

Неорганическая химия Inorganic chemistry

Научная статья

УДК 546.175+546.571+546.863+547.53.024+548.312.4

DOI: 10.14529/chem250207

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ СО СВЯЗЯМИ Ag–Sb: ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СТРОЕНИЯ

О.К. Шарутина[✉], В.В. Шарутин, А.Н. Ефремов

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

[✉]sharutinaok@susu.ru

Аннотация. Три(*para*-толил)сурьма реагирует с нитратом серебра в смеси метанол/ацетонитрил при комнатной температуре как в мольном соотношении 3:1, так и 4:1 с образованием ионного комплекса $[(p\text{-Tol}_3\text{Sb})_4\text{Ag}][\text{NO}_3]$ (**1**). Продуктом реакции трифенилсурьмы с нитратом серебра в тех же условиях является нитратомтрис(трифенилстибин)серебро $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3$ (**2**) независимо от их мольного соотношения. Попытка заместить в комплексе $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3$ нитратный лиганд на карбоксилатный при действии 2-метоксибензойной кислоты (мольное соотношение 1:1) и добавлении триэтиламина привела к кристаллизации из реакционной смеси аддукта состава $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}\cdot 2\cdot(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) с выходом 84 %. Комплексы **1–3** охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, атомы Ag и Sb в **1–3** имеют искаженную в разной степени тетраэдрическую координацию с углами между связями, отклоняющимися от теоретического значения $109,5^\circ$. Средние расстояния Ag–Sb в **1–3** составляют 2,747, 2,732, 2,726 Å соответственно. Связи Sb–C варьируют в интервалах 2,128(3)–2,145(3) Å (**1**), 2,127(5)–2,147(5) Å (**2**), 2,124(6)–2,156(6) Å (**3**). В ионном соединении **1** нитрат-анион плоский с наличием оси симметрии C_2 , совпадающей с одной из связей N–O; связи O–N равны 1,148(6) и $2 \times 1,164(4)$ Å, валентные углы составляют $110,4(7)^\circ$ и $2 \times 124,8(4)^\circ$. В **2** расстояние Ag–O равно 2,306(13) Å. В кристалле **3** присутствует два одинаковых фрагмента $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{Ag}$, в которых группы $\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}\cdot 2$ и NO_3 имеют заселенность 50 %. Расстояния Ag–O с нитратной и карбоксилатной группами равны 2,263(14) и 2,352(18) Å соответственно. На каждый фрагмент приходится по одной молекуле сольватного метанола.

Ключевые слова: триарилсурьма, нитрат серебра, комплексы присоединения, 2-метоксибензойная кислота, замещение, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Шарутина О.К., Шарутин В.В., Ефремов А.Н. Биметаллические комплексы со связями Ag–Sb: особенности синтеза и строения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 99–108. DOI: 10.14529/chem250207

Original article

DOI: 10.14529/chem250207

BIMETALLIC COMPLEXES WITH THE Ag–Sb BONDS: SYNTHESIS AND STRUCTURE FEATURES

O.K. Sharutina[✉], V.V. Sharutin, A.N. Efremov

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

[✉]sharutinaok@susu.ru

Abstract. Tri(*para*-tolyl)antimony reacts with silver nitrate in a methanol/acetonitrile mixture at room temperature in both 3:1 and 4:1 molar ratios to form the ionic complex $[(p\text{-Tol}_3\text{Sb})_4\text{Ag}][\text{NO}_3]$ (**1**).

© Шарутина О.К., Шарутин В.В., Ефремов А.Н., 2025.

The reaction product of triphenylantimony with silver nitrate under the same conditions is nitratotris(triphenylstibine)silver $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3$ (**2**), regardless of their molar ratio. An attempt to replace the nitrate ligand in the $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3$ complex with a carboxylate ligand under the action of 2-methoxybenzoic acid (molar ratio 1:1) and the addition of triethylamine resulted in the crystallization of the adduct of the composition $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}\cdot 2\cdot (\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) from the reaction mixture with a yield of 84 %. Complexes **1–3** were characterized by IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis (XRD). According to XRD data, the Ag and Sb atoms in **1–3** have a tetrahedral coordination distorted to varying degrees with the angles between the bonds deviating from the theoretical value of 109.5° . The average Ag–Sb distances in **1–3** are 2.747, 2.732, 2.726 Å, respectively. The Sb–C bonds vary in the ranges of 2.128(3)–2.145(3) Å (**1**), 2.127(5)–2.147(5) Å (**2**), 2.124(6)–2.156(6) Å (**3**). In ionic compound **1**, the nitrate anion is planar and includes the C_2 symmetry axis coinciding with one of the N–O bonds; the O–N bonds are 1.148(6) and $2\times 1.164(4)$ Å, the bond angles are $110.4(7)^\circ$ and $2\times 124.8(4)^\circ$. In **2** the Ag–O distance is 2.306(13) Å. In crystal **3** there are two identical fragments of $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{Ag}$, in which the $\text{OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}\cdot 2$ and NO_3 groups have an occupancy of 50%. The Ag–O distances with the nitrate and carboxylate groups are 2.263(14) and 2.352(18) Å, respectively. Each fragment contains one molecule of solvate methanol.

