

ДВОЙНОЙ ПСЕВДОПОЛИМЕРНЫЙ КОМПЛЕКС СОСТАВА [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]₂[Ag₂Cl₄] · CH₂Cl₂: ПОЛУЧЕНИЕ, ПРИНЦИПЫ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ОТНОШЕНИИ ШТАММА *Mycobacterium smegmatis*

© 2023 г. Е. В. Корнеева¹, И. А. Луценко², О. Б. Беккер³, К. Л. Исаковская^{4, 5}, А. В. Иванов^{1, *}

¹Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, Москва, Россия

⁴Институт элементарной органической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

⁵Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: alexander.v.ivanov@chemist.com

Поступила в редакцию 13.05.2022 г.

После доработки 06.07.2022 г.

Принята к публикации 06.07.2022 г.

Взаимодействием N,N-пентаметилендитиокарбамата серебра(I) с раствором Na[AuCl₄]/5.15 M NaCl получен двойной Au(III)–Ag(I) комплекс, закристаллизованный в сольватированной форме состава [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]₂[Ag₂Cl₄] · CH₂Cl₂ (I). По данным PCA (CIF file CCDC № 2062810) показано, что в качестве структурных единиц исследованное соединение включает неэквивалентные катионы [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]⁺ (нецентросимметричный A и центросимметричные B и C в соотношении 2 : 1 : 1), циклический тетрахлородиаргентат(I) анион [Ag₂Cl₄]²⁻ и сольватную молекулу CH₂Cl₂. Последняя удерживается в структуре за счет двух неэквивалентных водородных связей C–H···Cl, образуемых с циклическим анионом [Ag₂Cl₄]²⁻, при участии терминального Cl(1) и мостикового Cl(2) атомов хлора. В основе супрамолекулярной самоорганизации I лежит система множественных вторичных взаимодействий Ag···S и Cl···S, связывающих ионные структурные единицы комплекса в сложноорганизованный 2D-псевдополимерный слой. При изучении термического поведения I методом синхронного термического анализа установлены условия восстановления связанного золота(III) и серебра(I) с их количественной регенерацией. Для исследованного соединения Au(III)–Ag(I) выявлен высокий уровень биологической активности в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*.

Ключевые слова: двойные комплексы золота(III)–серебра(I), псевдополимерные соединения, супрамолекулярная самоорганизация, вторичные (Ag···S, Cl···S) взаимодействия и водородные связи C–H···Cl, термическое поведение, противотуберкулезная активность

DOI: 10.31857/S0132344X22600199, **EDN:** PGYWOS

Комплексы серебра(I) проявляют свойства ингибиторов коррозии [1] и катализаторов [2, 3], а также могут использоваться в качестве прекурсоров пленок и наночастиц акантита (α-Ag₂S) с полупроводниковыми свойствами [4, 5] и при создании хемосенсоров [6]. Кроме того, высокая биологическая активность серебра позволяет комбинировать его соединения с используемыми в медицинской практике препаратами (изониазид) для повышения эффективности действия последних против *Mycobacterium tuberculosis* [7]. Дитиокарбаматные комплексы серебра(I) формируют сложные супрамолекулярные структуры, стабилизированные различного рода вторичными

взаимодействиями [8–17]. При этом ранее нами была установлена способность диалкил(алкилен)дитиокарбаматов серебра(I) к эффективному концентрированию Au(III) из NaCl-растворов в твердую фазу с образованием псевдополимерных соединений Au(III)–Ag(I) ионного типа со сложноорганизованными супрамолекулярными структурами [16, 18–20]. Соединения такого рода являются потенциальными прекурсорами наночастиц Януса типа Ag₂S/Ag [21] и Ag₂S/Au [22]. В продолжение этих исследований в настоящей работе получен двойной Au(III)–Ag(I) дитиокарбаматно-хлоридный комплекс [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]₂[Ag₂Cl₄] · CH₂Cl₂ (I), состав, супрамолекулярная

архитектура и термическое поведение которого были изучены методами ИК-спектроскопии, РСА и синхронного термического анализа (СТА). Биологическая активность I исследована *in vitro* в отношении непатогенного *M. smegmatis*, являющегося модельным штаммом для *M. tuberculosis*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N,N-пентаметилендитиокарбамат натрия получали взаимодействием сероуглерода (Merck) с пентаметиленамином (Aldrich) в щелочной среде [23]. Исходный N,N-пентаметилендитиокарбамат серебра(I) получали осаждением ионов серебра(I) из раствора AgNO₃ водным раствором Na{S₂CN(CH₂)₅} · 2H₂O. Для получения 100 мг комплекса серебра(I) к раствору 0.082 г (0.373 ммоль) Na{S₂CN(CH₂)₅} · 2H₂O в 50 мл воды при перемешивании приливали раствор 0.063 г (0.373 ммоль) AgNO₃ в 50 мл воды. Индивидуальность исходной натриевой соли и препаративно выделенного комплекса серебра(I) подтверждена данными ИК-спектроскопии:

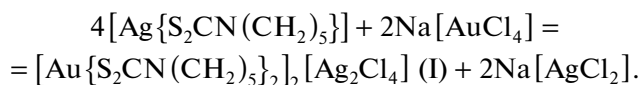
Na{S₂CN(CH₂)₅} · 2H₂O (НПВО; ν, см⁻¹): 3355 у.ср, 3189 у.ср, 2995 сл, 2931 у.ср, 2852 сл, 1623 ср, 1468 ср, 1418 с, 1355 сл, 1272 сл, 1217 о.с, 1107 ср, 1071 сл, 1004 сл, 962 о.с, 880 с, 854 о.сл, 613 ср, 514 о.с, 469 у.с.

[Ag{S₂CN(CH₂)₅}] (НПВО; ν, см⁻¹): 2996 о.сл, 2933 у.ср, 2850 у.ср, 1471 с, 1426 о.с, 1350 сл, 1274 сл, 1224 о.с, 1108 ср, 1074 о.сл, 1002 ср, 950 с, 878 с, 613 сл, 558 сл, 510 ср, 460 сл.

Двойной тетрахлородиаргентат(I) бис(N,N-пентаметилендитиокарбамато-S,S')золота(III) получали взаимодействием соответствующего свежесажденного дитиокарбамата серебра(I) с раствором AuCl₃/5.15 M NaCl (что близко к условиям насыщения при 20°C).

Синтез I. К 100 мг (0.373 ммоль) [Ag{S₂CN(CH₂)₅}] приливали 10 мл раствора Na[AuCl₄], содержащего 36.7 мг (0.186 ммоль) золота(III), и перемешивали в течение 1 ч при 60°C. При взаимодействии зеленовато-желтого осадка с раствором отмечается быстрое изменение его цвета на оранжевый и далее на желто-оранжевый с одновременным обесцвечиванием рабочего раствора. Степень связывания золота из раствора в твердую фазу составила 95.6%, что указывает на образование в исследуемой системе новых соединений. (Остаточное содержание золота в растворе после экстракции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре I класса фирмы "Hitachi", модель 180-50.)

