

СВЯЗЫВАНИЕ ЗОЛОТА(III) ИЗ РАСТВОРОВ
ГЕКСАМЕТИЛЕНДИТИОКАРБАМАТОМ ВИСМУТА: ДВОЙНЫЕ
Au(III)-Bi(III) КОМПЛЕКСЫ СОСТАВА $[Au(S_2CNHm)_2][Bi(S_2CNHm)_2Cl_2]$
И $[Au(S_2CNHm)_2]_2[Bi_2(S_2CNHm)_2Cl_6]$

© 2025 г. Е. В. Новикова^a, И. А. Луценко^{b, c}, О. Б. Беккер^d,
Ю. В. Нелюбина^e, А. В. Иванов^{a, *}

^aИнститут геологии и природопользования ДВО РАН, Релочный пер., 1, Благовещенск, 675000 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^cРоссийский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

^dИнститут общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, ул. Губкина, 3, Москва, 119333 Россия

^eИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова РАН,
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

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

Поступила в редакцию 25.10.2024 г.

После доработки 28.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Установлено, что при взаимодействии гексаметилендитиокарбамата (HmDtc) висмута с раствором $H[AuCl_4]/2M HCl$ индивидуальными формами связывания золота(III) в твердую фазу являются двойные комплексы состава $[Au(S_2CNHm)_2][Bi(S_2CNHm)_2Cl_2]$ (I) и $[Au(S_2CNHm)_2]_2[Bi_2(S_2CNHm)_2Cl_6]$ (II). Структуры полученных соединений включают центросимметричные/некентросимметричные (в I/II) комплексные катионы Au(III), а также разнолигандные анионы висмута: моноядерный и биядерный с соотношением $Bi : Dtc : Cl = 1 : 2 : 2/2 : 2 : 6$ (I/II). Вторичные взаимодействия $S \cdots S$ и $S \cdots Cl$ между этими ионными структурными единицами приводят к формированию трехмерных супрамолекулярных архитектур. В ИК-спектрах соединений выполнено отнесение полос поглощения связей N–C(S)S к лигандам HmDtc во внутренней сфере комплексных катионов Au(III) и анионов Bi(III). Термическое поведение I и II исследовано методом синхронного термического анализа. Остаточное вещество, полученное после термолиза образцов, представлено металлическими частицами твердого раствора висмута в золоте, покрытыми слоем Bi_2O_3 . Для комплекса I выявлен высокий уровень антимикробиальной активности *in vitro* в отношении непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis*.

Ключевые слова: двойные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III)-висмута(III), разнолигандные анионы висмута(III), структурная организация, вторичные взаимодействия, термическое поведение, антибактериальная биоактивность

DOI: 10.31857/S0044457X25040069, EDN: HOUVVJ

ВВЕДЕНИЕ

Дитиокарбаматы золота(III) и висмута(III) представляют практический интерес как пресурсы для получения микрокристаллического золота [1], а также пленочных и микрокристаллических сульфидов висмута (с полупроводниковыми свойствами) [2–5] в одностадийных термических процессах. Во многих работах для обсуждаемых комплексов выявлен также высокий уровень различного рода биологической активности: противоопухолевой и антипаразитарной [6], противораковой [7–12],

fungicidной [13], противомикробной [14], антибактериальной [15, 16], в частности, противотуберкулезной [17, 18]. Кроме того, дитиокарбаматы висмута(III) проявляют способность к связыванию золота(III) из растворов с образованием двойных комплексов, включающих эти металлы. Так, ранее взаимодействием дитиокарбаматов висмута с растворами $H[AuCl_4]/2M HCl$ (при молярном соотношении $[AuCl_4]^- : [Bi(Dtc)_3] = 3 : 2$ в реакционной смеси) нами был получен ряд двойных комплексов Au(III)-Bi(III) общего состава $[Au(Dtc)_2]_3X$ ($X = [Bi_3Cl_{12}]^{3-}$ [19], $[Bi_2Cl_9]^{3-}$ [20, 21]),

формирование которых сопровождается полным перераспределением лигандов между координационными сферами металлов.

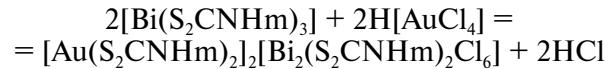
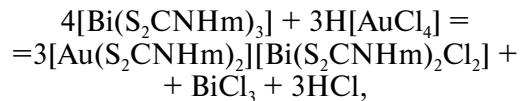
Поскольку межлигандный обмен протекает ступенчато, при недостатке золота(III) в реакционной смеси полный обмен лигандами невозможен, поэтому следует ожидать образования двойных комплексов, в которых висмут представлен разнолигандными анионами. В связи с этим в настоящей работе исследовано взаимодействие сложноорганизованного в структурном отношении псевдодиядерного гексаметилендитиокарбамата висмута(III) $[\text{Bi}(\text{HmDtc})_3]_2$ [5] с раствором AuCl_3 в 2М HCl при пониженном содержании золота(III) в реакционной смеси (соотношение $\text{Au} : \text{Bi} \leq 1 : 1$). В результате связывания раствора золота(III) в твердую фазу установлено образование двойных гексаметилендитиокарбаматно-хлоридных комплексов $\text{Au}(\text{III})\text{-Bi}(\text{III})$ нового типа $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2][\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_2]$ (I) и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]_2[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]$ (II), включающих разнолигандные анионы висмута. После разделения и кристаллизации полученные соединения были подробно изучены методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). Для изучения термического поведения был использован метод синхронного термического анализа (СТА); биологическая активность *in vitro* исследована в отношении непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis*, являющегося модельным штаммом для *Mycobacterium tuberculosis*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

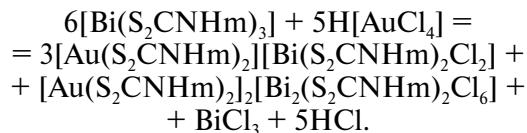
В качестве растворителей использовали метанол, ацетон и диметилсульфоксид (Вектон). Дигидрат N,N -гексаметилендитиокарбамата натрия ($\text{Na}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2)_6\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) получали взаимодействием гексаметилинимина (Aldrich) с сероуглеродом (Merck) в щелочной среде [22].

Синтез I, II. Дихлоро-*бис*(N,N -гексаметилендитиокарбамато- S,S')висмутат(III), *бис*(N,N -гексаметилендитиокарбамато- S,S')золата(III) ($[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2][\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_2]$ (I)) и ди(μ_2 -хлоро)тетрахлоро-*бис*(N,N -гексаметилендитиокарбамато- S,S')дивисмутат(III) — *бис*(N,N -гексаметилендитиокарбамато- S,S')золата(III) ($[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]_2[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]$ (II)) получали взаимодействием 100.0 мг (0.137 ммоль) свежеосажденного Bi-HmDtc с 10 мл раствора AuCl_3 в 2М HCl, содержащего 24.7 мг (0.125 ммоль) золота, при перемешивании реакционной смеси в течение 1 ч. Гетерогенные реакции связывания

золота(III) с образованием комплексов I и II могут быть представлены следующим образом:



или в суммарном представлении:



Остаточное содержание золота в растворе определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Thermo iCE 3000 (“Thermo Fisher Scientific”, США). Установлено, что степень связывания золота дитиокарбаматным комплексом висмута(III) составляет 99.86%.

В ходе реакции отмечено постепенное изменение цвета осадка исходного комплекса с желтого на оранжевый с одновременным обесцвечиванием раствора, что прямо указывает на образование новых соединений в реакционной смеси. Образовавшийся осадок отфильтровывали и сушили на фильтре при комнатной температуре. Для получения кристаллов высушенный порошок растворяли в 10 мл смеси метанол—ацетон (объемное отношение 1 : 1), в результате происходило только частичное растворение вещества. Нерастворившуюся часть осадка отделяли от полученного раствора 1, приливали к ней 10 мл смеси диметилсульфоксид—ацетон (1 : 1) и нагревали при умеренной температуре ($\sim 50^\circ\text{C}$) до полного растворения (раствор 2). После отстаивания полученного раствора 2 отделяли небольшое количество осадка трихлорида висмута. Для дифрактометрического эксперимента кристаллы комплексов — желто-оранжевые пластинки $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2][\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_2]$ (I) и красноватые призмы $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]_2[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]$ (II) — получали медленным испарением органических растворителей при комнатной температуре из растворов 2 и 1 соответственно. Таким образом, простое изменение соотношения реагирующих веществ в реакционной системе $[\text{Bi}(\text{Dtc})_3] - \text{H}[\text{AuCl}_4]/2\text{M HCl}$ позволило получить двойные комплексы $\text{Au}(\text{III})\text{-Bi}(\text{III})$, существенно отличающиеся по составу и строению от описанных ранее [19–21]. При измерении в стеклянных капиллярах температуру плавления комплексов I и II достоверно зарегистрировать не удалось ввиду их разложения.

ИК-спектр I (KBr; ν , см^{-1}): 2920 с, 2853 сп, 1546 о. с, 1496 с, 1466 сл, 1440 сп, 1421 с, 1367 сп, 1353 сп, 1344 сл, 1286 о. сл, 1273 с, 1246 пл, 1200 сп, 1186 сп, 1169 пл, 1160 сп, 1093 сп, 1056 сл, 1045 сл, 1008 сп, 990 о. сл, 978 сп, 949 сп, 903 сп, 878 сл, 853 сп, 805 сл, 765 сл, 751 сл, 626 сп, 570 сл, 544 сл, 494 сл, 455 сл.

	C	H	N
Найдено, %:	28.80;	3.96;	4.76.
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{S}_8\text{Cl}_2\text{AuBi}$ (I)			
вычислено, %:	28.64;	4.12;	4.77.

