

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ КАРБОКСИЛАТО-ТРИС(ТРИФЕНИЛСТИБИН)СЕРЕБРА

А.Н. Ефремов[✉], В.В. Шарутин, Е.М. Малютина, А.И. Жижина
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
[✉] efremov_an94@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием эквимольярных количеств нитрато-трис(трифенилстибин)-серебра с 2,5-дифторбензойной, 3,4-дифторбензойной и 2-хлорбензойной кислотами в присутствии триэтиламина в смеси растворителей метанол-ацетонитрил (1:1 объемн.) синтезированы комплексы карбоксилато-трис(трифенилстибин)серебра $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}2,5$ (**1**), $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-}3,4$ (**2**) и $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}2$ (**3**). Комплексы **1–3** идентифицированы методами ИК-спектроскопии и РСА. Кристаллографические характеристики **1** [$\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$, $M = 1324,11$; триклинная сингония, пр. гр. $P-1$; параметры ячейки: $a = 13,43(3)$ Å, $b = 13,84(2)$ Å, $c = 15,04(2)$ Å, $\alpha = 91,28(6)^\circ$, $\beta = 91,88(10)^\circ$, $\gamma = 103,91(7)^\circ$, $V = 2711(9)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,622$ г/см³; $\mu = 1,833$ мм⁻¹; $F(000) = 1296,0$; обл. сбора по 2θ : $5,66\text{--}54,28^\circ$; $-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 19$; всего отражений 37821; независимых отражений 11289 ($R_{\text{int}} = 0,0625$); $GOOF = 1,046$; R -фактор = $0,1729$]; **2** [$\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$, $M = 1324,11$; триклинная сингония, пр. гр. $P-1$; параметры ячейки: $a = 13,302(8)$ Å, $b = 14,019(13)$ Å, $c = 15,001(10)$ Å, $\alpha = 91,54(3)^\circ$, $\beta = 92,26(2)^\circ$, $\gamma = 104,88(4)^\circ$, $V = 2699(4)$ Å³, $Z = 2$; $\rho_{\text{выч}} = 1,628$ г/см³; $\mu = 1,891$ мм⁻¹; $F(000) = 1295,0$; обл. сбора по 2θ : $6,02\text{--}57^\circ$; $-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 20$; всего отражений 148716; независимых отражений 13652 ($R_{\text{int}} = 0,0500$); $GOOF = 1,051$; R -фактор = $0,0778$]; **3** [$\text{C}_{117}\text{H}_{97}\text{Ag}_2\text{ClNO}_2\text{Sb}_6$, $M = 2530,64$; триклинная сингония, пр. гр. $P-1$; параметры ячейки: $a = 13,592(17)$ Å, $b = 14,088(16)$ Å, $c = 14,767(18)$ Å, $\alpha = 82,68(6)^\circ$, $\beta = 87,65(7)^\circ$, $\gamma = 76,11(4)^\circ$, $V = 2722(6)$ Å³, $Z = 1$; $\rho_{\text{выч}} = 1,544$ г/см³; $\mu = 1,888$ мм⁻¹; $F(000) = 1239,0$; обл. сбора по 2θ : $5,992\text{--}53,718^\circ$; $-17 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$; всего отражений 57445; независимых отражений 11587 ($R_{\text{int}} = 0,0666$); $GOOF = 1,059$; R -фактор = $0,1345$]. В комплексах **1–3** атомы серебра и сурьмы имеют искаженную тетраэдрическую координацию. Углы SbAgSb в соединениях **1–3** изменяются в диапазоне: $107,80(11)\text{--}113,10(8)^\circ$ (**1**), $109,33(5)\text{--}113,49(3)^\circ$ (**2**), $110,52(8)^\circ\text{--}115,22(9)^\circ$ (**3**), при этом углы OAgSb составляют $78,9(9)\text{--}121,5(7)^\circ$ (**1**), $90,5(3)\text{--}128,7(3)^\circ$ (**2**), $89,6(8)\text{--}121,6(8)^\circ$ (**3**). Углы OAgSb [$96,5(12)\text{--}123,4(4)^\circ$ (**1**), $96,0(5)\text{--}104,4(3)^\circ$ (**2**), $97,1(8)\text{--}101,8(6)^\circ$ (**3**)] изменяются в широком диапазоне и вносят наибольший вклад в искажение координационного полиэдра атома серебра. Валентные углы CSbAg больше, чем углы CSbC во всех структурах. Расстояния $\text{Ag}\text{--}\text{O}(1)$ в соединениях **1–3** превышает сумму ковалентных радиусов серебра и кислорода ($2,00$ Å) и составляют $2,30(3)$, $2,291(10)$ и $2,43(3)$ Å соответственно. При этом расстояния между атомом серебра и карбонильным атомом кислорода $\text{Ag}\cdots\text{O}(2)$ составляют $3,06(3)$ (**1**), $3,03(1)$ (**2**), $3,04(3)$ (**3**) Å. Длины связей $\text{Ag}\text{--}\text{Sb}$ в комплексах **1–3** имеют значения $2,693(4)$, $2,728(4)$, $2,796(4)$ Å; $2,7242(17)$, $2,686(2)$, $2,7770(17)$ Å; $2,753(3)$, $2,701(3)$, $2,721(3)$ Å соответственно. Расстояния $\text{C}\text{--}\text{Sb}$ варьируют в пределах: $2,111(12)\text{--}2,193(18)$ Å, $2,059(5)\text{--}2,216(7)$ Å, $2,10(3)\text{--}169(19)$ Å для соединений **1–3** соответственно. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединений **1–2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2340012 (**1**), 2340008 (**2**) и 2340026 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Ключевые слова: синтез, комплекс, карбоксилато-трис(трифенилстибин)серебро, реакция, нитрато-трис(трифенилстибин)серебро, карбоновая кислота, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования: Синтез и строение комплексов карбоксилато-трис(трифенилстибин)серебра / А.Н. Ефремов, В.В. Шарутин, Е.М. Малютина, А.И. Жижина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2026. Т. 18, № 1. С. 27–34. DOI: 10.14529/chem260103

