

УДК 546.814:547.564: 577.115:577.113.4:615.281.9

ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ $R_2\text{Sn(IV)L}$ С ТРИДЕНТАТНЫМИ О,N,O'-ДОНОРНЫМИ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

© 2024 г. Д. А. Бурмистрова¹, Н. П. Поморцева¹, К. Д. Пашаева¹, М. П. Половинкина¹,
Н. Р. Альмяшева², Ф. М. Долгушин³, Е. Д. Целуковская⁴, И. В. Ананьев³,
О. П. Демидов⁵, А. И. Поддельский⁶, Н. Т. Берберова¹,
И. Л. Еременко³, И. В. Смолянинов¹

¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

²Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе, Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, Россия

⁵Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

⁶Институт неорганической химии Университета Тюбингена, Тюбинген, Германия

*e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.01.2024 г.

После доработки 19.02.2024 г.

Принята к публикации 21.02.2024 г.

Получены новые комплексы олова(IV) (L^n) SnR^2 ($R = n\text{-Bu}$ (I, II), $t\text{-Bu}$ (III–V), Ph (VI)) с О,N,O'-донорными основаниями Шиффа. Молекулярное строение в кристаллическом виде соединений I и IV установлено методом РСА (CCDC № 2309864 (I), 2309422 (IV)). Изучены фотофизические свойства комплексов в сравнении с ранее полученными, содержащими фенильные и этильные углеводородные группы при атоме олова. Все соединения обладают люминесценцией в хлороформе: эмиссионные полосы наблюдаются в диапазоне от 580 до 638 нм. На величину относительного квантового выхода значительное влияние оказывают как группы при атоме олова, так и природа заместителей в основаниях Шиффа. Исследована антипрооксидантная активность (L^n) SnR^2 при взаимодействии с катион-радикалом АБТС, супероксид анион-радикалом, в реакции окислительного повреждения молекул ДНК, в процессе пероксидного окисления липидов *in vitro*. Для некоторых соединений зафиксирована слабая антибактериальная активность по отношению к бактериальным штаммам *Staphylococcus aureus* ANCC 6538, *E. Faecium* ATCC 3576. Антипролиферативную активность *in vitro* для ряда комплексов исследовали на примере раковых клеточных линий НТС-116 и А-549. Обнаружено, что координация металлоорганического фрагмента с тридентатными О,N,O'-лигандами вызывает выраженное снижение цитотоксичности комплексов.

Ключевые слова: комплексы олова(IV), тридентатные основания Шиффа, люминесценция, антиоксидантная активность, цитотоксичность

DOI: 10.31857/S0132344X24110026, **EDN:** LMZHAR

Комплексные соединения олова(II/IV) с редокс-активными лигандами привлекают исследователей ввиду большого числа валентных состояний, обусловленных способностью лигандов изменять состояние окисления. Подобного рода комплексы обладают широким набором редокс-форм, генерированных в электрохимических условиях или при действии химических реагентов [1–6], способны активно участвовать в окислительно-восстановительных превращениях [7], инициировать разрыв связи C–Hal,

формировать связи C–C [8, 9], обеспечивать перенос заряда в гетеролигандных соединениях [10]. Для комплекса олова с *o*-амидофенолятами лигандами впервые обнаружено явление редокс-изомерии для металла главной группы [11]. В области синтеза новых биологически активных металлоорганических, координационных соединений олова наблюдается прогресс в получении веществ, содержащих привилегированные гетероциклические скаффолды, различные редокс-активные фрагменты и другие

фармакофорные функциональные группы ввиду их высокой антипролиферативной, противоопухолевой активности [12–15].

Полидентатные основания Шиффа, содержащие редокс-активные фрагменты, также играют важную роль в координационной химии, поскольку могут образовывать стабильные хелаты с широким спектром металлов. Производные олова(IV) не являются исключением и интенсивно исследуются ввиду необычных фотофизических свойств [16], что находит применение при разработке на их основе материалов для оптоэлектронных устройств [17, 18], солнечных батарей [19, 20]. Комплексы олова с основаниями Шиффа, обладая люминесценцией, рассматриваются в качестве потенциальных агентов для биовизуализации [21–23].

Наряду со специфическими оптическими свойствами, комплексам олова(IV) с основаниями Шиффа свойственна антимикробная, антипролиферативная, противоопухолевая активность [24–26]. Разработке новых оловосодержащих терапевтических агентов препятствует их высокая токсичность. Одним из решений данной проблемы является рациональный дизайн лигандов, заключающийся во введении различных антиоксидантных, цитопротекторных групп, что способствует повышению селективности по отношению к здоровым клеткам и снижению побочных эффектов [27–29]. Варьирование углеводородных групп при атоме олова, гетероатомов (O, N, S), участвующих в формировании координационного узла, присутствие дополнительных редокс-активных фрагментов в структуре лиганда позволяет модулировать в широком диапазоне биологические свойства комплексов олова(IV).

Цель настоящей работы — синтез новых комплексов олова(IV) с O, N, O'-донорными основаниями Шиффа, изучение их строения, проведение сравнительного анализа фотофизических свойств, антипрооксидантной активности, цитотоксичности с ранее полученными родственными комплексами для установления влияния заместителей при атоме олова или в лигандах на проявляемые свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие реактивы Ph_2SnCl_2 (Aldrich, 96%), $\text{nBu}_2\text{SnCl}_2$ (Aldrich, 98%), $\text{t-Bu}_2\text{SnCl}_2$ (Aldrich, 96%), 2,2'-азобис-(2-амидинопропан) дегидрохлорид (ААПГ) (97%, Aldrich), 2,2'-азино-бис(3-этилбензотизолин-6-сульфоная кислота) (АБТС) ($\geq 98\%$, TCI, Tokyo, Japan), тиобарбитуровая кислота ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich),

натриевая соль дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) из молок лососевых (Sigma), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) ($\geq 99\%$, SigmaAldrich), ксантин (3,7-дигидропурин-2,6-дион) ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), бычий сывороточный альбумин ($\geq 96\%$, Sigma-Aldrich), ксантиноксидаза (сорт IV, Sigma-Aldrich), тетразолий синий (90%, Alfa Aesar), фосфатный буфер (pH 7.4, Sigma), 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота (Тролокс) (97%, Aldrich), трихлоруксусная кислота ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich), сульфат хинина дигидрат (TRC inc.), модифицированная Дульбекко питательная среда (среда DMEM, "ПанЭко", Россия), питательная среда (бульон) Мюллера–Хинтона (среда МНВ, "ПанЭко", Россия), L-глутамин ("ПанЭко", Россия), эмбриональная телячья сыворотка (Nyclone, Австрия), ципрофлоксацин (AppliChem Biochemica Chemical Synthesis Services, для биохимии), пенициллин ("ПанЭко", Россия), стрептомицин ("ПанЭко", Россия), бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия (МТТ, "ПанЭко", Россия) применялись без дополнительной очистки. Основания Шиффа (2,4-ди-*трет*-бутил-6-(((5-*трет*-бутил)-2-гидроксифенил)имино)метил)фенол (L^1H_2), 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(((5-хлор-2-гидрокси-3-нитрофенил)имино)метил)фенол (L^2H_2), 2,4-ди-хлор-6-(((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксибензелиден)амино)-3-метилфенол (L^3H_2), 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(((3,5-ди-*трет*-бутил-2-гидроксибензелиден)амино)фенол (L^4H_2)) получали по ранее описанной методике [30, 31]. Используемые в работе растворители очищали и обезвоживали по стандартным методикам [32].

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE HD400 с частотой 400 МГц (^1H) и 100 МГц (^{13}C), растворитель CDCl_3 . ИК-спектры регистрировали на Фурье-ИК-спектрометре ФСМ 1201 в таблетках KBr. Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на масс-спектрометре Bruker UHR-TOF MaxisTM (ESI). Спектры электронного поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-104 (диапазон 300–600 нм) при комнатной температуре. Спектры флуоресценции записывали с помощью спектрофлуориметра СМ-2203. Для регистрации спектров флуоресценции при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 340$ нм использовали растворы комплексов ($c = 5$ $\mu\text{моль/л}$) в CHCl_3 . Относительные квантовые выходы флуоресценции (Φ) оценивали в сравнении с стандартом — 0.1 М раствором сульфата хинина в H_2SO_4 ($\Phi = 0.577$) [33].

Измерения флуоресценции целевых соединений проводили трехкратно.

Для исследования устойчивости комплексов (II, IV, IX, X) в водных растворах при различных значениях pH растворяли исходные соединения в ДМСО (0.001 моль/л). Аликвоту стартового раствора диметилсульфоксида (ДМСО) вносили в водный раствор с величиной pH, варьирующей от 4 до 9, или использовали фосфатный буфер с pH 7.4. Конечная концентрация комплексов в растворе составляла 5 μ моль/л. Для поддержания определенного значения pH среды использовали 1 М растворы HCl или КОН. Измерения проводили в трех повторностях.

Оценку антирадикальной, антиоксидантной активности соединений в реакции с катион-радикалом АБТС⁺ проводили по известной методике [34]. Фиксировали изменение интенсивности поглощения АБТС⁺ ($\lambda = 734$ нм), генерированного при действии K₂S₂O₈, в присутствии различных концентраций комплексов олова (5–100 μ моль/л). Величину IC₅₀ рассчитывали как минимальную концентрацию соединений, необходимую для снижения содержания АБТС⁺ на 50% от исходного показателя. Для исследуемых комплексов и Тролокса определяли графики зависимости поглощения от концентрации в АБТС-тесте. Значения антиоксидантной емкости (АБТС_{ТЕАС}) в эквивалентах Тролокса (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity, TEAC) измеряли, сравнивая угол наклона графиков, полученных для каждого соединения, с данными для Тролокса.

Для оценки антирадикальной активности комплексов олова по отношению к O₂^{•-} использовали ферментативную систему ксантин–ксантиноксидаза (НБТ-тест) [35]. Изменение оптической плотности при $\lambda = 560$ нм в присутствии комплексов (ДМСО) проводили на микропланшетном спектрофотометре Thermo Scientific Multiskan Sky в течение 800 с. Контрольный эксперимент проводили путем замены раствора образца таким же количеством ДМСО. Величину ингибирования I (%) рассчитывали по формуле: $I(\%) = [(1 - A_t/A_0) \times 100\%]$, где A_t — оптическая плотность при добавке целевых соединений после инкубирования в течение 800 с, A₀ — оптическая плотность контрольного раствора. Значения IC₅₀ определяли графически, используя зависимость значений процента ингибирования от концентрации соединения, которая варьировалась от 5 до 100 μ моль/л. Все эксперименты проводили трижды.

Гомогенаты печени крыс Wistar (1 : 10 масс./об.) готовили непосредственно перед использованием в фосфатно-буферной среде (pH 7.4) с использованием гомогенизатора. Интенсивность пероксидного окисления липидов (ПОЛ) гомогенатов печени оценивали по накоплению карбонильных продуктов, образующих окрашенный комплекс с тиобарбитуровой кислотой (ТБК-АП) по ранее описанной методике [36]. Концентрация комплексов олова составляла 0.1 ммоль/л. Определение концентрации ТБК-АП проводили через 3, 24, 48 ч инкубации при 37°C. Окислительное повреждение молекул ДНК в присутствии радикального инициатора ААПГ (37°C) и исследуемых соединений (50 μ моль/л) проводили по ранее описанной методике [37].

Определение минимальной ингибирующей концентрации (МИК) проводили методом двукратных серийных разведений в соответствии с протоколами CLSI [38]. В исследовании использовали штаммы бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC6538, *Escherichia coli* ATCC25922, *Enterococcus faecium* ATCC3576, полученные из Американской коллекции типовых культур (АТСС, США). В качестве питательной среды для бактерий использовали бульон Мюллера–Хинтона. Соединения вносили в лунки планшета в растворе в ДМСО. Исследуемые соединения растворяли в ДМСО и разбавляли бульоном Мюллера–Хинтона. Содержание ДМСО в исследуемом растворе не превышало 12% и не оказывало влияния на рост бактерий. Концентрация бактерий в лунках планшета составляла 5 $\times 10^5$ КОЕ/мл. Все эксперименты проводили в трех аналитических и двух биологических повторностях. Ципрофлоксацин и левофлоксацин использовали в качестве положительного контроля.