Keywords: triarylantimony, silver nitrate, addition complexes, 2-methoxybenzoic acid, substitution, X-ray diffraction analysis

For citation: Sharutina O.K., Sharutin V.V., Efremov A.N. Bimetallic complexes with the Ag–Sb bonds: synthesis and structure features. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(2):99–108. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250207

Введение

В медицинской химии все чаще используются препараты, содержащие различные металлы. Так, усилиями ученых постоянно расширяется терапевтический потенциал соединений серебра. Установлено, что они могут использоваться как антисептики [1], антибактериальные [2] и нестероидные противовоспалительные [3] средства. Комплексы серебра(I) с различными типами 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 различного фармакологического действия. 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].

Координационное число серебра в устойчивых комплексах, как правило, равно 4. Описаны комплексы, в которых количество связей Ag–Sb изменяется от одной до четырех [13–16]. Сурьмасодержащими лигандами при этом являются, как правило, трифенилстибин, реже – три(*пара*-толил)стибин. Исключением составляют комплексы с гетероароматическими, например $2\text{-C}_4\text{H}_3\text{X}$, где X = S, O, N–Me [17], или замещенными арильными группами $2\text{-MeO-5-BrC}_6\text{H}_3$ [18–20].

Из литературных данных следует, что соединения со связями Ag–Sb синтезируют из солей серебра (AgNO_3 , AgHal) и триарилстибина в разнообразных растворителях при варьировании мольных соотношений реагентов, что обуславливает образование комплексов определенной стехиометрии. Комплексы, в которых нитрогруппа замещена на карбоксильную группу, ограничиваются несколькими примерами [12, 20, 21].

Настоящая работа является продолжением исследований особенностей синтеза и установления строения комплексов со связями Ag–Sb.

Экспериментальная часть

(*p*-Tol₃Sb)₄Ag⁺[NO₃]⁻ (1). Растворяли 0,791 г (2,0 ммоль) три(*пара*-толил)сурьмы в 7 мл смеси CH₃OH и CH₃CN (соотношение 1 : 1 объем.) и 0,085 г (0,5 ммоль) нитрата серебра в 3 мл той же смеси растворителей в отдельных стаканчиках. Затем растворы сливали и перемешивали до исчезновения осадка. Оставляли на сутки в темном месте. Получили 0,771 г (88 %) кристаллов **1** серебристого цвета. Т. пл. 174 °С.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, см⁻¹): 3061, 3037, 3022, 3008, 2949, 2918, 2862, 1905, 1805, 1743, 1651, 1591, 1490, 1442, 1390, 1340, 1309, 1280, 1211, 1186, 1114, 1062, 1037, 1014, 854, 844, 831, 794, 702, 634, 574, 484, 480, 432.

(Ph₃Sb)₃AgNO₃ (2). Растворяли 0,530 г (1,5 ммоль) трифенилсурьмы в 7 мл смеси CH₃OH и CH₃CN (соотношение 1 : 1 объем.) и 0,085 г (0,5 ммоль) нитрата серебра в 3 мл той же смеси растворителей в отдельных стаканчиках. Затем растворы сливали и перемешивали до исчезновения осадка. Оставляли на сутки в темном месте. Получили 0,502 г (82 %) кристаллов **2** белого цвета. Т.пл. 216 °С. (212 °С [12]).

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, см⁻¹): 3064, 3043, 3020, 2991, 2951, 1961, 1880, 1815, 1593, 1575, 1477, 1431, 1406, 1384, 1332, 1300, 1265, 1180, 1157, 1066, 1035, 1020, 997, 916, 856, 848, 821, 742, 731, 694, 657, 615, 453, 447.

(Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₄OMe-2·(Ph₃Sb)₃AgNO₃·2CH₃OH (3). Растворяли 0,100 г (0,08 ммоль) нитратомтрис(трифенилстибин)серебра(I) в 3 мл смеси CH₃OH и CH₃CN (соотношение 1 : 1 объем.) и 0,014 г (0,08 ммоль) 2-метоксибензойной кислоты в 3 мл той же смеси растворителей. Затем растворы сливали и перемешивали до исчезновения осадка. После добавляли 0,5 мл (3,5 ммоль) триэтиламина. Оставляли на сутки в темном месте. Получили 0,089 г (84 %) кристаллов **3** белого цвета. Т. пл. 177 °С.

ИК-спектр ($\bar{\nu}$, см⁻¹): 3062, 3043, 2964, 2885, 2833, 1963, 1884, 1816, 1598, 1575, 1554, 1477, 1431, 1384, 1330, 1302, 1246, 1236, 1180, 1157, 1091, 1066, 1049, 1020, 997, 918, 881, 844, 785, 731, 694, 657, 615, 451.

ИК-спектры соединений **1–3** записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблках KBr в области 4000–400 см⁻¹.