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF *TRIS*(TRIPHENYLSTIBINE)SILVER CARBOXYLATE COMPLEXES

A.N. Efremov[✉], V.V. Sharutin, E.M. Malyutina, A.I. Zhizhina
South Ural State University, Chelyabinsk, Russia
[✉] efremov_an94@mail.ru

Abstract. Several *tris*(triphenylstibine)silver carboxylate complexes (Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₃F₂-2,5 (**1**), (Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₃F₂-3,4 (**2**) and (Ph₃Sb)₃AgOC(O)C₆H₄Cl-2 (**3**) were synthesized by the interaction of equimolar amounts of nitrate-*tris*(triphenylstibine)silver with 2,5-difluorobenzoic acid, 3,4-difluorobenzoic acid and 2-chlorobenzoic acid in the presence of triethylamine in a methanol-acetonitrile solvent mixture (1:1 vol/vol). Complexes **1–3** were identified by IR spectroscopy and X-ray diffraction. Crystallographic characteristics are: **1** [C₆₁H₄₈AgF₂O₂Sb₃, *M* = 1324.11; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 13.43(3) Å, *b* = 13.84(2) Å, *c* = 15.04(2) Å, α = 91.28(6)°, β = 91.88(10)°, γ = 103.91(7)°, *V* = 2711(9) Å³, *Z* = 2; σ_{calc} = 1.622 g/cm³; μ = 1.833 mm⁻¹; *F*(000) = 1296.0; collection area by 2 θ : 5.66–54.28°; $-16 \leq h \leq 16$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 19$; total reflections 37821; independent reflections 11289 (*R*_{int} = 0.0625); *GOOF* = 1.046; *R*-factor = 0.1729]; **2** [C₆₁H₄₈AgF₂O₂Sb₃, *M* = 1324.11; triclinic syngony, space group *P*-1; Cell parameters: *a* = 13.302(8) Å, *b* = 14.019(13) Å, *c* = 15.001(10) Å, α = 91.54(3)°, β = 92.26(2)°, γ = 104.88(4)°, *V* = 2699(4) Å³, *Z* = 2; σ_{calc} = 1.628 g/cm³; μ = 1.891 mm⁻¹; *F*(000) = 1295.0; collection area by 2 θ : 6.02–57°; $-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 20$; Total reflections 148716; Independent reflections 13652 (*R*_{int} = 0.0500); *GOOF* = 1.051; *R*-factor = 0.0778]; **3** [C₁₁₇H₉₇Ag₂ClNO₂Sb₆, *M* = 2530.64; triclinic syngony, space group *P*-1; cell parameters: *a* = 13.592(17) Å, *b* = 14.088(16) Å, *c* = 14.767(18) Å, α = 82.68(6)°, β = 87.65(7)°, γ = 76.11(4)°, *V* = 2722(6) Å³, *Z* = 1; σ_{calc} = 1.544 g/cm³; μ = 1.888 mm⁻¹; *F*(000) = 1239.0; collection area by 2 θ : 5.992–53.718°; $-17 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$; total reflections 57445; independent reflections 11587 (*R*_{int} = 0.0666); *GOOF* = 1.059; *R*-factor = 0.1345]. In complexes **1–3**, the silver and antimony atoms have a distorted tetrahedral coordination. The SbAgSb angles in compounds **1–3** vary in the ranges: 107.80(11)–113.10(8)° (**1**), 109.33(5)–113.49(3)° (**2**), 110.52(8)–115.22(9)° (**3**). The OAgSb angles vary in the ranges: 78.9(9)–121.5(7)° (**1**), 90.5(3)–128.7(3)° (**2**), 89.6(8)–121.6(8)° (**3**). The OAgSb angles vary in a wide range and make the greatest contribution to distortion of the coordination polyhedron of the silver atom. The angles at the antimony atoms vary in the ranges of 96.5(12)–123.4(4)° (**1**), 96.0(5)–104.4(3)° (**2**), 97.1(8)–101.8(6)° (**3**). The CSbAg valence angles are larger than the CSbC angles in all structures. The Ag–O(1) distances in compounds **1–3** exceed the sum of the covalent radii of silver and oxygen (2.00 Å) and equal 2.30(3), 2.291(10), and 2.43(3) Å, respectively. The Ag···O(2) distances to the carbonyl oxygen atom are 3.06(3) (**1**), 3.03(1) (**2**), and 3.04(3) (**3**) Å. In all compounds the Ag···O(2) distance exceeds the Ag–O(1) bond length; therefore, the carboxylate ligand is monodentate. The Ag–Sb bond lengths in complexes **1–3** are equal to 2.693(4), 2.728(4), 2.796(4) Å; 2.7242(17), 2.686(2), 2.7770(17) Å; 2.753(3), 2.701(3), 2.721(3) Å, respectively. The C–Sb distances vary within the ranges: 2.111(12)–2.193(18) Å, 2.059(5)–2.216(7) Å, 2.10(3)–2.169(19) Å for compounds **1–3**, respectively. Complete tables of atomic coordinates, bond lengths and valence angles of compounds **1–3** have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC 2340012 (**1**), 2340008 (**2**) and 2340026 (**3**); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: synthesis, complex, *tris*(triphenylstibine)silver carboxylate, reaction, nitrate-*tris*(triphenylstibine)silver, carboxylic acid, X-ray diffraction analysis