Реакция получения I может быть представлена следующим образом:



Полученный желто-оранжевый осадок отфильтровали, высушивали на фильтре, повторно промывали минимальным объемом воды от водорастворимых примесей. Для дифрактометрического эксперимента прозрачные оранжевые игольчатые кристаллы сольированной формы I получали из хлористого метилена, выход 70.7%.

Найдено, %: C 20.66; H 2.60; N 3.74.

Для C₂₅H₄₂N₄S₈Cl₆Ag₂Au₂

вычислено, %: C 20.32; H 2.86; N 3.79.

ИК (НПВО; ν, см⁻¹): 2943 у.ср, 2853 ср, 1543 о.с, 1435 о.с, 1353 ср, 1278 ср, 1260 с, 1229 о.с, 1132 ср, 1111 с, 1002 о.с, 945 ср, 883 с, 852 с, 722 о.с, 695 с, 625 ср, 550 ср, 508 ср, 463 сл, 452 сл, 429 о.сл, 414 о.с.

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе Carlo Erba EA 1108. ИК-спектры соединения регистрировали на ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Perkin-Elmer Spectrum 65 методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 400–4000 см⁻¹.

РСА соединения I проводили при 120 K на дифрактометре Bruker ApexII DUO (CCD-детектор, MoK_α, λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [24] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [25] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели "наездника". Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2.

Полный набор рентгеноструктурных параметров комплекса I депонирован в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2062810; <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>).

Термическое поведение I изучали методом СТА, включающим одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе STA 449C Jupiter (NETZSCH) в корундовых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечивающим давление паров при термическом разложении образца в 1 атм. Скорость нагрева составляла 5°C/мин до 1100°C в атмосфере аргона. Масса навесок 1.833–11.143 мг. Точность измерения температуры ±0.9°C, изменения массы ±1 × 10⁻⁴ мг. При съемке кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева. Независимое определение тем-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{25}H_{42}N_4S_8Cl_6Ag_2Au_2$
<i>M</i>	1477.48
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	9.8395(5)
<i>b</i> , Å	14.9780(7)
<i>c</i> , Å	16.2788(8)
α , град	67.1550(10)
β , град	85.0610(10)
γ , град	74.7090(10)
<i>V</i> , Å ³	2132.29(18)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	2.301
μ , (MoK α), см ⁻¹	85.58
<i>F</i> (000)	1404
Размер кристалла, мм	0.35 × 0.05 × 0.05
Область сбора данных по θ , град	2.146–26.999
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 12,$ $-19 \leq k \leq 19,$ $-20 \leq l \leq 20$
Измерено отражений	22959
Независимых отражений (<i>R</i> _{int})	9311 (0.0513)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	7481
Переменных уточнения	427
GOOF	0.891
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0.0340$ $wR_2 = 0.0722$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0476$ $wR_2 = 0.0788$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å ³	-1.25/1.22

пературы плавления проводили на приборе ПТП(М) (ОАО Химлаборприбор).

Биологическую активность I определяли в тест-системе *M. smegmatis mc² 155* методом бумажных дисков. Фиксировали величину зоны подавления роста штамма, засеянного газонем на агаризованной среде, вокруг бумажных дисков, содержащих вещество в различных концентрациях. Бактерии, смытые с чашек Петри со средой Триптон-соевый агар М-290 (Himedia), выращивали в течение ночи в жидкой среде Lemco-TW (Lab Lemco' Powder 5 g L⁻¹ (Oxoid), Reptone special 5 g L⁻¹ (Oxoid), NaCl 5 g L⁻¹, Tween-80) при 37°C до среднелогарифмической фазы роста при оптической плотности OD₆₀₀ = 1.5, смешивали с расплавленной агаризованной сре-

дой М-290 в соотношении 1 : 9 : 10 (культура: Lemco-TW: М-290). Культуру инкубировали в течение 24 ч при 37°C. Минимальной ингибирующей концентрацией (**МИК**) считали концентрацию вещества, при которой зона подавления роста минимальна. Тест-система *M. smegmatis* проявляет более высокую степень устойчивости к антибиотикам и противотуберкулезным агентам, чем *M. tuberculosis*, поэтому критерием отбора является концентрация вещества <100 мкг/диск. Метод испытания включает количественную оценку диаметра зоны подавления роста культуры *M. smegmatis* вокруг бумажных дисков, пропитанных испытываемыми соединениями. Исследуемое соединение наносили на диски в разных концентрациях и, после инкубации культуры при 37°C, регистрировали диаметр halo

Таблица 2. Основные длины связей (d), валентные (ω) и торсионные (φ) углы в структуре I*

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Катион А			
Au(1)–S(1)	2.3379(1)	S(4)–C(7)	1.739(6)
Au(1)–S(2)	2.3448(1)	N(1)–C(1)	1.309(7)
Au(1)–S(3)	2.3448(1)	N(1)–C(2)	1.480(7)
Au(1)–S(4)	2.3451(1)	N(1)–C(6)	1.467(8)
S(1)–C(1)	1.745(6)	N(2)–C(7)	1.291(7)
S(2)–C(1)	1.737(6)	N(2)–C(8)	1.483(7)
S(3)–C(7)	1.743(6)	N(2)–C(12)	1.472(8)
Катион В		Катион С	
Au(2)–S(5)	2.3415(1)	Au(3)–S(7)	2.3428(1)
Au(2)–S(6)	2.3427(1)	Au(3)–S(8)	2.3367(1)
S(5)–C(13)	1.755(6)	S(7)–C(19)	1.732(6)
S(6)–C(13)	1.729(6)	S(8)–C(19)	1.742(6)
N(3)–C(13)	1.302(7)	N(4)–C(19)	1.299(7)
N(3)–C(14)	1.477(7)	N(4)–C(20)	1.481(8)
N(3)–C(18)	1.479(7)	N(4)–C(24)	1.479(8)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Катион А			
S(1)Au(1)S(2)	75.18(5)	Au(1)S(1)C(1)	87.0(2)
S(1)Au(1)S(3)	104.38(5)	Au(1)S(2)C(1)	87.0(2)
S(1)Au(1)S(4)	177.47(5)	Au(1)S(3)C(7)	87.39(19)
S(2)Au(1)S(3)	179.56(6)	Au(1)S(4)C(7)	87.5(2)
S(2)Au(1)S(4)	105.46(5)	S(1)C(1)S(2)	110.3(3)
S(3)Au(1)S(4)	74.99(5)	S(3)C(7)S(4)	110.1(3)
Катион В		Катион С	
S(5)Au(2)S(6)	75.55(5)	S(7)Au(3)S(8)	75.41(5)
S(5)Au(2)S(6) ^a	104.45(5)	S(7)Au(3)S(8) ^b	104.59(5)
Au(2)S(5)C(13)	86.5(2)	Au(3)S(7)C(19)	86.8(2)
Au(2)S(6)C(13)	87.06(19)	Au(3)S(8)C(19)	86.8(2)
S(5)C(13)S(6)	110.9(3)	S(7)C(19)S(8)	110.9(3)
Угол	φ , град	Угол	φ , град
Катион А			
Au(1)S(1)S(2)C(1)	–171.7(4)	Au(1)S(3)S(4)C(7)	178.0(4)
S(1)Au(1)C(1)S(2)	–172.5(3)	S(3)Au(1)C(7)S(4)	178.2(3)
S(1)C(1)N(1)C(2)	–173.9(5)	S(3)C(7)N(2)C(8)	2.6(9)
S(1)C(1)N(1)C(6)	5.7(9)	S(3)C(7)N(2)C(12)	177.2(5)
S(2)C(1)N(1)C(2)	6.4(9)	S(4)C(7)N(2)C(8)	–177.0(5)
S(2)C(1)N(1)C(6)	–174.0(5)	S(4)C(7)N(2)C(12)	–2.4(9)
Катион В		Катион С	
Au(2)S(5)S(6)C(13)	179.4(4)	Au(3)S(7)S(8)C(19)	–176.5(4)
S(5)Au(2)C(13)S(6)	179.4(3)	S(7)Au(3)C(19)S(8)	–176.9(4)
S(5)C(13)N(3)C(14)	–176.6(5)	S(7)C(19)N(4)C(20)	–4.5(9)
S(5)C(13)N(3)C(18)	–0.2(8)	S(7)C(19)N(4)C(24)	179.4(5)
S(6)C(13)N(3)C(14)	5.7(9)	S(8)C(19)N(4)C(20)	175.9(5)
S(6)C(13)N(3)C(18)	–177.9(4)	S(8)C(19)N(4)C(24)	–0.2(9)

