

## НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИС(2-МЕТОКСИ-5-БРОМФЕНИЛ)СТИБИНА С НИТРАТОМ СЕРЕБРА

**О.К. Шарутина**

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

При смешивании растворов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина и нитрата серебра в смеси метанол:ацетонитрил (1:1 объемн.) получен комплекс нитрато-О,О'- (ацетонитрил)[*трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибин]серебра состава  $[(C_6H_3OMe-2-Br-5)_3SbAg(\mu_2-NO_3)(Me_3CN)]_2 \cdot 2[(C_6H_3OMe-2-Br-5)_3SbAgNO_3(Me_3CN)]$  (**1**). При введении в реакцию раствора нитрата серебра в смеси метанол:ацетонитрил и раствора *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина в диоксане образуется небольшое количество темных кристаллов ионного комплекса  $[(2-MeO-5-Br-C_6H_3)_3SbAg(H_2O)Sb(C_6H_3Br-5-OMe-2)_3]^+ [(2-MeO-5-Br-C_6H_3)_3SbAg(\mu-NO_3)_3AgSb(C_6H_3Br-5-OMe-2)_3]^- \cdot 3C_4H_8O_2$  (**2**). Комплексы **1** и **2** охарактеризованы методом ИК-спектроскопии, методом рентгеноструктурного анализа установлено их строение. В ИК-спектрах комплексов **1** и **2** присутствуют полосы, характеризующие колебания связей Sb–O, Sb–C, C≡N- и NO<sub>3</sub>-групп. Рентгеноструктурный анализ комплексов проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (MoK<sub>α</sub>-излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 293 К. Кристаллографические характеристики: **1** – триклинная сингония, пространственная группа *P*-1,  $a = 9,32(3)$ ,  $b = 17,50(7)$ ,  $c = 17,97(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97,56(14)$ ,  $\beta = 92,90(19)$ ,  $\gamma = 99,45(19)$  град.,  $V = 2859(16) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2,069 \text{ г/см}^3$ ; **2** – моноклинная сингония, пространственная группа *C*2/*c*,  $a = 17,417(14)$ ,  $b = 21,041(15)$ ,  $c = 32,01(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 97,79(3)$ ,  $\gamma = 90$  град.,  $V = 11624(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2,006 \text{ г/см}^3$ . В мономерной и димерной молекулах кристалла **1** нитратные лиганды являются хелатирующими и мостиковыми соответственно. В катионе комплекса **2** атом серебра связан с двумя стибиновыми лигандами, третье координационное место занимает молекула воды; в димерном анионе в окружении каждого атома серебра имеется один стибиновый лиганд и три мостиковых нитратных группы.

*Ключевые слова:* *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибин, нитрат серебра, комплексы присоединения, метанол, ацетонитрил, диоксан, рентгеноструктурный анализ.

Препараты на основе металлов играют важную роль в медицине. Так, соединения серебра и их терапевтический потенциал изучаются многими исследовательскими группами. Показано, что соединения серебра имеют ряд медицинских применений: антисептики [1], антибактериальные [2] и нестероидные противовоспалительные [3] средства. Установлено, что комплексы серебра(I), содержащие различные типы лигандов, таких как карбоновые кислоты, аминокислоты, *n*-донорные лиганды с атомами азота, фосфора или серы, проявляют селективность в отношении различных раковых клеток [4–10]. Результаты исследований антипролиферативной и противоопухолевой активности комплексов серебра(I) рассмотрены в обзоре [11].

Исследования в области металлотерапии по разработке новых эффективных и безопасных лекарственных препаратов продолжаются. Одно из направлений исследований – создание биметаллических комплексов, сочетающих в себе элементы с различным фармакологическим действием. Например, соединения серебра обладают противомикробными свойствами, производные сурьмы являются хорошими антиоксидантами и препятствуют распространению инфекций в организме. Было показано, что комплексы, содержащие связи Ag–Sb и биологически активные лиганды, способны повышать защитные функции организма, снижать воспаления, лечить острые хронические заболевания, могут выступать как селективные противораковые агенты [12].

В литературе описаны комплексы с количеством связей Ag–Sb от одной до четырех, в которых насыщение координационной сферы атома серебра (в устойчивых комплексах КЧ = 4) достигается разными способами: координацией лигандов с различной дентатностью и различными

## Химия элементоорганических соединений

структурными функциями, образованием связей Ag–Ag, введением в координационную сферу молекул *n*-донорных растворителей.

Комплексы состава  $[Ag(SbPh_3)_4]\{X\}$  устойчивы в присутствии противоионов  $X = ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$  [13],  $[B(C_6F_5)_4]^-$  [14],  $[BF_4]^-$  [15],  $BrO_3^-$  [16]. В комплексах с тремя связями Ag–Sb в координационной сфере серебра четвертое место занимает галоген (Cl, Br, I), псевдогалоген (SCN, NCS, CN) [17], остаток оксима [18]. Два фрагмента  $Ph_3Sb$  при атоме серебра наблюдаются в биядерных структурах при наличии мостиковых лигандов, например,  $[Ag(SbPh_3)_2\{C_2B_9H_{12}\}]_2$  [19],  $[(Ph_3Sb)_2Ag(\mu-X)_2Ag(SbPh_3)_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ) [20], полимерных структурах типа  $-Ag(SbPh_3)_2-CN-Ag(SbPh_3)_2-CN-$  [21]. В комплексах, где атом серебра образует одну связь Ag–Sb, его координационная сфера насыщается присоединением моно- или бидентатных лигандов, выполняющих различные структурные функции [22, 23]. Отметим, что сурьмасодержащим лигандом является, как правило, трифенилстибин, реже – три(*пара*-толил)стибин. Исключением является комплекс, в котором арильная группа является гетероароматической ( $2-C_4H_3X$ ), где  $X = S, O$  или  $N-Me$  [24].

