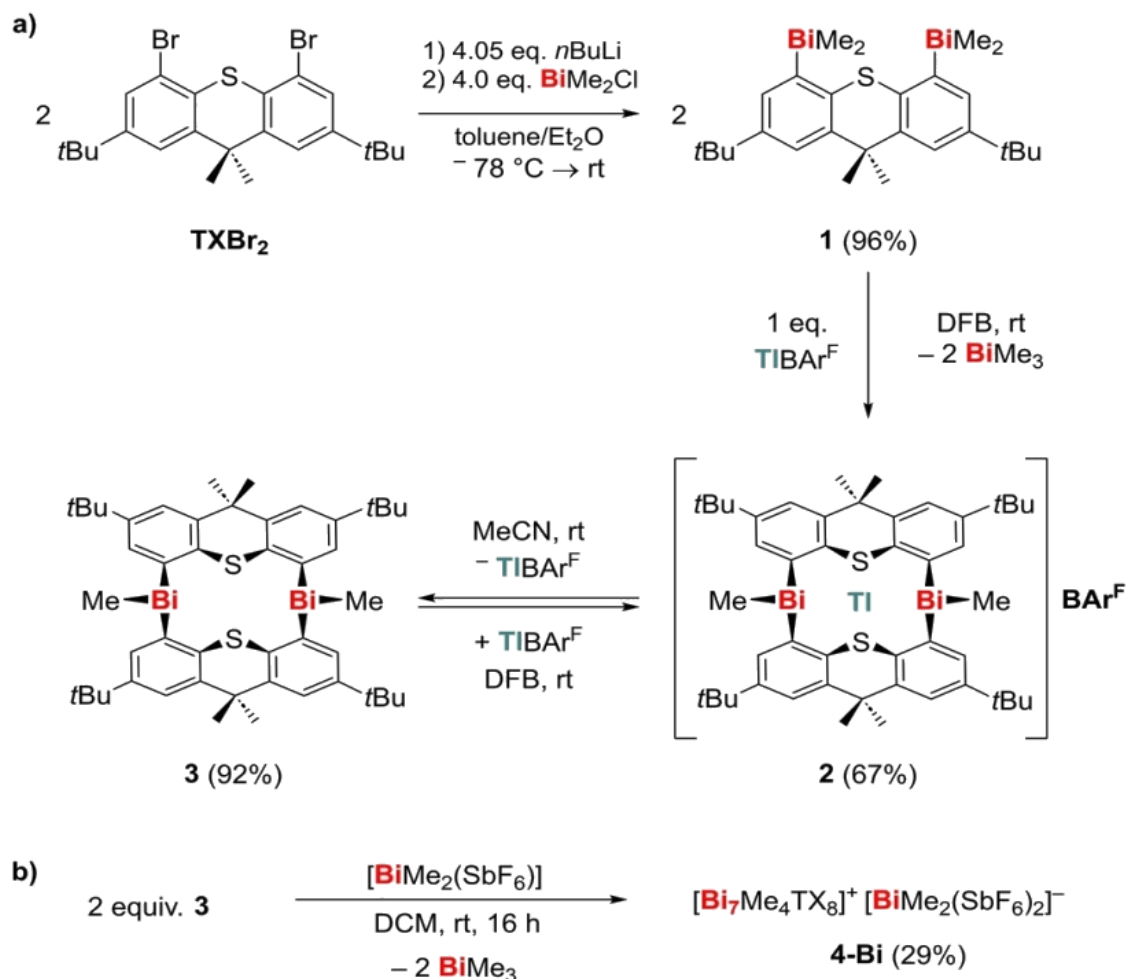
С фундаментальной точки зрения, исследования новых смешанновалентных комплексов, содержащих ферроценильные фрагменты, мотивированы перспективой улучшения и расширения моделей и теорий переноса электронов. В работе [70] серия триферроценилпниктогенов Fc_3E была расширена до более тяжелых аналогов (E = As, Sb и Bi), а влияние мостикового атома было исследовано с использованием Fc_3P в качестве эталона.