Таблица 2. Окончание

Анион			
Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Ag(1)–Cl(1)	2.4175(17)	Ag(2)–Cl(4)	2.4140(16)
Ag(1)–Cl(2)	2.5293(16)	Ag(1)⋯Ag(2)	3.2187(7)
Ag(1)–Cl(3)	2.5710(16)	Ag(1)⋯S(1)	2.9456(15)
Ag(2)–Cl(2)	2.6204(17)	Ag(2)⋯S(2) ^c	3.1833(15)
Ag(2)–Cl(3)	2.5518(16)	Ag(2)⋯S(3)	3.0055(15)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
Cl(1)Ag(1)Cl(2)	129.40(6)	Ag(2)Cl(3)Ag(1)	77.85(5)
Cl(1)Ag(1)Cl(3)	124.88(6)	Cl(1)Ag(1)⋯Ag(2)	160.21(5)
Cl(2)Ag(1)Cl(3)	103.00(5)	Cl(4)Ag(2)⋯Ag(1)	169.26(4)
Cl(3)Ag(2)Cl(2)	101.01(5)	Cl(1)Ag(1)⋯S(1)	93.84(5)
Cl(4)Ag(2)Cl(2)	124.68(5)	Cl(2)Ag(1)⋯S(1)	113.22(5)
Cl(4)Ag(2)Cl(3)	134.07(6)	Cl(3)Ag(1)⋯S(1)	77.54(5)
Ag(1)Cl(2)Ag(2)	77.35(5)	Au(1)S(1)⋯Ag(1)	111.94(6)
Угол	φ, град	Угол	φ, град
Ag(1)Cl(2)Cl(3)Ag(2)	–169.34(9)	Cl(2)Ag(1)Ag(2)Cl(3)	–171.40(7)

* Симметрические преобразования: ^a 1 – *x*, –*y*, 1 – *z*; ^b 1 – *x*, 2 – *y*, –*z*; ^c –1 + *x*, *y*, *z*.

Таблица 3. Геометрические характеристики халькоген-галогенных связей Cl⋯S–C в структуре I

Структурный фрагмент	Расстояние Cl⋯S, Å	Угол Cl⋯S–C, град
Cl(2)⋯S(5)–C(13)	3.259(2)	176.9(2)
Cl(2)⋯S(6) ^a –C(13) ^a	3.435(2)	179.0(2)
Cl(3)⋯S(1)–C(1)	3.467(3)	171.8(2)
Cl(3)⋯S(3)–C(7)	3.312(2)	169.8(2)
Cl(3)⋯S(7) ^b –C(19) ^b	3.515(3)	163.3(3)
Cl(3)⋯S(8)–C(19)	3.467(2)	166.8(2)
Cl(4)⋯S(2) ^c –C(1) ^c	3.271(2)	176.8(2)
Cl(4)⋯S(4) ^c –C(7) ^c	3.143(2)	173.6(2)

* Симметрические преобразования: ^a 1 – *x*, –*y*, 1 – *z*; ^b 1 – *x*, 2 – *y*, –*z*; ^c –1 + *x*, *y*, *z*.

(зона ингибирования роста). Активность соединения определялась относительно препарата первого ряда лечения туберкулеза рифампицина (**Rif**).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектре комплекса I следует отметить характеристически важную для лигандов Dtc полосу поглощения высокой интенсивности при 1543 см⁻¹, соответствующую валентным колебаниям связей N–C в Dtc-группах, ν(N–CS₂). В сравнении с исходным комплексом серебра(I) [Ag{S₂CN(CH₂)₅}] (1426 см⁻¹) и соответствующей натриевой солью Na(S₂CNPm) · 2H₂O (1418 см⁻¹)

обсуждаемая полоса смещена в высокочастотную область. Все приведенные значения лежат в диапазоне между частотами колебаний ординарных N–C (1350–1250 см⁻¹) и двойных N=C (1690–1640 см⁻¹) связей, отражая заметный вклад двоевязанности в формально ординарные связи N–C(S)S. Тем не менее, по данным ИК-спектроскопии, наибольший вклад ожидается в случае комплекса I.

Сильная полоса при 1111 см⁻¹ отвечает асимметричным валентным колебаниям ν_{ас}(C–S), тогда как высокоинтенсивную полосу при 1002 см⁻¹ следует отнести к симметричным колебаниям ν_с(C–S). Среднеинтенсивные полосы поглощения при 2943 и 2853 см⁻¹ обусловлены соответственно