ИК-спектр II (KBr; ν , см^{-1}): 2921 с, 2850 сп, 1546 пл, 1536 о. с, 1510 с, 1460 сл, 1445 сп, 1432 сп, 1368 сл, 1355 сп, 1342 пл, 1288 сл, 1273 сп, 1244 сл, 1198 сп, 1179 о. сл, 1164 сп, 1094 сп, 1058 сл, 1045 о. сл, 1007 сл, 993 сл, 976 сл, 960 сл, 953 сл, 903 сп, 877 сл, 848 сл, 807 сл, 760 сл, 750 сп, 621 сп, 563 сп, 503 о. сл.

	C	H	N
Найдено, %:	24.55;	3.63;	4.00.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{S}_{12}\text{Cl}_6\text{Au}_2\text{Bi}_2$ (II)			
вычислено, %:	24.36;	3.51;	4.06.

ИК-спектры комплексов I и II, запрессованных в таблетки с KBr, регистрировали на интерференционном ИК-спектрометре FCM-1201 с Фурье-преобразованием в диапазоне 4000–400 см^{-1} при комнатной температуре (программное обеспечение FSpec, версия 4.0.0.2 для Windows, ООО “Мониторинг”, Россия). Элементный анализ выполняли на автоматическом анализаторе Carlo Erba EA 1108 (Carlo Erba. Instruments, Италия).

PCA пластинчатых/призматических моно-кристаллов I/II проводили при 100 К на дифрактометре Bruker D8 Quest (Bruker, США), CMOS-детектор, MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор. Структуры расшифрованы с использованием программы SHELXT [23] и уточнены в полноматричном МНК с помощью программы OLEX2 [24] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении в модели “наездника”. В кристалле II лиганды HmDtc разупорядочены по двум позициям. Номера атомов минорных компонент разупорядочения обозначены штрихом. Так, в комплексных катионах $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]^+$ для разупорядоченных атомов N(1), C(2), C(3), C(4), C(5), C(6), C(7) одного из лигандов заселенность позиций составляет 0.520(6) и 0.480(6), тогда как во втором

лиганде заселенность позиций атомов S(3), S(4), N(2), C(8), C(9), C(10), C(11), C(12), C(13), C(14) составляет 0.507(3) и 0.493(3). В биядерном анионе висмута(III) $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ у разупорядоченных атомов S(5), S(6), N(3), C(15), C(16), C(17), C(18), C(19), C(20), C(21) и Cl(3) заселенность позиций равна 0.514(2) и 0.486(2). Кристаллографические данные и параметры уточнения структур I/II приведены в табл. 1, основные длины связей и углы – в табл. 2 и S1. Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2349252 (I) и 2349251 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Термическое поведение комплексов I/II в атмосфере аргона изучали методом СТА, который включает одновременную регистрацию кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Использовали прибор STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия), исследуемые образцы помещали в корундовые тигли под крышкой с отверстием, что обеспечивало давление паров в процессе термолиза 1 атм. Скорость нагрева исследуемых образцов до 1100°C составляла 5 град/мин. Масса навесок 2.488–8.830 мг для комплекса I и 3.294–6.505 мг для комплекса II. Точность измерения температуры $\pm 0.6^\circ\text{C}$, изменения массы $\pm 1 \times 10^{-4}$ мг. При записи кривых ТГ и ДСК использовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для заданной температурной программы и скорости нагрева.

Дисперсность и морфологические особенности остаточного вещества, образовавшегося в результате термолиза комплексов, исследовали на растровом электронном микроскопе SIGMA (Zeiss, Германия) с аналитическим модулем рентгеноспектрального микроанализа AZtec X-Max 80 (Oxford Instruments, Англия) с дисперсией по энергиям с разрешением 124 эВ. Микроснимки получали при напряжении 20 кэВ (изображение в режиме обратнорассеянных электронов (BEI) с подбором условий съемки в зависимости от особенностей образцов). Объекты размещали на токопроводящем покрытии специализированных столиков для образцов с нанесением токопроводящего углеродного слоя методом вакуумного термического распыления на установке ВУП-5.

Биологическую активность определяли в тест-системе *M. smegmatis mc² 155* дискодиффузионным методом. Фиксировали диаметр зоны давления роста штамма, засеянного газоном на агаризованной среде, вокруг бумажных дисков,

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	I	II
Брутто-формула	$C_{28}H_{48}N_4S_8Cl_2AuBi$	$C_{42}H_{72}N_6S_{12}Cl_6Au_2Bi_2$
M	1174.03	2070.36
Сингония	Ромбическая	Триклинная
Пр. гр.	$Pbcn$	$P\bar{1}$
Z	4	1
a , Å	17.7959(4)	11.6658(3)
b , Å	11.5499(3)	11.8126(3)
c , Å	18.7465(5)	12.7101(3)
α , град	90	114.1760(10)
β , град	90	94.0090(10)
γ , град	90	97.1850(10)
V , Å ³	3853.17(17)	1571.06(7)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.024	2.188
μ , мм ⁻¹	8.963	10.929
$F(000)$	2272	984
Размер кристалла, мм ³	0.3 × 0.25 × 0.03	0.2 × 0.15 × 0.15
Область сбора данных по θ , град	2.102–29.000	1.917–27.000
Интервалы индексов отражений	$-24 \leq h \leq 24, -15 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 25$	$-13 \leq h \leq 14, -13 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 16$
Измерено отражений	73476	17640
Независимых отражений (R_{int})	5128	6834
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	4232	5956
Уточняемые параметры	201	404
GOOF	1.051	1.030
R -факторы по $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	$R_1 = 0.0219, wR_2 = 0.0459$	$R_1 = 0.0270, wR_2 = 0.0573$
R -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0291, wR_2 = 0.0480$	$R_1 = 0.0334, wR_2 = 0.0600$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{\AA}^3$	–0.460/1.247	–1.563/1.894

содержащих вещество в различных концентрациях. *M. smegmatis* являются быстрорастущими непатогенными бактериями и используются в качестве модельного организма для медленнорастущих бактерий *M. tuberculosis*, а также для первичного скрининга противотуберкулезных препаратов [25]. Тест-система *M. smegmatis* проявляет более высокую степень устойчивости к антибиотикам противотуберкулезнымагентам, чем *M. tuberculosis*, поэтому критерием отбора являлась минимальная ингибирующая концентрация (МИК) вещества <100 нмоль/диск, в отличие от <10 нмоль/диск (2 мкг/мл) для *M. tuberculosis* [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурная организация двойных комплексов Au(III)-Bi(III) была установлена методом PCA. Элементарные ячейки исследуемых

соединений I/II включают 4/1 формульные единицы $[Au(S_2CNHm)_2][Bi(S_2CNHm)_2Cl_2]/[Au(S_2CNHm)_2][Bi_2(S_2CNHm)_2Cl_6]$ (табл. 1, рис. 1, 2). В обсуждаемых комплексах оба металла формируют внутреннюю координационную сферу при участии дитиокарбаматных лигандов. Поэтому, предваряя обсуждение строения ионных структурных единиц, рассмотрим их общие характеристики. Во всех случаях лиганды HmDtc обнаруживают S,S'-бидентатную координацию с формированием малоразмерных четырехчленных металлоциклов $[AuS_2C]/[BiS_2C]$: расстояния между противолежащими атомами металлов и углерода составляют 2.79(1)–2.857(9) Å/2.993(9)–3.261(9) Å, что значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих пар атомов 3.36 Å [27, 28]/4.08 Å [27, 29]. В двух циклах $[AuS_2C]$ (I, II) и одном цикле $[BiS_2C]$ (II)

Таблица 2. Длины связей (d , Å), валентные (ω , град) и торсионные (ϕ , град) углы в I и II