Электрохимические исследования проясняют влияние электростатического вклада на большое окислительно-восстановительное расщепление (ΔE_1), проявляемое соединениями, и стабилизацию растворителем в случае Fc_3As . Структурная характеристика триферроценилпниктогенов в сочетании со спектроэлектрохимическими исследованиями указывает на слабые электронные связи в соответствующих катионах $[\text{Fc}_3\text{E}]^+$, что предполагает механизм переноса электронов через пространство.

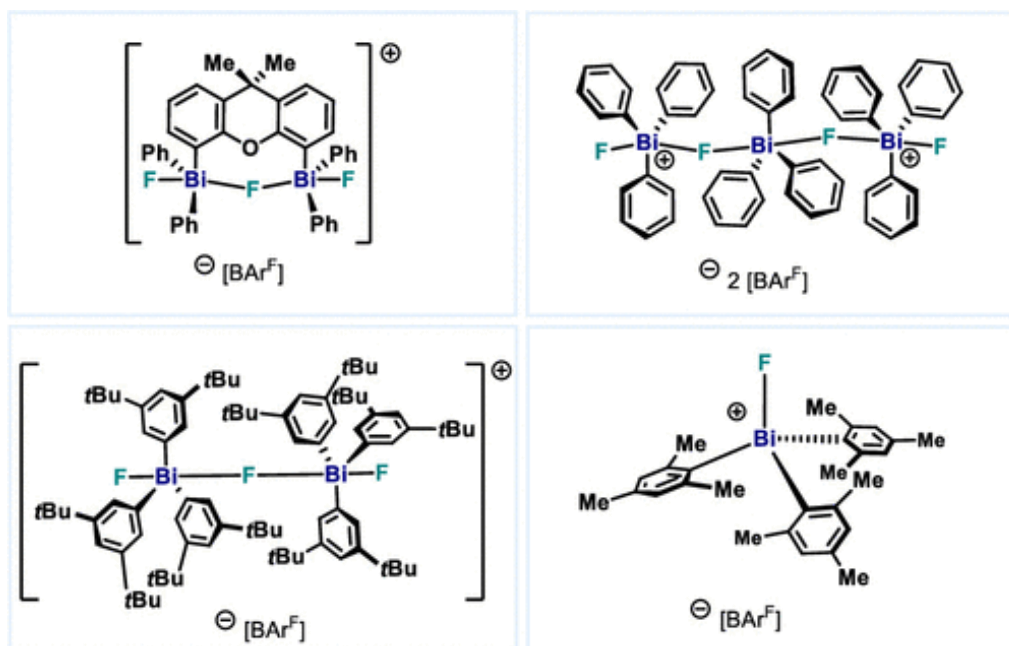
Динамическая ковалентная химия (ДКК) – мощный и широко применяемый инструмент в современной синтетической химии, основанный на обратимом разрыве и образовании ковалентных связей. Одним из существенных преимуществ этого подхода является возможность обратимого создания в операционно-простой форме новых структурных мотивов, которые трудно или невозможно получить более традиционными методами и которые требуют многократных стадий разрыва и образования связей. До настоящего времени эти фундаментально важные синтетические и концептуальные задачи в контексте ДКК решались преимущественно с использованием соединений более легких элементов *p*-блока, хотя более тяжелые элементы *p*-блока демонстрируют низкие энергии диссоциации связей и, по-видимому, идеально подходят для этого подхода. Показано, что биядерное металлоорганическое соединение висмута, содержащее группы BiMe_2 ,

соединенные тиоксантеновым линкером, легко подвергается селективному и обратимому разрыву связей Bi–C при воздействии внешних стимулов [71].