Как следует из литературных данных, соединения со связями Ag–Sb синтезируют из различных солей серебра и трифенилстибина в разнообразных растворителях при варьировании мольных соотношений реагентов, что обуславливает образование комплексов определенной стехиометрии.

Ранее сообщалось, что при взаимодействии *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина (раствор в диоксане) и азотнокислого серебра (смесь метанола и ацетонитрила) образуется нитрато-О,О'- (ацетонитрил)[*трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибин]серебро, выделенное в форме сольвата с диоксаном [25].

Настоящая работа продолжает исследование реакций нитрата серебра с *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибином в различных растворителях и установление строения полученных продуктов.

### Экспериментальная часть

#### $[(C_6H_3OMe-2-Br-5)_3SbAg(\mu_2-NO_3)(Me_3CN)]_2 \cdot 2(C_6H_3OMe-2-Br-5)_3SbAgNO_3(Me_3CN)$ (1).

К раствору 0,510 г (0,75 ммоль) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина в 4 мл смеси метанол: ацетонитрил (1:1 объемн.) приливали раствор 0,042 г (0,25 ммоль) азотнокислого серебра в 1 мл той же смеси растворителей. Оставляли на сутки в темном месте при комнатной температуре. Получили 0,168 г (76 %) кристаллов **1** серебристого цвета. Т. пл. 205 °С.

ИК-спектр ( $\bar{\nu}$ ,  $cm^{-1}$ ): 3080, 3051, 3008, 2987, 2931, 2835, 2260, 1897, 1759, 1629, 1566, 1460, 1435, 1425, 1373, 1303, 1282, 1263, 1240, 1176, 1141, 1085, 1043, 1014, 887, 806, 738, 713, 665, 615, 536, 518, 437.

$[(2-MeO-5-Br-C_6H_3)_3SbAg(H_2O)Sb(C_6H_3Br-5-OMe-2)_3]^+ [(2-MeO-5-Br-C_6H_3)_3SbAg(\mu-NO_3)_3Ag Sb(C_6H_3Br-5-OMe-2)_3]^- \cdot 3C_4H_8O_2$  (2). К раствору 0,3 г (0,44 ммоль) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина в 8 мл диоксана приливали раствор 0,075 г (0,44 ммоль) азотнокислого серебра в 3 мл смеси метанол: ацетонитрил (1:1 объемн.) и оставляли в темноте при комнатной температуре. Через сутки наблюдали образование неокрашенных кристаллов с т. разл. 215–216 °С, которые представляли собой сольват  $(2-MeO-5-Br-C_6H_3)_3SbAg(NO_3)(MeCN) \cdot (C_4H_8O_2)$  (88 %) [25], и небольшое количество темно-коричневых кристаллов (2) с т. разл. 192–195 °С.

**Рентгеноструктурный анализ кристаллов** комплексов **1** и **2** проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo  $K_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор) при 293 К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [26]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [27] и OLEX2 [28]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1** и **2** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1968764 (1), 1969796 (2); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1 и 2

Параметр	1	2
Формула	$C_{92}H_{84}Ag_4Br_{12}N_8O_{24}Sb_4$	$C_{96}H_{97}Ag_3Br_{12}N_3O_{28}Sb_4$
<i>M</i>	3562,99	3510,29
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Параметры решетки:		
<i>a</i> , Å	9,32(3)	17,417(14)
<i>b</i> , Å	17,50(7)	21,041(15)
<i>c</i> , Å	17,97(5)	32,01(2)
$\alpha$ , град.	97,56(14)	90
$\beta$ , град.	92,90(9)	97,79(3)
$\gamma$ , град.	99,45(19)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2859(16)	11624(15)
<i>Z</i>	2	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	2,069	2,006
$\mu_{Mo}$ , мм <sup>-1</sup>	5,861	5,605
<i>F</i> (000)	1696,0	6732,0
Размер кристалла, мм	0,25 × 0,08 × 0,04	0,2 × 0,17 × 0,1
2 $\theta$ , град.	6,12 – 36,18	6,106 – 42,59
Интервалы индексов отражений	$-8 \leq h \leq 8, -15 \leq k \leq 15,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-17 \leq h \leq 17, -21 \leq k \leq 21,$ $-32 \leq l \leq 32$
Всего отражений	19635	45009
Независимых отражений	3917 ( $R_{int} = 0,0361$ )	6461 ( $R_{int} = 0,0453$ )
Число уточняемых параметров	657	675
<i>GOOF</i>	1,080	1,034
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0297, wR_2 = 0,0667$	$R_1 = 0,0368, wR_2 = 0,0906$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0386, wR_2 = 0,0705$	$R_1 = 0,0479, wR_2 = 0,0985$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0,42/–0,46	1,75/–1,22

Таблица 2

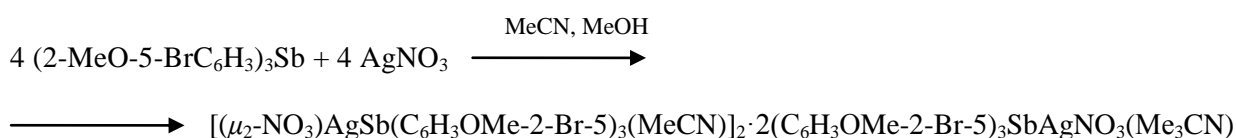
Основные длины связей и валентные углы в структурах 1 и 2