Связь	d , Å	Связь	d , Å	Угол	ω , град	Угол	ω , град				
I											
Au(1)–S(1)	2.3266(6)	S(2)–C(1)	1.738(3)	S(3)Au(1)S(4)	73.87(18)	C(1)S(1)Au(1)	86.32(15)				
Au(1)–S(2)	2.3401(6)	N(1)–C(1)	1.302(3)	S(1)Au(1)S(3)	176.37(10)	C(1)S(2)Au(1)	85.94(16)				
S(1)–C(1)	1.730(3)			S(2)Au(1)S(4)	176.25(12)	C(8)S(3)Au(1)	86.9(4)				
Bi(1)–S(3)	2.6340(7)	S(4)–C(8)	1.702(2)	S(1)C(1)S(2)	111.9(3)	C(8)S(4)Au(1)	86.2(4)				
Bi(1)–S(4)	3.0030(6)	N(2)–C(8)	1.329(3)	S(5)Bi(1)S(6)	70.25(10)	S(5)Bi(1)Cl(3)	146.85(10)				
S(3)–C(8)	1.752(3)	Bi(1)–Cl(1)	2.7112(7)	S(5)C(15)S(6)	117.2(5)	S(6)Bi(1)Cl(3)	77.43(8)				
II											
Au(1)–S(1)	2.3224(11)	S(2)–C(1)	1.727(4)	C(15)S(5)Bi(1)	86.7(3)	Cl(1)Bi(1)Cl(2)	174.00(4)				
Au(1)–S(2)	2.3364(11)	S(3)–C(8)	1.737(10)	C(15)S(6)Bi(1)	85.8(3)	Cl(1)Bi(1)Cl(2) ^a	98.15(4)				
Au(1)–S(3)	2.363(4)	S(4)–C(8)	1.734(10)	S(5)Bi(1)Cl(1)	96.17(12)	Cl(1)Bi(1)Cl(3)	93.75(6)				
Au(1)–S(4)	2.389(6)	N(1)–C(1)	1.364(15)	S(6)Bi(1)Cl(1)	95.02(7)	Cl(2) ^a Bi(1)Cl(3)	148.07(6)				
S(1)–C(1)	1.729(5)	N(2)–C(8)	1.295(10)	S(5)Bi(1)Cl(2)	88.66(12)	Cl(2)Bi(1)Cl(2) ^a	79.60(3)				
Bi(1)–S(5)	2.545(4)	Bi(1)–Cl(1)	2.6529(13)	S(6)Bi(1)Cl(2)	89.95(7)	Bi(1)Cl(2)Bi(1)	100.40(3)				
Bi(1)–S(6)	2.575(3)	Bi(1)–Cl(2)	2.7904(12)	I							
S(5)–C(15)	1.728(9)	Bi(1)–Cl(2) ^a	3.0764(11)	Au(1)S(1)S(2)C(1)	-178.5(2)	S(1)C(1)N(1)C(7)	177.8(2)				
S(6)–C(15)	1.723(10)	Bi(1)–Cl(3)	2.596(3)	S(1)Au(1)C(1)S(2)	-178.7(1)	S(2)C(1)N(1)C(2)	176.1(2)				
N(3)–C(15)	1.334(10)			S(1)C(1)N(1)C(2)	-3.5(4)	S(2)C(1)N(1)C(7)	-2.5(4)				
II											
Угол	ω , град	Угол	ω , град	Bi(1)S(3)S(4)C(8)	-173.6(2)	S(3)C(8)N(2)C(14)	178.2(2)				
I				S(3)Bi(1)C(8)S(4)	-174.5(1)	S(4)C(8)N(2)C(9)	171.0(2)				
S(1)Au(1)S(2)	104.37(2)	C(1)S(1)Au(1)	86.89(9)	S(3)C(8)N(2)C(9)	-9.7(3)	S(4)C(8)N(2)C(14)	-1.0(3)				
S(1)C(1)S(2)	111.17(14)	C(1)S(2)Au(1)	86.29(9)	II							
S(3)Bi(1)S(4)	63.75(2)	S(4)Bi(1)Cl(1)	93.73(2)	Au(1)S(1)S(2)C(1)	-177.0(3)	S(2)C(1)N(1)C(2)	174.4(8)				
S(3)Bi(1)S(3) ^a	79.37(2)	S(4) ^a Bi(1)Cl(1)	85.83(2)	Au(1)S(3)S(4)C(8)	-162.9(7)	S(2)C(1)N(1)C(7)	-31.6(11)				
S(4)Bi(1)S(4) ^a	153.81(2)	S(3)Bi(1)Cl(1)	88.56(2)	S(1)Au(1)C(1)S(2)	-177.3(3)	S(3)C(8)N(2)C(9)	1.7(14)				
S(3)C(8)S(4)	120.13(15)	S(3) ^a Bi(1)Cl(1)	92.94(2)	S(3)Au(1)C(8)S(4)	-164.6(6)	S(3)C(8)N(2)C(14)	-176.6(8)				
C(8)S(3)Bi(1)	93.43(8)	Cl(1)Bi(1)Cl(1) ^a	178.05(3)	S(1)C(1)N(1)C(2)	7.5(14)	S(4)C(8)N(2)C(9)	-178.6(8)				
C(8)S(4)Bi(1)	82.38(9)			S(1)C(1)N(1)C(7)	161.4(6)	S(4)C(8)N(2)C(14)	3.0(15)				
II				Bi(1)S(5)S(6)C(15)	-178.9(7)	S(6)C(15)N(3)C(16)	178.2(8)				
S(1)Au(1)S(2)	75.82(4)	S(3)C(8)S(4)	110.7(6)	S(5)Bi(1)C(15)S(6)	-179.1(6)	S(6)C(15)N(3)C(21)	-0.5(14)				
I				S(5)C(15)N(3)C(16)	-1.2(14)	Bi(1)Cl(2)Cl(2) ^a Bi(1) ^a	180.0(5)				
II				S(5)C(15)N(3)C(21)	-179.8(8)	Cl(2)Bi(1)Bi(1) ^a Cl(2) ^a	180.0(6)				

* Симметрические преобразования: ^a $1 - x, y, 1/2 - z$ (I); ^a $1 - x, 1 - y, 1 - z$ (II).

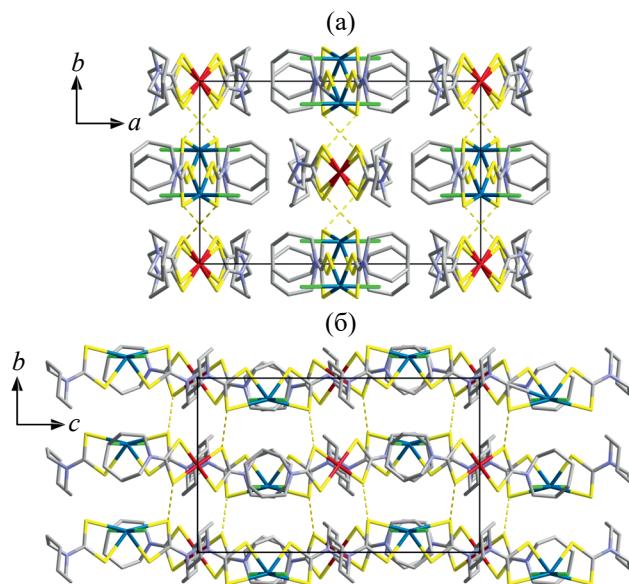


Рис. 1. Проекции кристаллической структуры I на плоскости ab (а) и bc (б). Пунктирными линиями показаны межионные вторичные связи S···S.

значения торсионных углов MSSC и SMCS близки к 180° (табл. 2 и S1), что указывает на их плоскую конфигурацию. Для двух оставшихся циклов обнаружено заметное отклонение соответствующих торсионных углов от 180° , которое можно интерпретировать как тетраэдрическое искажение геометрии металлоциклов $[\text{Bi}(1)\text{S}(3)\text{S}(4)\text{C}(8)]$ (I) и $[\text{Au}(1)\text{S}(3)\text{S}(4)\text{C}(8)]$ (II). Связи N–C(S)S (1.267(17)–1.364(15) Å) заметно короче связей N–CH₂ (1.473(11)–1.586(12) Å), что свидетельствует о значительном вкладе двоесвязанности в эти формально ординарные связи (табл. 2). В свою очередь, значения торсионных углов SCNC не сильно отклоняются от 0° или 180° , отражая конфигурацию лигандной группировки C₂NCS₂, близкую к плоской; исключение составляют лишь атомы C(9) в лигандах HmDtc, связанных с висмутом в структуре I, и C(7) в одном из лигандов HmDtc, связанных с золотом в структуре II. Гетероциклы –N(CH₂)₆ принимают конформацию “скошенного кресла” [30, 31].

Золото(III) в комплексах I/II представлено центросимметричным/нецентросимметричными катионами состава $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]^+$, в каждом из которых координация пар лигандов HmDtc близка к изобидентатной при относительно небольшом различии длин связей Au–S внутри металлоциклов $[\text{AuS}_2\text{C}]$: 2.3266(6), 2.3401(6) Å/2.3224(11), 2.3364(11), 2.282(7)–2.389(6) Å. Диагональные углы SAuS в обсуждаемых комплексных катионах составляют 180° (I) или близки к этому значению:

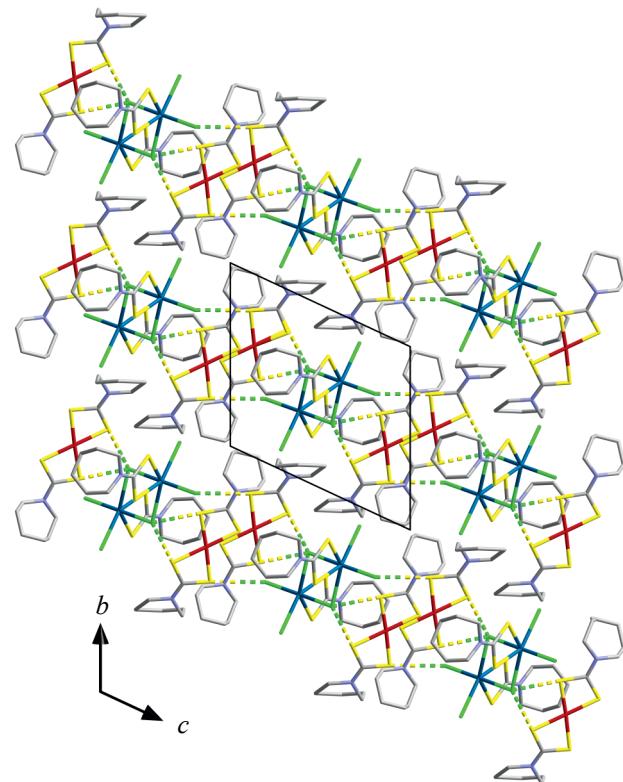


Рис. 2. Проекция кристаллической структуры II на плоскость bc. Пунктирными линиями показаны Cl···S.

176.25(12)° и 176.37(10)° (II), что указывает на плоскую конфигурацию полигонов $[\text{AuS}_4]$, обусловленную низкоспиновым dsp^2 -гибридным состоянием металла-комплексообразователя. Несмотря на значительное структурное подобие, центросимметричный (I) и нецентросимметричные (II) катионы золота(III) в структуре полученных комплексов следует рассматривать как конформеры. Это следует из того, что в I гетероциклические структурные фрагменты –N(CH₂)₆ лигандов HmDtc локализованы по разные стороны плоскости, в которой лежит хромофор $[\text{AuS}_4]$ (*транс*-ориентация), а в II данные структурные фрагменты демонстрируют *цис*-ориентацию, располагаясь по одну сторону от плоскости (рис. 3, 4).