For citation: Efremov A.N., Sharutin V.V., Malyutina E.M., Zhizhina A.I. Synthesis and structure of *tris*(triphenylstibine)silver carboxylate complexes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2026;18(1):27–34. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem260103

Введение

В настоящее время особый интерес представляют комплексы серебра с производными сурьмы, содержащие связи Ag–Sb. Такие соединения синтезируют взаимодействием солей серебра (AgX) с триарильными производными сурьмы в полярных растворителях. Варьирование мольных соотношений реагентов и условий синтеза позволяет получать структуры с разным числом связей Ag–Sb

(от одной до четырех). Наиболее распространенным лигандом в таких комплексах является трифенилсурьма, которая благодаря своей стерической и электронной гибкости способствует образованию устойчивых координационных соединений. В литературе описаны как мономерные, так и полимерные структуры, где количество связей Ag–Sb варьируется от одной до четырех [1–13].

Исследование комплексов со связями Ag–Sb обусловлено как их структурным разнообразием, так и потенциальной биологической активностью. Некоторые из этих соединений проявляют антимикробные и противоопухолевые свойства, что делает их перспективными для фармакологических исследований. Кроме того, подобные комплексы могут использоваться в качестве катализаторов и прекурсоров для получения наноматериалов [14–18].

В настоящей работе описан способ получения и особенности молекулярного строения новых комплексов: $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$ (**1**), $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4}$ (**2**) и $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-2} \cdot \text{MeCN}$ (**3**).

Экспериментальная часть

2,5-Дифторбензоато-трис(трифенилстибин)серебро $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-2,5}$ (**1**).

К раствору 98 мг (0,08 ммоль) нитрато-трис(трифенилстибин)серебра в 3 мл смеси метанол-ацетонитрил (1:1 объемн.), приливали раствор 13 мг (0,08 ммоль) 2,5-дифторбензойной кислоты в 3 мл той же смеси растворителей и перемешивали. Затем добавляли 0,5 мл (3,5 ммоль) триэтиламина. Смесь оставляли на сутки в темном месте. Выход бесцветных кристаллов составил 103 мг (96 %). $T_{\text{пл}} = 132$ °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3065, 2940, 2739, 2677, 2492, 1960, 1883, 1815, 1599, 1568, 1487, 1477, 1431, 1385, 1360, 1302, 1252, 1240, 1184, 1065, 1018, 997, 820, 731, 694, 453.

Кристаллы $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$ ($M = 1324,11$ г/моль): триклинные, пространственная группа симметрии $P-1$, $a = 13,43(3)$ Å, $b = 13,84(2)$ Å, $c = 15,04(2)$ Å, $\alpha = 91,28(6)^\circ$, $\beta = 91,88(10)^\circ$, $\gamma = 103,91(7)^\circ$, $V = 2711(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,622$ г/см³. Измерено 37821 отражений ($5,66^\circ \leq 2\theta \leq 54,28^\circ$), 11289 из которых с $I \geq 2\sigma$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,1729$ и $R_w = 0,2487$ (по всем рефлексам).