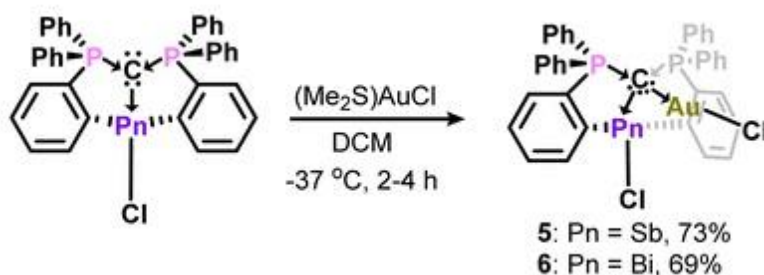
Использование DCvC в области металлоорганической химии тяжелых *p*-блоков открывает доступ к беспрецедентным макроциклическим и бочкообразным олигоядерным соединениям.

Была синтезирована и охарактеризована серия катионных фтортриарилвисмутониевых солей, содержащих различные замещенные арильные группы ($\text{Ar} = 9,9\text{-Me}_2\text{-9H-ксантен}$, Ph , Mes и $3,5\text{-tBu-C}_6\text{H}_3$) [72]. В то время как наличие простых фенильных заместителей вокруг центра Bi приводит к полимерной структуре с тремя центрами Bi в повторяющемся мономере, заместители в *орто*- и *мета*-положениях приводят к катионным моно- и диядерным фторвисмутониевым комплексам соответственно. Получение всех соединений осуществлялось путем отщепления фторида от исходных триарил-Bi(V) дифторидов с использованием NaBAr^{F} ($\text{BAr}^{\text{F}-} = \text{B}[\text{C}_6\text{H}_3\text{-}3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2]^4$).



Структурные параметры были получены методом рентгеновской дифракции на монокристаллах (XRD), а их поведение в растворе изучалось методом ЯМР-спектроскопии. Трехъядерные и биядерные комплексы удерживаются вместе за счет одного мостикового фторидного атома (μ -F) между двумя центрами Bi(V). В отличие от этого, наличие метильных групп в обоих *орто*-положениях арильного кольца обеспечивает достаточную стерическую преграду для выделения уникального моноядерного нестабилизированного фтортриарилвисмутониевого катиона. Это соединение имеет искаженную тетраэдрическую геометрию и отличается замечательной стабильностью при комнатной температуре как в растворе (толуол, бензол и ТГФ), так и в твердом состоянии.

С помощью несвязывающей неподеленной пары электронов углерода в геометрически ограниченных комплексах карбодифосфорана сурьмы и висмута легко образуются комплексы с AuCl, что приводило к редким примерам геминальной биметаллической координации углерода с металлом основной группы [73].



Реакция (CDP)BiCl с $(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}$ приводит к образованию ожидаемого координационного аддукта **6** в виде бесцветного твердого вещества (до 73 %), которое стабильно в твердом состоянии в течение нескольких недель при комнатной температуре, но быстро разлагается в растворе (CH_2Cl_2) в течение 30–45 минут, постепенно образуя золотую пленку на стенках реакционной колбы. Кристалл комплекса был выращен концентрированием холодного раствора в дихлорметане и хранения при $-37\text{ }^\circ\text{C}$ в темноте в течение двух (6) часов.

В работе [74] представлены синтез и характеристика ряда комплексов никеля, содержащих висмутсодержащий клещевой лиганд. В частности, синтез 4-координационного комплекса Bi-Ni(II) позволяет исследовать влияние висмута на ион $d8$ Ni(II). Тригонально-бипирамидальный комплекс $(\text{BiP}_2)\text{Ni}(\text{PPh})$ (**1**), обладающий анионным донором висмута, был получен путем разрыва связи Bi-C лиганда BiP_3 ($\text{BiP}_3 = \text{Bi}(o\text{-PiPr}_2\text{-C}_6\text{H}_4)_3$) при участии Ni(0). Для удаления фрагмента PPh соединение **1** обрабатывали MeI с образованием 5-координационного комплекса никеля(II)