Связь	Длина, Å	Угол	$\omega$ , град.
Sb(1)–Ag(1)	2,616(6)	C(21)Sb(1)Ag(1)	117,6(3)
Sb(1)–C(21)	2,125(11)	C(11)Sb(1)Ag(1)	119,2(4)
Sb(1)–C(11)	2,121(12)	C(11)Sb(1)C(21)	96,6(5)
Sb(1)–C(1)	2,115(11)	C(1)Sb(1)Ag(1)	118,9(3)
Sb(2)–Ag(2)	2,636(6)	C(1)Sb(1)C(21)	100,5(5)
Sb(2)–C(31)	2,137(11)	C(1)Sb(1)C(11)	100,0(5)
Sb(2)–C(41)	2,131(11)	C(31)Sb(2)Ag(2)	124,6(3)
Sb(2)–C(51)	2,125(12)	C(41)Sb(2)Ag(2)	110,1(3)
Ag(2)–N(3)	2,310(14)	C(41)Sb(2)C(31)	95,8(5)
Ag(2)–O(10)	2,517(15)	C(51)Sb(2)Ag(2)	122,7(4)
Ag(2)–O(11)	2,528(16)	C(51)Sb(2)C(31)	98,8(5)
Ag(1)–O(7)	2,477(12)	C(51)Sb(2)C(41)	99,2(5)
Ag(1)–O(8)	2,391(11)	N(3)Ag(2)Sb(2)	123,8(4)

Связь	Длина, Å	Угол	ω, град.
Ag(1)–N(2)	2,226(14)	N(3)Ag(2)O(10)	101,1(5)
N(4)–O(10)	1,25(2)	N(3)Ag(2)O(11)	82,1(6)
N(4)–O(11)	1,159(18)	O(10)Ag(2)Sb(2)	118,6(3)
O(8)–N(1)	1,235(12)	O(10)Ag(2)O(11)	87,1(6)
O(9)–N(1)	1,242(12)	O(11)Ag(2)Sb(2)	133,9(4)
O(7)–N(1)	1,229(12)	O(7)Ag(1)Sb(1)	114,3(3)
<b>2</b>			
Sb(1)–Ag(1)	2,6709(16)	C(1)Sb(1)Ag(1)	118,9(2)
Sb(1)–C(1)	2,133(7)	C(21)Sb(1)Ag(1)	119,28(18)
Sb(1)–C(21)	2,130(7)	C(11)Sb(1)Ag(1)	119,08(19)
Sb(1)–C(11)	2,123(7)	C(1)Sb(1)C(21)	98,2(3)
Sb(2)–Ag(2)	2,5802(19)	C(1)Sb(1)C(11)	98,4(3)
Sb(2)–C(41)	2,124(8)	C(11)Sb(1)C(21)	98,5(3)
Sb(2)–C(51)	2,126(7)	C(41)Sb(2)Ag(2)	122,5(2)
Sb(2)–C(31)	2,135(7)	C(51)Sb(2)Ag(2)	118,49(19)
Ag(1)–O(12)	2,302(10)	C(51)Sb(2)C(31)	99,9(3)
Ag(2)–O(9B)	2,529(14)	C(31)Sb(2)Ag(2)	114,6(2)
Ag(2)–O(9B <sup>1</sup> )	2,319(11)	Sb(1 <sup>1</sup> )Ag(1)Sb(1)	138,66(5)
Ag(2)–O(11B)	2,426(17)	O(12)Ag(1)Sb(1 <sup>1</sup> )	110,67(3)
Ag(2)–O(9A)	2,413(16)	O(12)Ag(1)Sb(1)	110,67(3)
N(1)–O(10)	1,174(8)	O(9B <sup>2</sup> )Ag(2)Sb(2)	133,3(3)
N(1)–O(11B)	1,243(13)	O(9B)Ag(2)Sb(2)	141,2(3)
N(1)–O(11B <sup>1</sup> )	1,243(13)	O(11B)Ag(2)Sb(2)	116,0(5)
N(2)–O(7)	1,208(10)	O(9B <sup>2</sup> )Ag(2)O(9B)	85,4(4)
N(2)–O(8)	1,132(10)	O(9B <sup>2</sup> )Ag(2)O(11B)	85,7(4)
N(2)–O(9B)	1,354(13)	O(9B)Ag(2)O(11B)	54,3(6)
Преобразования симметрии: <sup>1</sup> 1-x, +y, 3/2-z; <sup>2</sup> 1-x, +y, 3/2-z			

### Обсуждение результатов

Установлено, что при смешении растворов *трис*(5-бром-2-метоксифенил)стибина и нитрата серебра в мольном соотношении 3 : 1 в смеси метилового спирта и ацетонитрила (1:1 объемн.) образуются кристаллы, которые, по данным рентгеноструктурного анализа, представляют собой аддукт, состоящий из димерной и мономерных молекул с формулой  $[(\mu_2\text{-NO}_3)\text{AgSb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{OMe-2-Br-5})_3(\text{Me}_3\text{CN})]_2 \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_3\text{OMe-2-Br-5})_3\text{SbAgNO}_3(\text{Me}_3\text{CN})$  (**1**).



Кристаллы **1** серебристого цвета были выделены с выходом 83 %. Температура их плавления составила 205 °С.

Известно, что в ИК-спектрах комплексов, в которых нитратные группы являются бидентатными, имеют место полосы колебаний в области 1430, 1335, 825 см<sup>-1</sup> [29]. В справочном издании по ИК-спектроскопии асимметричные колебания нитрат-иона характеризуются сигналами в областях 1460–1400 см<sup>-1</sup> и 1390–1340 см<sup>-1</sup> [30]. В ИК-спектре соединения **1** присутствуют полосы поглощения при 1425, 1373, 806 см<sup>-1</sup>, отнесенные к колебаниям в нитратных группах. Колебаниям С≡N-групп отвечает слабая полоса при 2261 см<sup>-1</sup>. Валентным колебаниям связей Sb–C соответствует полоса при 438 см<sup>-1</sup>.