В структуре обсуждаемых комплексов висмут(III) образует разнолигандные дитиокарбаматно-хлоридные анионы состава $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_2]^-$ (I) и $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (II). Различные соотношения разнородных лигандов во внутренней сфере висмута указывают на образование этих анионов на разных стадиях междусферного лигандного обмена. В формировании внутренней сферы $[\text{BiS}_4\text{Cl}_2]$ моноядерного комплексного аниона принимают

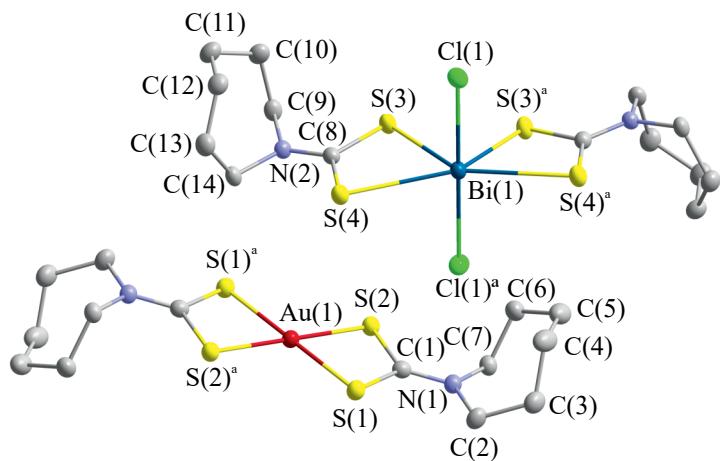


Рис. 3. Строение ионных структурных единиц комплекса I. Показаны эллипсоиды 50%-ной вероятности, атомы водорода не приведены.

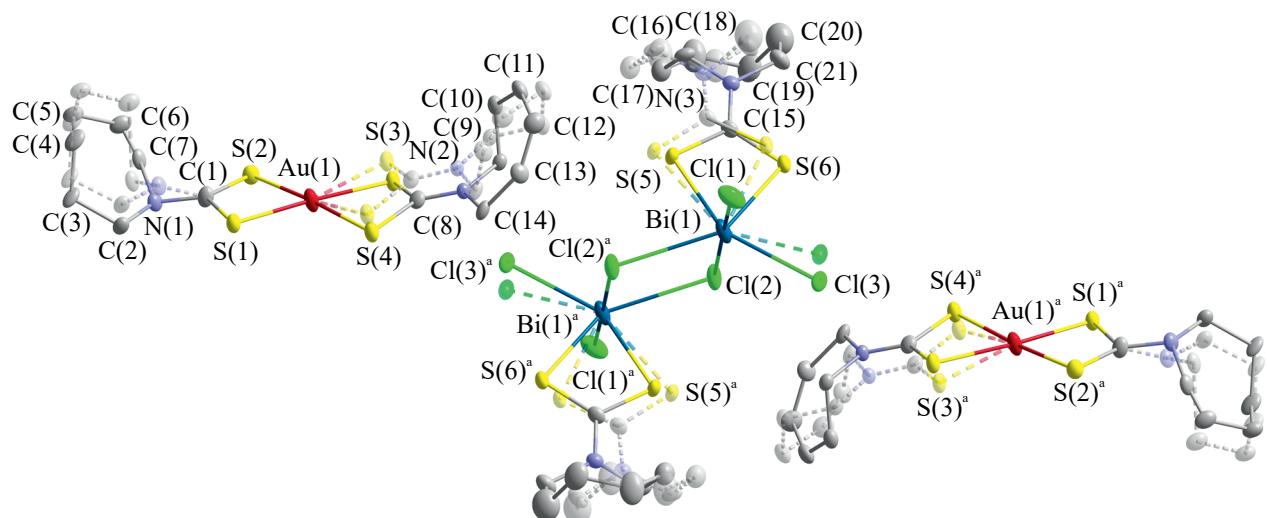


Рис. 4. Строение ионных структурных единиц комплекса II. Представлены эллипсоиды 50%-ной вероятности, атомы водорода не приведены. Пунктиром показаны связи между атомами минорной компоненты лигандов, разупорядоченными между двумя положениями с заселенностью 0.520(6) и 0.480(6)/0.507(3) и 0.493(3) в $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]^+$, а также 0.514(6) и 0.486(6) в $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]^{2-}$.

участие два эквивалентных хлорид-иона и два S,S'-анизобидентатно координированных лигандов HmDtc (длина связей Bi–S существенно неравноцена: 2.6340(7) и 3.0030(6) Å). Первые образуют с металлом угол, близкий к 180° ($\angle \text{Cl}(1)\text{Bi}(1)\text{Cl}(1)^\alpha$ 178.05(3)°), при этом ось Cl(1)–Bi(1)–Cl(1)~ практически перпендикулярна экваториальной плоскости полиэдра, в которой лежат два металлокикла $[\text{Bi}_2\text{S}_2\text{C}]$ (значения углов ClBiS близки к 90°, табл. 2 и S1). Несмотря на КЧ висмута, равное 6, при определении типа геометрии полиэдра металла важным представляется различие в значениях двух противолежащих углов в экваториальной плоскости: $\angle \text{S}(4)\text{Bi}(1)\text{S}(4)^\alpha$ (153.81(2)°) в два

раза больше $\angle \text{S}(3)\text{Bi}(1)\text{S}(3)^\alpha$ (79.37(2)°). Отсюда следует, что пятое положение в экваториальной плоскости определяется пространственно направленной неподеленной парой электронов висмута(III), поэтому координационный полиэдр металла следует рассматривать как пентагональную бипирамиду, а не октаэдр (рис. 5а).

В отличие от I, в центросимметричном биядерном анионе состава $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (II) на каждый атом металла приходится только один лиганд HmDtc, но три хлоридных аниона, что указывает на реализацию следующей стадии междусферного лигандного обмена. Координация лигандов HmDtc близка к изобидентатной: в

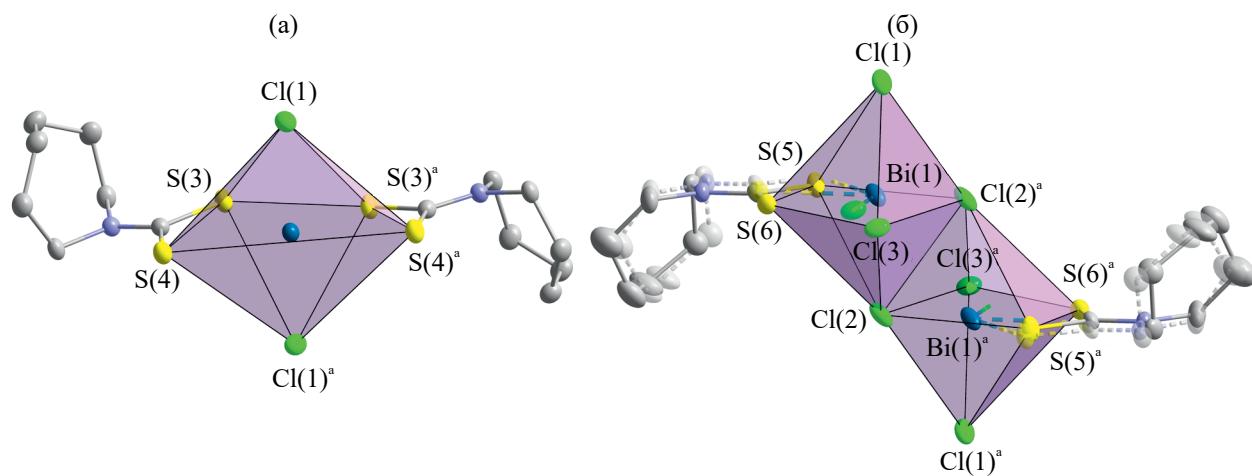


Рис. 5. Полиэдрическое представление строения внутренней сферы висмута(III) в анионах: а – $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_2]^-$ (I); б – $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]^{2-}$ (II).

металлоцикле $[\text{BiS}_2\text{C}]$ длина связей $\text{Bi}-\text{S}$ составляет 2.545(4) и 2.575(3) Å. Хлоридные лиганды выполняют различные структурные функции. Четыре из них (с большей прочностью связывания $\text{Bi}-\text{Cl}$ 2.6529(13) и 2.596(3) Å) являются терминальными, а два – μ_2 -мостиковыми, образующими с соседними атомами металла неравноценные и менее прочные связи $\text{Bi}-\text{Cl}$ (2.7904(12) и 3.0764(11) Å). Таким образом, каждый из двух лигандов $\mu_2\text{-Cl}$ участвует в несимметричном связывании эквивалентных структурных фрагментов $[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})\text{Cl}_3]^-$ в биядерный анион с формированием центрального четырехчленного металлоцикла $[\text{Bi}(\mu\text{-Cl})_2\text{Bi}]$. Идеально плоский цикл характеризуется искаженной ромбической геометрией (внутренние углы составляют 79.60(3)° и 100.40(3)°; длинную/короткую ось ромба определяют расстояния $\text{Bi}(1)\cdots\text{Bi}(1)^a$ 4.5110(3) Å/ $\text{Cl}(2)\cdots\text{Cl}(2)^a$ 3.7618(19) Å¹). Координационный полиэдр висмута, как и в соединении I, может быть аппроксимирован искаженной пентагональной бипирамидой. Вершины полиэдра определяют аксиальные атомы $\text{Cl}(1)$ и $\text{Cl}(2)$, образующие с металлом ось $\text{Cl}-\text{Bi}-\text{Cl}$ ($\angle\text{CIBiCl}$ 174.00(4)°). В среднеквадратичной экваториальной плоскости находятся два атома серы ($\text{S}(5)$ и $\text{S}(6)$), а также два атома хлора ($\text{Cl}(3)$ и $\text{Cl}(2)^a$). Значения противолежащих углов $\text{S}(5)\text{Bi}(1)\text{S}(6)$ (70.25(10)°) и $\text{Cl}(3)\text{Bi}(1)\text{Cl}(2)^a$ (148.07(6)°) соотносятся как ~1 : 2. В димерном анионе полиэдры двух атомов висмута объединены общим ребром $\text{Cl}(2)-\text{Cl}(2)^a$ (рис. 5б).