(MeBiP₂)Ni(PPh)(I) (2), после чего подвергали его воздействию тепла или УФ-излучения, что приводило к образованию галогенидного комплекса никеля (BiP₂)Ni(I) (3). Рентгеноструктурный анализ соединения 2 показал, что метильная группа связывается с атомом висмута, образуя нейтральный лиганд MeBiP₂, в то время как иодид-анион связывается с центром никеля(II), вытесняя один фосфиновый донор. Из-за метилирования атома висмута связь Bi-Ni в соединении 2 заметно удлинена по сравнению со связью в соединении 1, что указывает на существенное различие в связывающих взаимодействиях между Bi и Ni. Интересно, что соединение 3, имеющее геометрию типа «пилообразные козлы», значительно отличается от плоскоквадратной структуры по сравнению с ранее описанными клещевыми комплексами никеля(II), (NP₂)Ni(Cl) и (PP₂)Ni(I). Такое различие указывает на то, что донор висмута может быть структурно влияющим кооперативным центром для иона никеля(II), что приводит к наличию характера Ni(I)-Bi(II). Миграционная вставка CO в связь Ni-C соединения 1 приводит к образованию (BiP₂)Ni(COPPh) (4), который далее приводит к аналогичному метилированному продукту (MeBiP₂)Ni(COPPh)(I) (5) в результате реакции с MeI. Благодаря структурному влиянию карбонильной группы на каждом этапе общее время реакции от 1 до 3 было значительно сокращено. Представленные здесь биметаллические кооперативные свойства комплексов и необычные свойства связывания подчеркивают потенциал висмут-никелевого фрагмента как нового типа гетеробиметаллического центра для создания биметаллических комплексов, способствующих различным химическим превращениям.

Взаимодействием эквимольных количеств 2,4,6-трибромфенокситетрафенилвисмута (синтезированного из пентафенилвисмута и 2,4,6-трибромфенола) с камфора-10-сульфоновой, 1-нафталинсульфоновой и 2-сульфобензойной кислотами в смеси ацетон/вода синтезированы аренсульфонаты тетрафенилвисмутония Ph₄BiOSO₂C₁₀H₁₅O·H₂O (1), Ph₄BiOSO₂(C₁₀H₇-1)·H₂O (2), [Ph₄Bi]⁺ [OSO₂C₆H₄(COOH-2)]⁻ (3), два из которых являлись гидратами аренсульфонатов тетрафенилвисмута [75]. Температуры плавления и ИК-спектры полученных соединений совпадали с аналогичными характеристиками комплексов, полученных из пентафенилвисмута и аренсульфоновых кислот.

Взаимодействием эквимольных количеств дихлорида и динитрата трифенилвисмута с пентафенилвисмутом в бензоле синтезированы хлорид и нитрат тетрафенилвисмутония, которые в реакции с мезитиленсульфоновой кислотой образуют мезитиленсульфонат тетрафенилвисмутония с выходом до 73 % [76].

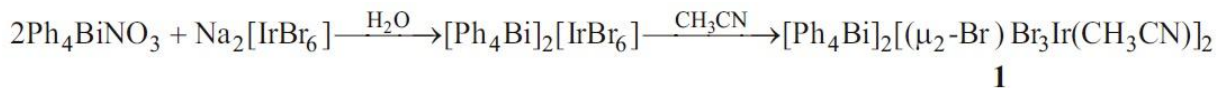
Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилвисмута с мезитиленсульфоновой кислотой в бензоле с выходом 62 % синтезирован мезитиленсульфонат тетрафенилвисмута Ph₄BiOSO₂C₆H₂Me₃-2,4,6, особенности строения которого установлены методом PCA [77]. Соединение получено также из мезитиленсульфоновой кислоты и хлорида тетрафенилвисмута в воде с выходом 93 %. По данным PCA, кристалл состоит из катионов тетрафенилвисмутония и мезитиленсульфонатных анионов, в которых атомы висмута имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с мезитиленсульфонатным лигандом в аксиальном положении. Длины связей Bi-C_экв составляют 2,205(3)–2,213(3) Å, расстояния Bi-C_{акс} – 2,237(3) Å, аксиальный угол C_эквBiO равен 173,47(9)°. Расстояние Bi-O (2,658(2) Å) превышает сумму ковалентных радиусов атомов-партнеров.