Определение цитотоксичности комплексов VI, VIII, IX, X, XII *in vitro* проводили на клеточных линиях рака легкого (A-549) и колоректального рака (HCT-116), полученных из Американской коллекции типовых культур (АТСС, Манассас, Вирджиния, США). Клетки культивировали в питательной среде DMEM с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки, 2 ммоль/л L-глутамин, 1% пенициллина и 1% стрептомицина при 37°C и 5% CO₂. Исследуемые комплексные соединения растворяли в ДМСО в исходной концентрации 10 ммоль/л с последующими серийными разведениями в культуральной среде. Конечная концентрация ДМСО была ниже 0.1% и не влияла на жизнеспособность клеток. Жизнеспособность клеток после воздействия изучаемых соединений определяли методом МТТ.

Клетки (5×10^3 в 190 мкл культуральной среды) высевали в 96-луночные планшеты на 24 ч и обрабатывали комплексами олова в концентрациях 0.10–150.00 $\mu\text{моль/л}$ в течение 72 ч. После обработки исследуемыми соединениями в каждую лунку на 1 ч добавляли по 10 мкл (5.00 мг/мл) реагента МТТ. После инкубации питательную среду удаляли, добавляли ДМСО (200 мкл) и измеряли оптическую плотность при $\lambda = 540$ нм. Значения IC_{50} рассчитывали как концентрацию соединения, необходимую для снижения жизнеспособности клеток на 50% по сравнению с контрольным ростом клеток (100%). Каждый анализ выполняли в трех экземплярах в двух независимых экспериментах. В качестве отрицательного контроля в МТТ-тесте использовали ДМСО в концентрации 0.1%, в качестве позитивного контроля — доксорубина гидрохлорид.

Синтез комплексов олова ($\text{L})\text{SnR}_2$ (I–VI) выполняли обменной реакцией между R_2SnCl_2 (0.3 ммоль) и 1 экв. основания Шиффа (L^1H_2 – L^4H_2) в ацетонитриле в присутствии 2 экв. триэтиламина по ранее описанной методике [30].

Комплекс (L^1) $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Bu}_2$ (I). Выход комплекса I в виде ярко-оранжевых кристаллов 46% (0.085 г). ИК (KBr; ν , см^{-1}): 3061, 2033, 2995, 2958, 2921, 2871, 1611, 1589, 1557, 1544, 1528, 1500, 1488, 1457, 1430, 1385, 1362, 1330, 1294, 1279, 1253, 1230, 1197, 1168, 1129, 1087, 1023.

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 0.83 (т, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Гц, 6H, CH_3 от $n\text{Bu}$), 1.29 (кв, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Гц, 4H, CH_2 от $n\text{Bu}$), 1.33 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.35 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.41 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.41–1.47 (м, 4H, CH_2 от $n\text{Bu}$), 1.61–1.70 (м, 4H, CH_2 от $n\text{Bu}$), 6.80 (д, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.06 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.22 (дд, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Гц, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.3$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.31 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.3$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.50 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 8.64 (с, $^3\text{J}(\text{H}, \text{Sn}) = 50.6$ Гц, 1H, $\text{CH} = \text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 13.52, 21.87 ($^1\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 622$, 595 Гц), 26.74 ($^2\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 90.6$ Гц), 26.95 ($^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 32.4$ Гц), 29.38, 31.27, 31.66, 34.04, 34.28, 35.21, 111.01, 117.06, 117.58, 126.74, 128.93, 130.81, 131.73, 138.16, 138.99, 140.91, 157.00, 161.84, 167.37.

HR-MS: найдено m/z : 614.2998 $[\text{M} + \text{H}]^+$. $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{NO}_2\text{Sn}$. Вычислено m/z : 614.3021.

Комплекс (L^2) $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Bu}_2$ (II). Выход комплекса II в виде темно-красного порошка 84% (0.160 г). ИК (KBr; ν , см^{-1}): 3086, 2964, 2849, 1611, 1588, 1555, 1532, 1517, 1464, 1418, 1406, 1388, 1363, 1349, 1256, 1228, 1200, 1167, 1134, 1028, 1015.

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 0.83 (т, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 7.3$ Гц, 6H, CH_3 от $n\text{Bu}$), 1.22–1.35 (м, 4H, CH_2 от $n\text{Bu}$), 1.31 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.39 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.50–1.70 (м, 8H, CH_2 от $n\text{Bu}$), 7.05 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.45 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.59 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.87 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 8.59 (с, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $^3\text{J}(\text{H}, \text{Sn}) = 43.7$ Гц, 1H, $\text{CH} = \text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 13.46, 22.59 ($^1\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 606$, 577 Гц), 26.57 ($^2\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 90.6$ Гц), 26.72 ($^3\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 36$ Гц), 29.32, 31.05, 34.08, 35.23, 116.90, 118.50, 119.50, 124.29, 129.49, 134.21, 136.91, 138.01, 139.41, 141.55, 154.28, 164.70, 168.98

HR-MS: найдено m/z : 659.1678 $[\text{M} + \text{Na}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{ClN}_2\text{NaO}_4\text{Sn}$. Вычислено m/z : 659.1668.

Комплекс (L^1) $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Bu}_2$ (III). Выход комплекса III в виде красного порошка 57% (0.105 г). ИК (KBr; ν , см^{-1}): 3067, 3051, 2958, 2878, 2583, 1610, 1588, 1557, 1530, 1497, 1487, 1467, 1458, 1427, 1406, 1380, 1362, 1315, 1297, 1280, 1252, 1232, 1198, 1169, 1138, 1128, 1027.

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.33 (с, 27H, $t\text{-Bu}$), 1.34 (с, 9H, $t\text{Bu}$), 1.46 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 6.82 (д, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.06 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.20 (дд, $^3\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 8.6$ Гц, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.3$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.24 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.3$ Гц, 1H, аром. C_6H_3), 7.51 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 8.67 (с, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $^3\text{J}(\text{H}, \text{Sn}) = 46.9$ Гц, 1H, $\text{CH} = \text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 29.81, 30.30, 31.26, 31.68, 34.00, 34.23, 35.40, 40.47 ($\text{J}(\text{C}, \text{Sn}) = 605$, 582 Гц), 111.18, 117.20, 117.60, 126.56, 129.10, 131.54, 131.82, 137.97, 138.39, 140.61, 157.74, 161.80, 168.87.

HR-MS: найдено m/z : 614.2950 $[\text{M} + \text{H}]^+$. $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{NO}_2\text{Sn}$. Вычислено m/z : 614.2952.

Комплекс (L^2) $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{Bu}_2$ (IV). Выход комплекса IV в виде кирпично-красных кристаллов 82% (0.156 г). ИК (KBr; ν , см^{-1}): 3085, 2963, 2871, 2852, 1610, 1589, 1555, 1532, 1517, 1464, 1418, 1406, 1389, 1363, 1348, 1317, 1258, 1225, 1200, 1170, 1135, 1029, 1015.

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.31 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.34 (с, 18H, $t\text{-Bu}$), 1.44 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 7.04 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.38 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.61 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.86 (д, $^4\text{J}(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 8.62 (с, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $^3\text{J}(\text{H}, \text{Sn}) = 39.4$ Гц, 1H, $\text{CH} = \text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 29.72, 30.08, 31.05, 34.06, 35.42, 41.81, 117.39, 118.01, 119.32, 124.13, 129.66, 134.29, 137.56, 137.77, 139.31, 141.33, 154.64, 164.76, 170.26.

HR-MS: найдено m/z : 659.1650 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{ClN}_2\text{NaO}_4\text{Sn}$. Вычислено m/z : 659.1668.

Комплекс (L^3) Sn^tBu_2 (V). Выход комплекса V в виде оранжевого порошка 74% (0.141 г). ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3067, 2955, 2927, 2871, 1609, 1589, 1552, 1531, 1507, 1454, 1428, 1405, 1387, 1361, 1317, 1303, 1265, 1251, 1232, 1198, 1179, 1136, 1072, 1050.

ЯМР ^1H (400 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 1.31 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.34 (с, 18H, $t\text{-Bu}$), 1.45 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 2.45 (с, 3H, CH_3), 7.02 (д, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.21 (с, 1H, аром. C_6H_1), 7.55 (д, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.6$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 8.60 (с, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $J(\text{H}, \text{Sn}) = 43.2$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д.): 17.86, 29.79, 30.15, 31.15, 33.99, 35.39, 41.06 ($^1J(\text{C}, \text{Sn}) = 573$ Гц), 112.96, 117.36, 120.09, 123.84, 129.34, 131.08, 132.79, 134.13, 138.49, 140.89, 155.02, 162.78, 169.27.

HR-MS: найдено m/z : 640.1700 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Sn}$. Вычислено m/z : 640.1759.

Комплекс (L^3) SnPh_2 (VI). Выход комплекса V в виде оранжево-красного порошка 86% (0.175 г). ИК (KBr; ν , cm^{-1}): 3051, 2958, 2909, 2868, 1608, 1595, 1554, 1531, 1506, 1450, 1430, 1388, 1361, 1302, 1272, 1251, 1230, 1198, 1180, 1135, 1073, 1025.

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 1.33 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 1.55 (с, 9H, $t\text{-Bu}$), 2.49 (с, 3H, CH_3), 7.08 (д, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.29 (с, 1H, аром. C_6H_1), 7.34–7.47 (м, 6H, Ph), 7.65 (д, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 2.5$ Гц, 1H, аром. C_6H_2), 7.87–7.95 (м, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $J(\text{H}, \text{Sn}) = 80.8$ Гц, 4H, Ph), 8.65 (с, с сателлитным расщеплением на ядрах олова $J(\text{H}, \text{Sn}) = 59.2$ Гц, 1H, $\text{CH}=\text{N}$).

ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 17.92, 29.91, 31.13, 34.06, 35.48, 113.03, 117.07, 121.41, 124.45, 128.71 ($J(\text{C}, \text{Sn}) = 88$ Гц), 129.82, 130.09, 130.34 ($J(\text{C}, \text{Sn}) = 17$ Гц), 133.48, 134.78, 136.39 ($J(\text{C}, \text{Sn}) = 56$ Гц), 139.43, 139.53, 141.15, 153.70, 163.21, 167.98.

HR-MS: найдено m/z : 680.1099 $[\text{M}+\text{H}]^+$. $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{Sn}$. Вычислено m/z : 680.1134.

Комплексы (L^1) SnPh_2 (VII), (L^1) SnEt_2 (VIII), (L^2) SnPh_2 (IX), (L^2) SnEt_2 (X), (L^3) SnEt_2 (XI), (L^4) SnPh_2 (XII), (L^4) SnEt_2 (XIII) получали по ранее опубликованной методике [30].

РСА. Кристаллы I, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены медленным испарением его раствора в ацетонитриле при комнатной температуре. Набор экспериментальных

данных проведен на дифрактометре Agilent SuperNova при использовании микрофокусного источника рентгеновского излучения с анодом из меди и координатным CCD-детектором Atlas S2. Сбор отражений, определение и уточнение параметров элементарной ячейки выполнены с использованием специализированного программного пакета CrysAlisPro 1.171.38.41 [39]. Сбор дифракционных данных кристаллов соединения IV проведен на монокристалльном рентгеновском дифрактометре D8 Venture (ω -сканирование, MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073$ Å). При обработке экспериментальных данных введена полумпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [40]. Структура расшифрована прямыми методами и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ в метильных группах и $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ в остальных фрагментах. Расчеты выполнены с помощью программного комплекса SHELXL [41]. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I и IV приведены в табл. 1.