РСА кристаллов **1–3** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при 296(2) К. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [22]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [23] и OLEX2 [24]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{экв}}(\text{C})$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1991188 (**1**), № 1974755 (**2**), № 2082739 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур **1–3** приведены в табл. 1, длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур **1–3**

Параметр	1	2	3
Стехиометрическая формула	C ₈₄ H ₈₄ AgNO ₃ Sb ₄	C ₅₄ H ₄₅ AgNO ₃ Sb ₃	C ₁₁₈ H ₁₀₅ Ag ₂ NO ₈ Sb ₆
<i>M</i>	1750,39	1229,03	2611,26
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>P-1</i>
<i>a</i> , Å	13,836(7)	17,893(15)	13,530(7)
<i>b</i> , Å	28,797(15)	14,493(8)	14,193(6)
<i>c</i> , Å	19,597(10)	19,6469(11)	14,830(10)
α , град.	90,00	90,00	82,73(2)
β , град.	95,60(3)	96,94(3)	86,74(3)
γ , град.	90,00	90,00	76,182(17)
<i>V</i> , Å ³	7771(7)	5057(6)	2742(3)
<i>Z</i>	4	4	1

Параметр	1	2	3
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	1,496	1,614	1,581
$\mu, \text{мм}^{-1}$	1,666	2,008	1,858
$F(000)$	3480,0	2400,0	1284,0
Размер кристалла, мм	$0,36 \times 0,16 \times 0,1$	$0,32 \times 0,14 \times 0,1$	$0,28 \times 0,15 \times 0,1$
Диапазон сбора данных по 2θ , град.	5,54–48,22	5,738–48,878	5,976–50,332
Диапазон индексов	$-15 \leq h \leq 15$ $-32 \leq k \leq 33$ $-22 \leq l \leq 22$	$-20 \leq h \leq 20$ $-16 \leq k \leq 16$ $-22 \leq l \leq 22$	$-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-17 \leq l \leq 17$
Число измеренных рефлексов	80923	51463	54195
Число независимых рефлексов	6159	8303	9673
R_{int}	0,0366	0,0717	0,0456
$GOOF$	1,053	1,026	1,022
Число параметров	427	570	733
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0215$ $wR_2 = 0,0491$	$R_1 = 0,0323$ $wR_2 = 0,0732$	$R_1 = 0,0400$ $wR_2 = 0,0862$
R -факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,0290$ $wR_2 = 0,0526$	$R_1 = 0,0547$ $wR_2 = 0,0857$	$R_1 = 0,0640$ $wR_2 = 0,0987$
Остаточная электронная плотность (max/min), $e/\text{Å}^3$	0,39/–0,41	0,90/–0,72	0,75/–1,24

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
1			
Ag(1)–Sb(1)	2,7521(11)	Sb(1)Ag(1)Sb(2)	108,90(3)
Ag(1)–Sb(2)	2,7412(11)	Sb(1) ¹ Ag(1)Sb(1)	102,57(4)
Sb(1)–C(1)	2,138(3)	Sb(1) ¹ Ag(1)Sb(2)	116,07(3)
Sb(1)–C(11)	2,139(3)	C(1)Sb(1)Ag(1)	113,37(7)
Sb(1)–C(21)	2,128(3)	C(11)Sb(1)Ag(1)	123,18(8)
Sb(2)–C(31)	2,145(3)	C(21)Sb(1)Ag(1)	118,57(8)
Sb(2)–C(41)	2,139(3)	C(1)Sb(1)C(11)	98,00(11)
Sb(2)–C(51)	2,130(3)	C(1)Sb(1)C(21)	99,39(11)
O(1)–N(1)	1,164(4)	C(11)Sb(1)C(21)	100,05(11)
O(2)–N(1)	1,148(6)	O(2)N(1)O(1)	124,8(4)
¹ 1–X, +Y, 1/2–Z; ² –X, +Y, 1/2–Z			
2			
Ag(1)–Sb(1)	2,7601(15)	Sb(1)Ag(1)Sb(2)	110,75(3)
Ag(1)–Sb(2)	2,7078(15)	Sb(1)Ag(1)Sb(3)	114,16(5)
Ag(1)–Sb(3)	2,7280(14)	Sb(2)Ag(1)Sb(3)	113,96(2)
Sb(1)–C(1)	2,133(5)	C(1)Sb(1)Ag(1)	113,84(14)
Sb(1)–C(11)	2,139(5)	C(11)Sb(1)Ag(1)	119,06(16)
Sb(1)–C(21)	2,147(5)	C(21)Sb(1)Ag(1)	123,39(13)
Sb(2)–C(31)	2,132(6)	C(1)Sb(1)C(11)	99,5(2)
Sb(2)–C(41)	2,138(5)	C(1)Sb(1)C(21)	100,5(2)
Sb(2)–C(51)	2,131(5)	C(11)Sb(1)C(21)	96,3(2)
Sb(3)–C(61)	2,127(5)	C(31)Sb(2)Ag(1)	108,39(16)
Sb(3)–C(71)	2,139(6)	C(41)Sb(2)Ag(1)	122,22(13)
Sb(3)–C(81)	2,135(5)	C(51)Sb(2)Ag(1)	119,54(14)
O(1)–N(1)	1,227(13)	O(1)Ag(1)Sb(1)	116,7(3)
O(2)–N(1)	1,136(15)	O(1)Ag(1)Sb(2)	106,4(3)
O(3)–N(1)	1,192(6)	O(1)Ag(1)Sb(3)	93,8(4)
Ag(1)–O(1)	2,306(13)	O(1)N(1)O(2)	116,0(11)
Ag(1)–O(2)	2,848(15)	O(1)N(1)O(2)	123,5(8)