Найдено (%): С 55,15; Н 3,74. Для $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$ вычислено (%): С 55,32; Н 3,66.

По аналогичной реакции получали соединения **2** и **3**.

3,4-Дифторбензоато-трис(трифенилстибин)серебро $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{-3,4}$ (**2**).

Бесцветные кристаллы, выход 90 %, $T_{\text{пл}} = 129$ °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3061, 2677, 1960, 1894, 1819, 1614, 1570, 1512, 1476, 1427, 1375, 1275, 1065, 995, 775, 733, 694, 635, 567, 451.

Кристаллы $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$ ($M = 1324,11$ г/моль): триклинные, пространственная группа симметрии $P-1$, $a = 13,302(8)$ Å, $b = 14,019(13)$ Å, $c = 15,001(10)$ Å, $\alpha = 91,54(3)^\circ$, $\beta = 92,26(2)^\circ$, $\gamma = 104,88(4)^\circ$, $V = 2699(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{выч}} = 1,628$ г/см³. Измерено 148716 отражений ($6,02^\circ \leq 2\theta \leq 57^\circ$), 13652 из которых с $I \geq 2\sigma$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,0778$ и $R_w = 0,1091$ (по всем рефлексам).

Найдено (%): С 55,18; Н 3,72. Для $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{AgF}_2\text{O}_2\text{Sb}_3$ вычислено (%): С 55,32; Н 3,66.

Сольват 2-хлорбензоато-трис(трифенилстибин)серебра с ацетонитрилом $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-2} \cdot \text{MeCN}$ (**3**).

Бесцветные кристаллы, выход 94 %, $T_{\text{пл}} = 148$ °С. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3048, 2677, 2251, 1958, 1881, 1815, 1713, 1589, 1576, 1477, 1431, 1385, 1300, 1157, 1067, 1049, 1020, 997, 835, 731, 694, 650, 453.

Кристаллы $\text{C}_{117}\text{H}_{97}\text{Ag}_2\text{ClNO}_2\text{Sb}_6$ ($M = 2530,64$ г/моль): триклинные, пространственная группа симметрии $P-1$, $a = 13,592(17)$ Å, $b = 14,088(16)$ Å, $c = 14,767(18)$ Å, $\alpha = 82,68(6)^\circ$, $\beta = 87,65(7)^\circ$, $\gamma = 76,11(4)^\circ$, $V = 2722(6)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{выч}} = 1,544$ г/см³. Измерено 57445 отражений ($5,992^\circ \leq 2\theta \leq 53,718^\circ$), 11587 из которых с $I \geq 2\sigma$. Окончательные значения факторов расходимости: $R = 0,1345$ и $R_w = 0,3466$ (по всем рефлексам).

Найдено (%): С 55,41; Н 3,94. Для $\text{C}_{117}\text{H}_{97}\text{Ag}_2\text{ClNO}_2\text{Sb}_6$ вычислено (%): С 55,52; Н 3,87.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе Carlo Erba CHNS-O EA 1108.

РСА кристаллов **1–3** проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, 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 [19]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены

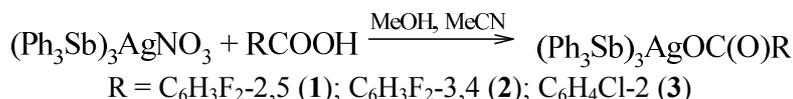
по программам SHELXL/PC [20] и OLEX2 [21]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Положение атомов водорода уточняли по модели наездника ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{эки}}(\text{C})$). Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2217059 для **1**, № 2084130 для **2**; deposit@ccdc.cam.ac.uk; http://www.ccdc.cam.ac.uk). Длины связей и валентные углы соединений **1–3** приведены в таблице.