Кристаллографические параметры депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2309864 (I), 2309422 (IV); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Квантово-химическое моделирование изолированных молекул соединений VIII–XIII проведено по программе Gaussian09 (D01) [42]. Геометрия каждой молекулы оптимизирована на уровне PBE0-D3/def2TZVP [43–45] при использовании стандартных критериев сходимости и с учетом неспецифической сольватации в рамках модели поляризационного континуума (диэлектрическая проницаемость хлороформа) [46]. Среднеквадратическое отклонение рассчитанных позиций неводородных атомов от таковых, полученных из рентгенодифракционных исследований, составило не более 0.1 Å. Согласно анализу нормальных колебаний, рассчитанных на том же уровне теории, все полученные структуры отвечают минимумам на поверхности потенциальной энергии. Возбужденные состояния моделировались в рамках времязависимой теории функционала плотности, причем на примере соединения VIII был проведен подбор базисного набора исходя из соотношения ресурсозатратности и совпадения с экспериментальными данными о полосах поглощения в УФ-спектрах. В дальнейшем для всех шести

Таблица 1. Кристаллографические данные и детали уточнения структур I и IV

Комплекс	I	IV
Брутто-формула	$C_{66}H_{102}N_2O_4Sn_2$	$C_{29}H_{41}N_2O_4ClSn$
M	1224.87	635.78
T, K	293(2)	220(2)
Источник	CuK_{α}	MoK_{α}
Длина волны, Å	1.54184	0.71073
Кристаллическая система	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a, Å	12.44580(10)	13.7848(6)
b, Å	9.61530(10)	13.9371(6)
c, Å	27.0296(3)	18.2814(7)
α , град	90	68.0398(14)
β , град	102.9510(10)	84.2036(14)
γ , град	90	71.8718(14)
V, Å ³	3152.35(6)	3095.2(2)
Z	2	4
ρ (выч.) мг/м ³	1.290	1.364
μ , мм ⁻¹	6.647	0.945
θ , град	3.654–76.478	1.902–28.000
Количество измеренных/независимых отражений	33544/6595	54203/14954
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	6384	11880
R_{int}	0.0395	0.0304
GOOF(F ²)	1.058	1.025
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0304, 0.0821	0.0290, 0.0590
R_1, wR_2 (по всем параметрам)	0.0313, 0.0830	0.0434, 0.0640
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e Å ⁻³	1.538/–1.243	0.450/–0.448

соединений спектральные данные рассчитывались с использованием базиса def2TZVP на трех уровнях теории (B3LYP, PBE0, CAM-B3LYP). Для уровня B3LYP/def2TZVP дополнительно проведены расчеты возбужденных состояний с учетом сольватационной модели поляризованного континуума (диэлектрическая проницаемость хлороформа).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате обменной реакции между основаниями Шиффа (L^1H_2 – L^4H_2) и R'_2SnCl_2 в соотношении 1 : 1 в ацетонитриле в присутствии депротонирующего агента — триэтиламина — происходит образование комплексов олова вида $LSnR'_2$ (I–VI) (схема 1). Соединения VII–XIII были получены ранее по аналогичной методике [30].

Комплексы I–VI выделены в процессе фильтрации виде оранжево-красных кристаллических порошков с выходом до 86%. Состав и строение соединений I–VI установлены по данным спектроскопии ИК и ЯМР 1H и ^{13}C ,

масс-спектрометрии высокого разрешения. Молекулярное строение комплексов $L^1Sn^IVBu_2$ (I) и $L^2Sn^IVBu_2$ (IV) в кристаллическом виде установлено с помощью PCA (рис. 1, 2). Некоторые длины связей и углы приведены в табл. 2.

Комплекс $L^2Sn^IVBu_2$ (IV) является мооядерным производным пятикоординационного олова(IV) с O,N,O'-тридентатным редокс-активным лигандом, и в целом строение данного комплекса в кристалле близко к строению ранее изученных комплексов олова(IV) вида (ONO)SnR₂, (ONS)SnR₂ [19, 47–53]. В противоположность этому комплекс $L^1Sn^IVBu_2$ (I), который, согласно данным спектроскопии ЯМР в растворе, также является мооядерным, в кристаллическом виде представляет собой димер $[L^1Sn^IVBu_2]_2$ (рис. 2). Подобное строение было показано для родственных комплексов олова, например $Et_2Sn(t-Bu_2ONO-Cl_2-Me)$ [30], $nBu_2Sn(Cl_2ONO-NO_2)$ [50].

Геометрические характеристики редокс-активного лиганда в комплексах характерны для имино-бис-фенолятов. Связи C–O (1.302(3)

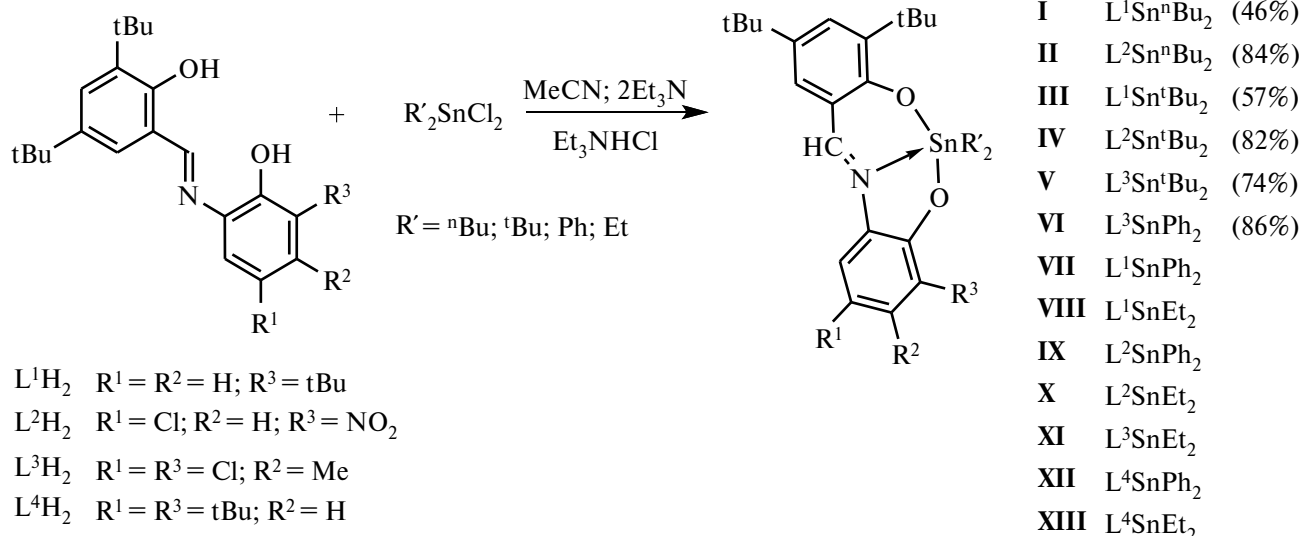


Схема 1.

и 1.317(3) Å в IV и 1.338(2) и 1.307(2) Å в I) лежат в диапазоне данных связей в различных фенолятах олова; шестичленные углеродные кольца ароматические (средн. длины связей C—C в фрагментах $\text{C}_6\text{O}(2)$ C(7) и $\text{C}_6\text{O}(1)$ N(1) равны 1.403 и 1.391 Å в IV; 1.407 и 1.396 Å в I), а связь C=N является двойной (1.312(3) и 1.302(2) Å соответственно). В родственных комплексах $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{MeO}-\text{ONO}-\text{NO}_2)$ расстояния C—O составляют 1.310 и 1.305 Å, ср. C—C 1.401 и 1.394 Å, и C=N 1.310 Å; в $t\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{ONO}-\text{NO}_2)$ расстояния C—O составляют 1.307 и 1.315 Å, ср. C—C 1.393 и 1.390 Å, и C=N 1.307 Å [54]. В аналогичных комплексах дифенилолова(IV) длины связей C—O варьируются в области 1.31–1.34 Å в иминофенолятом фрагменте $\text{C}_6\text{O}(1)$ N(1) и 1.30–1.32 Å — в фенолятом фрагменте $\text{C}_6\text{O}(2)$ C(7); связь C=N — в области 1.29–1.32 Å [30]. Как уже было сказано, комплекс I является димером в кристаллическом виде. В данном случае координационная сфера атома олова Sn(1) в комплексе I дополняется до координационного числа 6 за счет донорно-акцепторного взаимодействия с атомом кислорода O(1) редокс-активного лиганда (расстояние Sn(1)—O(1') составляет 2.678(2) Å).

Изучены спектральные свойства синтезированных комплексов в УФ-видимом диапазоне спектра (300–600 нм) в хлороформе (табл. 3). Электронные спектры поглощения комплексов I–VI (рис. 3) незначительно отличаются от ранее полученных для соединений VII–XIII (табл. 3). Комплексам I, III, V, VI свойственны две полосы поглощения и плечо при 385–396 нм. Одна из полос поглощения связана с внутримолекулярным переносом заряда в лиганде ($\pi-\pi^*$

и $n-\pi^*$), а более интенсивная (473–493 нм) — с переносом заряда “металл–лиганд” [30]. Для соединений II и IV наличие хромофорной нитрогруппы обуславливает дополнительный внутримолекулярный $n-\pi^*$ -перенос заряда при 420 или 422 нм [21].

Наибольший эффект на положение максимума в области 463–493 нм оказывают заместители в основаниях Шиффа. Введение электроноакцепторных заместителей в L^2 , в отличие от комплексов с лигандами L^1 , L^4 с донорными трет-бутильными группами, способствует bathochromic сдвигу наиболее интенсивной полосы на 10–17 нм. Подобное поведение можно объяснить участием редокс-активной нитрогруппы в перераспределении электронной плотности

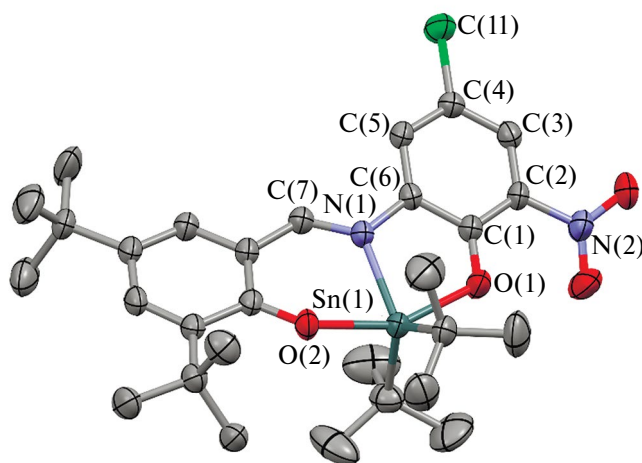


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса $\text{L}^2\text{Sn}^t\text{Bu}_2$ (IV) согласно данным PCA. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды 50% вероятности.

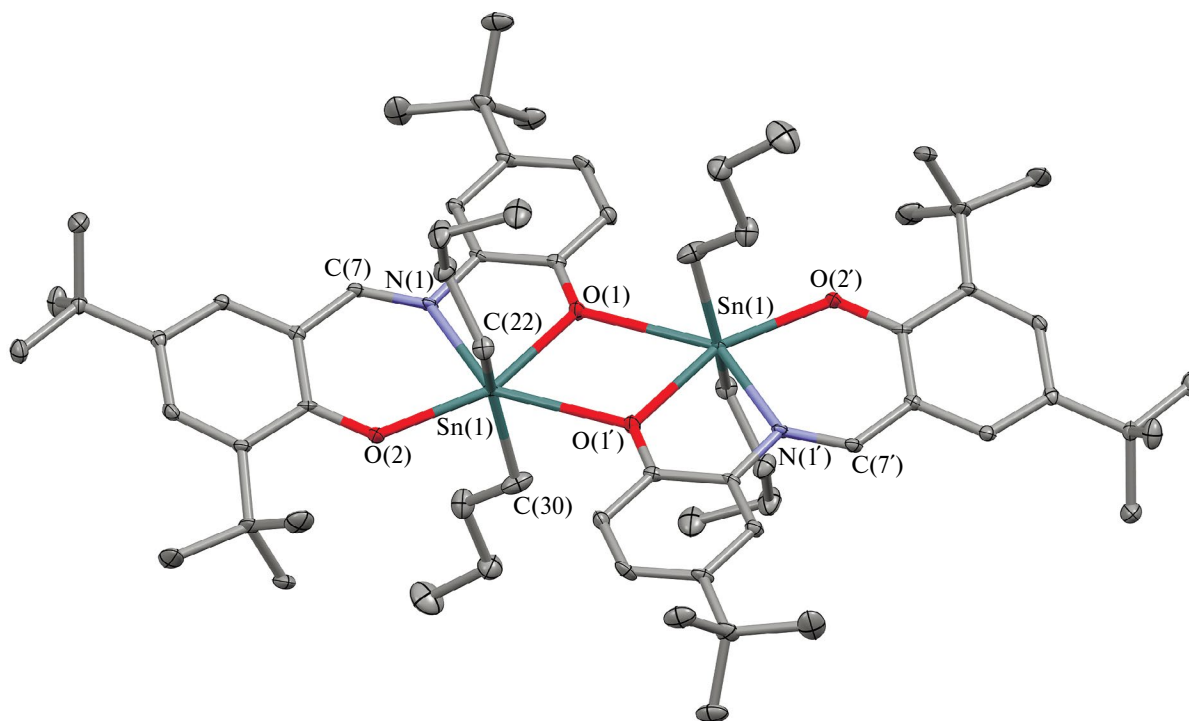


Рис. 2. Молекулярное строение комплекса $L^1Sn^iBu_2$ (I) согласно данным РСА. Атомы водорода не показаны. Эллипсоиды 50% вероятности.