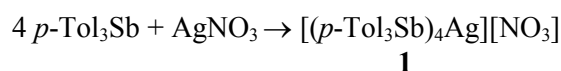
Окончание табл. 2

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
3			
Ag(1)–Sb(1)	2,7459(17)	Sb(1)Ag(1)Sb(2)	115,79(4)
Ag(1)–Sb(2)	2,7234(12)	Sb(1)Ag(1)Sb(3)	110,55(3)
Ag(1)–Sb(3)	2,7087(13)	Sb(2)Ag(1)Sb(3)	111,31(4)
Sb(1)–C(1)	2,133(8)	C(1)Sb(1)Ag(1)	119,1(2)
Sb(1)–C(11)	2,156(6)	C(11)Sb(1)Ag(1)	120,05(18)
Sb(1)–C(21)	2,138(7)	C(21)Sb(1)Ag(1)	116,00(17)
Sb(2)–C(31)	2,146(6)	C(1)Sb(1)C(11)	99,7(3)
Sb(2)–C(41)	2,142(7)	C(1)Sb(1)C(21)	99,6(3)
Sb(2)–C(51)	2,129(6)	C(11)Sb(1)C(21)	98,4(3)
Sb(3)–C(61)	2,124(6)	C(31)Sb(2)Ag(1)	115,33(16)
Sb(3)–C(71)	2,139(6)	C(41)Sb(2)Ag(1)	119,48(16)
Sb(3)–C(81)	2,132(6)	C(51)Sb(2)Ag(1)	119,90(19)
Ag(1)–O(1)	2,352(18)	O(1)Ag(1)Sb(1)	92,8,7(6)
Ag(1)–O(4)	2,263(14)	O(1)Ag(1)Sb(2)	104,4(6)
O(1)–C(97)	1,06(3)	O(1)Ag(1)Sb(3)	121,1(5)
O(2)–C(97)	1,09(2)	O(4)Ag(1)Sb(1)	111,7(5)
O(4)–N(1)	1,175(16)	O(4)Ag(1)Sb(2)	102,3(7)
O(5)–N(1)	1,184(14)	O(4)Ag(1)Sb(3)	104,3(5)
O(6)–N(1)	1,210(16)	O(4)N(1)O(6)	104(2)
		O(4)N(1)O(5)	124,0(18)

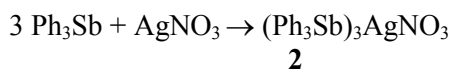
Обсуждение результатов

Из литературных данных следует, что для получения комплексов присоединения со связями Ag–Sb определенной стехиометрии используют соли серебра и триарилстибины при варьировании мольных соотношений реагентов.

Однако мы установили, что при взаимодействии три(*para*-толил)сурьмы с нитратом серебра в мольном соотношении 3:1 в смеси метанол–ацетонитрил (1:1 объемн.) вместо комплекса ожидаемой стехиометрии (*p*-Tol₃Sb)₃AgNO₃ образуется нитрат *тетракис*(*para*-толилстибин)серебра [(*p*-Tol₃Sb)₄Ag][NO₃] (**1**) с температурой плавления 174 °С [20], который выделен также при проведении реакции в соотношении реагентов 4:1, при этом выход продукта увеличивается с 66 % до 88 %.



Напротив, трифенилсурьма и нитрат серебра реагируют в той же смеси растворителей в любом из мольных соотношений (2:1, 3:1 или 4:1) с образованием только комплекса (Ph₃Sb)₃AgNO₃ (**2**) с максимальным выходом (82 %) при соотношении 3:1.

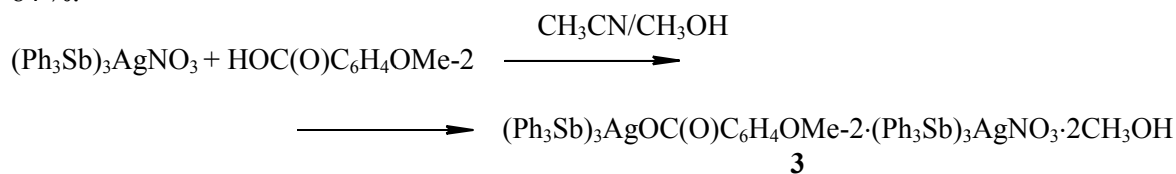


Температура плавления полученного нами соединения **2** составила 216 °С и отличается от значения 212 °С, приведенного в работе [12], незначительно.

Одним из возможных путей синтеза новых комплексов со связями Sb–Ag являются реакции замещения лигандов. Как следует из работы [12], в комплексе (Ph₃Sb)₃AgNO₃ возможно замещение лиганда NO₃[–] на остатки карбоновых кислот. Нами ранее такие реакции также были успешно осуществлены [20]. Реакции с кислотами проводят в смеси растворителей CH₃OH / CH₃CN в присутствии избытка триэтиламина (CH₃CH₂)₃N, который связывает свободную азотную кислоту в нитрат триэтиламония.