¹ Плоский ромбический металлоциклический металлоцикл в соединении состава $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu\text{-Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ характеризуется противоположным соотношением межатомных расстояний между противолежащими атомами: $\text{Bi}(1)\cdots\text{Bi}(1)^a$ 3.9592(9) Å/ $\text{Cl}(1)\cdots\text{Cl}(1)^a$ 4.540(4) Å [32], что, вероятно, обусловлено проявлением металлофильного взаимодействия.

В структуре I комплексные катионы и анионы образуют ряды, в которых отмечается чередование ионных структурных единиц, различающихся взаимной пространственной ориентацией. Обсуждаемые ряды располагаются в шахматном порядке и ориентированы вдоль оси *c* (рис. 1а, 1б). В каждом из катионов золота(III) диагонально ориентированные атомы $\text{S}(2)$ участвуют во вторичных взаимодействиях с ближайшими анионами висмута(III) в двух соседних рядах, образуя вторичные связи² $\text{S}(2)\cdots\text{S}(4)$ 3.4311(9) Å (ван-дер-ваальсов радиус атома серы составляет 1.80 Å [27]). В анионах висмута, в свою очередь, имеется по два атома $\text{S}(4)$, каждый из которых также взаимодействует с двумя соседними катионами золота. В результате вдоль кристаллографической оси *c* выстраиваются супрамолекулярные псевдополимерные ленты, по длине которых чередуются комплексные катионы $\text{Au}(\text{III})$ и анионы $\text{Bi}(\text{III})$ (рис. 6). В основе супрамолекулярной самоорганизации комплекса II лежат межионные парные вторичные взаимодействия $\text{S}\cdots\text{Cl}$. При участии мостиковых атомов $\text{Cl}(2)$ и $\text{Cl}(2)^a$ каждый биядерный анион висмута образует с двумя ближайшими катионами золота (за счет атомов $\text{S}(1)$ и $\text{S}(4)$, локализованных с одной стороны полигонов $[\text{AuS}_4]$) пары неэквивалентных вторичных связей: $\angle\text{C}(1)\text{S}(1)\text{Cl}(2)$ 176.3(2)°, $\text{S}(1)\cdots\text{Cl}(2)$ 3.234(1) Å и $\angle\text{C}(8)\text{S}(4)\text{Cl}(2)$ 173.5(5)°, $\text{S}(4)\cdots\text{Cl}(2)$ 3.138(8) Å³

² Концепция вторичных связей (secondary bonds) ранее была предложена для характеристики невалентных взаимодействий между атомами на расстояниях, сопоставимых с суммами их ван-дер-ваальсовых радиусов [33].

³ Геометрические параметры, приведенные для трех вторичных связей $\text{S}\cdots\text{Cl}$, позволяют с большой вероятностью отнести этот тип вторичных взаимодействий к халько-ген-галогенным связям [34, 35].

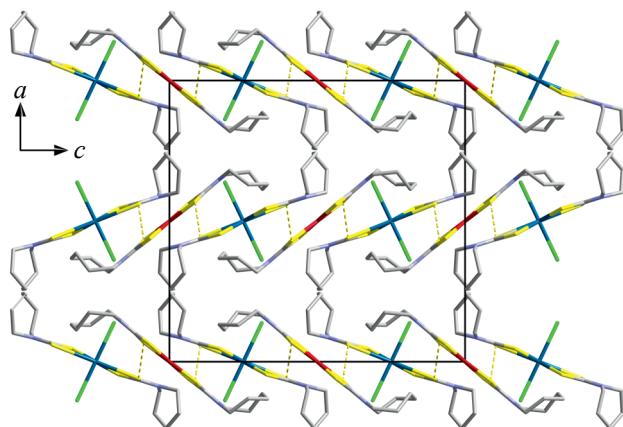


Рис. 6. Способ построения катион-анионных псевдополимерных цепей в структуре I; пунктирными линиями показаны вторичные связи S···S.

(сумма ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов 3.55 Å [27]) (рис. 2). Этот способ взаимного связывания трех ионных структурных единиц приводит к формированию супрамолекулярных катион-анионных триад состава $[\text{Au}(\text{HmDtc})_2]^+ \cdots [\text{Bi}_2(\text{HmDtc})_2\text{Cl}_6]^{2-} \cdots [\text{Au}(\text{HmDtc})_2]^+$. Соседние триады также объединяются парами вторичных взаимодействий S···Cl, но значительно более слабых: $\angle \text{C}(8)\text{S}(3)\text{Cl}(1) 173.4(4)^\circ$, $\text{S}(3)\cdots\text{Cl}(1) 3.538(5)$ Å. Для участия в этих взаимодействиях каждая триада предоставляет по два терминальных атома Cl(1) аниона висмута и два атома S(3) катионов золота. В результате связывания триады образуют супрамолекулярные ленты, между которыми реализуются неклассические водородные связи C—H···Cl и C—H···S, что характерно также для комплекса I; геометрические параметры этих связей приведены в табл. S2.

В ИК-спектрах комплексов I/II ожидаемо присутствуют полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей в следующих химических группах лигандов HmDtc: $-\text{CH}_2-$ ($\nu_{\text{as}} 2920/2921$ см $^{-1}$, $\nu_s 2853/2850$ см $^{-1}$, $\delta_s 1466/1460$ см $^{-1}$ [36]), $\text{N}-\text{CH}_2-$ ($\nu 1160/1164$ см $^{-1}$ [5, 37, 38]) и $-\text{C}(\text{S})\text{S}-$ ($\nu_{\text{as}} 1056/1058$ см $^{-1}$, $\nu_s 978/976$ см $^{-1}$ [39]). Однако наибольший интерес представляют полосы поглощения частично двойных связей C—N в дитиокарбаматных группах $>\text{NC}(\text{S})\text{S}-$. Высокая чувствительность характеристической полосы $\nu(\text{C—N})$ к структурным различиям Dtc-групп предполагает возможность ее дифференциации в экспериментальных ИК-спектрах исследуемых двойных соединений. Это обусловлено связыванием лигандов HmDtc как с золотом(III) в комплексных катионах $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]^+$, так и с висмутом(III) в разнолигандных анионах

$[\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_2]^- / [\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]^{2-}$. Действительно, в ИК-спектрах комплексов I/II связи C—N представлены двумя полосами при 1546 и 1496 см $^{-1}$ /1536 и 1510 см $^{-1}$. При отнесении этих полос поглощения к структурным положениям лигандов HmDtc в комплексах I/II важной представляется следующая общая закономерность: возрастание прочности связи N—C(S)S сопровождается смещением полосы $\nu(\text{C—N})$ в высокочастотную область. Поэтому очень сильные полосы $\nu(\text{C—N})$ при 1546/1536 см $^{-1}$ были отнесены к лигандам HmDtc, связанным с золотом(III), тогда как сильно интенсивные полосы при 1496/1510 см $^{-1}$ — к соответствующим лигандам в составе комплексных анионов висмута (табл. 2 и S1). В пользу этого вывода свидетельствуют и данные наших работ [21, 32] по комплексам состава $[\text{Au}(\text{Pr}_2\text{Dtc})_2][\text{Bi}_2\text{Cl}_9]$ (полоса $\nu(\text{C—N})$ при 1551 см $^{-1}$) [21], $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu-\text{Cl})_2]$ и $[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_4(\mu-\text{Cl})_2] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (соответствующие полосы при 1504 и 1497 см $^{-1}$) [32].

Для исследования термического поведения полученных веществ был использован метод СТА, согласно которому соединения I/II термически устойчивы до $\sim 205/222^\circ\text{C}$ (рис. 7, 8). Однако небольшое превышение этого температурного порога запускает интенсивный термолиз веществ, начальный этап которого отражается первой (крутопадающей) ступенью кривых ТГ ($205\text{--}268/222\text{--}279^\circ\text{C}$), на которую приходится основная потеря массы 40.77/36.67% (рис. 7, кривая a , рис. 8, кривая a). На три последующих (более пологих) участка каждой из кривых ТГ (в температурных диапазонах $268\text{--}378/279\text{--}382$, $378\text{--}520/382\text{--}491$ и $520\text{--}861/491\text{--}762^\circ\text{C}$) приходится значительно меньшая потеря массы: 11.49/12.17, 4.98/3.24 и 4.79/6.05% соответственно; при этом скорость потери массы с ростом температуры постепенно замедляется.