в сопряженной системе лиганда. Заместители при атоме олова(IV) практически не влияют на положение максимума, только для комплексов с фенильными группами отмечается незначительный гипсохромный эффект. Замена *n*-бутильных на *трет*-бутильные заместители в случае соединений III и V приводит к возникновению значительного гиперхромного эффекта для полосы поглощения при 473–482 нм.

Изучение люминесцентной активности комплексов I–XIII (табл. 3) показало, что при $\lambda_{ex} = 340$ нм наблюдаются одна или две эмиссионные полосы в диапазоне от 560 до 638 нм (рис. 4).

Относительный квантовый выход в ряду комплексов с основанием Шиффа L^1 планомерно снижается при переходе от этил- к *n*-бутил-,

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и валентные углы (град) в комплексах I и IV

Связь	I*	IV
	<i>d</i> , Å	
Sn(1)–O(1)	2.141(1)	2.132(2)
Sn(1)–O(2)	2.179(2)	2.101(2)
Sn(1)–N(1)	2.208(1)	2.192(2)
Sn(1)–C(22)	2.127(2)	2.170(2)
Sn(1)–C(26)		2.170(3)
Sn(1)–C(30)	2.124(2)	
Угол	ω , град	
O(1) Sn(1) O(2)	155.74(6)	155.68(7)
C(22) Sn(1) C(26)		129.6(1)
C(22) Sn(1) C(30)	147.27(8)	
N(1) Sn(1) C(22)	104.69(6)	122.18(8)
N(1) Sn(1) C(26)		107.87(9)
N(1) Sn(1) C(30)	106.95(7)	

* Sn(1) O(1'), 2.678(2) Å; O(1) Sn(1) O(1'), 65.90(5)°; O(2) Sn(1) O(1'), 138.36(5)°

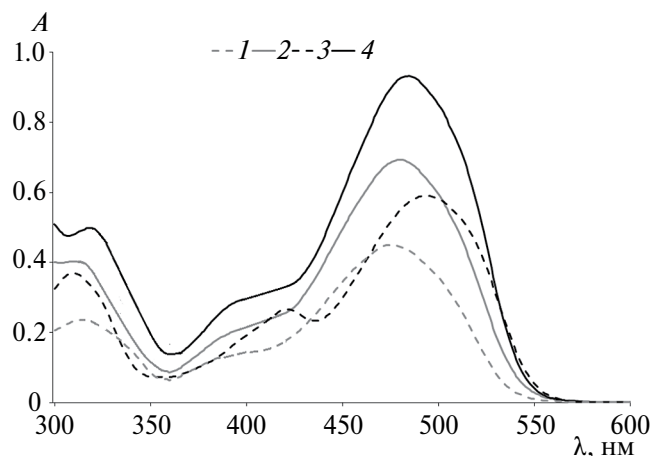


Рис. 3. Электронные спектры поглощения комплексов: I (1), II (2), IV (3), V (4) в CHCl_3 при 293 К ($c = 3.0 \times 10^{-5}$ моль/л).

трет-бутил- и фенилзамещенным производным олова (IV) (табл. 3). Для комплексов с лигандом L^2 фиксируется обратная зависимость. Величина квантового выхода для соединений с одинаковыми алкильными группами при атоме олова находится в зависимости от природы групп в основаниях Шиффа (рис. 5).

Соединения можно расположить в следующей последовательности: $\phi(\text{R}_2\text{SnL}^3) < \phi(\text{R}_2\text{SnL}^1) < \phi(\text{R}_2\text{SnL}^2) < \phi(\text{R}_2\text{SnL}^4)$. Замена одного из атомов хлора на нитрогруппу в L^2 , так же как и введение дополнительного *трет*-бутильного заместителя в L^4 , приводит к снижению относительного квантового выхода. Максимальные значения Стоксова сдвига регистрировались для комплексов с лигандом L^4 , содержащим

Таблица 3. Фотофизические свойства комплексов I–XIII в CHCl_3 при 293 К

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм ($\epsilon \times 10^3$, $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ΔE , эВ	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	$\Delta\nu$, cm^{-1}	ϕ
$\text{L}^1\text{Sn}^n\text{Bu}_2$ (I)	318 (6.85), 385 пл (4.04), 477 (13.46)	2.60	340	616	4731	0.375
$\text{L}^2\text{Sn}^n\text{Bu}_2$ (II)	312 (8.48), 396 пл (6.17), 420 (8.06), 491 (17.93)	2.52	340	562 580	2573 3125	0.197
$\text{L}^1\text{Sn}^i\text{Bu}_2$ (III)	310 (12.51), 396 пл (6.81), 480 (21.96)	2.58	340	612	4494	0.341
$\text{L}^2\text{Sn}^i\text{Bu}_2$ (IV)	310 (9.16), 396 пл (5.10), 422 (7.56), 494 (16.88)	2.51	340	562 580	2449 3001	0.232
$\text{L}^3\text{Sn}^i\text{Bu}_2$ (V)	319 (14.47), 393 пл (9.09), 485 (27.60)	2.56	340	594	3783	0.351
L^3SnPh_2 (VI)	320 (12.50), 394 (6.90), 473 (15.08)	2.62	340	582	3959	0.462
L^1SnPh_2 (VII*)	324 (8.26), 390 пл (5.42), 473 (14.80)	2.62	340	610	4748	0.334
L^1SnEt_2 (VIII*)	316 (7.51), 390 пл (5.51), 476 (15.61)	2.60	340	598	4286	0.357
L^2SnPh_2 (IX*)	317 (8.52), 392 пл (5.56), 418 (8.82), 483 (17.24)	2.57	340	560 582	2846 3521	0.252
L^2SnEt_2 (X*)	313 (7.95), 393 пл (5.66), 420 (7.93), 493 (17.58)	2.52	340	600	3334	0.180
L^3SnEt_2 (XI*)	328 (6.98), 394 пл (5.34), 482 (17.57)	2.57	340	584	3623	0.415
L^4SnPh_2 (XII*)	321 (18.80), 393 пл (5.81), 477 (16.51)	2.60	340	638	5291	0.129
L^4SnEt_2 (XIII*)	328 (6.99), 394 пл (5.29), 481 (15.51)	2.57	340	638	5117	0.182

* Данные по электронным спектрам поглощения представлены из источника [30].

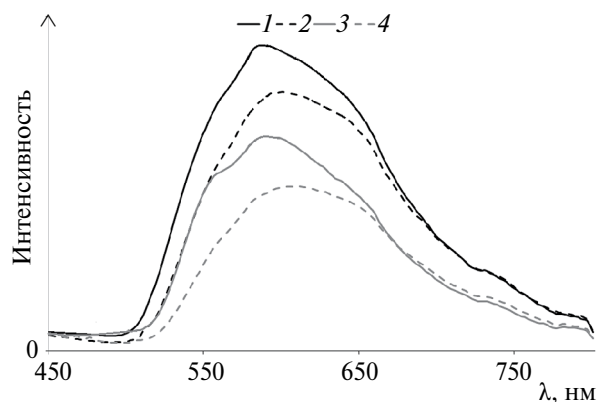


Рис. 4. Спектры флуоресценции комплексов: VI (1), I (2), V (3), IV (4) в CHCl_3 при 293 К ($c = 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л).

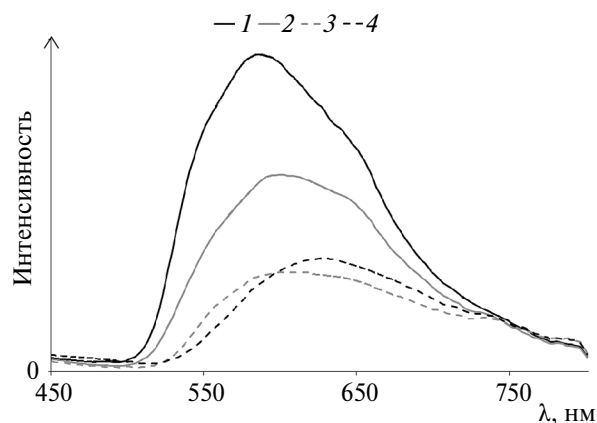


Рис. 5. Спектры флуоресценции комплексов XI (1), VIII (2), X (3), XIII (4) в CHCl_3 при 293 К ($c = 5.0 \times 10^{-6}$ моль/л).

Таблица 4. Некоторые результаты квантово-химических расчетов на уровне B3LYP/def2TZVP для соединений VIII–XIII

Соединение	S_0 ΔE_{MO}	$S_0 \rightarrow S_1$ $\lambda_{\text{calc}}^{\text{abs}}/\lambda_{\text{exp}}^{\text{abs}}$	$S_0 \rightarrow S_1$ $\Delta E_{\text{calc}}/\Delta E_{\text{exp}}$	$S_0 \rightarrow S_2$ $\lambda_{\text{calc}}^{\text{abs}}/\lambda_{\text{exp}}^{\text{abs}}$	$S_0 \rightarrow S_3$ $\lambda_{\text{calc}}^{\text{abs}}/\lambda_{\text{exp}}^{\text{abs}}$
VIII	3.09	468/476	2.65 / 2.60	39390	326/316
IX	3.18	465/483	2.66/2.57	407/418	387/392
X	3.11	475/493	2.61/2.52	410/420	391/393
XI	3.07	466/482	2.66/2.57	399/394	334/328
XII	3.12	468/477	2.65/2.60	394/393	336/321
XIII	3.09	477/471	2.60/2.57	396/394	337/328

донорные *трет*-бутильные группы, однако для данной серии соединений характерны невысокие значения квантового выхода. Эмиссионные полосы для комплексов с L^4 наблюдаются при 610–638 нм, тогда как для большинства веществ значение λ_{em} фиксировалось в узком диапазоне 580–600 нм. Для соединений с лигандом L^2 отмечается два пика в эмиссионных спектрах.

Для оценки возможности применения веществ в фотоэлектрических устройствах часто применяют такой параметр, как энергетическая щель (ΔE), представляющая собой разность энергий граничных орбиталей. Данный параметр определяет эффективность, с которой солнечное излучение может поглощаться [19], а также цвет излучаемого света в оптоэлектронных устройствах [55]. Величину ΔE можно определить теоретически с привлечением квантово-химических расчетов или измерить экспериментально с помощью УФ-видимой спектроскопии. Показатели ΔE для комплексов I–XIII, рассчитанные на основании спектральных данных, наблюдаются в диапазоне от 2.51 до 2.62 эВ и имеют близкие значения с полученными ранее на основании электрохимических экспериментов для комплексов VII–XIII [30]. Минимальные показатели ΔE (2.51–2.52 эВ) характерны для комплексов с алкильными группами, связанными с атомом олова и основанием Шиффа L^2 .

Проведенные квантово-химические расчеты для соединений VIII–XIII показали достаточную согласованность с экспериментальными данными (табл. 4). Рассчитанные в рамках времязависимой теории функционала плотности длины волн, отвечающие энергии возбуждения $S_0 \rightarrow S_n$ ($\lambda_{\text{calc}}^{\text{abs}}$), лежат в узких диапазонах 465–477, 393–410 и 326–391 нм (для $n = 1, 2$ и 3 соответственно), что хорошо соотносится с экспериментальными значениями $\lambda_{\text{exp}}^{\text{abs}}$ и величинами ΔE_{exp} , оцененными на их основе (табл. 3). Важно, что рассчитанное значение энергетической щели между ВЗМО и НСМО (ΔE_{MO}) оказывается

существенно больше указанных величин (средн. 3.11 эВ) и не коррелирует ни с одной из них.

Необходимо отметить, что среди методов B3LYP, PBE0 и CAM-B3LYP наилучшее согласие E_{exc} с экспериментом достигается для функционала B3LYP, тогда как два других метода, равно как и учет сольватационных эффектов в модели поляризационного континуума (IEFPCM, относительная диэлектрическая проницаемость хлороформа) в существенно большей степени занижают величину $\lambda_{\text{calc}}^{\text{abs}}$ для перехода $S_0 \rightarrow S_1$. При этом незначительным оказывается влияние базисного набора: для соединения VIII изменения ΔE_{calc} при вариации базисного набора (def2SVP, def2SVPP, def2TZVP, def2QZVP, aug-cc-pVTZ:28mdf, aug-cc-pVQZ:28mdf) оказываются меньше 10 нм.