Однако в результате реакции нитратом *трис*(трифенилстибин)серебра с 2-метоксибензойной кислотой (1:1 мольн.) был выделен аддукт (Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₄OMe·2·(Ph₃Sb)₃AgNO₃·2CH₃OH (**3**)

в виде неокрашенных кристаллов с температурой плавления 177 °С, выход которого составил 84 %.



Для идентификации продуктов реакций были выбраны методы ИК-спектроскопии и РСА.

В ИК-спектре соединения **1** присутствуют полосы поглощения, характеризующие колебания нитрат-аниона при 1391 и 1341 cm^{-1} (сильные) и в области 860–800 cm^{-1} (слабые) [25]. Полоса поглощения связей Sb–C расположена при 480 cm^{-1} и перекрывается с сильной полосой (484 cm^{-1}), отнесенной к колебаниям ароматического кольца.

В ИК-спектре комплекса **2** полосы поглощения асимметричных и симметричных колебаний нитратных групп наблюдаются при 1406 и 1385 cm^{-1} соответственно. Полоса валентных колебаний связей Sb–C (447 cm^{-1}) перекрывается с сильной полосой (453 cm^{-1}), относящейся к поглощению фенильных фрагментов, что согласуется с ИК-спектром, приведенном в работе [12] (1406, 1384 и 450 cm^{-1} соответственно).

ИК-спектр аддукта **3** наряду с полосами поглощения, характерными для комплекса $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3$ (1385, 1331 cm^{-1}) содержит полосы колебаний при 1555 и 1302 cm^{-1} , относящиеся к асимметричным и симметричным колебаниям группы COO^- в карбоксилат-анионе фрагмента $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-2$.

Строение комплексов **1** и **2** ранее описано в [20] и [12] соответственно, в настоящей работе рентгеноструктурный эксперимент выполнен с лучшими *R*-факторами. По данным рентгеноструктурного анализа, атом серебра в симметричном катионе комплекса **1** имеет тетраэдрическую координацию с окружением $[\text{AgSb}_4]$, как и атомы сурьмы с окружением $[\text{SbC}_3\text{Ag}]$ (рис. 1). Валентные углы при атоме серебра SbAgSb незначительно отличаются от теоретического значения и составляют 102,57(4)–116,07(3)°. Длины связей Ag–Sb(1) и Ag–Sb(2) равны 2,7522(11) и 2,7412(11) Å. Валентные углы CSb(1)C и CSb(2)C изменяются в интервалах 98,00(11)–100,05(11)° и 97,34(12)–101,71(11)°, углы CSb(1)Ag и CSb(2)Ag имеют большие значения (113,37(7)–123,18(8)° и 115,99(8)–120,46(8)° соответственно). Расстояния Sb(1)–C составляют 2,128(3)–2,139(3) Å, Sb(2)–C – 2,130(3)–2,145(3) Å.

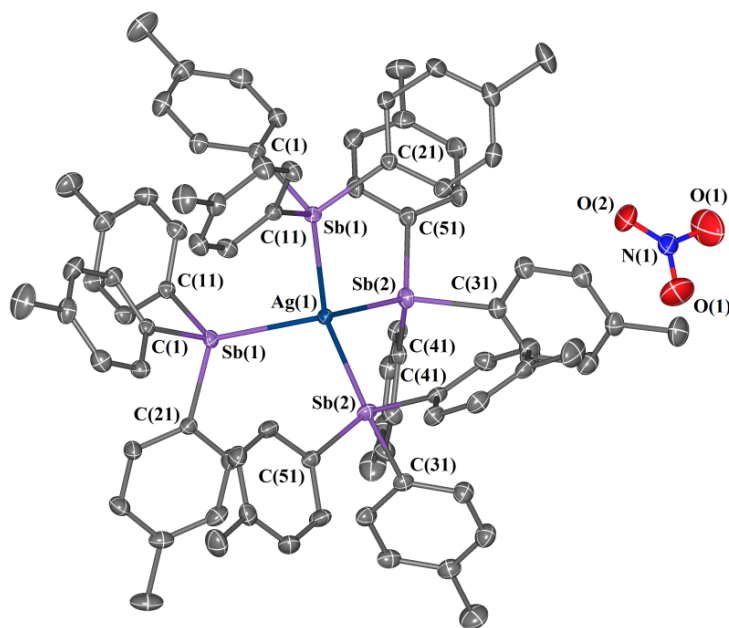


Рис. 1. Строение комплекса $[(p\text{-Tol}_3\text{Sb})_4\text{Ag}]^+[\text{NO}_3]^-$ (**1**) (атомы водорода не приведены)

Нитрат-анион плоский, ось симметрии C_2 совпадает со связью O(2)–N, углы ONO отличаются от теоретического значения 120° : один из углов составляет только $110,4(7)^\circ$, при том что два других равны по $124,8(4)^\circ$. Одна из связей O(2)–N ($1,148(6)$ Å) короче двух других одинаковых связей O(1)–N ($1,164(4)$ Å).

Анион определяет структурную организацию кристалла через систему водородных связей с катионами (рис. 2). Каждый анион окружен тремя катионами, при этом атомы кислорода образуют по две водородные связи N–O...H–C с двумя катионами (O(2)...H $2,61$ и $2,61$ Å, O(1)...H $2,47$ и $2,51$ Å).