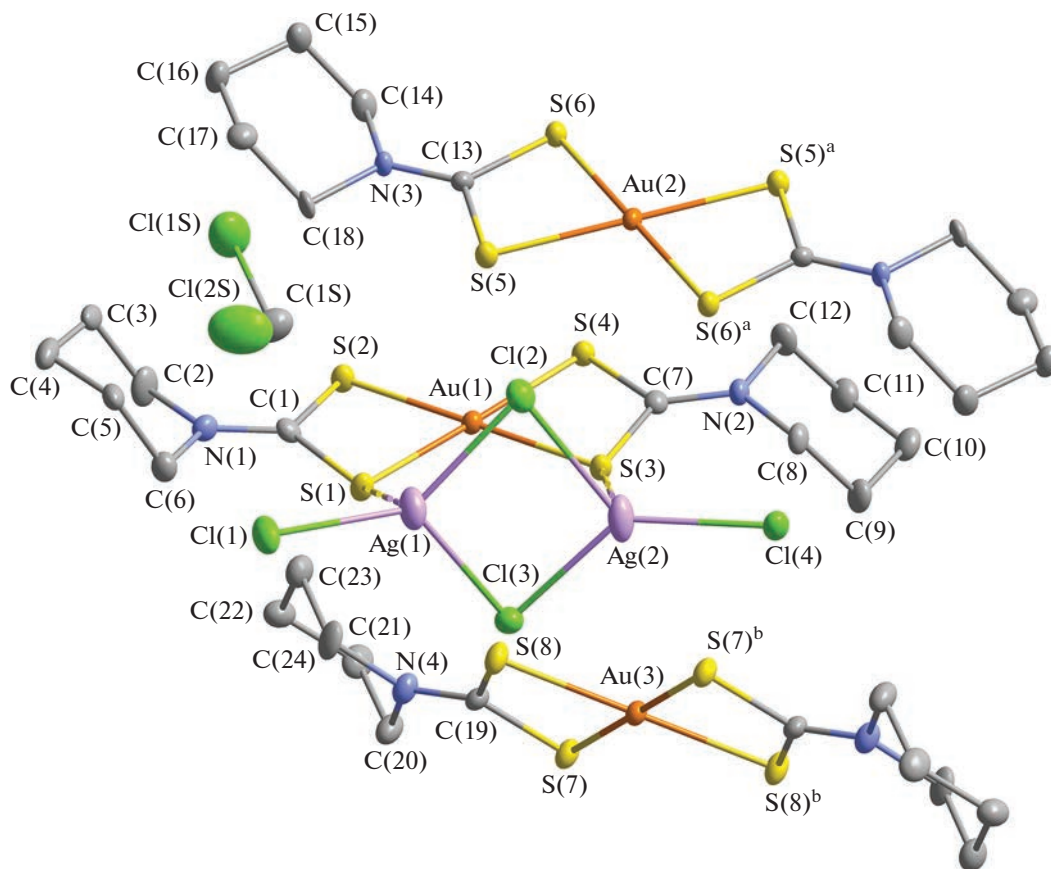


Рис. 1. Структурные единицы комплекса I: изомерные катионы *A* [Au(1)], *B* [Au(2)] и *C* [Au(3)] состава [Au(S₂CN-Pm)₂]⁺, циклический анион [Ag₂Cl₄]²⁻ и сольватная молекула CH₂Cl₂ (эллипсоиды 50%-ной вероятности). Симметрические преобразования: ^a 1 - *x*, -*y*, 1 - *z*; ^b 1 - *x*, 2 - *y*, -*z*.

валентными колебаниями $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ и $\nu_s(\text{CH}_2)$ в пиперидиновом гетероцикле; деформационным колебаниям δ_s групп $-\text{CH}_2-$ отвечает полоса поглощения при 1435 см^{-1} . Сольватные молекулы CH₂Cl₂ представлены в ИК-спектре полосами поглощения, связанными с валентными колебаниями связей C—Cl [26]: 722 см^{-1} $\nu_{as}(\text{C—Cl})$ и 695 см^{-1} $\nu_s(\text{C—Cl})$. В сравнении с индивидуальным хлористым метиленом [14] обе эти полосы смещены в низкочастотную область спектра, что можно объяснить участием сольватных молекул комплекса I в межмолекулярных взаимодействиях.

Элементарная ячейка сольватированного ионного соединения I включает две формульные единицы [Au{S₂CN(CH₂)₃]₂[Ag₂Cl₄] · CH₂Cl₂ (табл. 1). Структурными единицами комплекса являются катионы [Au{S₂CN(CH₂)₃]⁺, анионы [Ag₂Cl₄]²⁻ и сольватные молекулы CH₂Cl₂ (рис. 1). При этом катионная часть включает неэквивалентные комплексные ионы золота(III): нецентросимметричный *A* с атомом Au(1) и центросимметричные: *B* — Au(2) и *C* — Au(3) в соотношении 2 : 1 : 1. В каждом из обсуждаемых катионов координация пентаме-

тилендитиокарбаматных (**PmDtc**) лигандов, близкая к *S,S'*-изобидентатной (рис. 1, табл. 2), сопровождается образованием двух четырехчленных металлоциклов [Au₂S₂C], которые атом золота объединяет в бициклическую систему [CS₂Au₂S₂C]. Таким образом, комплексообразователь формирует четверное плоско-тетрагональное окружение атомов серы: диагональные углы SAuS в полигоне [Au₄S₄] составляют 180° (катионы *B* и *C*) или близки к этому значению (катион *A*: 179.56° и 177.47°), что указывает на низкоспиновое внутриорбитальное dsp^2 -гибридное состояние золота(III). Обсуждаемые неэквивалентные катионы, несмотря на значительное структурное подобие, обнаруживают достоверные различия в значениях ряда соответственных геометрических параметров, что позволяет рассматривать их как конформационные изомеры.

Межатомные расстояния Au—C (2.834–2.857 Å, что существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов: 3.36 Å [27, 28]), иллюстрируют малые размеры циклов, структурная стабилизация которых обусловлена делокализацией π -электронной плотности внутри циклов. В

свою очередь, торсионные углы AuSSC и SAuCS, близкие к 180° , указывают на копланарное расположение атомов в группировках $[\text{AuS}_2\text{C}]$ (табл. 2). Исключение составляет только один из циклов катиона *A* $[\text{Au}(1)\text{S}(1)\text{S}(2)\text{C}(1)]$, в котором отклонение соответствующих углов (от 180°) достигает 8.3° и 7.5° .

Для всех лигандов PmDtc обнаруживаются типичные структурные особенности: а) проявление двосвязанности в формально одинарных связях N—C(S)S ($1.291\text{--}1.309 \text{ \AA}$), которые существенно короче связей N—CH₂ ($1.467\text{--}1.483 \text{ \AA}$); б) практически плоские структурные фрагменты C₂NCS₂ (значения торсионных углов C—N—C—S близки к 0° или 180° , см. табл. 2). В комплексах катионах золота(III) гетероциклические фрагменты —N(CH₂)₅, стабилизированные в конформации “кресло” (длина связей C—C варьируется в диапазоне $1.501\text{--}1.543 \text{ \AA}$), находятся в *транс*-ориентации относительно плоскости хромофора $[\text{AuS}_4]$.

Анионная часть соединения **I** представлена биядерным тетрахлородиаргентат(I)-ионом $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, в котором неэквивалентные атомы серебра Ag(1) и Ag(2), связанные двумя мостиковыми атомами хлора Cl(2) и Cl(3), образуют четырехчленный металлоцикл $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]$ (рис. 1). Взаимное расположение атомов, составляющих обсуждаемый циклический фрагмент, не вполне копланарное, так как торсионные углы AgClClAg (-169.34°) и ClAgAgCl (-171.40°) несколько отклоняются от 180° (табл. 2). Межатомное расстояние Ag—Ag в анионе (3.2187 \AA)¹, заметно меньше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса атома серебра (3.44 \AA) [28], что указывает на проявление аргентофильного взаимодействия [33], которое дополнительно стабилизирует металлоцикл. В пользу этого вывода свидетельствует также характер ромбического искажения цикла $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]$, при котором расстояние между противоположными атомами серебра (см. выше) на 0.773 \AA меньше такового между атомами хлора — $3.992(3) \text{ \AA}$; углы при атомах серебра тупые (103.00° и 101.01°), а при атомах хлора острые (77.85° и 77.35°). Каждый атом серебра также образует связь с одним из терминальных атомов хлора: Cl(1) или Cl(4) (эти связи наиболее прочные, см. табл. 2), формируя тройное окружение в полигонах $[\text{AgCl}_3]$. При этом атомы Cl(1) и Cl(4) отклоняются относительно средней плоскости циклического фрагмента $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2]$: углы Ag(2)Ag(1)Cl(1) 160.21° и Ag(1)Ag(2)Cl(4) 169.26° .