Анализ заселенностей молекулярных орбиталей Кона–Шема (изоповерхности некоторых из них приведены на рис. 6) показывает, что переходы $S_0 \rightarrow S_1$ в соединениях VIII–XIII всегда отвечают переносу заряда между ВЗМО и НСМО. Последние локализованы в основном на лиганде и формально отвечают π_{cb} - и π^* -орбиталям. Важно, что локализация обеих граничных орбиталей в окрестности атома металла практически одинакова и незначительна.

Более высокоэнергетический переход $S_0 \rightarrow S_2$ во всех случаях отвечает переносу заряда с ВЗМО-1, также локализованной в большей степени на лиганде, на НСМО. Наконец, переход $S_0 \rightarrow S_3$ достигается либо за счет переноса заряда с ВЗМО-2 (локализована в большей степени на лиганде) на НСМО, либо за счет переноса с ВЗМО-1 на НСМО+1 (локализована исключительно на лиганде). Необходимо отметить, что наблюдаемое распределение одночастичных возбуждений не зависит от используемого метода расчета.

Присутствие pH чувствительной нитрогруппы в основании Шиффа L^2 , способной к протонированию, обуславливает интерес к возникающим изменениям в видимой области спектра для

соединений II, IV, IX и X. Кроме того, с использованием абсорбционной спектроскопии можно оценить устойчивость данных комплексов в водных растворах при физиологических условиях pH. В кислой среде (pH 4) для комплексов IV, IX и X наблюдается смещение наиболее интенсивного максимума поглощения в видимой области при 470–490 нм (pH 7) в длинноволновую область до 520 (IX), 505 (X) и 480 нм (IV), что указывает на возможность протекания реакции протонирования нитрогруппы (рис. 7). Комплекс II в данных условиях оказался нестабилен.

Комплексы IV и IX оказались устойчивы в диапазоне значений pH 4–7 (рис. 8). В щелочной среде (pH 8) наблюдалось снижение интенсивности максимума поглощения при 480–485 нм. Для комплекса X фиксируется обратная картина: при pH менее 6 происходит снижение интенсивности максимума поглощения при 505 нм.

Была рассмотрена динамика изменения спектров комплексов при pH 7.0 и pH 7.4 в фосфатном буфере во времени. На устойчивость во времени комплексов IV, IX и X при pH 7.0 (рис. 9) значительное влияние оказывает природа заместителей при атоме олова: интенсивность максимума поглощения при 470–490 нм

снижается в течение 72 ч на 20 (IV), 14 (IX) и 54% (X) соответственно.

В фосфатном буферном растворе с pH 7.4 комплексы IV, IX и X оказались менее устойчивы. По истечении 48 ч для указанных соединений наблюдалась общая тенденция к снижению интенсивности максимума при 470–500 нм на 66–68%.

Ранее проведенные исследования электрохимических свойств комплексов олова(IV) с основаниями Шиффа [30] показали, что они могут участвовать в реакциях переноса электрона при доступных значениях редокс-потенциалов, образуя относительно устойчивые окисленные или восстановленные формы. Подобное поведение предполагает, что комплексы могут вступать во взаимодействие с радикальными частицами путем химического взаимодействия или участвуя в редокс-реакциях. В работе изучена антирадикальная активность I–XIII в реакциях с АБТС⁺ и супероксид анион-радикалом, генерированным НБТ-тестом (табл. 5). В качестве стандарта использовали известное соединений — Тролокс — водорастворимый аналог витамина Е.

Наибольшую нейтрализующую активность при взаимодействии с катион-радикалом АБТС

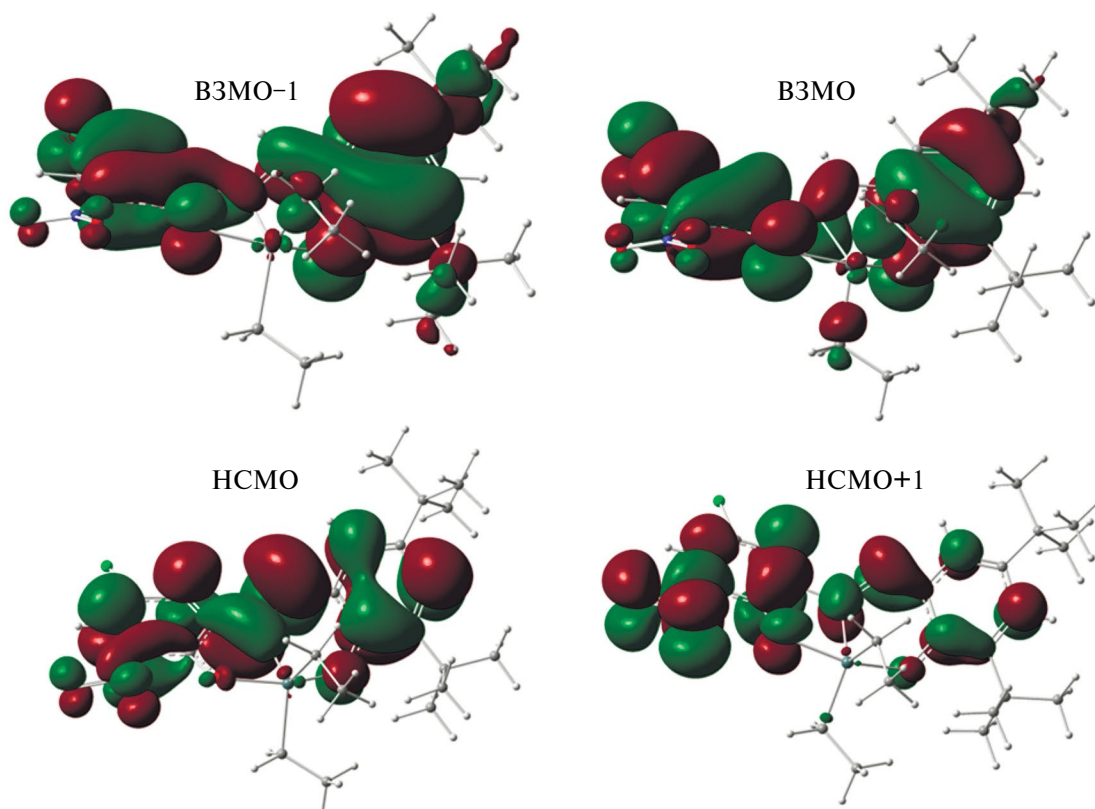


Рис. 6. Изоповерхности некоторых молекулярных орбиталей Кона–Шема (значение $|0.02|$ а.е.), рассчитанных на уровне V3LYP/def2TZVP для соединения X.

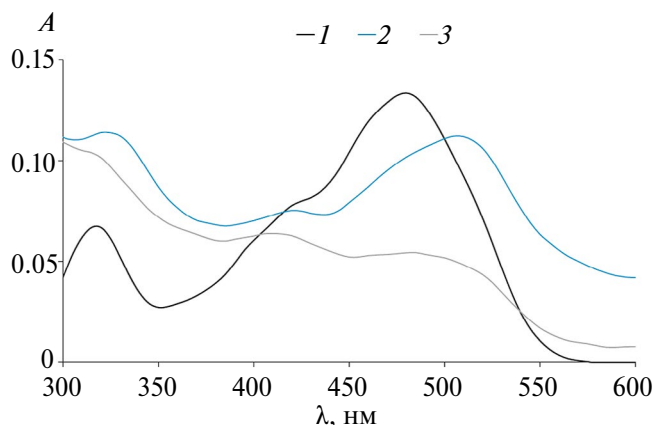


Рис. 7. Электронные спектры поглощения комплексов олова(IV): IV (1); IX (2); X (3) (25°C, 3 ч, $c = 5 \times 10^{-6}$ М) при pH 4.

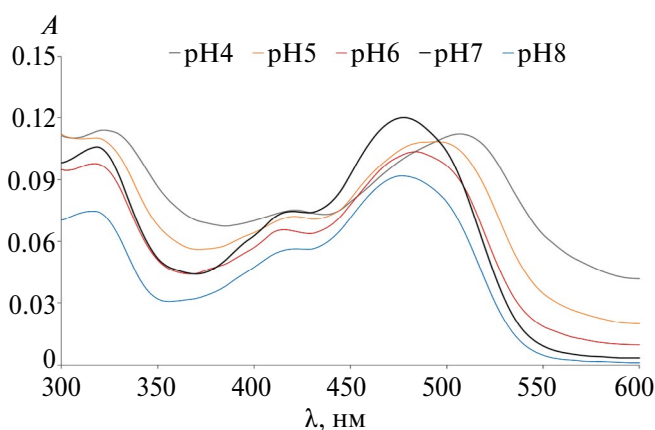


Рис. 8. Электронные спектры поглощения комплекса IX при различных значениях pH среды (25°C, 3 ч, $c = 5 \times 10^{-6}$ М).

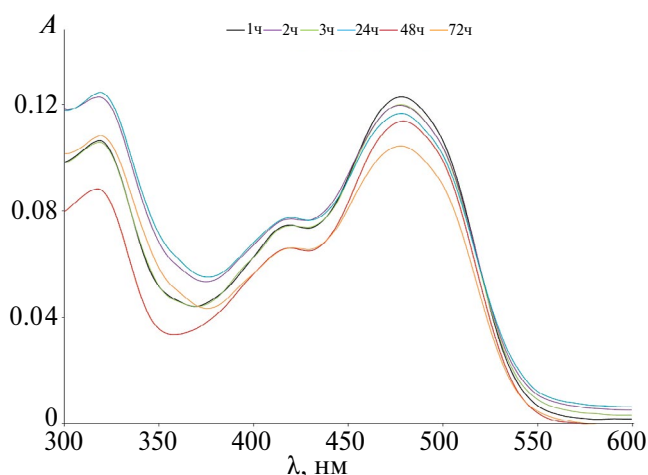


Рис. 9. Изменение электронных спектров поглощения комплекса IX во времени при pH 7.0 (25°C, 3 ч, $c = 5 \times 10^{-6}$ М).

проявляют комплексы I, III, VIII, XIII, содержащие *трет*-бутильные группы в основании Шиффа (L^1 , L^4) и алкильные заместители при атоме олова. Антирадикальная активность данных (АБТС_{ТЕАС}) соединений сопоставима с Тролоксом, а в случае комплекса XIII превосходит его. Большинство дифенилпроизводных олова характеризуются высокими показателями IC_{50} , которые превышают 100 μ моль/л, что указывает на их слабые антирадикальные свойства. Отметим, что только для комплекса VI значение IC_{50} достигает 59.3 μ моль/л. Особенностью комплексов V, VI и XIII с дихлорзамещенным основанием Шиффа является отсутствие зависимости показателя антирадикальной активности от строения углеводородной группы при атоме олова. В противоположность соединениям I, III, VII, X комплексу XII свойственен высокий показатель IC_{50} так же, как и для дифенилпроизводного XI. Замена этильных групп на бутильные в комплексах II и IV приводит практически к двукратному снижению величины IC_{50} и, соответственно, росту антирадикальной активности. Замещение донорных *трет*-бутильных заместителей на атом хлора или электроноакцепторную нитрогруппу в основании Шиффа (L^2) для этилсодержащих комплексов олова на порядок уменьшает значение IC_{50} . Схожий эффект оказывает присутствие двух атомов хлора в L^3 , способствуя значительному снижению антирадикальной активности. Сравнительный анализ результатов, полученных ранее для комплексов олова с тридентатными ONS-донорными основаниями Шиффа [56], показал, что для комплексов VI, VII, XI, XII изменение O,N,O'-координационного узла на O,N,S способствует повышению их нейтрализующей способности по отношению к АБТС⁺. В то же время наиболее активные диэтилпроизводные олова с тридентатными O,N,O'-лигандами характеризуются более низкими величинами IC_{50} , чем комплекс Et₂SnL^{ONSCF3}.