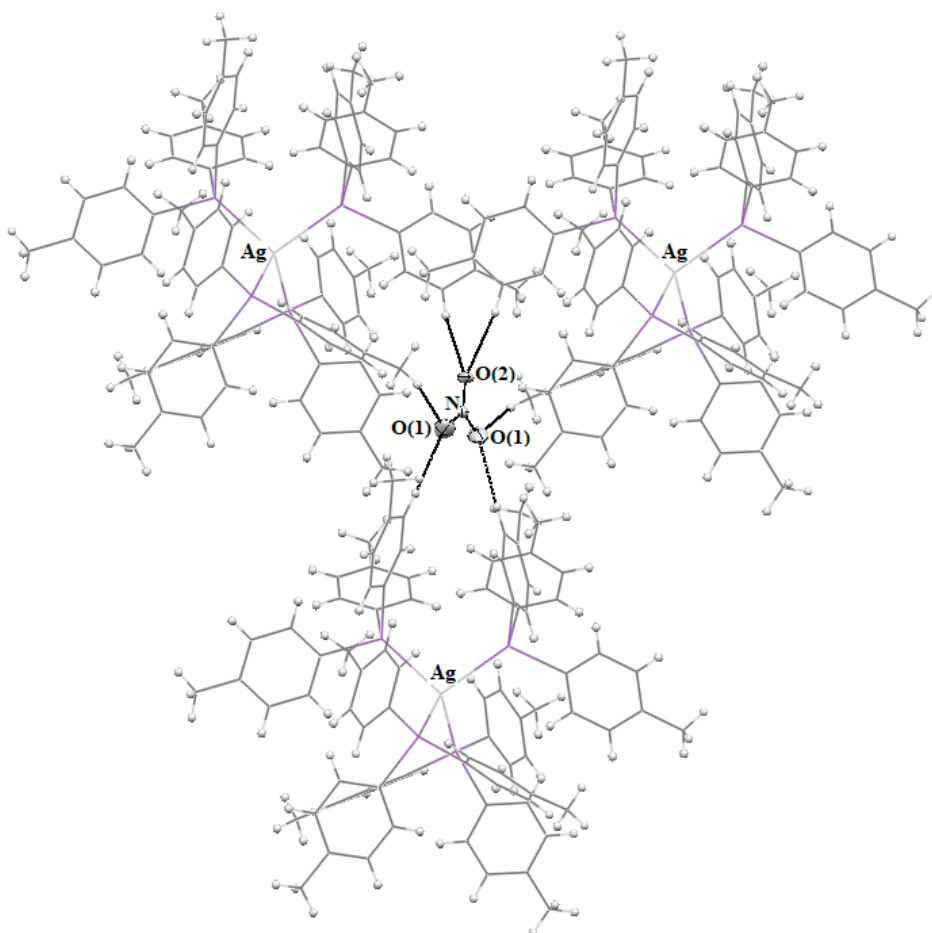


Рис. 2. Система водородных связей в кристалле 1

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в комплексе **2** атом серебра имеет искаженную тетраэдрическую координацию (рис. 3). Валентные углы при атоме серебра варьируются от $93,8(4)^\circ$ до $116,7(3)^\circ$. При этом углы Sb(2)AgSb(1), Sb(3)AgSb(1), Sb(3)AgSb(2) составляют $110,75(3)$, $114,16(5)$, $113,96(2)^\circ$; углы O(1)AgSb(1), O(1)AgSb(2) и O(1)AgSb(3) равны $116,7(3)^\circ$, $106,4(3)^\circ$ и $93,8(4)^\circ$ соответственно. Длины связей Ag–Sb имеют значения $2,7078(15)$, $2,7280(14)$ и $2,7601(15)$ Å. Среднее значение связей Ag–Sb ($2,732$ Å) в **2** немного меньше аналогичного значения в **1** ($2,747$ Å). Расстояние Ag–O составляет $2,306(13)$ Å.

Валентные углы CSb(1)C, CSb(2)C и CSb(3)C составляют $96,3(2)$ – $100,5(2)^\circ$, $99,0(2)$ – $102,1(1)^\circ$, $99,3(2)$ – $102,7(2)^\circ$, углы CSb(1)Ag, CSb(2)Ag и CSb(3)Ag – $113,84(14)$ – $123,39(13)^\circ$, $108,39(16)$ – $122,22(13)^\circ$, $111,31(13)$ – $124,64(16)^\circ$ соответственно. Расстояния Sb(1)–C, Sb(2)–C и Sb(3)–C изменяются в диапазонах $2,133(5)$ – $2,147(5)$ Å, $2,131(5)$ – $2,138(5)$ Å, $2,127(5)$ – $2,139(5)$ Å. Для сравнения, среднее значение длин связей Sb–C в свободной молекуле трифенилстибина равно $2,15$ Å, т. е. несколько превышает среднее значение аналогичных связей в комплексе. Длины связей N–O в нитратной группе равны $1,136(15)$, $1,192(6)$ и $1,227(13)$ Å.