Взаимодействием пентафенилвисмута с бис(1-нафталинсульфонатом) трифенилсурьмы в бензоле синтезирован с выходом 38 % 1-нафталинсульфонат тетрафенилвисмута, который после перекристаллизации из воды идентифицирован как гидрат Ph₄BiOSO₂C₁₀H₇·H₂O [78]. По данным PC атом висмута в молекуле имеет сильно искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аренсульфонатным заместителем в аксиальном положении. Валентные углы C_эквBiC составляют 100,52(8)–119,28(7)°, расстояния Bi-C и Bi-O равны 2,179(2)–2,212(2) и 2,915(1) Å соответственно. Две молекулы комплекса объединены в димеры посредством водородных связей между атомами водорода двух молекул воды и атомами кислорода двух нафталинсульфонатных групп.

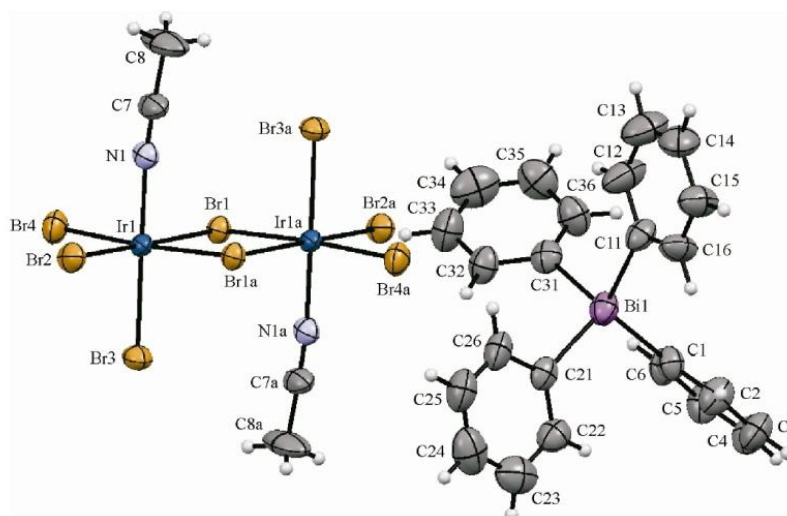
Взаимодействием эквимольных количеств пентафенилвисмута и 2,4-динитронафтол-7-сульфокислоты (флавиановой кислоты) в бензоле получен и структурно охарактеризован после перекристаллизации из воды флавианат тетрафенилвисмута [Ph₄Bi]⁺ [OSO₂C₁₀H₄O₈(OH-1)(NO₂)₂-2,4]⁻ [79]. По данным рентгеноструктурного анализа в кристалле присутствуют несколько искаженные тетраэдрические катионы тетрафенилвисмутония (C_эквBiC 106,25(12)°–115,24(12)°,

Bi–C 2,191(3)–2,203(3) Å) и флавианатные анионы. Структурная организация в кристалле обусловлена слабыми межмолекулярными контактами типа O··H (2,04–2,67 Å).

Взаимодействием нитрата тетрафенилвисмутония с гексабромидом(IV) натрия в воде с последующей перекристаллизацией из ацетонитрила получены кристаллы комплекса $[\text{Ph}_4\text{Bi}]^+[(\mu_2\text{-Br})\text{Br}_3\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^-$ (1) [80].



Методом рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура и особенности строения комплекса, состоящего из тетраэдрических катионов тетрафенилвисмутония и биядерных centrosymmetric анионов, в которых два атома иридия, имеющих октаэдрическое окружение, соединены двумя мостиковыми атомами брома, компланарными с четырьмя терминальными атомами брома.