Применение НБТ-теста позволяет оценить антирадикальную активность комплексов по отношению к супероксид анион-радикалу, генерированному системой ксантин/ксантиноксидаза. Образование в ходе ферментативной реакции окрашенного формазана (560 нм) свидетельствует о присутствии в реакционной среде супероксид анион-радикала. Вещества, ингибирующие формирование формазана, рассматриваются в качестве перехватчиков O₂^{•-}. Исходя из полученных данных, большинство комплексов олова обладают нейтрализующей активностью (табл. 5), которая превышает данные, полученные для Тролокса. Для соединений

Таблица 5. Значения показателей IC_{50} , $ABTC_{TEAC}$ для комплексов I–XIII в реакции с катион-радикалом $ABTC^{+}$, супероксид анион-радикалом, генерированным системой ксантин–ксантиноксидаза

Соединение	IC_{50} ($ABTC^{+}$), μM	$ABTC_{TEAC}$	IC_{50} ($O_2^{\cdot -}$), μM
$L^1Sn^II Bu_2$ (I)	14.5 ± 1.2	0.99 ± 0.11	7.75 ± 0.15
$L^2Sn^II Bu_2$ (II)	44.5 ± 1.3	0.46 ± 0.03	
$L^1Sn^II Bu_2$ (III)	16.4 ± 1.1	1.00 ± 0.05	31.43 ± 0.57
$L^2Sn^II Bu_2$ (IV)	47.2 ± 0.3	0.45 ± 0.01	>100
$L^3Sn^II Bu_2$ (V)	56.5 ± 0.1	0.32 ± 0.01	44.40 ± 1.62
L^3SnPh_2 (VI)	59.3 ± 1.7	0.36 ± 0.01	27.69 ± 0.71
L^1SnPh_2 (VII)	>100	0.05 ± 0.01	35.52 ± 1.12
L^1SnEt_2 (VIII)	13.8 ± 0.9	0.92 ± 0.10	26.14 ± 0.54
L^2SnPh_2 (IX)	>100	0.20 ± 0.03	29.66 ± 0.37
L^2SnEt_2 (X)	96.4 ± 3.6	0.24 ± 0.07	19.16 ± 0.21
L^3SnEt_2 (XI)	49.6 ± 2.0	0.40 ± 0.02	>100
L^4SnPh_2 XII	>100	0.11 ± 0.01	>100
L^4SnEt_2 (XIII)	8.4 ± 0.7	1.12 ± 0.08	15.78 ± 0.10
Ph_2SnL^{ONS*}	28.8 ± 0.9	0.62 ± 0.09	7.80 ± 0.23
$Ph_2SnL^{ONSCF_3*}$	25.0 ± 1.3	0.79 ± 0.11	5.16 ± 0.08
$Et_2SnL^{ONSCF_3*}$	35.4 ± 1.8	0.57 ± 0.04	24.02 ± 0.10
Тролокс	16.0 ± 1.0	1.00 ± 0.03	62.7 ± 0.60

* Данные представлены из источника [54].

с фенильными заместителями значение IC_{50} варьируется в диапазоне от 27.69 до 35.52 $\mu\text{моль/л}$ и мало зависит от природы заместителей в основании Шиффа. Замена фенильных групп на этильные при атоме олова для комплексов с лигандами L^1 , L^2 приводит к снижению показателя IC_{50} , что указывает на их большую ингибирующую активность. В то же время при переходе от *n*-бутил- к *трет*-бутилзамещенным производным олова наблюдается обратный эффект — антирадикальная активность понижается. Отметим, что для комплексов с этильными группами при атоме олова (VIII, X и XIII) получены достаточно низкие показатели IC_{50} . Для ряда соединений (II, IV, XI, XII) характерно отсутствие ингибирующего действия или слабая нейтрализующая активность по отношению к $O_2^{\cdot -}$. Минимальное значение IC_{50} было получено для комплекса I. Наличие электронодонорных алкильных групп при атоме олова благоприятствует проявлению более выраженной антирадикальной активности по отношению к супероксид анион-радикалу. Для ряда комплексов (I, VIII, X, XIII) результаты по нейтрализующей активности сопоставимы с ранее изученными комплексами олова с ONS-донорными основаниями Шиффа [56].

Ранее было обнаружено, что оловоорганические соединения оказывают выраженное промотирующее действие на процесс ПОЛ *in vitro*

и выступают в качестве индукторов развития окислительного стресса [57]. Для нивелирования отрицательного эффекта органических производных олова часто применяют их совместное введение вместе с различными антиоксидантами [58]. Наличие антиоксидантных групп в структуре хелатирующих лигандов позволяет модулировать биологическую активность, в том числе антипрооксидантные свойства координационных соединений олова. Недавно нами было показано, что комплексы олова(IV) с тридентатными O,N,S-донорными основаниями Шиффа характеризуются антиоксидантным эффектом в реакции ПОЛ [56]. Интересно было оценить влияние замены O,N,S- на O,N,O'-координационный узел, а также варьирование углеводородных групп при атоме олова на антипрооксидантную активность комплексов I, III, V–XIII в ходе длительно протекающего (3, 24, 48 ч) пероксидного окисления липидов гомогената печени крыс (Wistar) *in vitro*. Концентрацию ТБК-АП, являющуюся маркером интенсивности протекания ПОЛ, определяли по изменению величины показателя поглощения растворов при 535 нм (рис. 10). В присутствии большинства исследуемых соединений наблюдалось снижение показателя ТБК-АП, что указывает на их антиоксидантное действие. Добавки соединений V и XI, содержащих атомы хлора в основании Шиффа, увеличивали концентрацию

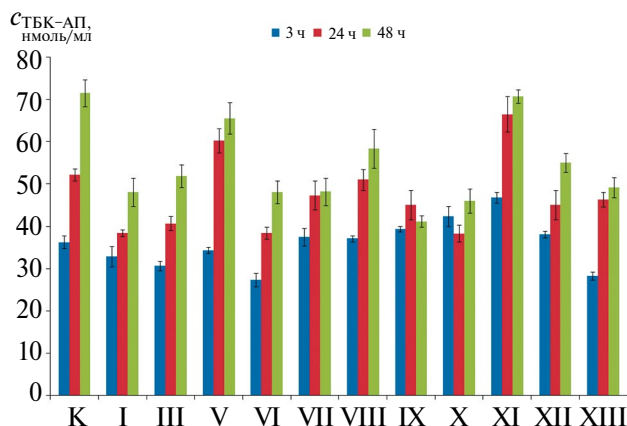


Рис. 10. Изменение концентрации ТБК-АП в гомогенатах печени крыс Wistar *in vitro* в присутствии I, III, V–XIII в процессе инкубации (3, 24, 48 ч) (концентрация соединений 100 μ моль; без добавок — контроль; представлены средние значения со стандартными отклонениями).

продуктов пероксидации липидов через 24 ч, а для комплекса XI данный эффект фиксировался и на первоначальном этапе (3 ч). Для V увеличение времени инкубации (48 ч) способствует инверсии его свойств на слабые антиоксидантные, в то же время концентрации ТБК-АП для XI сопоставимы с результатами контрольного эксперимента.

Соединениям I, III, VI, XIII свойственно выраженное ингибирующее действие в течение всего времени проведения эксперимента. Особенностью комплексов I, III и XIII является наличие объемных *трет*-бутильных групп в лигандах, благоприятствующих стабилизации окисленных форм комплексов. В присутствии VIII, IX, XII первоначальное (3 ч) содержание ТБК-АП сопоставимо с контрольным экспериментом в пределах ошибки измерения, тогда как для соединения X фиксируется слабое промотирующее действие. С увеличением продолжительности инкубации для данной группы соединений регистрируется антиоксидантное действие. Для комплексов IX, X величина показателя ТБК-АП варьируется в узком диапазоне значений и практически не зависит от времени. Подобное поведение указывает на возникновение индукционного периода в процессе ПОЛ, когда концентрация ТБК-АП остается на постоянном уровне. Наибольшую антиоксидантную активность проявляют соединения с *трет*-бутильными группами в лиганде (I и XIII), а также сочетающие атомы хлора в основании Шиффа и фенильные заместители при атоме олова (VI). Замена фенильных групп на *трет*-бутильные (V) или

этильные (XI) в комплексах, содержащих лиганд L^3 , приводит к интенсификации процесса ПОЛ.

Ввиду проявления для некоторых соединений прооксидантного эффекта на процесс ПОЛ было изучено их влияние на реакцию окислительного повреждения молекул ДНК, инициированного ROO-радикалами *in vitro*. В присутствии ААПГ при 37°C происходит повреждение дезоксирибозных фрагментов молекул ДНК, что способствует нарушению целостности цепочки ДНК. Образующиеся в ходе реакции карбонильные соединения формируют окрашенные продукты ТБК-АП ($\lambda_{\max} = 535$ нм) с тиобарбитуровой кислотой. Сравнительные данные по активности комплексов олова(IV) представлены на рис. 11.

Результаты, полученные для комплекса V в реакции с ДНК, хорошо согласуются с данными по влиянию на процесс ПОЛ: в обоих случаях наблюдается выраженное прооксидантное действие. В присутствии V показатель поглощения увеличивается на 27% по сравнению с контрольным экспериментом. Для соединений VI и XI с аналогичным основанием Шиффа, наоборот, происходит незначительное снижение содержания ТБК-АП на 8 и 9% соответственно. Промотирование окислительного повреждения молекул ДНК (11%) фиксируется для IV, содержащего *трет*-бутильные заместители при атоме олова, так же как и для V. Природа заместителей в лигандах и их количество влияет на образование ТБК-АП. Соединения с основанием Шиффа L^1 в большинстве случаев оказались слабыми ингибиторами ПОЛ, снижая содержание ТБК-АП на 2–10%. В то же время для комплексов с L^2 отмечается незначительное прооксидантное действие. В комплексах XII, XIII увеличение числа *трет*-бутильных групп в основании

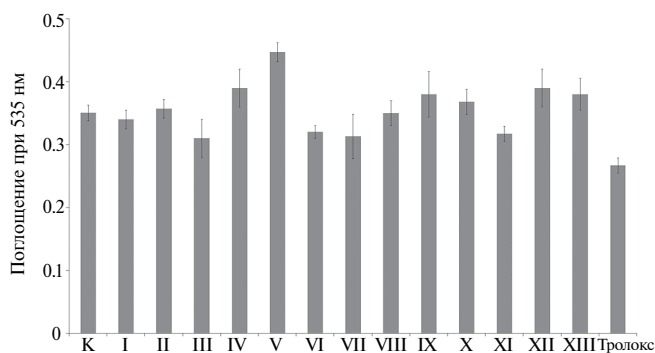


Рис. 11. Изменение поглощения ТБК-АП, образующихся в результате окислительного повреждения молекул ДНК (2.0 мг мл^{-1}) при введении промотора ААПГ (40 μ моль л^{-1}), в присутствии I–XIII (50 μ моль), а также Тролокса (контроль — без добавок соединений).

Шиффа также ведет к фиксации промотирующего эффекта.

Ранее в ряде работ было обнаружено, что комплексы олова с ди- и тридентатными основаниями Шиффа проявляют выраженную антибактериальную активность по отношению к грамположительным и отрицательным штаммам бактерий [56–61]. Для целевых комплексов также ожидалось возникновение подобного эффекта. Антибактериальная активность комплексов олова(IV) была изучена по отношению к бактериальным штаммам *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *E. Faecium* ATCC 3576. Соединения I–III и XII не оказывали ингибирующего действия на рост микроорганизмов. В случае комплексов IV и VII–X наблюдалось очень слабое бактериостатическое действие по отношению к штамму *S. aureus* (МИК = 156.3 ± 1.9 мкг/мл). В случае штамма *E. Faecium* фиксировали аналогичные значения МИК для комплексов V, VII, VIII, X, XI. Более выраженную ингибирующую активность к штамму *S. aureus* (МИК = 78.1 ± 1.1 мкг/мл) проявили комплексы VI, XI с основанием Шиффа L³. Наряду с соединением IV, комплекс VI оказался также активен по отношению к *E. Faecium* (МИК = 78.1 ± 1.7 мкг/мл). Однако полученные показатели МИК значительно уступают ципрофлоксацину (0.125 мкг/мл). Наличие в основаниях Шиффа донорных *трет*-бутильных групп в сочетании с атомами хлора или нитрогруппой приводит к значительному снижению антибактериальной активности комплексов олова по сравнению с ранее изученными соединениями, содержащими незамещенные лиганды [59, 61].

В последние годы внимание к металлоорганическим производным олова(IV) и их координационным соединениям связано с возможностью их применения в качестве потенциальных антипролиферативных и противораковых агентов, являющихся альтернативой препаратам платины

[62–64]. Вследствие этого нами была изучена антипролиферативная активность *in vitro* некоторых комплексов VI, IX–XII по отношению к раковым линиям клеток A-549 (аденокарцинома альвеолярного базального эпителия человека), НСТ-116 (рак толстой кишки человека) с использованием МТТ-теста (табл. 6). Полученные результаты указывают на значительное повышение показателя IC₅₀ по сравнению с ранее изученными родственными комплексами олова(IV), содержащими незамещенные O,N,O'-тридентатные основания Шиффа [65, 66].