Длины связей и валентные углы в структурах **1–3**

Связь d , Å		Угол ω , град	
1			
Sb(1)–Ag(1)	2,693(4)	Sb(1)Ag(1)Sb(2)	107,80(11)
Sb(2)–Ag(1)	2,796(4)	Sb(1)Ag(1)Sb(3)	113,10(8)
Sb(3)–Ag(1)	2,728(4)	Sb(2)Ag(1)Sb(3)	110,10(13)
Ag(1)–O(1)	2,30(3)	O(1)Ag(1)Sb(1)	118,4(6)
Ag(1)⋯O(2)	3,06(3)	O(1)Ag(1)Sb(2)	78,9(9)
		O(1)Ag(1)Sb(3)	121,5(7)
2			
Sb(1)–Ag(1)	2,7242(17)	Sb(1)Ag(1)Sb(2)	110,21(5)
Sb(2)–Ag(1)	2,7770(17)	Sb(1)Ag(1)Sb(3)	113,49(3)
Sb(3)–Ag(1)	2,686(2)	Sb(2)Ag(1)Sb(3)	109,33(5)
Ag(1)–O(1)	2,291(10)	O(1)Ag(1)Sb(1)	90,5(3)
Ag(1)⋯O(2)	3,03(1)	O(1)Ag(1)Sb(2)	102,7(3)
		O(1)Ag(1)Sb(3)	128,7(3)
3			
Sb(1)–Ag(1)	2,7242(17)	Sb(1)Ag(1)Sb(2)	110,21(5)
Sb(2)–Ag(1)	2,7770(17)	Sb(1)Ag(1)Sb(3)	113,49(3)
Sb(3)–Ag(1)	2,686(2)	Sb(2)Ag(1)Sb(3)	109,33(5)
Ag(1)–O(1)	2,291(10)	O(1)Ag(1)Sb(1)	90,5(3)
Ag(1)⋯O(2)	3,03(1)	O(1)Ag(1)Sb(2)	102,7(3)
		O(1)Ag(1)Sb(3)	128,7(3)

Обсуждение результатов

Установлено, что при смешении растворов нитрато-трис(трифенилстибин)серебра с 2,5-дифторбензойной, 3,4-дифторбензойной и 2-хлорбензойной кислотами в мольном соотношении 1:1 в смеси метанол–ацетонитрил (1:1 объемн.) в присутствии триэтиламина образуются комплексы $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,5 (**1**), $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,4 (**2**) и $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -2 (**3**).



Комплексы **1–3** представляют собой кристаллические вещества с четкой температурой плавления. Выход продуктов реакций близок к количественному.

Как следует из справочных данных валентные колебания связи Ag–O обнаруживаются в ИК-спектрах полосой поглощения слабой интенсивности при 574 см^{-1} и полосой средней интенсивности при 540 см^{-1} [22, 23]. В спектре соединения **1** присутствуют две полосы – при 534 см^{-1} и 574 см^{-1} , слабая полоса поглощения при 574 см^{-1} обнаруживается в ИК-спектре соединения **3**, при 554 см^{-1} – спектре соединения **2**. Вторая полоса поглощения не обнаруживается, что может быть связано с координационным характером связи и большими расстояниями Ag–O.

В ИК-спектрах соединений **1–3** валентным колебаниям связей Sb–C_{Ar} соответствует полоса поглощения при 449 см^{-1} (**1**), 452 см^{-1} (**2**) и 452 см^{-1} (**3**). Валентные колебания ароматических колец характеризуются полосами поглощения в области 1599 – 1431 см^{-1} в ИК-спектрах соединений **1–3** [24]. Полосы поглощения деформационных колебаний связей C_{Ar}–H фенильных лигандов наблюдаются при 735 – 731 см^{-1} и 694 – 691 см^{-1} и валентных колебаний этих же связей в интервале 3080 – 3030 см^{-1} .

В молекулах карбоновых кислот и их производных присутствует карбонильная группа, полосы поглощения которой являются характеристическими. Согласно справочным данным карбонильная полоса поглощения в ИК-спектрах карбоновых кислот лежит в области $1700\text{--}1725\text{ см}^{-1}$ (насыщенные алифатические кислоты), $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ (α -галогензамещенные алифатические кислоты), $1680\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ (ароматические кислоты), $1650\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ (кислоты, имеющие внутреннюю водородную связь), $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ и $1400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ (карбоксилат-анион) [23]. В ИК-спектрах соединений **1–3** валентным колебаниям карбонильной группы соответствуют интенсивные полосы поглощения при 1572 , 1573 , 1584 см^{-1} соответственно. Полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы в комплексах соединений сдвигается относительно аналогичной полосы в спектрах соответствующих кислот в сторону более высоких частот. Во всех ИК-спектрах полученных соединений присутствует только одна полоса поглощения карбоксильной группы, что свидетельствует о монодентатном типе координации.

Фторсодержащие соединения сильно поглощают в широкой области от 1400 до 730 см^{-1} за счет связей C–F. Валентным колебаниям связей $C_{Ar}\text{--}F$ соответствуют интенсивные полосы поглощения, находящиеся в интервале $1197\text{--}1065\text{ см}^{-1}$ для **1** и **2**. В ИК-спектре соединения **3** наблюдается интенсивная полоса поглощения при 801 см^{-1} , которая характеризует валентные колебания $C_{Ar}\text{--}Cl$.

Известно, что поглощение $C\equiv N$ -группы в ИК-спектрах соединений наблюдается в узком интервале частот ($2260\text{--}2200\text{ см}^{-1}$), в связи с этим соединения с цианогруппами легко обнаружить по поглощению в указанной области. В ИК-спектре комплекса **3** колебаниям $C\equiv N$ -групп отвечает слабая полоса при 2251 см^{-1} , означающая, что в кристалле соединения содержится сольватный ацетонитрил [22].