Супрамолекулярная самоорганизация комплекса **I** осуществляется за счет множественных

¹ Следует отметить, что в анионах $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ расстояние между атомами серебра варьируется в довольно широком интервале $3.211\text{--}3.659 \text{ \AA}$ [29–32], что может объясняться различным вкладом аргентофильного взаимодействия (или его отсутствием).

катион-анионных взаимодействий Ag \cdots S и Cl \cdots S невалентного типа (рис. 2). При этом роль своеобразных центров связывания выполняют биядерные тетрахлородиаргентат(I)-ионы, $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, каждый из которых взаимодействует со всеми другими структурными единицами — четырьмя изомерными катионами золота(III) состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPm})_2]$: *2A + B + C* и сольватной молекулой CH₂Cl₂. Наиболее прочное связывание достигается с одним из катионов *A* за счет парных вторичных связей: Ag(1) \cdots S(1) 2.9456 \AA и Ag(2) \cdots S(3) 3.0055 \AA (рис. 1) и дополнительно усиливается парой вторичных взаимодействий Cl(3) \cdots S(3) 3.312 \AA и Cl(3) \cdots S(1) 3.465 \AA (рис. 2); для сравнения суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов: 3.52 и 3.55 \AA [27, 28]. (Концепция вторичных связей была предложена для описания взаимодействий невалентного типа между атомами на расстояниях, сопоставимых с суммой их ван-дер-ваальсовых радиусов [34].) Со вторым катионом *A* анион $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ образует менее прочную вторичную связь Ag(2) \cdots S(2)^c 3.1833 \AA , дополняемую, однако, более сильными парными вторичными взаимодействиями Cl(4) \cdots S(2)^c 3.271 \AA и Cl(4) \cdots S(4)^c 3.143 \AA ². Таким образом чередующиеся биядерные анионы серебра(I) и нецентросимметричные катионы золота(III) *A* выстраивают псевдополимерные цепи ($\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPm})_2]\cdots$)_{*n*}, ориентированные в направлении оси *x* (рис. 2). В обсуждаемых цепях атомы серебра за счет вторичных взаимодействий Ag \cdots S достраивают свое ближайшее окружение до искаженных полиэдров со смещенными вершинами: тригональной пирамиды $[\text{Ag}(1)\text{Cl}_3\text{S}]$ и тетраэдра $[\text{Ag}(2)\text{Cl}_3\text{S}_2]$.

Центросимметричные изомерные катионы золота(III) *B* и *C*, в свою очередь, объединяют соседние супрамолекулярные катион-анионные цепи ($\cdots\{[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots A\}^{\cdots}$)_{*n*} в 2D-псевдополимерный слой, выполняя роль двойных линкеров (рис. 2). При этом в связывании с одной из соседних цепей участвуют только катионы *B*, формируя с мостиковыми атомами Cl(2) анионов парные вторичные связи: S(5)^a \cdots Cl(2)^a 3.259 \AA , S(6)^a \cdots Cl(2)^{a/} 3.435 \AA (рис. 3). Со второй соседней цепью связь осуществляется только через катионы *C*, при участии мостиковых атомов Cl(3) и с образованием пар наименее прочных вторичных связей: S(7)^{b/} \cdots Cl(3)^a 3.515 \AA , S(8)^{b/} \cdots Cl(3)^a 3.467 \AA . Рассмотрение совокупности этих взаимодействий

² Важно отметить, что во всех случаях длина выявленных вторичных связей S \cdots Cl меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы и хлора, а значения углов C—S \cdots Cl лежат в диапазоне $163.3^\circ\text{--}179.0^\circ$ (табл. 3). Поэтому, в соответствии с данными работ [35, 36], полученные структурные характеристики позволяют более определенно отнести обсуждаемые вторичные взаимодействия к халькогенным (халькоген-галогенным) связям.

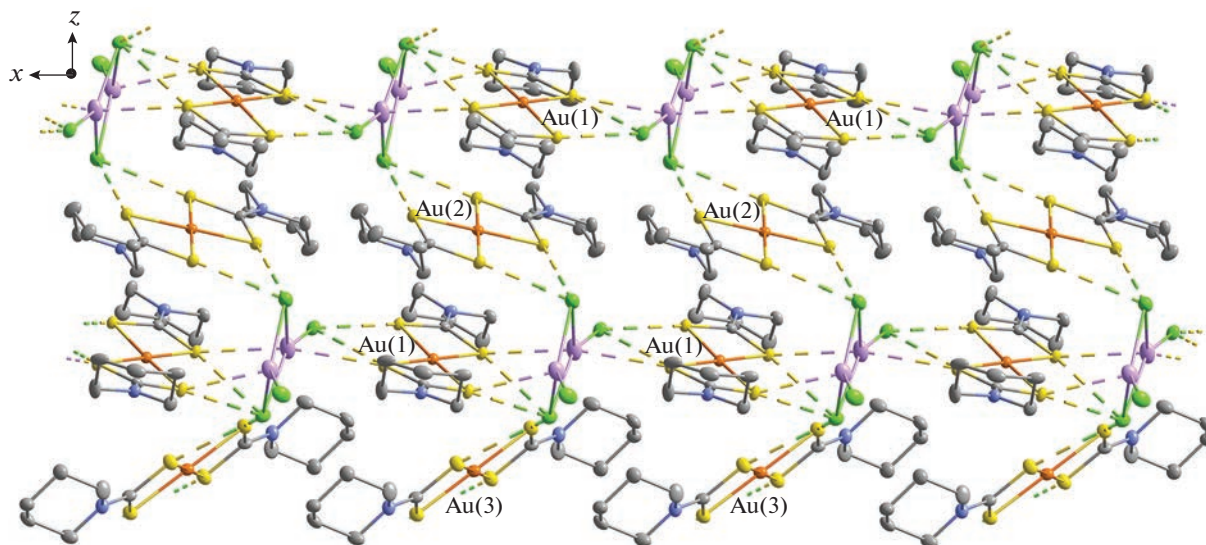


Рис. 2. Построение псевдополимерных цепей $(\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots A\cdots)_n$, ориентированных в направлении оси x , и 2D-супрамолекулярного слоя в структуре I: вторичные взаимодействия $\text{Ag}\cdots\text{S}$ и $\text{Cl}\cdots\text{S}$ между изомерными катионами золота(III) A [Au(1)], B [Au(2)], C [Au(3)] и анионами $[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ показаны пунктирными линиями.