Общая тенденция к снижению цитотоксичности исследуемых комплексов олова связана с наличием электронодонорных *трет*-бутильных групп в лигандах. В ряду изученных соединений выделяется комплекс XII, для которого получены завышенные значения IC₅₀ по сравнению с остальными соединениями. В то же время для комплексов X и XI с атомами хлора и нитрогруппой в основаниях Шиффа отмечаются минимальные величины IC₅₀ по отношению к рассмотренным клеточным линиям. На линии клеток НСТ-116 для комплекса X показатели цитотоксичности сопоставимы с данными для цисплатина. Замена этильных групп при атоме олова на фенильные в случае VI и IX ведет к повышению параметра IC₅₀. В целом комплексы с O,N,O'-тридентатными лигандами VI и IX оказались более токсичны, чем ранее изученные производные дифенилолова(IV) с O,N,S-лигандами.

Таким образом, получены новые комплексы олова(IV) с O,N,O'-донорными основаниями Шиффа. По данным рентгеноструктурного анализа, соединение I в кристаллическом виде имеет димерное строение. Координационная сфера атома олова дополняется до координационного числа 6 за счет донорно-акцепторного взаимодействия с атомом кислорода редокс-активного лиганда. Комплекс

Таблица 6. Показатель цитотоксичности IC₅₀ (μмоль/л) исследуемых комплексов на различных линиях раковых клеток

Соединение	IC ₅₀ , μмоль/л	
	A-549	НСТ-116
L ³ SnPh ₂ (VI)	86.6 ± 3.3	39.9 ± 0.9
L ² SnPh ₂ (IX)	78.1 ± 1.3	54.8 ± 0.1
L ² SnEt ₂ (X)	64.3 ± 4.1	12.3 ± 0.9
L ³ SnEt ₂ (XI)	40.8 ± 3.2	20.5 ± 0.7
L ⁴ SnPh ₂ (XII)	141.6 ± 2.1	65.9 ± 1.2
Ph ₂ SnL ^{ONS*}	167.9 ± 9.3	54.6 ± 8.9
Цисплатин*	9.0 ± 0.9	11.2 ± 1.9

*Данные представлены из источника [54].

$L^2Sn^4Bu_2$ является мооядерным производным пятикоординационного олова(IV) с O,N,O'-тридентатным редокс-активным лигандом, находящимся в дианионной форме. Проведенное сравнительное исследование фотофизических свойств синтезированных соединений с ранее полученными VII–XIII показало, что всем комплексам свойственна флуоресценция при $\lambda_{ex} = 340$ нм в диапазоне от 580 до 638 нм. На положение максимума эмиссии, величину относительного квантового выхода влияют и углеводородные группы при атоме олова и природа заместителей в основаниях Шиффа. Максимальные значения относительного квантового выхода отмечаются для комплексов с основанием Шиффа L^3 , содержащим атомы хлора и электронодонорные *трет*-бутильные группы в ароматических кольцах. Рассчитанные на основании спектральных данных показатели энергетической щели для комплексов I–XIII наблюдаются в диапазоне 2.51–2.62 эВ. Проведенные квантово-химические расчеты для соединений VIII–XIII находятся в согласии со спектральными данными. Анализ заселенностей молекулярных орбиталей Кона–Шема для соединений VIII–XIII показал, что переходы $S_0 \rightarrow S_1$ отвечают переносу заряда между лигандными ВЗМО и НСМО. Локализация обеих граничных орбиталей в окрестности атома металла незначительна.

В реакции с АБТС^{•+} более выраженной антирадикальной активностью обладают I, III, VIII, XIII, содержащие *трет*-бутильные группы в основании Шиффа и алкильные заместители при атоме олова. В НБТ-тесте большинство комплексов олова характеризуется нейтрализующей активностью по отношению к супероксид-анион-радикалу, которая превышает данные для Тролокса. В процессе пероксидного окисления липидов гомогената печени крыс (Wistar), а также промотированного окислительного повреждения молекул ДНК соединения олова(IV) проявляют двойственную антипрооксидантную активность. Природа заместителей в лигандах, углеводородные группы при атоме олова оказывают существенное влияние на поведение комплексов в процессах пероксидного окисления липидов при деструкции молекул ДНК.

Для комплексов IV–XI фиксировалось слабое бактериостатическое действие по отношению к штаммам *Staphylococcus aureus* ANCC 6538, *E. Faecium* ATCC 3576, тогда как соединения I–III и XIII оказались неактивны. Изучение антипролиферативной активности комплексов VI, IX–XII на клеточных линиях A-549, НСТ-116 позволило определить величину IC_{50} , которая варьировалась от 12.26 до 141.60 μ моль/л. Координация тридентатных оснований Шиффа

L^2H-L^4H , содержащих различные по природе заместители, с металлоорганическим фрагментом способствует снижению его токсичности и позволяет рассматривать такие лиганды в качестве эффективных модуляторов биологических свойств координационных соединений. Возможность проявления люминесцентной активности у комплексов подобного рода при умеренных показателях цитотоксичности открывает перспективы для их использования в биовизуализации.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Квантово-химические расчеты и рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00118).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 10. P. 6774. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03757>
2. Пискунов А.В., Трофимова О.Ю., Пискунова М.С. и др. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 1. С. 49 (Piskunov A.V., Trofimova O.Yu., Piskunova M.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 138). <https://doi.org/10.1134/S1070328418020082>
3. Барышникова С.В., Беллан Е.В., Поддельский А.И. и др. // Докл. РАН. 2017. Т. 474. № 1. С. 46. (Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'skii A.I. et al. // Dokl. Chem. 2017. V. 474. P. 101). <https://doi.org/10.1134/S0012500817050019>
4. Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 5230. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600885>
5. Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5284. <https://doi.org/10.1021/ic400713p>
6. Piskunov A.V., Trofimova O.Yu., Fukin G.K. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 10970–10979. <https://doi.org/10.1039/C2DT30656E>
7. Чегерев М.Г., Пискунов А.В. // Коорд. химия. 2018. Т. 44. № 2. С. 109 (Chegerev M.G., Piskunov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 258). <https://doi.org/10.1134/S1070328418040036>

8. Пискунов А.В., Пискунова М.С., Чегерев М.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 4. С. 912 (Piskunov A.V., Piskunova M.S., Chegerev M.G. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 4. P. 912).
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0527-5>
9. Piskunov A.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 803. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.12.012>
10. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Starikova A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 1087.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201701361>
11. Klimashevskaya A.V., Arsenyeva K.V., Maleeva A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. V. 26. e202300540.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202300540>
12. Banti C.N., Hadjikakou S.K., Sismanoglu T. et al. // J. Inorg. Biochem. 2019. V. 194. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.02.003>
13. Zou T., Lum C.T., Lok C.-N. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 8786.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00132C>
14. Devi J., Pachwani S., Kumar D. et al. // Res. Chem. Intermed. 2021. V. 48. P. 267.
<https://doi.org/10.1007/s11164-021-04557-w>
15. Yusof E.N.M., Ravoof T.B.S.A., Page A.J. // Polyhedron. 2021. V. 198. P. 115069.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115069>
16. Krylova I.V., Labutskaya L.D., Markova M.O. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. P. 11890.
<https://doi.org/10.1039/d3nj01993d>
17. Sánchez-Vergara M.E., Hamui L., Gómez E. et al. // Polymers. 2021. V. 13. P. 1023.
<https://doi.org/10.3390/polym13071023>
18. Sánchez-Vergara M.E., Gómez E., Dircio E.T. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 5255.
<https://doi.org/10.3390/ijms24065255>
19. Cantón-Díaz A.M., Muñoz-Flores B.M., Moggio I. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 14586.
<https://doi.org/10.1039/C8NJ02998A>
20. Akbulatov A.F., Akyeva A.Y., Shangin P.G. et al. // Membranes. 2023. V. 13. P. 439.
<https://doi.org/10.3390/membranes13040439>
21. Jiménez-Pérez V.M., García-López M.C., Muñoz-Flores B.M. et al. // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. P. 5731.
<https://doi.org/10.1039/C5TB00717H>
22. López-Espejel M., Gómez-Treviño A., Muñoz-Flores B.M. et al. // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 7698.
<https://doi.org/10.1039/d1tb01405f>
23. Sahu G., Patra S.A., Pattanayak P.D. et al. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 10188.
<https://doi.org/10.1039/D3CC01953E>
24. Khan H.Y., Maurya S.K., Siddique H.R. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 15218.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01206>
25. Khatkar P., Asija S. // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2017. V. 192. P. 446.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1248762>
26. Jiang W., Qin Q., Xiao X. et al. // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 232. P. 111808.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.111808>
27. Antonenko T.A., Shpakovsky D.B., Vorobyov M.A., et al. // Appl. Organometal. Chem. 2018. V. 32. Art. e4381.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4381>
28. Nikitin E., Mironova E., Shpakovsky D. et al. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8359.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238359>
29. Antonenko A., Gracheva Y.A., Shpakovsky D. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 2024.
<https://doi.org/10.3390/ijms24032024>
30. Смолянинов И.В., Бурмистрова Д.А., Поморцева Н.П. и др. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 3. С. 138 (Smolyaninov I.V., Burmistrova D.A., Pomortseva et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2023. V. 49. P. 124).
<https://doi.org/10.1134/S1070328423700446>
31. Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Burmistrova D.A. et al. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8216.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238216>
32. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: Мир, 1976. 437 с. (Gordon A.J., Ford R.A., The chemist's companion. New York: A Wiley interscience publication, 1972. 541 pp.).
33. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third Edition. New York: Springer, 2006. 673 p.
34. Re R., Pellergrini N., Proteggente A. et al. // Free Radic. Biol. Med. 1999. V. 26. P. 1231.
[https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3)
35. Sadeer N.B., Montesano D., Albrizio S. et al. // Antioxidants. 2020. V. 9. P. 709.
<https://doi.org/10.3390/antiox9080709>
36. Строев Е.Н., Макарова В.Г. Практикум по биологической химии. Москва: Высшая школа, 1986. 232 с.
37. Zhao F., Liu Z.-Q. // J. Phys. Org. Chem. 2009. V. 22. P. 791.
<https://doi.org/10.1002/poc.1517>
38. CLSI, Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically. Approved Standards, 10th ed. CLSI document M07-A10, Wayne, PA, Clinical and Laboratory Standards Institute, 2015.
39. CrysAlisPro. Version 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
40. Sheldrick G.M. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
41. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
42. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 09. Revision D.01. Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2016.
43. Perdew J., Ernzerhof M., Burke K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9982.
<https://doi.org/10.1063/1.472933>
44. Carlo A., Barone V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 6158.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>
45. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 1456.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>

46. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 2999.
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
47. Basu S., Masharing C., Das B. // Heteroat. Chem. 2012. V. 23. P. 457.
<https://doi.org/10.1002/hc.21037>
48. Basu S., Gupta G., Das B. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. P. 2098.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.05.026>
49. Farfan N., Mancilla T., Santillan R. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 3481.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.07.053>
50. Tan Y.-X., Zhang Zh.-J., Liu Y. et al. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1149. P. 874.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.058>
51. Garcia-Lopez M.C., Munoz-Flores B.M., Jimenez-Perez V.M. et al. // Dyes Pigm. 2014. V. 106. P. 188.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.02.021>
52. Beltran H.I., Damian-Zea C., Hernandez-Ortega S. et al. // J. Inorg. Biochem. 2007. V. 101. P. 1070.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.04.002>
53. Gonzalez-Hernandez A., Barba V. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 483. P. 284.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.08.026>
54. Vinayak R., Dey D., Ghosh D. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2018, V. 32. Art. e4122.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4122>
55. Budnikova Y.H., Dudkina Y.B., Kalinin A.A. et al. // Electrochim. Acta. 2021. V. 368. P. 137578.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137578>
56. Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Burmistrova D.A. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 9. P. 8319.
<https://doi.org/10.3390/ijms24098319>
57. Petrosyan V.D., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A. et al. // Applied Organomet. Chem. 2002. V. 16. P. 655.
<https://doi.org/10.1002/aoc.360>
58. Антонова Н.А., Коляда М.Н., Осипова В.П. и др. // Докл. АН. 2008. Т. 419. № 3. С. 342 (Antonova N.A., Kolyada M.N., Osipova V.P. et al. // Doklady Chem. 2008. V. 419. P. 62).
<https://doi.org/10.1134/s0012500808030051>
59. Devi J., Yadav J., Singh N. // Res. Chem. Intermed. 2019. V. 45. P. 3943.
<https://doi.org/10.1007/s11164-019-03830-60>
60. Devi J., Pachwania S., Kumar D. et al. // Res. Chem. Intermediates. 2022. V. 48. P. 267.
<https://doi.org/10.1007/s11164-021-04557-w>
61. Devi J., Pachwania S., Yadav J. et al. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2021. V. 196. P. 119.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2020.1818749>
62. Devi J., Yadav J. // Anti-Cancer Agents Med. Chem. 2018. V. 18. P. 335.
<https://doi.org/10.2174/1871520617666171106125114>
63. Banti C.N., Hadjikakou S.K., Sismanoglu T. et al. // J. Inorg. Biochem. 2019. V. 194. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.02.003>
64. Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Gracheva Y.A. et al. // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 8. P. 1201.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1209>
65. Beltran H.I., Damian-Zea C., Hernández-Ortega S. et al. // J. Inorg. Biochem. 2007. V. 101. P. 1070.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.04.002>
66. Vinayak D., Dey D., Ghosh D. et al. // Appl. Organometal. Chem. 2017. V. Art. e4122.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4122>