Два аксиальных положения при атоме иридия занимают атом брома и атом азота молекулы ацетонитрила.

Выводы

Химия органических соединений висмута, содержащих в своем составе различные лиганды, в настоящее время развивается достаточно интенсивно и в последние годы получено большое количество разнообразных органических производных висмута; показано, что данные комплексы демонстрируют большое разнообразие структурных типов, проявляют химическую активность в самых разнообразных процессах. Некоторые производные висмута являются биологически активными веществами, обладающими антибактериальной, противогрибковой и противоопухолевой активностью. Интерес к данным производным постоянно растет, так как органические соединения висмута имеют большие перспективы применения в качестве катализаторов самых разнообразных реакций, в качестве биохимически активных веществ и компонентов лекарственных препаратов, а также в качестве переносчиков малых молекул, сенсоров на различные анионы и молекулярные группы.

Список источников

1. Разуваев Г.А., Осанова Н.А., Шарутин В.В. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225, № 3. С. 581. EDN: ZYLXHW
2. Шарутин В.В., Мосунова Т.В. // Вестник ЮУрГУ. Сер. Химия. 2020. Т. 12, № 3. С. 7. DOI: 10.14529/chem200301
3. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 12. С. 719. DOI: 10.31857/S0132344X21120021

4. *Poddel'sky A.I., Sharutin V.V.* // *J. Organomet. Chem.* 2022. V. 957. P. 122152. DOI: 10.1016/j.iorgchem.2021.122152
5. *Krüger J., Haak J., Wölper C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. P. 5878. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00249
6. *Roller C.A., Doler B., Steller B.G. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 27. DOI: 10.1002/ejic.202300586
7. *Dabringhaus P., Molino A., Gilliard R.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. V. 146. P. 27186. DOI: 10.1021/jacs.4c10834
8. *Xu J., Pan S., Yao S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. V. 146, No. 9. P. 6025. DOI: 10.1021/jacs.3c13016
9. *Warring L.S., Walley J.E., Dickie D.A. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. P. 18640. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c03135
10. *Anton A., Soran A., Silvestru C.* // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1247. P. 131335. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131335
11. *Schneider S., Hänisch C.* // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. P. 1522. DOI: 10.1039/D1CC06741A
12. *Geppert M., Jellinek K., Linseis M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. P. 14876. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c01023
13. *Zechovsky J., Kertesz E., Kremlacek V. et al.* // *Organometallics.* 2022. V. 41. P. 2535. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00236
14. *Pang Y., Nothling N., Leutzsch M. et al.* // *Science.* 2023. V. 380. P. 1043. DOI: 10.1126/science.adg2833
15. *Spinnato D., Nothling N., Leutzsch M. et al.* // *Nat. Chem.* 2025. V. 17. P. 265. DOI: 10.1038/s41557-024-01691-x
16. *Geppert M., Muller M., Linseis M., Winter R.F.* // *Dalton Trans.* 2025. V. 54. P. 1779. DOI: 10.1039/D4DT03304C
17. *Wu R., He L., Lin Q.* // *J. Solid State Chem.* 2025. V. 346. P. 125272. DOI: 10.1016/j.jssc.2025.125272
18. *Yang X., Reijerse E.J., Bhattacharyya K. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. V. 144, No. 36. P. 16535. DOI: 10.1021/jacs.2c05882
19. *Palui P., Bollenbeck M., Meleschko D. et al.* // *Chem. Sci.* 2025. V. 16. P. 16894. DOI: 10.1039/d5sc03416g
20. *Tsuruta T., Spinnato D., Moon H.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145, No. 47. P. 25538. DOI: 10.1021/jacs.3c10333
21. *Lei L., Liu Y., Tong E. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. P. 11110. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00858
22. *Mato M., Bruzzese P.C., Takahashi F. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2023. V. 145, No. 34. P. 18742. DOI: 10.1021/jacs.3c06651
23. *Deuter K.L., Balaba D.J.J., Linseis M., Winter R.F.* // *Chem. Commun.* 2025. V. 61. P. 3548. DOI: 10.1039/D5CC00127G
24. *Moon H.W., Wang F., Bhattacharyya K. et al.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. e202313578. DOI: 10.1002/anie.202313578
25. *Механошина Е.С.* // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия».* 2022. Т. 14, № 2. С. 73. DOI: 10.14529/chem220208
26. *Griffin L.P., Streit T.-N., Sievers R. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. V. 146. P. 29877. DOI: 10.1021/jacs.4c11901
27. *Oberdorf K., Hanft A., Xie X. et al.* // *Chem. Science.* 2023. V. 14. P. 5214. DOI: 10.1039/D3SC01635H
28. *Turner Z.R., Wilmore J.T., Rees N.H., Buffet J.-C.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. P. 3060. DOI: 10.1039/D1DT04297A
29. *Mato M., Wang F., Cornella J.* // *Advanced synthesis & catalysis.* 2024. V. 366. P. 740. DOI: 10.1002/adsc.202300857
30. *Lei J., Liu Y., Mingming Yin M. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2024. V. 256. P. 112571. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2024.112571

31. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 69. DOI: 10.14529/chem240405
32. Сенчуринов В.С., Кузовлев М.Д. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 41. DOI: 10.14529/chem250302
33. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 160. DOI: 10.14529/chem250115
34. Калимуллина Л.В., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 55. DOI: 10.14529/chem220405
35. Dunaj T., Hanisch C. // Chem.-Eur. J. 2022. V. 28. P. e2022029. DOI: 10.1002/chem.202202932
36. Dunaj T., Dollberg K., Hanisch C. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 7551. DOI: 10.1039/D2DT00472K
37. Zechovsky J., Kremlacek V., Erben M. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 15933. DOI: 10.1039/D2DT02499C
38. Pang Y., Nothling N., Leutzsch M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021, V. 143, No. 32. P. 12487. DOI: 10.1021/jacs.1c06735
39. Li W., Huang Y., Liu Y. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2023. V. 37. P. e7141. DOI: 10.1002/aoc.7141
40. Wang Z., Huang Y., Deng D. et al. // Org. Biomol. Chem. 2024. V. 22. P. 7164. DOI: 10.1039/D4OB00702F
41. Wang R., Martinez S., Schwarzmann J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2024. V. 146. P. 22122. DOI: 10.1021/jacs.4c06235
42. Novak P., Erben M., Jambor R. et al. // Dalton Trans. 2023. V. 52. P. 218. DOI: 10.1039/D2DT03564B
43. Mato M., Spinnato D., Leutzsch M. et al. // ChemRxiv. 2022. DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-dqj5r
44. Garcia-Romero A., Waters J.E., Jethwa R.B. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 4625. DOI: 10.1002/ejic.202300415
45. Fox A., Ball L.T. // Org. Process Res. Dev. 2024. V. 28. P. 632. DOI: 10.1021/acs.oprd.3c00509
46. Brannan A.C., Yoo D., Choi J., Lee Y. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 8589. DOI: 10.1039/d4sc00197d
47. Shimada S., Yin S.-F., Choe Y.-K. // Chem. Commun. 2022. V. 58. P. 6614. DOI: 10.1039/D2CC00751G
48. Herdman M.E., Werrett M.V., Andrews P.C. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 9323. DOI: 10.1039/D2DT00346E
49. Пат. 2816109 С1 Российская Федерация, МПК А61К 31/29, А61Р 33/02, С07F 9/90. Фторсодержащие дикарбоксилаты триарилсурьмы(V), обладающие противолейшманиозной активностью / Артемьева Е.В., Шарутина О.К., Шарутин В.В. – № 2023113561; заявл. 25.05.2023; опубл. 26.03.2024. 13 с.
50. Pugliese E.R., Benner F., Demir S. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 14791. DOI: 10.1039/D3CC04520J
51. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 54. DOI: 10.14529/chem240403
52. Planas O., Peciukenas V., Leutzsch M. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144, No. 32. P. 14489. DOI: 10.1021/jacs.2c01072
53. Kuziola J., Nöthling N., Leutzsch M., Cornella J. // Chem. Commun. 2024. V. 60. P. 10532. DOI: 10.1039/D4CC03364G
54. Механошина Е.С., Рыбакова А.В., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 3. С. 51. DOI: 10.14529/chem220306
55. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 1. С. 63. DOI: 10.14529/chem240103
56. Коцеева Л.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 40. DOI: 10.14529/chem220105
57. Гуцин А.В., Малеева А.И., Калистратова О.С., Хамалетдинова Н.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 5. DOI: 10.14529/chem210101