В кристаллической ячейке комплекса **1** присутствуют два типа молекул: мономерная и димерная, в которых нитратный лиганд выполняет различные структурные функции: в мономерной молекуле нитратная группа проявляет бидентантные свойства, координируясь двумя атомами кислорода на один атом серебра, а в димерной молекуле эта группа является мостиковой, связывая два атома серебра (рис. 1).

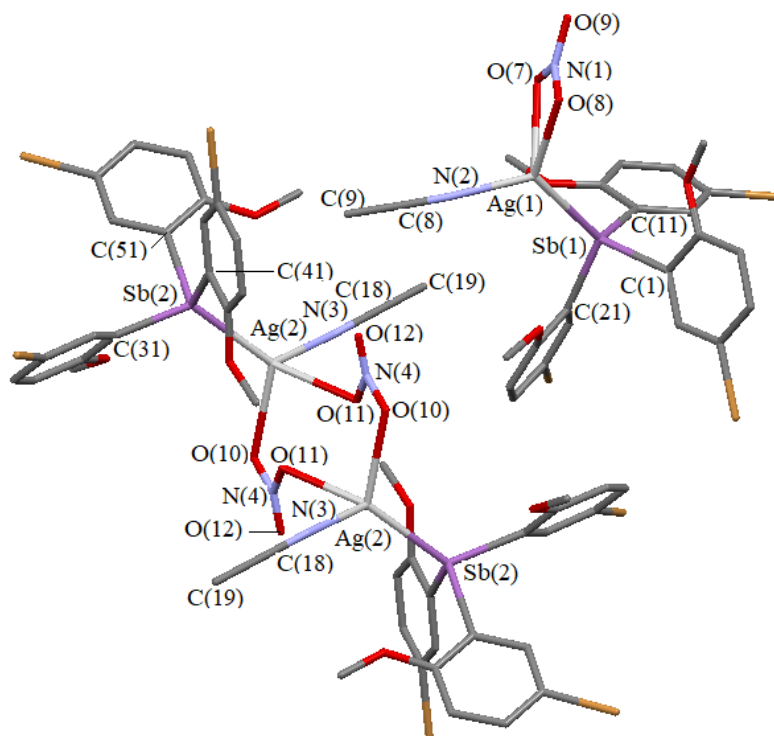


Рис. 1. Строение комплекса  $[(C_6H_3OMe-2-Br-5)_3SbAg(\mu_2-NO_3)(Me_3CN)]_2 \cdot 2[(C_6H_3OMe-2-Br-5)_3SbAgNO_3(Me_3CN)]$  (**1**) (атомы водорода и одна молекула мономера не показаны)

В мономерной молекуле атом серебра Ag(1) имеет искаженную тетраэдрическую координацию. Координационная сфера атома серебра включает *трис(5-бром-2-метоксифенил)стибин*, молекулу ацетонитрила, которая координируется на атом металла атомом азота, и хелатную нитратную группу. Валентные углы изменяются в интервале  $51,5(3)–126,5(3)^\circ$ , при этом углы O(7)Ag(1)Sb(1), N(2)Ag(1)O(7), N(2)Ag(1)O(8) имеют значения, близкие к теоретическому  $109^\circ$  ( $114,3(3)^\circ$ ,  $107,4(4)^\circ$ ,  $109,2(5)^\circ$ ), минимальным, как и следовало ожидать, является угол O(8)Ag(1)O(7) ( $51,5(3)^\circ$ ). Расстояния Ag(1)–Sb(1) и Ag(1)–N(2) составляют  $2,616(6)$  и  $2,226(14)$  Å соответственно. Нитратная группа координируется на атом серебра двумя атомами кислорода: длины связей Ag(1)–O(7,8) составляют  $2,477(12)$  и  $2,391(11)$  Å, что свидетельствует об анизобидентатном типе связывания лиганда. Угол O(7)N(1)O(8) меньше теоретического значения ( $118,5(12)^\circ$ ), два других угла при атоме N(1) –  $120,1(13)$  и  $121,4(12)^\circ$ . Связи N(1)–O(7,8,9) равны  $1,229(12)$ ,  $1,235(12)$  и  $1,242(12)$  Å соответственно и в пределах погрешности эксперимента совпадают.

Атом сурьмы Sb(1) также тетракоординирован, валентные углы варьируют от  $96,6(5)^\circ$  до  $119,2(3)^\circ$ . Расстояния Sb(1)–C равны  $2,123(11)$ ,  $2,118(11)$ ,  $2,110(10)$  Å.

Длина связи C(8)–N(2) в ацетонитрильном лиганде составляет  $1,107(15)$  Å, что несколько короче среднего значения тройной связи в нитрилах [31].

Димерная молекула является центросимметричной. Центральный фрагмент представляет собой восьмичленный цикл  $[Ag_2O_4N_2]$ . В окружении атома Ag(2) находятся стибиновый лиганд, молекула ацетонитрила и два атома кислорода двух нитратных групп.

Валентные углы при атоме серебра Ag(2) изменяются в диапазоне  $82,9(6)–135,9(4)^\circ$ . Связь Ag(2)–Sb(2) ( $2,636(6)$  Å) несколько длиннее аналогичной связи в мономерной молекуле. Мостико-

## Химия элементоорганических соединений

вый нитратный лиганд координируется на соседние атомы серебра практически симметрично, поскольку расстояния Ag(2)–O(10) и Ag(2)–O(11) имеют близкие значения (2,517(15) и 2,528(16) Å) и превышают связи Ag(1)–O(7,8). Связи N(4)–O в нитратной группе, как и следовало ожидать, неодинаковы: одна из них, самая короткая (1,03(2) Å), соответствует некоординированному атому кислорода O(12), две другие связи (1,16(2) и 1,125(2) Å) значительно длиннее. Расстояние Ag(2)–N(3) равно 2,314(14) Å. Связь в нитрильной группе C(18)–N(3) составляет 1,131(16) Å.