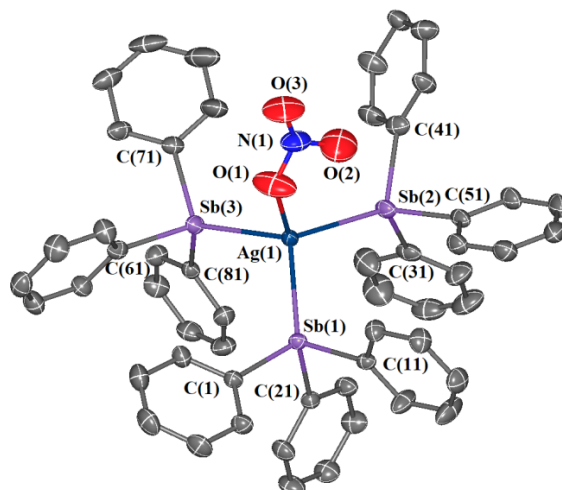


Рис. 3. Строение комплекса $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3$ (2)
(атомы водорода не приведены)

В кристалле **3** присутствуют два одинаковых фрагмента $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{Ag}$, к которым координируют нитратная и карбоксилатная группы с заселенностью 50% (рис. 3). На каждый фрагмент приходится по одной разупорядоченной молекуле сольватного метанола. Геометрические параметры фрагментов $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{Ag}$ мало отличаются от аналогичных в соединении **2**. Так, углы $\text{Sb}(2)\text{AgSb}(1)$, $\text{Sb}(3)\text{AgSb}(1)$, $\text{Sb}(3)\text{AgSb}(2)$ равны $115,79(4)^\circ$, $110,55(3)^\circ$, $111,31(4)^\circ$; углы $\text{O}(1)\text{AgSb}(1)$, $\text{O}(1)\text{AgSb}(2)$ и $\text{O}(1)\text{AgSb}(3)$, где $\text{O}(1)$ принадлежит карбоксилатной группе, составляют $92,8,7(6)^\circ$, $104,4(6)^\circ$ и $121,1(5)^\circ$, а углы $\text{O}(4)\text{AgSb}(1)$, $\text{O}(4)\text{AgSb}(2)$ и $\text{O}(4)\text{AgSb}(3)$ ($\text{O}(4)$ – относится к нитратной группе) – $111,7(5)^\circ$, $102,3(7)^\circ$ и $104,3(5)^\circ$. Расстояния $\text{Ag}-\text{O}(1)$ и $\text{Ag}-\text{O}(4)$ равны $2,352(18)$ и $2,263(14)$ Å. Отметим, что в синтезированных и структурно охарактеризованных ранее комплексах $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]$ и $[(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_4\text{FeC}_5\text{H}_5]$ расстояния $\text{Ag}-\text{O}$ короче ($2,307(4)$ и $2,308(4)$ Å соответственно) [20].

Углы $\text{CSb}(1)\text{C}$, $\text{CSb}(2)\text{C}$ и $\text{CSb}(3)\text{C}$ изменяются в диапазонах $99,6(3)$ – $98,4(3)^\circ$, $98,9(2)$ – $100,2(3)^\circ$ и $99,4(2)$ – $101,6(2)^\circ$; $\text{CSb}(1)\text{Ag}$, $\text{CSb}(2)\text{Ag}$ и $\text{CSb}(3)\text{Ag}$ – $116,00(17)$ – $120,05(18)^\circ$, $115,33(16)$ – $119,90(19)^\circ$ и $110,83(15)$ – $122,76(16)^\circ$ соответственно. Длины связей $\text{Sb}(1)-\text{C}$, $\text{Sb}(2)-\text{C}$ и $\text{Sb}(3)-\text{C}$ варьируют в интервалах $2,133(8)$ – $2,156(6)$ Å, $2,129(6)$ – $2,146(6)$ Å, $2,124(6)$ – $2,139(6)$ Å.

В нитратной группе связи $\text{N}-\text{O}$ равны $1,175(16)$; $1,184(14)$ и $1,210(16)$ Å.