Согласно данным РСА, в комплексах **1–3** атомы серебра имеют искаженную тетраэдрическую координацию с атомами сурьмы и кислорода кислотного остатка в вершинах тетраэдра. Соединение **3** закристаллизовались в виде сольвата с ацетонитрилом, что также было доказано методом ИК-спектроскопии (рис. 1–3).

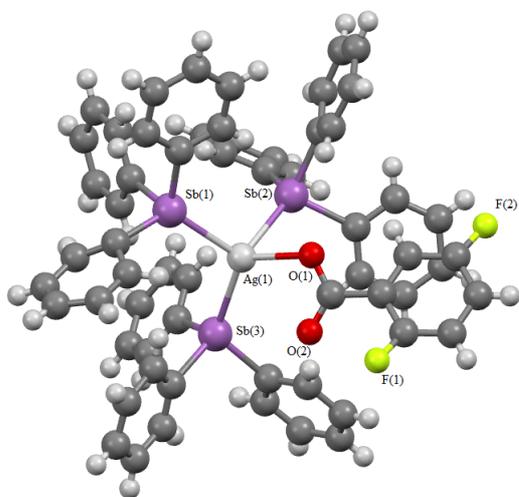


Рис. 1. Общий вид комплекса $(Ph_3Sb)_3AgOC(O)C_6H_3F_2\text{-}2,5$ (**1**)

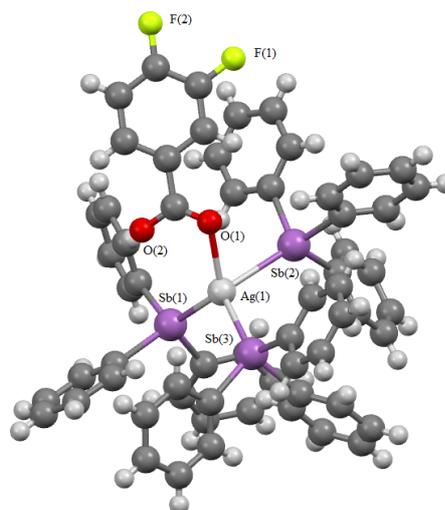


Рис. 2. Общий вид комплекса $(Ph_3Sb)_3AgOC(O)C_6H_3F_2\text{-}3,4$ (**2**)

В комплексах **1–3** атомы серебра имеют искаженную тетраэдрическую координацию, отличающуюся от идеальной ($109^\circ 28'$). Углы $SbAgSb$ в соединениях **1–3** изменяются в диапазонах: $107,80(11)\text{--}113,10(8)^\circ$ (**1**), $109,33(5)\text{--}113,49(3)^\circ$ (**2**), $110,52(8)\text{--}115,22(9)^\circ$ (**3**). При этом углы $OAgSb$ варьируют в интервалах: $78,9(9)\text{--}121,5(7)^\circ$ (**1**), $90,5(3)\text{--}128,7(3)^\circ$ (**2**), $89,6(8)\text{--}121,6(8)^\circ$ (**3**). Углы $OAgSb$ изменяются в широком диапазоне, тем самым вносят наибольший вклад в искажение координационного полиэдра атома серебра. Углы $SbAgSb$ наоборот изменяются в более узком диапазоне и имеют значения близкие к идеальному, например, в соединении **2** отклонение от идеального значения составляет $4,02^\circ$. Значения углов $SbAgSb$ аналогичны для изученных ранее комплексов общей формулы $(Ph_3Sb)_3AgX$. Согласно литературным данным углы $OAgSb$ изменяются в таком же широком диапазоне [8, 15].

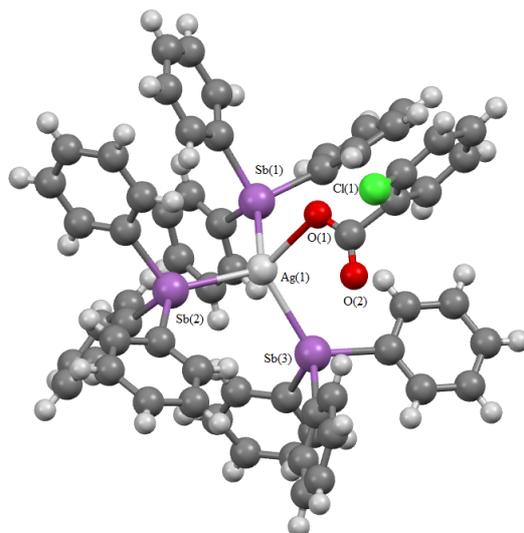


Рис. 3. Общий вид комплекса $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-2$ (3)
(сольватная молекула ацетонитрила не приведена)

Атомы сурьмы в соединениях **1–3** имеют координацию искаженного тетраэдра, что характерно для ранее структурно охарактеризованных соединений [8,15]. Углы при атомах сурьмы изменяются в интервалах $96,5(12)^\circ$ – $123,4(4)^\circ$ (**1**), $96,0(5)^\circ$ – $104,4(3)^\circ$ (**2**), $97,1(8)^\circ$ – $101,8(6)^\circ$ (**3**). Наибольшее искажение наблюдается в **1**. Валентные углы CSbAg больше, чем углы CSbC во всех структурах. Интересно отметить, что в структуре соединения **1** один из трех углов CSbAg при каждом атоме сурьмы имеет значение близкое к идеальному ($109,1(4)^\circ$, $115,4(3)^\circ$, $109,1(11)^\circ$).