$\text{S}\cdots\text{Cl}$ позволяет в обсуждаемой структуре выделить зигзагообразные псевдополимерные цепи второго типа $(\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots B\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots C\cdots)_n$, направленные вдоль оси z (рис. 3). И наконец, за счет других типов, более слабых, вторичных взаимодействий: $\text{S}\cdots\text{S}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$, $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ и $\text{H}\cdots\text{H}$ завершается общее связывание обсуждаемых 2D-слоев с формированием 3D-супрамолекулярной архитектуры.

Терминальный атом $\text{Cl}(1)$ циклического аниона серебра(I), не участвующий в построении 2D-супрамолекулярных слоев, вместе с мостиковым атомом $\text{Cl}(2)$ фиксирует сольватную молекулу CH_2Cl_2 в структуре I, образуя две неэквивалентные водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$: $\text{H}\cdots\text{Cl}$ 2.55 и 2.75 Å; $\text{C}\cdots\text{Cl}$ 3.518(8) и 3.609(10) Å; $\angle\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 165° и 145° соответственно (рис. 4).

Исследование термического поведения I проводили методом СТА с одновременной регистрацией кривых ТГ и ДСК (рис. 5). Ход кривой ТГ указывает на многостадийный процесс термодеструкции исследуемого соединения (рис. 5а). Дифференцирование кривой ТГ позволило установить границы первого участка кривой ТГ (65–194°C), связанного с двухстадийной десольватацией комплекса. Суммарная потеря массы на обсуждаемом участке составила 5.63%, что близко к значению, рассчитанному для молекулы CH_2Cl_2 (5.74%). Нужно отметить, что разделение процесса десольватации (при участии молекул CH_2Cl_2) на две стадии наблюдалось нами и ранее [14]. На кривой ДСК (рис. 5б) потеря сольватных молекул отображается двумя слабоинтенсивными эндоэффектами при 80.7 и 195.7°C.

Далее кривая ТГ комплекса I выходит на крутопадающий участок интенсивного термоллиза (~194–306°C) с основной потерей массы в 45.31% (рис. 5а). Столь существенная потеря массы и наличие точек перегиба (при 245.0 и 289.0°C) на обсуждаемом участке кривой ТГ свидетельствуют о сложном характере термоллиза комплекса I, который приводит к восстановлению золота(III) до элементарного состояния (по катиону) и высвобождению AgCl (по аниону) с расчетной потерей массы в 48.20%. Соответствующий участок кривой ДСК включает эндоэффект с экстремумом при 202.7°C (рис. 5б), который следует отнести к плавлению десольватированной формы I (экстраполированная $T_{\text{пл}}$ 198.9°C). Независимое определение температуры плавления несольватированной формы комплекса I в стеклянном капилляре подтвердило этот вывод: плавление с разложением (интенсивное газовыделение) установлено в диапазоне 200–202°C. Обсуждаемая область кривой ДСК включает еще два эндоэффекта при 237.0 и 276.0°C (экстраполированные температуры процессов 220.1 и 261.4°C), каждый из которых проецируется на соответствующий участок интенсивного термоллиза на кривой ТГ (рис. 5б, 5в).

Два последующих пологих участка потери массы (рис. 5а) обусловлены восстановлением серебра(I) до элементарного состояния (потеря массы 4.76%/расч. 4.79%) и плавной финальной десорбцией летучих продуктов термоллиза с потерей массы в 4.96%. Остаточная масса при 1100°C составляет 39.73%, что несколько меньше расчетного значения для восстановленного золота и серебра (41.26%). По завершению измерений на дне ко-

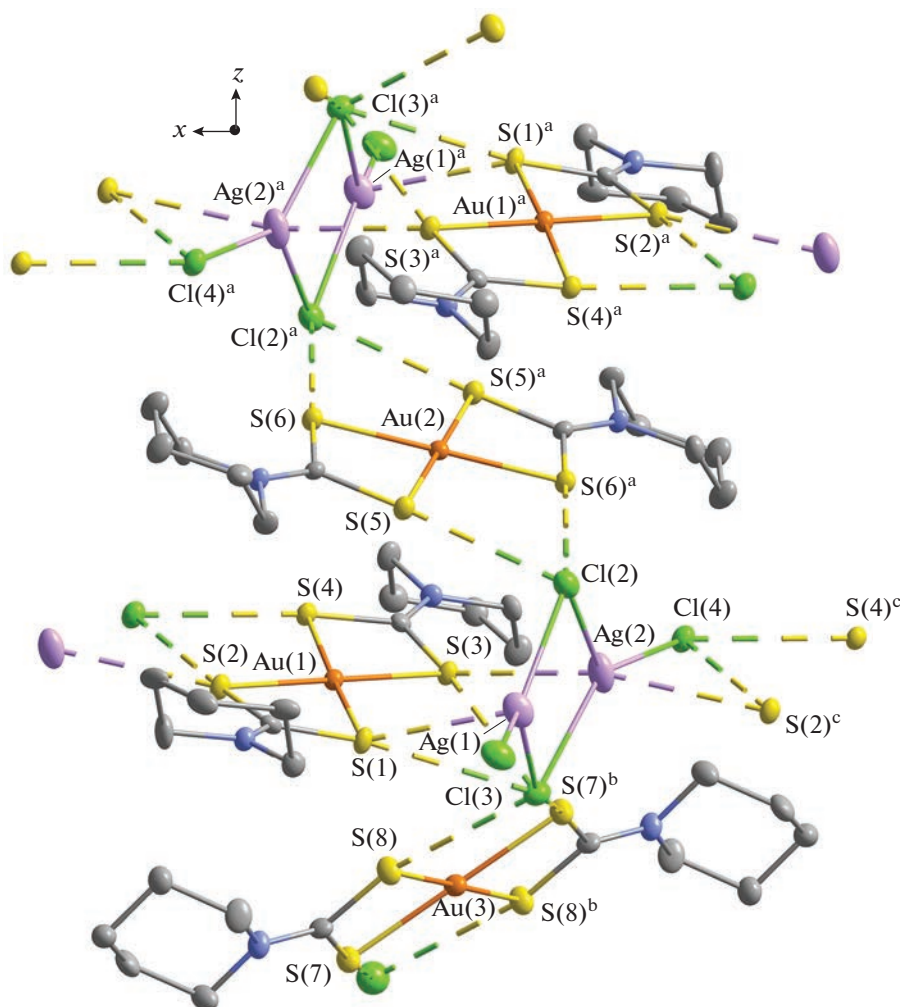


Рис. 3. Способ связывания соседних псевдополимерных цепей $(\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots A\cdots)_n$ при участии изомерных катионов золота(III) *B* и *C*; построение вдоль оси *z* зигзагообразной псевдополимерной цепи типа $(\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots B\cdots[\text{Ag}_2\text{Cl}_4]\cdots C\cdots)_n$. Вторичные взаимодействия $\text{Cl}\cdots\text{S}$ и $\text{Ag}\cdots\text{S}$ показаны пунктирными линиями. Симметрические преобразования: ^a $1 - x, -y, 1 - z$; ^b $1 - x, 2 - y, -z$; ^c $-1 + x, y, z$.