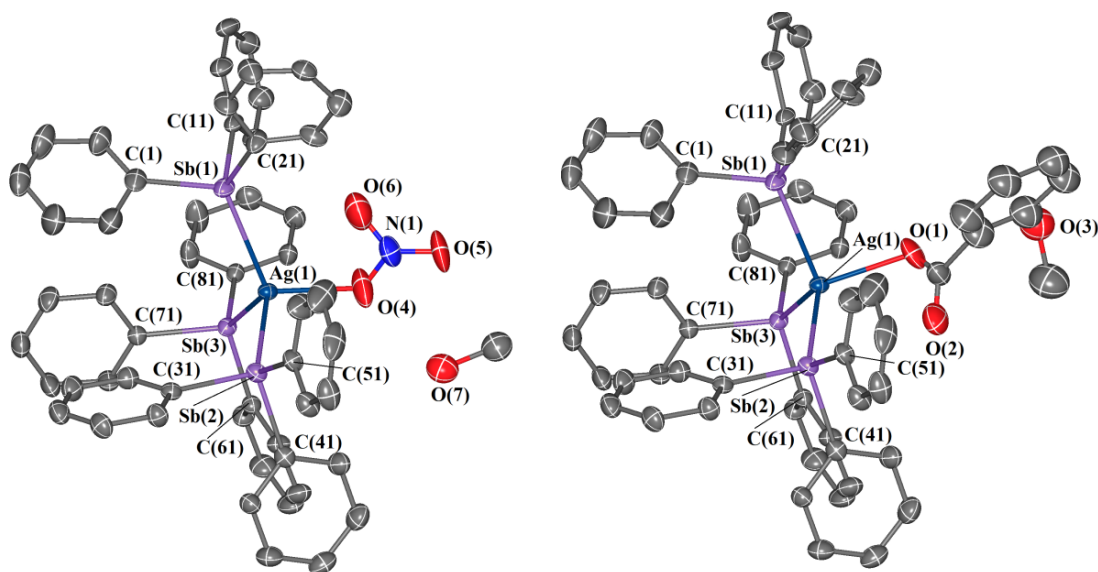


Рис. 4. Строение аддукта $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}-2 \cdot (\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ (3)

Выводы

Установлено, что стехиометрия комплексов присоединения, получаемых из три(*para*-толил)- или трифенилсурьмы и нитрата серебра в смеси метанол/ацетонитрил, не определяется соотношением исходных реагентов и как при соотношении 3:1 (мольн.), так и 4:1 (мольн.) приводит к комплексам $[(p\text{-Tol}_3\text{Sb})_4\text{Ag}][\text{NO}_3]$ или $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3$ соответственно. Замещение нитратной группы в нитратотрис(трифенилстибин)серебре на карбоксилатную при действии 2-метоксибензойной кислоты в смеси метанол/ацетонитрил при комнатной температуре за сутки не достигает полноты, из раствора кристаллизуется аддукт состава $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}\cdot 2\cdot(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgNO}_3\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$.

Список источников

1. McDonnell G., Russell A.D. // Clin. Microbiol. Rev. 1999. V. 12. P. 147. DOI: 10.1128/CMR.12.1.147.
2. Jung W.K., Koo H.C., Kim K.W. et al. // Appl. Environ. Microbiol. 2008. V. 74. P. 2171. DOI: 10.1128/AEM.02001-07.
3. Atiyeh B.S., Costagliola M., Hayek S.N. et al. // Burns. 2007. V. 33. P. 139. DOI: 10.1016/j.burns.2006.06.010.
4. Kyros L., Kourkoumelis N., Kubicki M. et al. // Bioinorg. Chem. Appl. 2010. Article ID 386860. DOI: 10.1155/2010/386860.
5. Fox Jr. C.L., Modak S.M. // Agents Chemother. 1974. V. 5. P. 582. DOI: 10.1128/AAC.5.6.582.
6. Banti C.N., Giannoulis A.D., Kourkoumelis N. et al. // Metallomics. 2012. V. 4, P. 545. DOI: 10.1039/C2MT20039B.
7. Poyraz M., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 375. P. 114. DOI: 10.1016/j.ica.2011.04.032.
8. Zachariadis P.C., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. P. 1420. DOI: 10.1002/ejic.200300672.
9. Zartilas S., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362, P. 1003. DOI: 10.1016/j.ica.2007.07.034.
10. Hadjikakou S.K., Ozturk I.I., Xanthopoulou M.N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2008. V. 102. P. 1007. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2007.12.027.
11. Banti C.N., Hadjikakou S.K. // Metallomics. 2013. V. 5. P. 569. DOI: 10.1039/c3mt00046j.
12. Gkaniatsou E.I., Banti C.N., Kourkoumelis N. et al. // J. Inorg. Biochem. 2015. V. 150. P. 108. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.04.014.
13. Cingolani A., Effendy, Hanna J.V. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. No. 16. P. 4938. DOI: 10.1021/ic034243e.
14. Effendy, Kildea J.D., White A.H. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50, No. 6. P. 587. DOI: 10.1071/C96035.
15. Domasevitch K.V., Petkova E.G., Nazarenko A.Yu. et al. // Z. Naturforsch., B:Chem. Sci. 1999. V. 54, No. 7. P. 904. DOI:10.1515/znb-1999-0714
16. Banti C.N., Papatriantafyllopoulou C., Manoli M. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55, No. 17. P. 8681. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01241.
17. Bowmaker G.A., Effendy, Hart R.D. et al. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50, No. 6. P. 539. DOI: 10.1071/C96031.
18. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 49. DOI: 10.14529/chem200106.
19. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 21. DOI: 10.14529/chem210102.
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2022. Т. 48, № 3. С. 178. DOI: 10.31857/S0132344X22030033
21. Banti C.N., Papatriantafyllopoulou C., Papachristodoulou C. et al. // J. Med. Chem. 2023. V. 66. P. 4131. DOI:10.1021/acs.jmedchem.2c02126
22. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

23. 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.

24. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726

25. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М.: МГУ имени М.В. Ломоносова. 2012. 55 с.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutinaok@susu.ru

Шарутин Владимир Викторович – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник управления научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: sharutin50@mail.ru.

Ефремов Андрей Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremovan@susu.ru

Статья поступила в редакцию 10 января 2025 г.

The article was submitted 10 January 2025.