При атоме сурьмы Sb(2) углы находятся в интервале 96,6(5)–124,6(3)°. Расстояния Sb(2)–C составляют 2,137(11), 2,131(11), 2,127(12) Å.

Трехмерная структура кристалла **1** формируется посредством многочисленных межмолекулярных водородных связей с участием электроотрицательных атомов O и Br.

Ранее было установлено, что смешение гомогенных растворов эквимольных количеств *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина в диоксане и азотнокислого серебра в смеси метанола и ацетонитрила приводит к образованию комплекса в форме сольвата с диоксаном [(2-МеО-5-BrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbAg(МеСN)(NO<sub>3</sub>)]·(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), выход которого составил 88 % [25].

В настоящей работе выделен минорный продукт указанной реакции, которым является ионный комплекс  $\{[(2\text{-MeO-5-BrC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}]_2\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})\}^+ \{[(2\text{-MeO-5-BrC}_6\text{H}_3)_3\text{Sb}]_2\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_3\}^- \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (**2**), содержащий серебро и в катионе, и в анионе.

По данным РСА, кристаллическая ячейка **2** включает центросимметричные катионы [(2-МеО-5-Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbAg(H<sub>2</sub>O)Sb(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br-5-ОМе-2)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (центр инверсии – атом серебра), центросимметричные анионы [(2-МеО-5-Br-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SbAg(μ-NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AgSb(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br-5-ОМе-2)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (рис. 2) и сольватные молекулы диоксана.

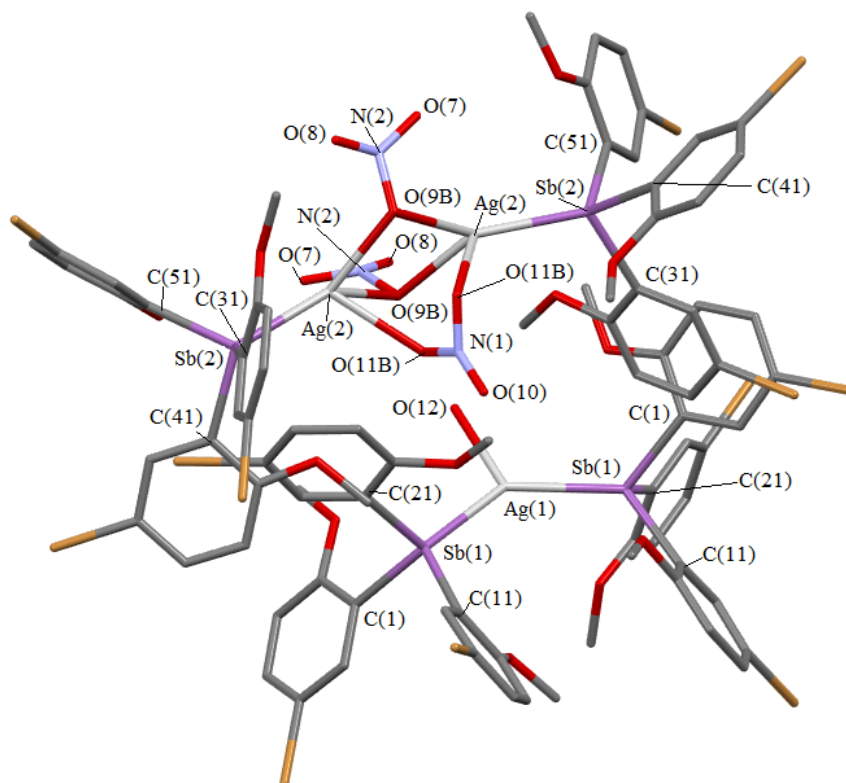


Рис. 2. Строение комплекса  $\{[(2\text{-MeO-5-Br-C}_6\text{H}_3)_3\text{SbAg}(\text{H}_2\text{O})\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br-5-OMe-2})_3]^+ [(2\text{-MeO-5-Br-C}_6\text{H}_3)_3\text{SbAg}(\mu\text{-NO}_3)_3\text{AgSb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br-5-OMe-2})_3]^- \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (**2**) (атомы водорода и молекулы сольватного растворителя не показаны)

В катионе атом Ag(1) трехкоординирован: углы Sb(1)Ag(1)Sb(1<sup>1</sup>), O(12)Ag(1)Sb(1), O(12)Ag(1)Sb(1<sup>1</sup>) равны 138,66(5), 110,67(3), 110,67(3)°. Расстояния Ag(1)–Sb(1) и Ag(1)–O(12) составляют 2,6709(16) и 2,302(10) Å соответственно. Атом Sb(1) имеет тетраэдрическую координацию.

нацию (интервал изменения углов при атоме Sb(1) 98,2(3)–119,28(18)°), как и в комплексе **1**, связи Sb(1)–С равны 2,123(7); 2,130(7); 2,133(7) Å.