Расстояние Ag–O(1) в соединениях **1–3** превышает сумму ковалентных радиусов серебра и кислорода ($2,00 \text{ \AA}$ [25]) и составляет $2,30(3)$, $2,291(10)$ и $2,43(3) \text{ \AA}$ соответственно. При этом расстояния между атомом серебра и карбонильным атомом кислорода составляют $3,06(3)$ (**1**), $3,03(1)$ (**2**), $3,04(3)$ (**3**) \AA , что меньше расстояний Ag–O и суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров [15].

Длины связей Ag–Sb в комплексах **1–3** незначительно превышают сумму ковалентных радиусов серебра и сурьмы ($2,70 \text{ \AA}$) и имеют значения $2,693(4)$, $2,728(4)$, $2,796(4) \text{ \AA}$; $2,7242(17)$, $2,686(2)$, $2,7770(17) \text{ \AA}$; $2,753(3)$, $2,701(3)$, $2,721(3) \text{ \AA}$ соответственно. Расстояния C–Sb варьируют в пределах: $2,111(12)$ – $2,193(18) \text{ \AA}$, $2,059(5)$ – $2,216(7) \text{ \AA}$, $2,10(3)$ – $169(19) \text{ \AA}$ для соединений **1–3** соответственно.

Структурная организация молекул в кристалле **1** обусловлена межмолекулярными C–H \cdots π -взаимодействиями (рис. 4).

Формирование пространственной сетки кристалла **2** происходит благодаря водородным связям с участием карбонильного кислорода (рис. 5). Расстояния C–H \cdots O–C составляют $2,52 \text{ \AA}$.

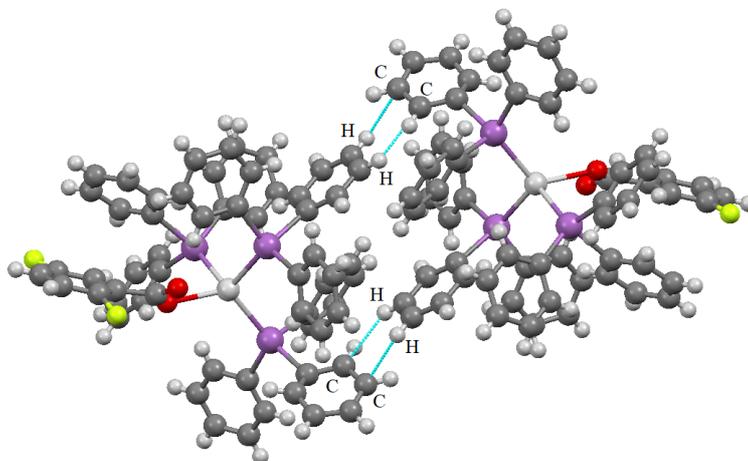


Рис. 4. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле **1**

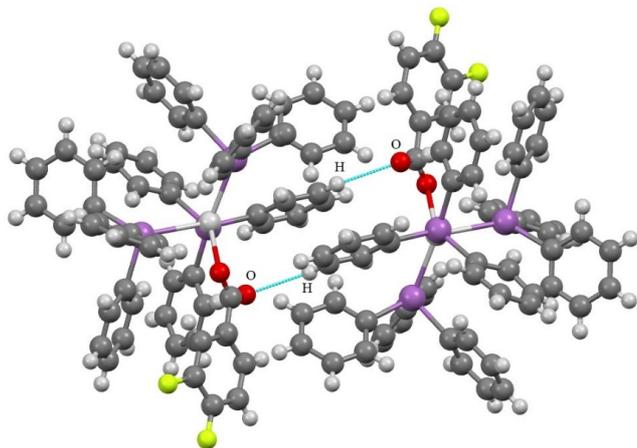


Рис. 5. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле 2

В кристалле соединения 3 наблюдаются водородные связи типа C–H···Cl–C (2,53 Å) и C–H···π-взаимодействия (рис. 6).