58. Дрожжилкин П.Д., Малеева А.И., Андреев П.В., Гуцин А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 4. С. 72. DOI: 10.14529/chem210405
59. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Коцеева Л.В. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91, № 3. С. 758. DOI: 10.31857/S0044460X21050139
60. Ефремов А.Н., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 105. DOI: 10.14529/chem240304
61. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Коцеева Л.В. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66, № 10. С. 1407. DOI: 10.31857/S0044457X21100160
62. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1. С. 126. DOI: 10.14529/chem250111
63. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Ефремов А.Н. // Коорд. химия. 2021. Т. 47, № 9. С. 568. DOI: 10.31857/S0132344X21070057
64. Ефремов А.Н., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 12. С. 2084. DOI: 10.26902/JSC_id84811
65. Шарутина О.К., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 4. С. 117. DOI: 10.14529/chem230403
66. Lei J., Liu Y., Yin M. et al. // J. Inorg. Biochem. 2024. V. 56. P. 112571. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2024.112571
67. Ma W., Zhang S., Xu L. et al. // Chinese Chemical Letters. 2023. V. 34, Iss. 6. P. 107958. DOI: 10.1016/j.ccllet.2022.107958
68. Fnaiche A., Bueno B, McMullin C.L. et al. // ChemPlusChem. 2023. V. 88. P. e202200465. DOI: 10.1002/cplu.202200465
69. Rottschafer D., Pachkovska A., Xie X. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 18228. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c02802
70. Stoian C., Al Hussein F., Browne W.R. et al. // ACS Org. Inorg. Au 2024. P. 545. DOI: 10.1021/acsorginorgau.4c00034
71. Stoy A., Jurgensen M., Millidoni C. et al. // Angew. Chem., Int. Ed. 2023. V. 62, Iss. 41. P. e202308293. DOI: 10.1002/anie.202308293
72. Kuziola J., Magre M., Nothling N., Cornella J. // Organometallics. 2022. V. 41, No. 14. P. 1754. DOI: 10.1021/acs.organomet.2c00135
73. Obi A.D., Deng C.-L., Alexis A.J. et al. // Chem. Commun. 2024. V. 60. P. 1880. DOI: 10.1039/D3CC06226K
74. Brannan A.C., Yoo D., Choi J., Lee Y. // Inorg. Chem. 2023. V. 62. P. 8589. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00510
75. Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 3. С. 190. DOI: 10.14529/chem240314
76. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Штоль Е.Е., Крошнина В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 2. С. 103. DOI: 10.14529/chem240211
77. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Красносельская В.В. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1773. DOI: 10.31857/S0044457X22600803
78. Рыбакова А.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 1. С. 32. DOI: 10.14529/chem220104
79. Красносельская В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2022. Т. 14, № 4. С. 72. DOI: 10.14529/chem220407
80. Сенчуринов В.С., Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. структ. химии. 2021. Т. 62, № 10. С. 1673. DOI: 10.26902/JSC_id80788

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 19 января 2026 г.

The article was submitted 19 January 2026.