рундового тигля обнаружены шарики светло-желтого цвета, представляющие собой золото-серебряный сплав (рис. 5а), экстраполированная $T_{\text{пл}}$ которого (1033.4°C) определена из высокотемпературного эндоэффекта при 1037.1°C (рис. 5б). Это значение хорошо соотносится с экстраполированными $T_{\text{пл}}$ сплавов Au–Ag, полученных из других комплексов: $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2][\text{AgCl}_2]$ 1031.8°C [18]; $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNPr}_2)_2][\text{AgCl}_2]$ 1030.4°C [19]; $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}^i\text{Bu}_2)_2][\text{AgCl}_2]$ 1029.7°C [16], также характеризующихся соотношением металлов 1 : 1. Тогда как сплавы, приготовленные из комплексов с соотношением Au : Ag = 2 : 1, характеризуются заметно более высокими значениями экстраполированных $T_{\text{пл}}$: 1046.2°C ($[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]_2[\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)_n [18] и 1040.2°C $[\text{Au}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\}_2][\text{AgCl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{CHCl}_3$ [20].

Антибактериальная активность комплекса I была изучена в отношении непатогенного штамма

M. smegmatis. Известно, что устойчивость микобактерий к химиотерапевтическим агентам связана с низкой проницаемостью микобактериальной клеточной стенки за счет особенностей ее структуры. Быстрорастущие непатогенные бактерии *M. smegmatis* используются в качестве модельного организма для медленно растущих бактерий *M. tuberculosis*, а также для первичного скрининга потенциальных противотуберкулезных препаратов [37, 38]. Как следует из данных табл. 4, в сравнении с Rif – препаратом первого ряда лечения туберкулеза, двойной дитиокарбаматно-хлоридный комплекс Au(III)–Ag(I) проявляет значительно более высокую биологическую активность. Нужно отметить, что активность исходной натриевой соли NaPmDtc также достаточно высока и сопоставима с эффективностью Rif (табл. 4). Известно, что комплексообразование биоактивных веществ с катионами как жизненно важных (Cu^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+}),

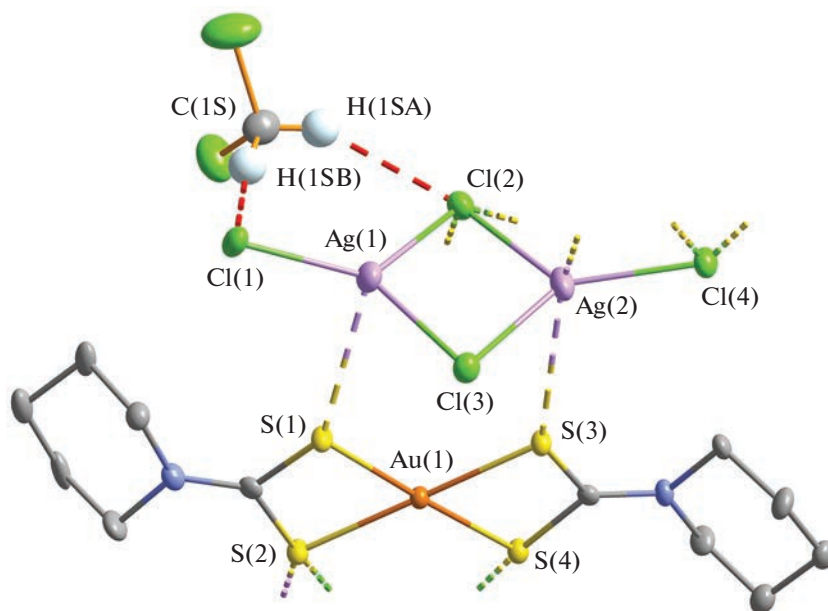


Рис. 4. Неэквивалентные водородные связи C–H...Cl, образуемые сольватной молекулой CH₂Cl₂ с анион-катионной парой {[Ag₂Cl₄]···A}[–]. Водородные связи и вторичные взаимодействия Ag···S и Cl···S показаны пунктиром.

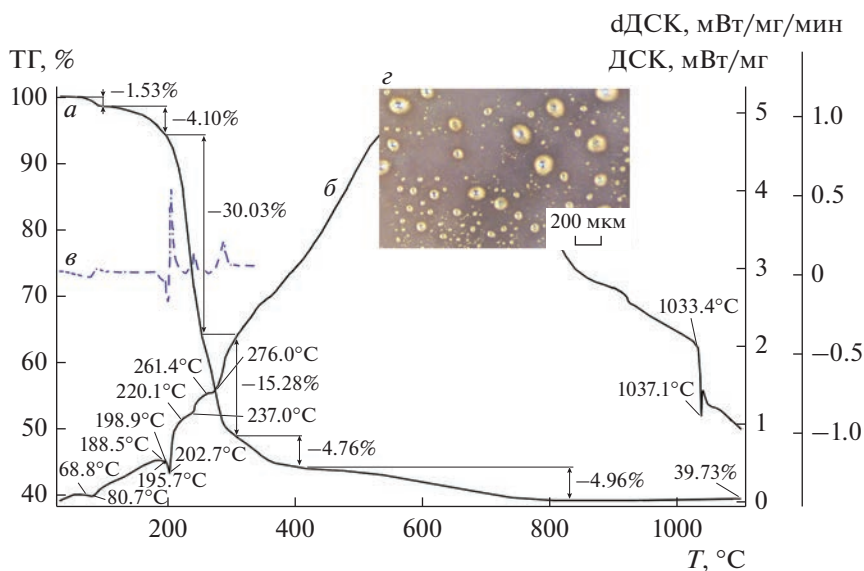


Рис. 5. Кривые ТГ (*a*), ДСК (*б*) и низкотемпературный фрагмент кривой дДСК (*в*) комплекса I. Снимок дна тигля с шариками Au–Ag сплава после завершения термоллиза (*з*).

так и благородных металлов (например, Ag⁺) способно значительно усилить подавление жизнеспособности микроорганизмов, в том числе и микобактерий [7, 39–46]. Для исследуемого соединения I обнаружено проявление именно такого эффекта – значение МИК почти в девяносто раз ниже, чем у исходной соли лиганда, и в сто раз ниже, чем у Rif (табл. 4). При этом важно отметить, что со временем зона ингибирования под действием комплекса I не зарастает (в отличие от

исходной соли лиганда), что указывает на пролонгированный бактериостатический эффект в отношении микобактериального штамма.