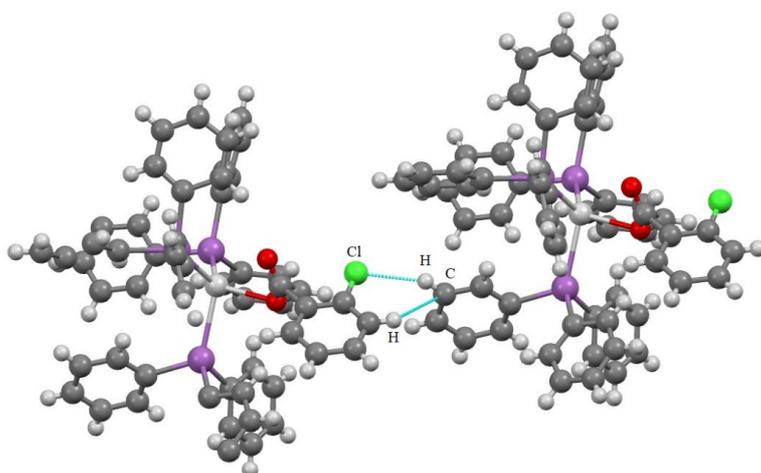


Рис. 6. Межмолекулярные взаимодействия в кристалле 3

Заключение

Взаимодействием эквимольных количеств нитрато-трис(трифенилстибин)серебра с 2,5-дифторбензойной, 3,4-дифторбензойной и 2-хлорбензойной кислотами в смеси метанол–ацетонитрил в присутствии триэтиламина синтезированы комплексы $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -2,5 (1), $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ -3,4 (2) и $(\text{Ph}_3\text{Sb})_3\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -2 (3). Из данных PCA следует, что в комплексах 1–3 атомы серебра и сурьмы имеют искаженную тетраэдрическую координацию с атомами сурьмы и кислорода карбоксилатного лиганда в вершинах тетраэдра, причем комплекс 3 закристаллизовался в виде сольвата с ацетонитрилом.

Список источников

1. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2020. Т. 12, № 1. С. 49. DOI: 10.14529/chem200106
2. Vela J., Sharma P., Cabrera A. et al. // J. Organom. Chem. 2001. V. 634. P. 5. DOI: S0022-328X(01)01003-8
3. Шарутина О.К. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2021. Т. 13, № 1. С. 21. DOI: 10.14529/chem210102
4. Шарутин В.В., Поддельский А.И., Шарутина О.К. // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 10. С. 579. DOI: 10.31857/S0132344X20100011
5. 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

6. Hill A.M., Levason W., Webster M. // Inorg. Chem. 1996. V. 35, No. 11. P. 3428. DOI: 10.1021/ic9515618
7. Kuprat M., Schulz A., Thomas M. et al. // Can. J. Chem. 2018. V. 96, No. 6. P. 502. DOI: 10.1139/cjc-2017-0420
8. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Senchurin V.S. et al. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2016. Т. 8, № 1. С. 46. DOI: 10.14529/chem160107
9. Park Y.-W., Kim J., Do Y. // Inorg. Chem. 1994. V. 33, No. 1. P. 1. DOI: 10.1021/ic00079a001
10. Bowmaker G.A., Effendy, Reid J.C. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. V. 13. P. 2139. EDN: AUNOVБ
11. Cingolani A., Effendy, Pellei M. et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41, No. 25. P. 6633. DOI: 10.1021/ic020375g
12. Cingolani A., Effendy, Hanna J.V. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42, No. 16. P. 4938. DOI: 10.1021/ic034243e
13. Шарутин В.В., Шарутина О.К. // Журн. коорд. химии. 2022. Т. 48, № 3. С. 178. DOI: 10.31857/S0132344X22030033
14. Banti C.N., Papatriantafyllopoulou C., Manoli M. et al. // J. Inorg. Chem. 2016. V. 55, No. 17. P. 8681. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01241
15. 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
16. Bowmaker G.A., Effendy, Hart R.D., Kildea J.D. et al. // Aust. J. Chem. 1997. V. 50, No. 6. P. 539. DOI: 10.1071/C96031
17. Banti C.N., Papatriantafyllopoulou C., Papachristodoulou C., Hatzidimitriou A.G., Hadjikakou S.K. // J. Med. Chem. 2023. V. 66, No. 6. P. 4131. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.2c02126
18. 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
19. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
20. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data. Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
21. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
22. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
23. Сильверстейн Р., Вебстерн Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений: пер. с англ. Н.А. Донская, Б.Н. Тарасевич. М.: Бинوم, 2012. 558 с.
24. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
25. Cordero B., Gomez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/b801115j

Ефремов Андрей Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: efremov_an94@mail.ru

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

Малютина Елена Михайловна – старший преподаватель кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: xelenka2003@mail.ru

Жижина Анна Ивановна – бакалавр кафедры теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: jijinaannq@gmail.com

Статья поступила в редакцию 16 июля 2025.

The article was submitted 16 July 2025.