В наших работах [19–21] показано, что термолиз катионов золота $[\text{Au}(\text{Dtc})_2]^+$ сопровождается прямым восстановлением золота до элементного состояния без образования промежуточных веществ. Поэтому первая ступень кривых ТГ отнесена к термодеструкции дитиокарбаматных лигандов, в первую очередь в составе катионов золота $[\text{Au}(\text{HmDtc})_2]^+$, что сопровождается восстановлением Au(III) до металла в относительно мягких условиях (расчетная потеря массы 29.69/33.68%). Расчетный недостаток потери массы восполняется начинаящимся процессом термического разложения лигандов HmDtc в анионах висмута, который характеризуется образованием Bi_2S_3 и небольшого

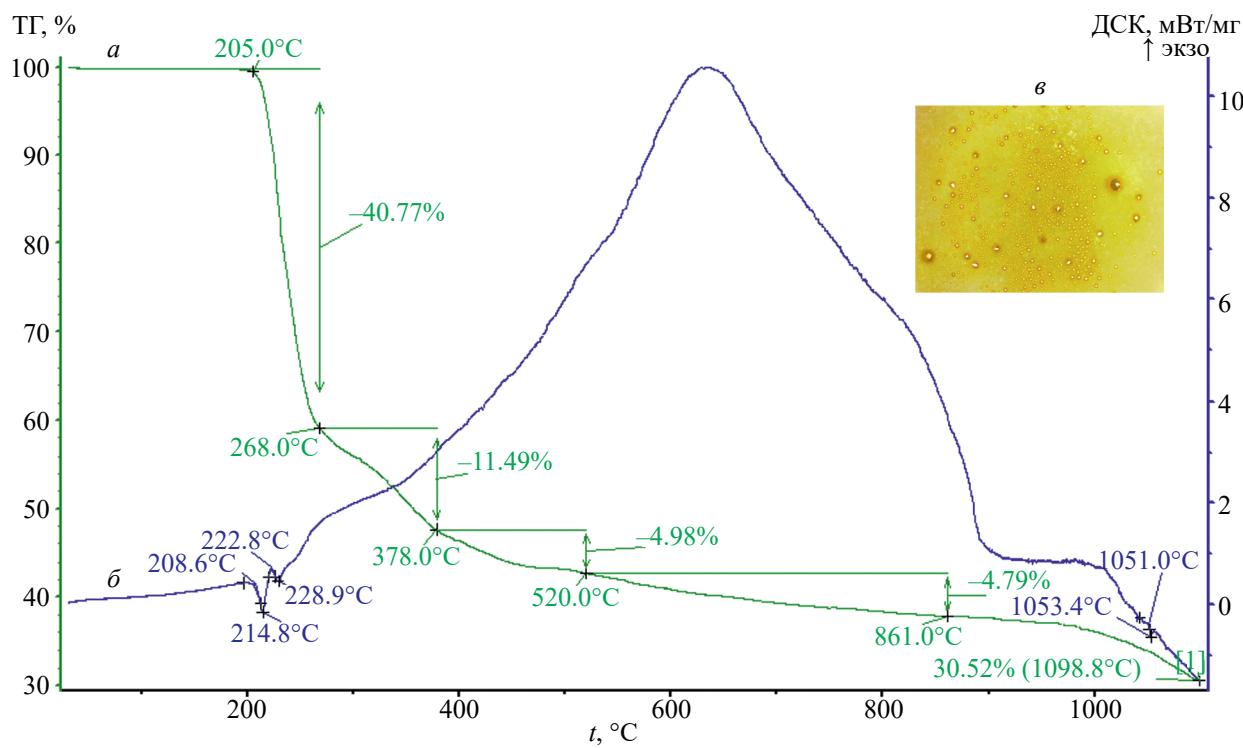


Рис. 7. Кривые ТГ (a) и ДСК (б) комплекса I. На вставке представлен укрупненный план дна тигля после завершения термолиза (в).

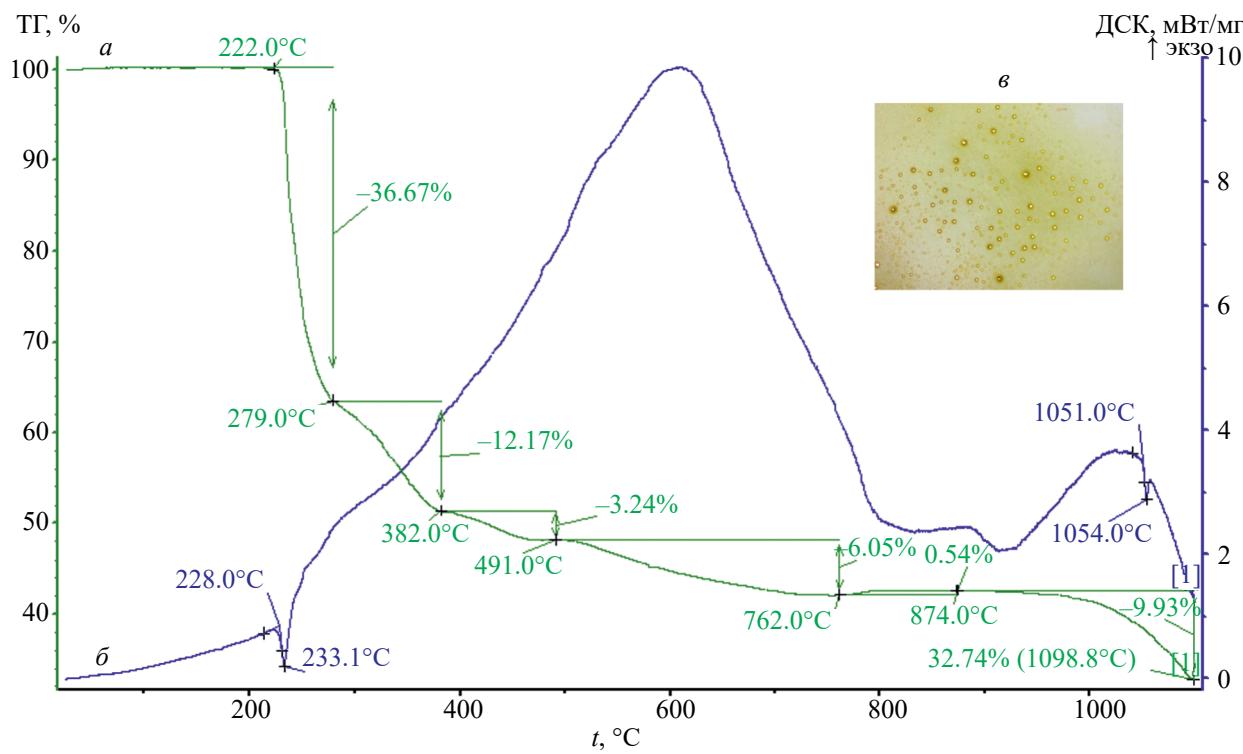


Рис. 8. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) комплекса II. На вставке показан укрупненный план дна тигля после завершения термолиза (в).

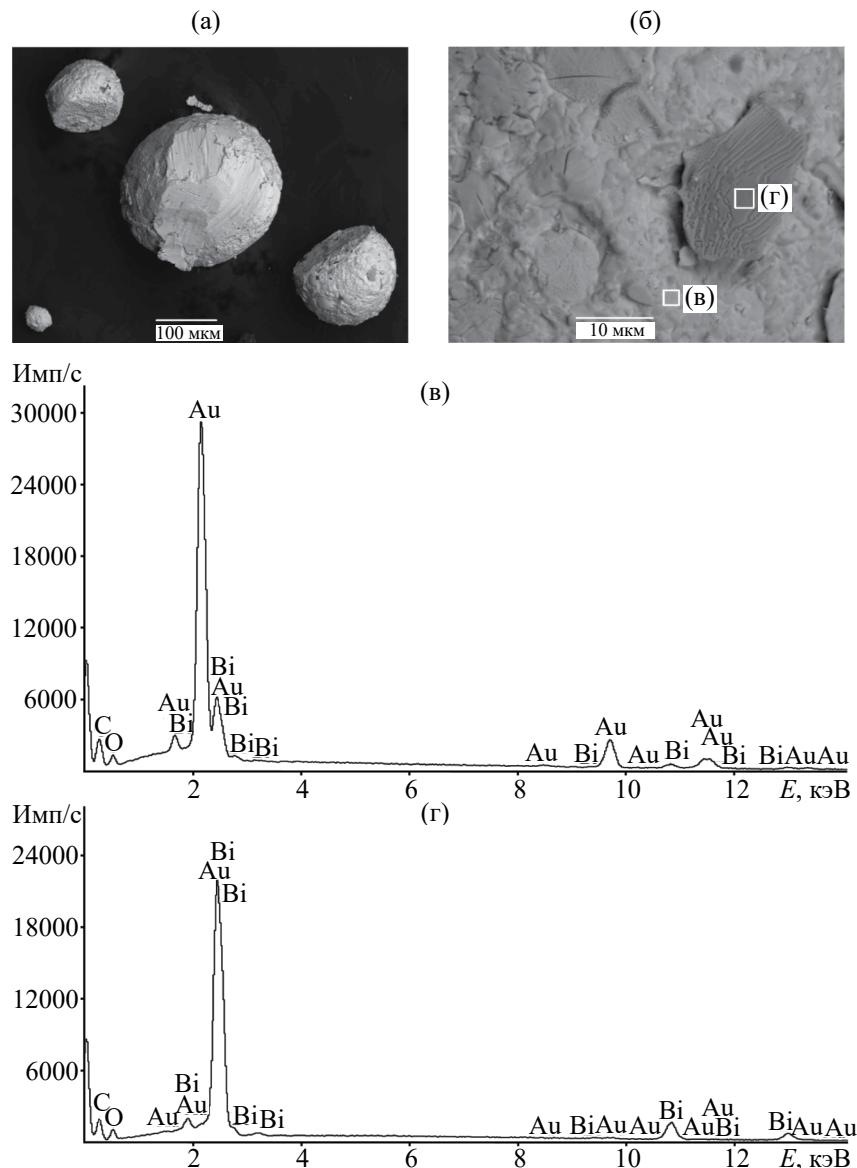


Рис. 9. Размер, форма частиц (а, б) и энергодисперсионные спектры (в, г) остаточного вещества (после термолиза комплекса I), отражающие преобладание Au (в) и Bi_2O_3 (г).