Таким образом, получен и детально охарактеризован методами РСА, ИК-спектроскопии и СТА новый двойной Au(III)-Ag(I) псевдополимерный комплекс состава [Au{S₂CN(CH₂)₅}₂]₂·[Ag₂Cl₄]·CH₂Cl₂. Показано, что соединение характеризуется сложной супрамолекулярной структурой

Таблица 4. Антибактериальная активность *in vitro* I в отношении *M. smegmatis**

Соединение	МИК, мкг/диск		Зона ингибирования, мм	
	24 ч		24 ч	120 ч
I	0.05		6.8 ± 0.3	6.4 ± 0.1
NaPmDtc	4.6		6.4 ± 0.1	6.1 ± 0.1**
Rif	5		7.2 ± 0.3	7.0 ± 0.0

* Диаметр бумажного диска равен 6 мм.

** Зона ингибирования роста *M. smegmatis* mc^2 155 зарастает.

рой, сформированной при участии множественных межмолекулярных вторичных взаимодействий (Au \cdots S, Cl \cdots S) и водородных связей C–H \cdots Cl. Выявлена *in vitro* высокая биологическая активность комплекса в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis*, включающая долговременный бактериостатический эффект. При исследовании термического поведения I установлены условия количественной регенерации металлов (Au, Ag), входящих в состав комплекса.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Элементный анализ и ИК-спектроскопия выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Рентгенодифракционные исследования проведены в Центре исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Massoud A.A., Hefnawy A., Langer V. et al. // Polyhedron. 2009. V. 28. № 13. P. 2794.
2. Tang X., Qi C., He H. et al. // Adv. Synth. Catal. 2013. V. 355. № 10. P. 2019.
3. Trivedi M., Singh G., Kumar A., Rath N.P. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 438. P. 255.
4. Ehsan M.A., Khaledi H., Tahir A.A. et al. // Thin Solid Films. 2013. V. 536. P. 124.
5. Mothes R., Jakob A., Waechter T. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. № 10. P. 1726.
6. Lutze O., Meruva R.K., Ramamurthy A.F.N. et al. // J. Anal. Chem. 1999. V. 364. P. 41.
7. Montelongo-Peralta L.Z., León-Buitimea A., Palma-Nicolás J.P. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. Art. 5471.
8. Hesse R., Nilson L. // Acta Chem. Scand. 1969. V. 23. № 3. P. 825.
9. Jennische P., Hesse R. // Acta Chem. Scand. 1971. V. 25. № 2. P. 423.
10. Anacker-Eickhoff H., Hesse R., Jennische P., Wahlberg A. // Acta Chem. Scand. A. 1982. V. 36. № 3. P. 251.
11. Zhang W.-G., Zhong Y., Tan M.-Y. et al. // Chin. J. Chem. 2002. V. 20. № 5. P. 420.
12. Song Y.-W., Yu Z., Zhang Q.-F. // Acta Cryst. C. 2006. V. 62. № 5. P. m214.
13. Yin X., Xie M.-B., Zhang W.-G., Fan J. // Acta Cryst. E. 2007. V. 63. № 9. P. m2273.
14. Корнеева Е.В., Иванов А.В., Герасименко А.В. и др. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 8. С. 1260 (Korneeva E.V., Ivanov A.V., Gerasimenko A.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 8. P. 1642). <https://doi.org/10.1134/S1070363219080152>
15. Ajibade P.A., Botha N.L. // J. Sulf. Chem. 2020. V. 41. № 6. P. 657.
16. Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 525. Art. 120383.
17. Oladipo S.D., Omondi B. // Molbank. 2022. V. 2022. № 1. M1327.
18. Корнеева Е.В., Лосева О.В., Смоленцев А.И., Иванов А.В. // Журн. общ. химии. 2018. Т. 88. № 8. С. 1361 (Korneeva E.V., Loseva O.V., Smolentsev A.I., Ivanov A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. № 8. P. 1680). <https://doi.org/10.1134/S1070363218080200>
19. Корнеева Е.В., Смоленцев А.И., Анцуткин О.Н., Иванов А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 1. С. 40 (Korneeva E.V., Smolentsev A.I., Antzutkin O.N., Ivanov A.V. // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2019. V. 68. № 1. P. 40). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2413-7>
20. Корнеева Е.В., Новикова Е.В., Лосева О.В. и др. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 11. С. 707 (Korneeva E.V., Novikova E.V., Loseva O.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 11. P. 769). <https://doi.org/10.1134/S1070328421090050>
21. Liu W., Zhang J., Peng Z. et al. // Coll. Surf. A. 2018. V. 544. P. 111.
22. Yang J., Ying J.Y. // Chem. Commun. 2009. № 22. P. 3187.
23. Бьрько В.М. Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
24. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
26. Гремлюх Г.У. Язык спектров. Введение в интерпретацию спектров органических соединений. М.: ООО "Брукер Оптик", 2002. 93 с.
27. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
28. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1966. V. 70. № 9. P. 3006.
29. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1988. № 8. P. 2117.
30. Helgesson G., Jagner S. // Dalton Trans. 1990. № 8. P. 2413.

31. *Hassan A., Breeze S.R., Courtenay S. et al.* // *Organometallics*. 1996. V. 15. № 26. P. 5613.
32. *Aboukacem S., Tyrre W., Pantenburg I.* // *J. Chem. Cryst.* 2006. V. 36. № 2. P. 141.
33. *Schmidbaur H., Schier A.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015. V. 54. № 3. P. 746.
34. *Alcock N.W.* // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1972. V. 15. № 1. P. 1.
35. *Wang W., Ji B., Zhang Y.* // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. № 28. P. 8132.
36. *Scilabra P., Terraneo G., Resnati G.* // *Acc. Chem. Res.* 2019. V. 52. № 5. P. 1313.
37. *Ramón-García S., Ng C., Anderson H. et al.* // *Antimicrob. Agents Chemother.* 2011. V. 55. № 8. P. 3861.
38. *Bekker O.B., Sokolov D.N., Luzina O.A. et al.* // *Med. Chem. Res.* 2015. V. 24. № 7. P. 2926.
39. *Луценко И.А., Баравиков Д.Е., Кискин М.А. и др.* // *Коорд. химия*. 2020. Т. 46. № 6. С. 366 (*Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 6. P. 411). <https://doi.org/10.1134/S1070328420060056>
40. *Луценко И.А., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др.* // *Коорд. химия*. 2020. Т. 46. № 12. С. 715 (*Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 12. P. 787). <https://doi.org/10.1134/S1070328420120040>
41. *Lutsenko I.A., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al.* // *Chem. Select.* 2020. V. 5. № 38. P. 11837.
42. *Melnic S., Prodius D., Stoeckli-Evans H. et al.* // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. V. 45. № 4. P. 1465.
43. *Луценко И.А., Кискин М.А., Кошенкова К.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 3. С. 463 (*Lutsenko I.A., Kiskin M.A., Koshenskova K.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2021. V. 70. № 3. P. 463). <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3109-3>
44. *Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al.* // *Polyhedron*. 2021. V. 203. Art. 115241.
45. *Луценко И.А., Никифорова М.Е., Кошенкова К.А. и др.* // *Коорд. химия*. 2022. Т. 48. № 2. С. 83 (*Lutsenko I.A., Nikiforova M.E., Koshenskova K.A. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 12. P. 881). <https://doi.org/10.1134/S1070328421350013>
46. *Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. et al.* // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 9. P. 5173.