В димерном анионе атомы серебра связаны тремя мостиковыми нитратными лигандами (два из которых разупорядочены). Нитратные лиганды при этом структурно неодинаковы: один является мостиковым, координируясь на атомы серебра разными атомами кислорода и образуя последовательность связей Ag(2)–O(11B)–N(1)–O(11B)–Ag(2), как это наблюдалось в димерной молекуле комплекса **1**. Два других эквивалентных нитрат-аниона расположены таким образом, что один из атомов кислорода (O(9B)) координирован одновременно с двумя атомами серебра. В тетраэдрическом окружении атомов серебра Ag(2) находятся, таким образом, атом сурьмы и три атома кислорода O(11), O(9B) и O(9B<sup>1</sup>). Углы при атоме Ag(2) сильно искажены: углы OAg(2)O составляют 54,3(6)–85,7(4)°, OAg(2)Sb – 116,0(5)–141,2(3)°. Длина связи Ag(2)–Sb(2) равна 2,5802(19) Å и короче, чем в катионе **2** и в комплексе **1**. Расстояния Ag(2)–O(11B) составляют 2,426(17) Å, Ag(2)–O(9B) – 2,529(14) Å, Ag(2)–O(9B<sup>1</sup>) – 2,319(11) Å. Связи N–O в мостиковой нитратной группе неодинаковы: 1,174(8) и 1,243(13) Å, и меньшее значение соответствует связи N(1)–O(10) с некоординированным кислородом. В нитрат-анионах связь N(2)–O(9B) (1,354(13) Å) существенно длиннее связей N(2)–O(7) и N(2)–O(8) (1,208(10) и 1,132(10) Å соответственно).

Формирование структуры кристалла обусловлено в основном межмолекулярными водородными связями, в образовании которых принимают участие также молекулы сольватного диоксиана.

Необходимо отметить, что в *трис(5-бром-2-метоксифенил)стибиновых* лигандах комплексов **1** и **2** имеют место внутримолекулярные контакты Sb...Oме. Расстояния Sb...O равны в **1** 2,93(1), 2,98(1), 2,99(1) Å в мономерной молекуле и 2,96(1), 3,01(1), 3,04(1) Å в димере; в **2** 3,003(5), 3,020(6), 3,040(6) Å в катионе и 3,014(6), 3,020(6), 3,031(6) Å в анионе. Такие же короткие расстояния наблюдаются в свободной молекуле *трис(5-бром-2-метоксифенил)стибина* [32].

## Выводы

Таким образом, взаимодействием нитрата серебра с *трис(5-бром-2-метоксифенил)стибином* при варьировании растворителя синтезированы неизвестные ранее комплексы со связью Ag–Sb. Установлено, что реакции протекают преимущественно с образованием комплексов 1:1 независимо от соотношения реагентов, при этом их строение может быть различным при использовании разных растворителей. Образующиеся комплексы 1:1 проявляют склонность к димеризации. Нитратные лиганды в комплексах выполняют различные структурные функции.

## Благодарности

Выражаю благодарность профессору В.В. Шарутину за проведенный рентгеноструктурный анализ образцов.

## Литература/References

1. McDonnell G., Russell A.D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. *Clin. Microbiol. Rev.*, 1999, vol. 12, pp. 147–179. DOI: 10.1128/CMR.12.1.147.
2. Jung W.K., Koo H.C., Kim K.W., Shin S., Kim S.H., Park Y.H. Antibacterial Activity and Mechanism of Action of the Silver Ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2008, vol. 74, pp. 2171–2178. DOI: 10.1128/AEM.02001-07.
3. Atiyeh B.S., Costagliola M., Hayek S.N., Dibo S.A. Effect of Silver on Burn Wound Infection Control and Healing: Review of the Literature. *Burns*, 2007, vol. 33, pp. 139–148. DOI: 10.1016/j.burns.2006.06.010.
4. Kyros L., Kourkoumelis N., Kubicki M., Male L., Hursthouse M.B., Verginadis I.I., Gouma E., Karkabounas S., Charalabopoulos K., Hadjikakou S.K. Structural Properties, Cytotoxicity, and Anti-Inflammatory Activity of Silver(I) Complexes with *tris(p-tolyl)Phosphine* and 5-Chloro-2-Mercaptobenzothiazole. *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2010, Article ID 386860. DOI: 10.1155/2010/386860.
5. Fox Jr. C.L., Modak S.M., Mechanism of Silver Sulfadiazine Action on Burn Wound Infections. *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1974, vol. 5, pp. 582–588. DOI: 10.1128/AAC.5.6.582.
6. Banti C.N., Giannoulis A.D., Kourkoumelis N., Owczarzak A.M., Poyraz M., Kubicki M., Charalabopoulos K., Hadjikakou S.K. Mixed Ligand–Silver(I) Complexes with Anti-inflammatory Agents

which Can Bind to Lipoxigenase and Calf-thymus DNA, Modulating their Function and Inducing Apoptosis. *Metallomics*, 2012, vol. 4, pp. 545–560. DOI: 10.1039/C2MT20039B.

7. Poyraz M., Banti C.N., Kourkoumelis N., Dokorou V., Manos M.J., Simcic M., Golic-Grdadolnik S., Mavromoustakos T., Giannoulis A.D., Verginadis I.I., Charalabopoulos K., Hadjikakou S.K. Synthesis, Structural Characterization and Biological Studies of Novel Mixed Ligand Ag(I) Complexes with Triphenylphosphine and Aspirin or Salicylic Acid. *Inorg. Chim. Acta*, 2011, vol. 375, pp. 114–121. DOI: 10.1016/j.ica.2011.04.032.

8. Zachariadis P.C., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N., Skoulika S., Michaelides A., Balzarini J., Clercq E.D. Synthesis, Characterization and in Vitro Study of the Cytostatic and Antiviral Activity of New Polymeric Silver(I) Complexes with Ribbon Structures Derived from the Conjugated Heterocyclic Thioamide 2-Mercapto-3,4,5,6-tetra-hydropyrimidine. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, pp. 1420–1426. DOI: 10.1002/ejic.200300672.

9. Zartilas S., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N., Kourkoumelis N., Kyros L., Kubicki M., Baril M., Butler I.S., Karkabounas S., Balzarini J. Tetrameric 1:1 and Monomeric 1:3 Complexes of Silver(I) Halides with Tri(*p*-tolyl)-phosphine: A Structural and Biological Study. *Inorg. Chim. Acta*, 2009, vol. 362, pp. 1003–1010. DOI: 10.1016/j.ica.2007.07.034.

10. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Xanthopoulou M.N., Zachariadis P.C., Zartilas S., Karkabounas S., Hadjiliadis N. Synthesis, Structural Characterization and Biological Study of New Organotin(IV), Silver(I) and Antimony(III) Complexes with Thioamides. *J. Inorg. Biochem.*, 2008, vol. 102, pp. 1007–1015. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2007.12.027.

11. Banti C.N., Hadjikakou S.K. Anti-proliferative and Anti-tumor Activity of Silver(I) Compound. *Metallomics*, 2013, vol. 5, pp. 569–596. DOI: 10.1039/c3mt00046j.

12. Gkaniatsou E.I., Banti C.N., Kourkoumelis N., Skoulika S., Manoli M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. Novel Mixed Metal Ag(I)-Sb(III)-metallotherapeutics of the NSAIDs, Aspirin and Salicylic Acid: Enhancement of Their Solubility and Bioactivity by Using the Surfactant CTAB. *J. Inorg. Biochem.*, 2015, vol. 150, pp. 108–119. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.04.014.

13. Bowmaker G.A., Effendy, Hart R.D., Kildea J.D., de Silva E.N., Skelton B.W., White A.H. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXIV† Syntheses, Spectroscopy and Structures of Some 1:4 Adducts of Copper(I) and Silver(I) Perchlorates with Triphenylarsine and Triphenylstibine. *Aust. J. Chem.*, 1997, vol. 50, no. 6, pp. 539–552. DOI: 10.1071/C96031.

14. Kuprat M., Schulz Axel, Thomas M., Villinger A. Synthesis and Characterization of a Stable Non-cyclic Bis(amino)arsenium Cation. *Can. J. Chem.*, 2018, vol. 96, no. 6, pp. 502–512. DOI: 10.1139/cjc-2017-0420.

15. Hill A.M., Levason W., Webster M. Synthesis and <sup>109</sup>Ag NMR Studies of Homoleptic Silver(I) Stibines. *Inorg. Chem.*, 1996, vol. 35, no. 11, pp. 3428–3430. DOI: 10.1021/ic9515618.

16. Cingolani A., Effendy, Hanna J.V., Pellei M., Pettinari C., Santini C., Skelton B.W., White A.H. Crystal Structures and Vibrational and Solution and Solid-State (CPMAS) NMR Spectroscopic Studies in Triphenyl Phosphine, Arsine, and Stibine Silver(I) Bromate Systems, (R<sub>3</sub>E)<sub>x</sub>AgBrO<sub>3</sub> (E = P, As, Sb; x = 1–4). *Inorg. Chem.*, 2003, vol. 42, no. 16, pp. 4938–4948. DOI: 10.1021/ic034243e.

17. Effendy, Kildea J.D., White A.H. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXVIII† Synthesis and Structural Systematics of Some 1:3 Adducts of Silver(I) Compounds with Triphenylstibine, [(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>3</sub>AgX], X = Cl, I, SCN, NCS, CN, ONO<sub>2</sub>. *Aust. J. Chem.*, 1997, vol. 50, no. 6, pp. 587–604. DOI: 10.1071/C96035.

18. Domasevitch K.V., Petkova E.G., Nazarenko A.Yu., Ponomareva V.V., Sieler J., Dalley N.K., Rusanov E.B. Antimony as a Donor Atom in Silver Coordination Chemistry: Synthesis, IR Spectra and Structure of the Silver(I) Cyanoximate Complexes with Triphenylstibine and Triphenylphosphine Model Compounds. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1999, vol. 54, no. 7, pp. 904–912.

19. Park Y.-W., Kim J., Do Y. Formation of Dimeric  $\sigma$ -Bonded Argentacarboranes Containing Two Types of Closed and Open Ag-H-B Bridge Bonds and Molecular Structure of [9,9'-{Ag(SbPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>-4,9,4',9'-( $\mu$ -H)<sub>4</sub>-7,8,7',8'-nido-(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>]. *Inorg. Chem.* 1994, vol. 33, no. 1, pp. 1–2. DOI: 10.1021/ic00079a001.

20. Bowmaker G.A., Effendy, de Silva E.N., White A.H. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXXII Synthesis, Spectroscopy and Structural Systematics of Some 1 : 2 Binuclear



Complexes of Silver(I) Halides with Triphenylstibine,  $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{Ag}(\mu\text{-X})_2\text{Ag}(\text{SbPh}_3)_2]$ , X = Cl, Br, I. *Aust. J. Chem.*, 1997, vol. 50, no. 6, pp. 641–652. DOI: 10.1071/C96038.

21. Bowmaker G.A., Effendy, Reid J.C., Rickard C.E.F., Skelton B.W., White A.H. Spectroscopic and Structural Studies on Adducts of Silver(I) Cyanide with  $\text{ER}_3$  Ligands (E = P, As or Sb). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, vol. 13, pp. 2139–2146. DOI: 10.1039/A801085D.

22. Cingolani A., Effendy, Pellei M., Pettinari C., Santini C., Skelton B.W., White A.H. Variable Coordination Modes of  $\text{NO}_2^-$  in a Series of Ag(I) Complexes Containing Triorganophosphines, -arsines, and -stibines. Syntheses, Spectroscopic Characterization (IR,  $^1\text{H}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR, Electrospray Ionization Mass), and Structures of  $[\text{AgNO}_2(\text{R}_3\text{E})_x]$  Adducts (E = P, As, Sb, x = 1–3). *Inorg. Chem.*, 2002, vol. 41, no. 25, pp. 6633–6645. DOI: 10.1021/ic020375g.