Таблица 3. Результаты антимикробной активности *in vitro* комплексов I и II в отношении *M. smegmatis*

Комплекс	МИК, нмоль/ диск	Зона ингибирования, мм	
		24 ч	120 ч
I	0.5	6.7 ± 0.3	6.4 ± 0.1
II	20	6.5 ± 0.2	6.5 ± 0.2*
$[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_6] \cdot 2(\text{CH}_3\text{SO}$ [5]	100	6.8 ± 0.3	6.5 ± 0.1
$\text{Na}(\text{S}_2\text{CNHm}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [48]	50	6.7 ± 0.3	6.2 ± 0.2
Rif	5	6.9 ± 0.1	6.8 ± 0.1*

Примечание. Диаметр бумажного диска 6 мм.

* Зона ингибирования роста *M. smegmatis* m^2 155 не застает.

количества сопутствующего BiCl_3 , завершаясь на втором участке кривых ТГ (расчетная потеря массы 25.60/12.19%). Третий и четвертый участки потери массы связаны с испарением образовавшегося BiCl_3 ($t_{\text{пп}} = 234^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 440^\circ\text{C}$ [40]) и финальной десорбцией летучих продуктов термолиза соответственно. При дальнейшем повышении температуры Bi_2S_3 начинает окисляться примесью кислорода в аргоне до $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$ [41] (на кривой ТГ комплекса II (рис. 8, кривая *a*) хорошо виден прирост массы в 0.54%) с его последующей термической диссоциацией до Bi_2O_3 . По достижении 950°C кривая ТГ снова фиксирует потерю массы, обусловленную испарением образовавшегося Bi_2O_3 в области высоких температур [42].

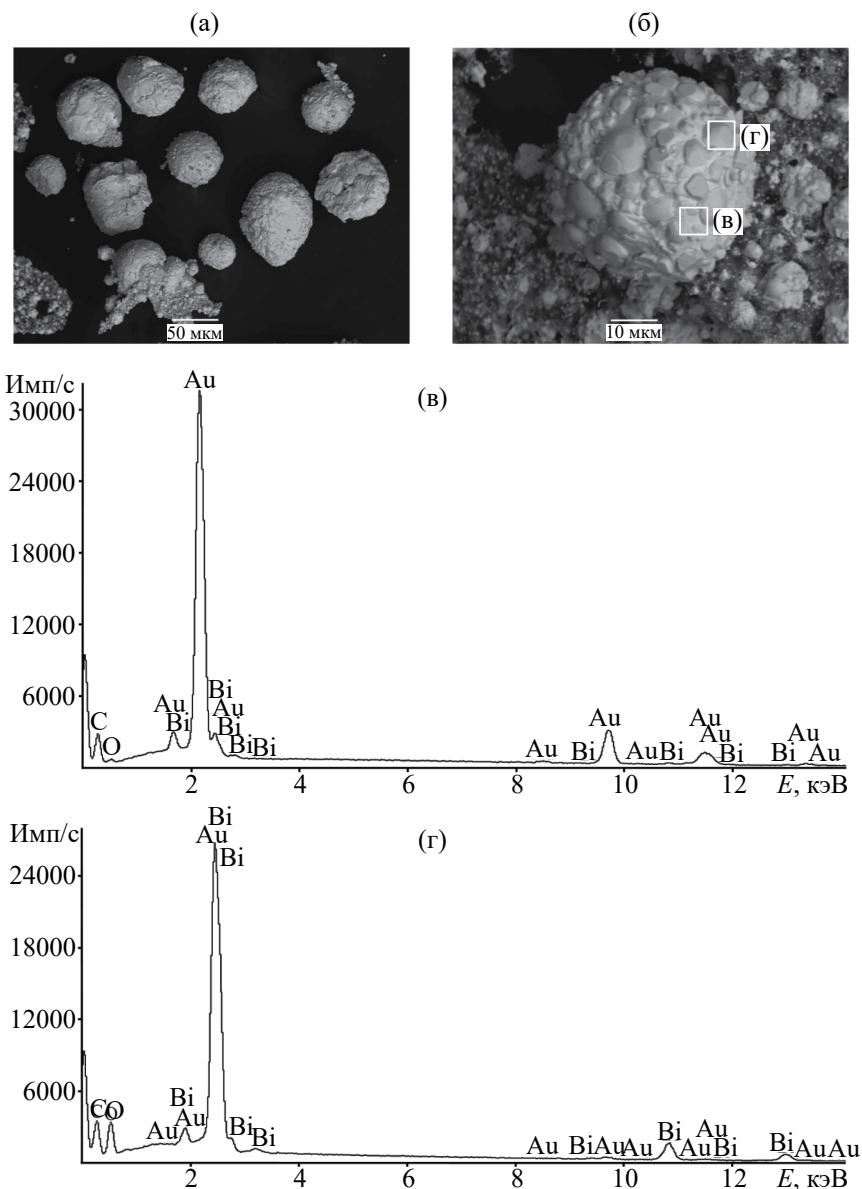


Рис. 10. Размер, форма частиц (а, б) и энергодисперсионные спектры (в, г) остаточного вещества (после термолиза комплекса II) с преобладанием Au (в) и Bi_2O_3 (г).

В пользу этого свидетельствует вид внутренних поверхностей тиглей и крышек по завершении термолиза, на которых отмечено появление лимонно-желтых пятен Bi_2O_3 . Дно вскрытых тиглей дополнительно покрывают мельчайшие металлические шарики (рис. 7, вставка в, рис. 8, вставка в). Из приведенных кривых ТГ следует, что даже при 1100°C масса остатка не стабилизована и по окончании измерений составляет 30.52/32.74%.

Следует отметить, что началу окисления Bi_2S_3 на кривой ТГ комплекса II предшествует участок стабилизации массы остатка (рис. 8, кривая а), который представлен восстановленным золотом и Bi_2S_3 . Это позволяет вычислить массу

последнего, которая составляет 22.84% от исходной (или 18.57% в пересчете на металл). Таким образом, остаточная часть висмута (1.62%) расходуется на образование BiCl_3 (2.44%), что удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением 3.24% (рис. 8, кривая а).

Важно отметить, что в низкотемпературной области кривые ДСК I/II (рис. 7, кривая б/рис. 8, кривая б) включают эндоэффекты с экстремумами при 214.8/233.1°C, которые проецируются на участки кривых ТГ в самом начале потери массы. Эта особенность позволяет отнести обсуждаемые тепловые эффекты к плавлению веществ с разложением (экстраполированные

$t_{\text{пп}} = 208.6/228.0^{\circ}\text{C}$). Кроме того, на кривой ДСК I (рис. 7, кривая б) дополнительно фиксируется слабовыраженный эндоэффект при 228.9°C . Поскольку этот эндоэффект ложится на первый (крутопадающий) участок кривой ТГ, его следует отнести к первой стадии термолиза вещества (экстраполированная t процесса 222.8°C). Последующие эндоэффекты в высокотемпературной области кривых ДСК I/II (рис. 7, кривая б, рис. 8, кривая б), характеризующиеся экстремумами при $1053.4/1054.0^{\circ}\text{C}$, обусловлены плавлением восстановленного золота (экстраполированные $t_{\text{пп}} = 1051.0/1051.0^{\circ}\text{C}$). Однако существенное снижение температуры плавления золота по сравнению со справочной величиной (1064.18°C [40]) указывает на присутствие в сплаве небольшой примеси восстановленного металлического висмута.⁴

По данным сканирующей электронной микроскопии, в обоих случаях остаточное вещество после термолиза представляет собой совокупность округлых и сферических частиц различного размера с рельефной поверхностью (рис. 9а, 10а). Определение их качественного химического состава методом микрозонда с применением энергодисперсионного спектрометра позволило выявить поликомпонентный состав остаточного вещества, основой которого являются мелкие округлые металлические частицы золота с примесью висмута (рис. 9б, 10б), покрытые неравномерным слоем оксида висмута (рис. 9в, 10в). Преимущественное содержание того или иного компонента в различных точках поверхности исследуемых образцов наиболее информативно отражает высокозэнергетическая часть энергодисперсионных спектров (в области $\sim 9-12$ кэВ).

Ранее у двойных гексаметилендитиокарбамато-хлоридных комплексов Au(III)-Zn(II) [17] и Au(III)-Ag(I) [18, 44] нами был выявлен высокий уровень антибактериальной биоактивности в отношении как патогенных, так и непатогенных штаммов микобактерий [17, 18, 44]. В продолжение этих исследований в настоящей работе антимикобактериальная активность комплексов I и II была изучена *in vitro* в отношении непатогенного штамма *M. smegmatis mc² 155*, который является модельным для возбудителя туберкулеза *M. tuberculosis* (палочка Кюхса). Известно, что устойчивость микобактерий к химиотерапевтическим агентам обусловлена низкой проницаемостью клеточной стенки за счет ее необычного

строения. Все полученные результаты биоактивности исследованных соединений были сопоставлены с активностью основного противотуберкулезного препарата первого ряда – рифампицина (Rif) в приведенных условиях эксперимента.

Из представленных в табл. 3 экспериментальных данных для четырех соединений HmDtc следует, что комплекс I проявляет значительно большую активность по подавлению жизнеспособности *M. smegmatis* (МИК 0.5 нмоль/диск) по сравнению с таковой для препарата сравнения – рифампицина (МИК 5 нмоль/диск). Однако соответствующая активность соединения II оказалась заметно ниже, чем у I. Сравнительный анализ данных, приведенных в табл. 3, а также в работах [17, 18, 44], позволяет сделать вывод, что именно формирование комплексных катионов *бис(диалкил(алкилен)дитиокарбамато)золота(III)* в составе двойных соединений Au(III)-M (M = Bi(III), Zn [17], Ag(I) [18, 44], Au(I) [44]) определяет их высокую биоактивность (низкие значения МИК).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены и структурно охарактеризованы новые двойные дитиокарбаматно-хлоридные комплексы Au(III)-Bi(III) $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2][\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_2]$ (I) и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]_2[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]$ (II), содержащие катионы золота и разнолигандные анионы висмута. Установлено, что результатом самоорганизации ионных структурных единиц I/II за счет межионных вторичных взаимодействий $\text{S}\cdots\text{S}/\text{S}\cdots\text{Cl}$ является построение трехмерных супрамолекулярных архитектур. По данным ДСК, электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, остаточное вещество, полученное при исследовании термического поведения комплексов методом СТА, представляет собой округлые металлические частицы золота (с примесью висмута), покрытые слоем Bi_2O_3 . Кроме того, показано, что комплекс I характеризуется высоким уровнем антимикобактериальной активности *in vitro* в отношении непатогенного штамма *Mycobacterium smegmatis*.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГиП ДВО РАН в области фундаментальных научных исследований (тема № 122041400324-5, проект FWMZ-2022-0001).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные данные получены с использованием оборудования Центра исследования

⁴ Растворимость висмута в золоте относительно мала и при 1040°C не превышает 0.02 ат. % [43].