Complexes $R_2Sn(IV)L$ with Tridentate O,N,O'-Donor Schiff Bases: Photophysical Properties and Biological Activity

**D. A. Burmistrova^a, N. P. Pomortseva^a, K. D. Pashaeva^a, M. P. Polovinkina^a, N. R. Al'myasheva^b,
F. M. Dolgushin^c, E. D. Tselukovskaya^d, I. V. Anan'ev^c, O. P. Demidov^e, A. I. Poddel'skiĭ^f,
N. T. Berberova^a, I. L. Eremenko^c, and I. V. Smolyaninov^{a,*}**

^aAstrakhan State Technical University, Astrakhan, Russia

^bGause Institute of New Antibiotics, Russian Academy of Medical Sciences, Moscow, Russia

^cKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^dNational Research University Higher School of Economics, Moscow, Russia

^eNorth Caucasian Federal University, Stavropol, Russia

^fInstitute of Inorganic Chemistry, University of Tübingen, Tübingen, Germany

*e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

New tin(IV) complexes (L^n) SnR_2 ($R = n$ -Bu (**I**, **II**), t -Bu (**III**–**V**), and Ph (**VI**)) with O,N,O'-donor Schiff bases are synthesized. The molecular structures of compounds **I** and **IV** in the crystalline state are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2309864 (**I**) and 2309422 (**IV**)). The photophysical properties of the complexes are studied in comparison with the previously synthesized compounds

containing phenyl or ethyl hydrocarbon groups at the tin atom. All compounds luminesce in chloroform: the emission bands are observed in the range from 580 to 638 nm. Both the groups at the tin atom and nature of the substituents in Schiff bases significantly affect the relative quantum yield. The anti/prooxidant activity of (Lⁿ)SnR₂ in the reactions with the ABTS (2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid)) radical cation and superoxide radical anion, in the oxidative DNA damage, and during lipid peroxidation in vitro is studied. A weak antibacterial activity against the bacterial strains *Staphylococcus aureus* ANCC 6538 and *E. faecium* ATCC 3576 are observed for some compounds. The in vitro antiproliferative properties for a number of the complexes are studied for the HTC-116 and A-549 cancer cell lines. The coordination of the organometallic fragment with the O,N,O'-tridentate ligands is found to induce a pronounced decrease in the cytotoxicity of the complexes.

Keywords: tin(IV) complexes, tridentate Schiff bases, luminescence, antioxidant activity, cytotoxicity

REFERENCES

1. Baryshnikova S.V., Poddel'sky A.I., Bellan E.V. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 10. P. 6774. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03757>
2. Piskunov A.V., Trofimova O.Yu., Piskunova M.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 138. <https://doi.org/10.1134/S1070328418020082>
3. Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'skii A.I. et al. // Dokl. Chem. 2017. V. 474. P. 101. <https://doi.org/10.1134/S0012500817050019>
4. Baryshnikova S.V., Bellan E.V., Poddel'sky A.I. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. P. 5230. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600885>
5. Ilyakina E.V., Poddel'sky A.I., Fukin G.K. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5284. <https://doi.org/10.1021/ic400713p>
6. Piskunov A.V., Trofimova O.Yu., Fukin G.K. et al. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 10970–10979. <https://doi.org/10.1039/C2DT30656E>
7. Chegerev M.G., Piskunov A.V. // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. № 4. P. 258. <https://doi.org/10.1134/S1070328418040036>
8. Piskunov A.V., Piskunova M.S., Chegerev M.G. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 4. P. 912. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0527-5>
9. Piskunov A.V., Chegerev M.G., Fukin G.K. // J. Organomet. Chem. 2016. V. 803. P. 51. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.12.012>
10. Chegerev M.G., Piskunov A.V., Starikova A.A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. P. 1087. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701361>
11. Klimashevskaya A.V., Arsenyeva K.V., Maleeva A.V. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2023. V. 26. e202300540. <https://doi.org/10.1002/ejic.202300540>
12. Banti C.N., Hadjikakou S.K., Sismanoglu T. et al. // J. Inorg. Biochem. 2019. V. 194. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.02.003>
13. Zou T., Lum C.T., Lok C.-N. et al. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 8786. <https://doi.org/10.1039/C5CS00132C>
14. Devi J., Pachwani S., Kumar D. et al. // Res. Chem. Intermed. 2021. V. 48. P. 267. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04557-w>
15. Yusof E.N.M., Ravoof T.B.S.A., Page A.J. // Polyhedron. 2021. V. 198. P. 115069. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115069>
16. Krylova I.V., Labutskaya L.D., Markova M.O. et al. // New J. Chem. 2023. V. 47. P. 11890. <https://doi.org/10.1039/d3nj01993d>
17. Sánchez-Vergara M.E., Hamui L., Gómez E. et al. // Polymers. 2021. V. 13. P. 1023. <https://doi.org/10.3390/polym13071023>
18. Sánchez-Vergara M. E., Gómez E., Dircio E. T. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. P. 5255. <https://doi.org/10.3390/ijms24065255>
19. Cantón-Díaz A.M., Muñoz-Flores B.M., Moggio I. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. P. 14586. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02998A>
20. Akbulatov A.F., Akyeva A.Y., Shangin P.G. et al. // Membranes. 2023. V. 13. P. 439. <https://doi.org/10.3390/membranes13040439>
21. Jiménez-Pérez V.M., García-López M.C., Muñoz-Flores B.M. et al. // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. P. 5731. <https://doi.org/10.1039/C5TB00717H>
22. López-Espejel M., Gómez-Treviño A., Muñoz-Flores B.M. et al. // J. Mater. Chem. B. 2021. V. 9. P. 7698. <https://doi.org/10.1039/d1tb01405f>
23. Sahu G., Patra S.A., Pattanayak P.D. et al. // Chem. Commun. 2023. V. 59. P. 10188. <https://doi.org/10.1039/D3CC01953E>
24. Khan H.Y., Maurya S.K., Siddique H.R. et al. // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 15218. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01206>
25. Khatkar P., Asija S. // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem. 2017. V. 192. P. 446. <https://doi.org/10.1080/10426507.2016.1248762>
26. Jiang W., Qin Q., Xiao X. et al. // J. Inorg. Biochem. 2022. V. 232. P. 111808. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2022.111808>
27. Antonenko T.A., Shpakovsky D.B., Vorobyov M.A., et al. // Appl. Organometal. Chem. 2018. V. 32. Art. e4381. <https://doi.org/10.1002/aoc.4381>

28. Nikitin E., Mironova E., Shpakovsky D. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 8359.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238359>
29. Antonenko A., Gracheva Y.A., Shpakovsky D. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. P. 2024.
<https://doi.org/10.3390/ijms24032024>
30. Smolyaninov I.V., Burmistrova D.A., Pomortseva et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. P. 124.
<https://doi.org/10.1134/S1070328423700446>
31. Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Burmistrova D.A. et al. // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 8216.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238216>
32. Gordon A.J., Ford R.A., *The chemists companion*. New York: A Wiley interscience publication, 1972. 541 p.
33. Lakowicz J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third Edition. New York: Springer, 2006. 673 p.
34. Re R., Pellergrini N., Proteggente A. et al. // *Free Radic. Biol. Med.* 1999. V. 26. P. 1231.
[https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(98\)00315-3](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(98)00315-3)
35. Sadeer N.B., Montesano D., Albrizio S. et al. // *Antioxidants*. 2020. V. 9. P. 709.
<https://doi.org/10.3390/antiox9080709>
36. Stroeve E.N., Makarova V.G. *Praktikum po biologicheskoi khimii (Laboratory Works in Biological Chemistry)*. Moscow: Vysshaya shkola, 1986.
37. Zhao F., Liu Z.-Q. // *J. Phys. Org. Chem.* 2009. V. 22. P. 791.
<https://doi.org/10.1002/poc.1517>
38. CLSI, *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically. Approved Standards*, 10th ed. CLSI document M07-A10, Wayne, PA, Clinical and Laboratory Standards Institute, 2015.
39. *CrysAlis Pro*. Version 1.171.38.41. Rigaku Oxford Diffraction, 2015.
40. Sheldrick G.M. SADABS. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1997.
41. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
42. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. *Gaussian 09*. Revision D.01. Wallingford (CT, USA): Gaussian, Inc., 2016.
43. Perdew J., Ernzerhof M., Burke K. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 9982.
<https://doi.org/10.1063/1.472933>
44. Carlo A., Barone V. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 6158.
<https://doi.org/10.1063/1.478522>
45. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. // *J. Comput. Chem.* 2011. V. 32. P. 1456.
<https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
46. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 2999.
<https://doi.org/10.1021/cr9904009>
47. Basu S., Masharing C., Das B. // *Heteroat. Chem.* 2012. V. 23. P. 457.
<https://doi.org/10.1002/hc.21037>
48. Basu S., Gupta G., Das B. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2010. V. 695. P. 2098.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.05.026>
49. Farfan N., Mancilla T., Santillan R. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. P. 3481.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.07.053>
50. Tan Y.-X., Zhang Zh.-J., Liu Y. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1149. P. 874.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.058>
51. Garcia-Lopez M.C., Munoz-Flores B.M., Jimenez-Perez V.M. et al. // *Dyes Pigm.* 2014. V. 106. P. 188.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.02.021>
52. Beltran H. I., Damian-Zea C., Hernandez-Ortega S. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2007. V. 101. P. 1070.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.04.002>
53. Gonzalez-Hernandez A., Barba V. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 483. P. 284.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.08.026>
54. Vinayak R., Dey D., Ghosh D. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2018, V. 32. Art. e4122.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4122>
55. Budnikova Y.H., Dudkina Y.B., Kalinin A.A. et al. // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 368. P. 137578.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137578>
56. Smolyaninov I.V., Poddel'sky A.I., Burmistrova D.A. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. № 9. P. 8319.
<https://doi.org/10.3390/ijms24098319>
57. Petrosyan V.D., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A. et al. // *Applied Organomet. Chem.* 2002. V. 16. P. 655.
<https://doi.org/10.1002/aoc.360>
58. Antonova N.A., Kolyada M.N., Osipova V.P. et al. // *Doklady Chem.* 2008. V. 419. P. 62.
<https://doi.org/10.1134/s0012500808030051>
59. Devi J., Yadav J., Singh N. // *Res. Chem. Intermed.* 2019. V. 45. P. 3943.
<https://doi.org/10.1007/s11164-019-03830-60>
60. Devi J., Pachwania S., Kumar D. et al. // *Res. Chem. Intermediates*. 2022. V. 48. P. 267.
<https://doi.org/10.1007/s11164-021-04557-w>
61. Devi J., Pachwania S., Yadav J. et al. // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2021. V. 196. P. 119.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2020.1818749>
62. Devi J., Yadav J. // *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* 2018. V. 18. P. 335.
<https://doi.org/10.2174/1871520617666171106125114>
63. Banti C.N., Hadjikakou S.K., Sismanoglu T. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2019. V. 194. P. 114.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.02.003>
64. Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Gracheva Y.A. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 8. P. 1201.
<https://doi.org/10.1515/pac-2019-1209>
65. Beltran H. I., Damian-Zea C., Hernández-Ortega S. et al. // *J. Inorg. Biochem.* 2007. V. 101. P. 1070.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.04.002>
66. Vinayak D., Dey D., Ghosh D. et al. // *Appl. Organometal. Chem.* 2017. V. Art. e4122.
<https://doi.org/10.1002/aoc.4122>