23. The Cambridge Crystallographic Database. Release. 2018. Cambridge. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

24. Vela J., Sharma P., Cabrera A., Alvarez C., Rosas N., Herna'ndez S., Toscano A. Tertiary Stibines Containing Aromatic Heterocycles and their Silver Complexes: Synthesis and X-ray Structures. *J. Organometal. Chem.*, 2001, vol. 634, no. 1, pp. 5–11. DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01003-8.

25. Шарутина О.К. Особенности взаимодействия трис(2-метокси-5-бромфенил)стибина с нитратом серебра. Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 49–57. [Sharutina O.K. Peculiarities of the Reactions of *Tris*(2-methoxy-5-bromphenyl)stibine with Silver Nitrate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2020, vol. 12, no. 1, pp. 49–57. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200106.]

26. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

27. Bruker. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

29. Nicola C.Di., Effendy, Marchetti F., Pettinari C., Skelton B.W., White A.H. Synthesis and Structural Characterization of Adducts of Silver(I) Nitrate with  $\text{ER}_3$  (E = P, As, Sb; R = Ph, cy, *o*-tolyl, mes) and oligodentate aromatic bases derivative of 2,2'-bipyridyl, L,  $\text{AgNO}_3:\text{ER}_3:\text{L}$  (1:1:1). *Inorg. Chim. Acta*, 2007, vol. 360, no. 5, pp. 1433–1450. DOI: 10.1016/j.ica.2006.07.017.

30. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. 55 с. [Tarasevich B.N. *ИК-спектры Основных Классов Органических Соединений. Справочные Материалы*. [IR-spectrum of The Main Classes of Organic Compounds: Background Information]. Moscow. MSU, 2012, 55 p.]

31. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Brammer L., Orpen A.G., Taylor R. Tables of Bond Lengths Determined by X-ray and Neutron Diffraction. Part. 1. Bond Lengths in Organic Compounds. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1987, no. 12, pt. 2, pp. S1–S19. DOI: 10.1039/P298700000S1.

32. Шарутин В.В., Сенчурин В.С., Шарутина О.К., Чагарова О.В. Синтез новых арильных соединений сурьмы(III) и висмута(III). Кристаллическая и молекулярная структура трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы. Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 10. С. 1640–1643. [Sharutin V.V., Senchurin V.S., Sharutina O.K., Chagarova O.V. Synthesis of New Antimony(III) and Bismuth(III) Aryl Compounds: Crystal and Molecular Structure of *Tris*(5-bromo-2-methoxyphenyl)antimony. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2011, vol. 56, no. 10, pp. 1561–1564. DOI: 10.1134/S0036023611100196.]

**Шарутина Ольга Константиновна** – доктор химических наук, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutinaok@susu.ru.

Поступила в редакцию 26 ноября 2020 г.

THE NEW COMPLEXES  
OF TRIS(2-METHOXY-5-BROMOPHENYL)STIBINE  
WITH SILVER NITRATE

O.K. Sharutina, sharutinao@mail.ru  
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

By mixing solutions of *tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony and silver nitrate in a methanol : acetonitrile mixture (1:1 vol.), nitrate-O,O'-(acetonitrile)[*tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony]silver complex with the general formula  $[(C_6H_3OMe-2-Br-5)_3SbAg(\mu_2-NO_3)(Me_3CN)]_2 \cdot 2[(C_6H_3OMe-2-Br-5)_3SbAgNO_3(Me_3CN)]$  (**1**) has been obtained. An addition of silver nitrate solution in the methanol : acetonitrile mixture to the *tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony dioxane solution has led to the formation of a small amount of dark crystals of the ionic complex  $[(2-MeO-5-Br-C_6H_3)_3SbAg(H_2O)Sb(C_6H_3Br-5-OMe-2)_3]^+ [(2-MeO-5-Br-C_6H_3)_3SbAg(\mu-NO_3)_3 AgSb(C_6H_3Br-5-OMe-2)_3]^- \cdot 3C_4H_8O_2$  (**2**). Complexes **1** and **2** have been characterized by IR spectroscopy, and their structures have been determined by X-ray diffraction analysis. The IR spectra of complexes **1** and **2** contain the bands characterizing the Sb–O, Sb–C, C≡N-, and NO<sub>3</sub>-group band vibrations. X-ray diffraction analysis of the complexes has been carried out on an automatic four-circle D8 Quest Bruker diffractometer (MoK<sub>α</sub> radiation,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , graphite monochromator) at 293 K. Crystallographic characteristics of **1**: triclinic, *P*-1 space group,  $a = 9.32(3)$ ,  $b = 17.50(7)$ ,  $c = 17.97(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.56(14)$ ,  $\beta = 92.90(19)$ ,  $\gamma = 99.45(19) \text{ grad.}$ ,  $V = 2859(16) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 2.069 \text{ g/cm}^3$ , **2**: monoclinic, *C2/c* space group,  $a = 17.417(14)$ ,  $b = 21.041(15)$ ,  $c = 32.01(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 97.79(3)$ ,  $\gamma = 90 \text{ grad.}$ ,  $V = 11624(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 2.006 \text{ g/cm}^3$ . In the monomeric and dimeric molecules of crystal **1**, nitrate ligands are chelating and bridging, respectively. In the cation of complex **2**, the silver atom is bonded to two antimony ligands, the third coordination site is occupied by a water molecule. In the dimeric anion there are one antimony ligand and three bridging nitrate groups surrounding each silver atom.

*Keywords:* *tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)antimony, silver nitrate, addition complexes, methanol, acetonitrile, dioxane, X-ray diffraction analysis.

Received 26 November 2020

## ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутина, О.К. Новые комплексы *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина с нитратом серебра / О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 1. – С. 21–30. DOI: 10.14529/chem210102

## FOR CITATION

Sharutina O.K. The New Complexes of *Tris*(2-Methoxy-5-Bromophenyl)Stibine with Silver Nitrate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2021, vol. 13, no. 1, pp. 21–30. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210102