строения молекул ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 075-00277-24-00). Электронно-микроскопические и рентгеноспектральные эксперименты проведены в ЦКП “Амурский центр минерало-геохимических исследований” (лаб. микроскопии и структурно-молекулярных исследований) Института геологии и природопользования Дальневосточного отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0044457X25040069

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Angeloski A., Flower-Donaldson K., Matar F. et al.* // *ChemNanoMat.* 2024. V. 10. P. e202300514. <https://doi.org/10.1002/cnma.202300514>
2. *Tamilvanan S., Gurumoorthy G., Thirumaran S., Cattini S.* // *Polyhedron.* 2017. V. 123. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.10.026>
3. *Sivasekar S., Ramalingam K., Rizzoli C., Alexander N.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2014. V. 419. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.04.042>
4. *Olatunde O.C., Ferjani H., Onwudiwe D.C.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 2023. V. 179. P. 111388. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111388>
5. *Новикова Е.В., Егорова И.В., Исаковская К.Л., Иванов А.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 10. С. 1433. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600548>
6. *De Andrade Querino A.L., de Sousa A.M., Thomas S.R. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2023. V. 247. P. 112346. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2023.112346>
7. *Li H., Lai C.S., Wu J. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2007. V. 101. P. 809. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.01.010>
8. *Ishak D.H.A., Ooi K.K., Ang K.-P. et al.* // *J. Inorg. Biochem.* 2014. V. 130. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.09.018>
9. *Chan P.F., Ang K.P., Hamid R.A.* // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2024. V. 29. P. 217. <https://doi.org/10.1007/s00775-023-02041-x>
10. *Rosário J.d.S., Moreira F.H., Rosa L.H.F. et al.* // *Molecules.* 2023. V. 28. P. 5921. <https://doi.org/10.3390/molecules28155921>
11. *Abás E., Aguirre-Ramírez D., Laguna M., Grasa L.* // *Biomedicines.* 2021. V. 9. P. 1775. <https://doi.org/10.3390/biomedicines9121775>
12. *Луценко И.А., Лосева О.В., Иванов А.В. и др.* // *Координ. химия.* 2022. Т. 48. № 12. С. 739. <https://doi.org/10.31857/S0132344X22700062>
13. *Ferreira J.P., de Lima G.M., Paniago E.B. et al.* // *J. Coord. Chem.* 2014. V. 67. P. 1097. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.908188>
14. *Ratia C., Ballén V., Gabasa Y. et al.* // *Front. Microbiol.* 2023. V. 14. P. 1198473. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1198473>
15. *Hogarth G.* // *Mini-Rev. Med. Chem.* 2012. V. 12. P. 1202. <https://doi.org/10.2174/138955712802762095>
16. *Adeyemi J.O., Onwudiwe D.C.* // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 305. <https://doi.org/10.3390/molecules25020305>
17. *Loseva O.V., Lutsenko I.A., Rodina T.A. et al.* // *Polyhedron.* 2022. V. 226. P. 116097. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116097>
18. *Корнеева Е.В., Луценко И.А., Беккер О.Б. и др.* // *Координ. химия.* 2023. Т. 49. № 2. Р. 89. <https://doi.org/10.31857/S0132344X22600199>
19. *Заева А.С., Иванов А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И.* // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 2. С. 243. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15020233>
20. *Заева А.С., Иванов А.В., Герасименко А.В.* // *Координ. химия.* 2015. Т. 41. № 10. С. 590. <https://doi.org/10.7868/S0132344X15090108>
21. *Иванов А.В., Герасименко А.В., Егорова И.В. и др.* // *Координ. химия.* 2018. Т. 44. № 4. С. 266. <https://doi.org/10.1134/S0132344X18040047>
22. *Бырько В.М.* Дитиокарбаматы. М.: Наука, 1984. 341 с.
23. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
24. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
25. *Ramon-García S., Ng C., Anderson H. et al.* // *Antimicrob. Agents Chemother.* 2011. V. 55. P. 3861. <https://doi.org/10.1128/AAC.00474-11>
26. *Bekker O.B., Sokolov D.N., Luzina O.A. et al.* // *Med. Chem. Res.* 2015. V. 24. P. 2926. <https://doi.org/10.1007/s00044-015-1348-2>
27. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. P. 441. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>
28. *Bondi A.* // *J. Phys. Chem.* 1966. V. 70. P. 3006. <https://doi.org/10.1021/j100881a503>
29. *Hu S.-Z., Zhou Z.-H., Robertson B.E.* // *Z. Kristallogr.* 2009. V. 224. P. 375. <https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1158>
30. *Bocian D.F., Pickett H.M., Rounds T.C., Strauss H.L.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. V. 97. P. 687. <https://doi.org/10.1021/ja00837a001>
31. *Boessenkool I.K., Boeyens J.C.A.* // *J. Cryst. Mol. Struct.* 1980. V. 10. № 1–2. P. 11. <https://doi.org/10.1007/BF01209549>
32. *Новикова Е.В., Исаковская К.Л., Иванов А.В.* // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 4. С. 471. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601882>
33. *Alcock N.W.* // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1972. V. 15. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60016-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60016-3)
34. *Wang W., Ji B., Zhang Y.* // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 8132. <https://doi.org/10.1021/jp904128b>

35. *Scilabria P., Terraneo G., Resnati G.* // *Acc. Chem. Res.* 2019. V. 52. P. 1313.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00037>
36. *Казицина Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
37. *Корнеева Е.В., Иванов А.В., Герасименко А.В. и др.* // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 8. С. 1260.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19080158>
38. *Корнеева Е.В., Новикова Е.В., Лосева О.В. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 11. С. 707.
<https://doi.org/10.31857/S0132344X2109005X>
39. *Yin H.D., Li F., Wang D.* // *J. Coord. Chem.* 2007. V. 60. P. 1133.
<https://doi.org/10.1080/00958970601008846>
40. *Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А.* Константы неорганических веществ: справочник. М.: Дрофа, 2008. 685 с.
41. *Ларионов С.В., Михалин И.Н., Глинская Л.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 3. С. 380.
42. *Бусев А.И.* Аналитическая химия висмута. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 383 с.
43. *Okamoto H., Massalski T.B.* // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1983. V. 4. P. 401.
<https://doi.org/10.1007/BF02868093>
44. *Korneeva E.V., Lutsenko I.A., Zinchenko S.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2024. V. 572. P. 122318.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.122318>

BINDING OF GOLD(III) USING BISMUTH HEXAMETHYLENEDITHIOCARBAMATE: THE DOUBLE COMPLEXES OF $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2][\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_2]$ AND $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]_2[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]$ (PREPARATION, CRYSTAL STRUCTURE, THERMAL BEHAVIOR AND ANTI-MYCOBACTERIAL ACTIVITY)

E. V. Novikova^a, I. A. Lutsenko^{b, c}, O. B. Bekker^d, Yu. V. Nelyubina^e, A. V. Ivanov^{a, *}

^a*Institute of Geology and Nature Management, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

^b*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^c*Peoples' Friendship University of Russia named after Patrice Lumumba, Moscow, 117198 Russia*

^d*Vavilov Institute of General Genetics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

^e*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334 Russia*

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

It was established that during the interaction of bismuth hexamethylenedithiocarbamate (HmDtc) with a $\text{H}[\text{AuCl}_4]/2\text{M HCl}$ solution, the individual forms of gold(III) binding in the solid phase are double complexes of $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2][\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_2]$ (I) and $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNHm})_2]_2[\text{Bi}_2(\text{S}_2\text{CNHm})_2\text{Cl}_6]$ (II). The structures of the obtained compounds include centrosymmetric/non-centrosymmetric (in I/II) complex cations of Au(III), as well as heteroleptic bismuth anions: both the mononuclear and binuclear, whose the ratio $\text{Bi} : \text{Dtc} : \text{Cl} = 1:2:2/2:2:6$ (I/II). The secondary $\text{S}\cdots\text{S}$ and $\text{S}\cdots\text{Cl}$ interactions that arise between these ionic structural units lead to the formation of three-dimensional supramolecular architectures. In the IR spectra of the compounds, the absorption bands of $\text{N}-\text{C}(\text{S})\text{S}$ bonds were assigned to HmDtc ligands in the inner sphere of Au(III) complex cations and Bi(III) anions. Thermal behavior of I and II was studied using the STA technique. The residual substance obtained after thermolysis of the samples is represented by metallic particles of a solid solution of bismuth in gold, coated with a layer of Bi_2O_3 . For complex I, a high level of anti-mycobacterial activity *in vitro* was revealed against the non-pathogenic strain *Mycobacterium smegmatis*.

Keywords: double dithiocarmato-chlorido complexes of gold(III)-bismuth(III), heteroleptic bismuth(III) anions, secondary interactions, supramolecular self-assembly, thermal behavior, antibacterial bioactivity