

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИС(2-МЕТОКСИ-5-БРОМФЕНИЛ)СТИБИНА С НИТРАТОМ СЕРЕБРА

О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Взаимодействием *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина с нитратом серебра в растворе диоксана и ацетонитрила получен комплекс нитрато-О,О'--(ацетонитрил)[*трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибин]серебро в форме сольвата с диоксаном (2-МеО-5-BrC₆H₃)₃SbAg(NO₃)(MeCN)·(C₄H₈O₂) (**1**), строение которого определено методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектре комплекса **1** присутствуют полосы, характерные для *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина, C≡N- и NO₃-групп. Рентгеноструктурный анализ комплекса проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 Quest Bruker (MoK_α-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 293 К. Кристаллографические характеристики: триклинная сингония, пространственная группа P-1, a = 9,35(2), b = 17,04(3), c = 22,01(4) Å, α = 104,22(5), β = 94,33(10), γ = 99,30(8) град., V = 3329(12) Å³, Z = 2, ρ_{выч} 1,9529 г/см³, 2θ 5,78–47,14 град., всего отражений 44984, независимых отражений 9679, число уточняемых параметров 765, R_{int} = 0,2108, GOOF 1,107, R-факторы по F² > 2σ(F²) R₁ = 0,0584, wR₂ = 0,1500, R-факторы по всем отражениям R₁ = 0,0818, wR₂ = 0,1750, остаточная электронная плотность (max/min), 1,11/–1,74 e/Å³. В кристалле **1** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул (А, В) и два типа кристаллографически независимых сольватных молекул диоксана. В искаженном тетраэдрическом окружении атомов серебра присутствуют молекула ацетонитрила, координирующаяся атомом азота цианогруппы, молекула триарилстибина и О,О'-координированная нитратная группа. Расстояния Ag–N и Ag–Sb составляют 2,260(13), 2,291(12) Å и 2,625(5), 2,618(5) Å соответственно. Расстояния Ag–O различаются (2,428(11) и 2,493(10) Å; 2,426(9) и 2,534(10) Å).

Ключевые слова: *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибин, нитрат серебра, комплекс присоединения, *n*-донорные растворители, рентгеноструктурный анализ.

Бинарные органические соединения элементов 15 группы R₃E (E = P, As, Sb) являются популярными лигандами в координационной химии, поскольку обладают сильными донорными свойствами за счет неподеленной электронной пары на атоме E [1]. Прочность связей E–M в комплексах переходных металлов убывает в ряду R₃P > R₃As > R₃Sb >> R₃Bi, что объясняет наиболее частое использование именно фосфиновых и в меньшей степени арсиновых лигандов в связи с токсичностью последних. Так, тризамещенные фосфины и арсины – одни из наиболее распространенных лигандов в координационной химии меди(I), серебра(I) и золота(I) [2]. Многие комплексы типа M(EPh₃)_n{X} (M = Cu, Ag, Au; E = P, As; n = 1–4) структурно охарактеризованы [2–4]. Донорные способности трифенилстибина значительно слабее, а его координационные соединения стабильны только в определенных условиях. Известны комплексы серебра, в которых имеют место четыре, три, две или одна связь Ag–Sb. Например, комплексы состава [Ag(SbPh₃)₄]{X} устойчивы в присутствии противоанионов с крайне низкими нуклеофильными свойствами, когда X = ClO₄[–], NO₃[–] [5], [B(C₆F₅)₄][–] [6], [BF₄][–] [7], BrO₃[–] [8]. В комплексах с тремя фрагментами Ph₃Sb в координационной сфере серебра четвертое место занимает галоген (Cl, Br, I), псевдогалоген (SCN, NCS, CN) [9], остаток оксима [10], другой лиганд большого объема [11, 12] или бидентатный лиганд, повышающий координационное число серебра до пяти [13]. Два лиганда Ph₃Sb при атоме серебра наблюдаются в биядерных структурах при наличии мостиковых лигандов, например, [Ag(SbPh₃)₂{C₂B₉H₁₂}₂] [14], [(Ph₃Sb)₂Ag(μ-X)₂Ag(SbPh₃)₂] (X = Cl, Br, I) [15], полимерных структурах типа –Ag(SbPh₃)₂–CN–Ag(SbPh₃)₂–CN– [16]. В комплексах, где атом серебра образует одну связь Ag–Sb, его координационная сфера насыщается присоединением моно- или бидентатных лигандов, выполняющих различные структурные функции [13, 17].

Комплексы со связями Ag–Sb синтезированы с использованием различных солей серебра в разнообразных растворителях при варьировании мольных соотношений реагентов. Однако факторы, влияющие на образование и стехиометрию таких комплексов, не всегда очевидны.

Отметим, что интерес к гетерометаллическим соединениям со связями Ag–Sb обусловлен не только разнообразным дизайном структур, но и обнаруженной биологической активностью [11, 12].

Анализ публикаций позволил заключить, что литературные данные касаются исследований комплексов серебра, в которых в качестве лигандов использован трифенилстибин. Исключением является работа, в которой фенильная группа заменена на гетероароматическую (2-C₄H₃X), где X=S, O или NMe [18].

Настоящая работа посвящена изучению реакции нитрата серебра с *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибином и установлению строения полученного продукта.

Экспериментальная часть

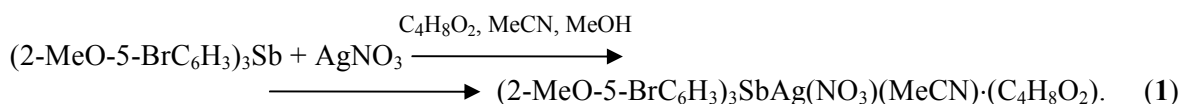
Синтез сольвата нитрато-О,О’-(ацетонитрил)[*трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибин]-серебра с диоксаном (1). К раствору 0,3 г (0,44 ммоль) *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина в 8 мл диоксана приливали раствор 0,075 г (0,44 ммоль) азотнокислого серебра в 3 мл смеси метанол: ацетонитрил (1:1 объемн.) и оставляли в темноте при комнатной температуре. Через сутки наблюдали образование неокрашенных кристаллов (1), которые вынимали и сушили. Получили 0,380 г (88 %) с т. разл. 215–216 °С, ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3080, 3051, 3009, 2963, 2934, 2851, 2835, 2748, 2521, 2268, 2083, 2033, 1900, 1863, 1767, 1566, 1458, 1425, 1371, 1283, 1263, 1238, 1178, 1140, 1119, 1082, 1045, 1016, 887, 871, 833, 808, 714, 665, 615, 538, 521, 440.

Найдено, %: С 33,01, Н 3,00. Для C₂₇H₂₉N₂O₈Br₃SbAg вычислено, %: С 33,10, Н 2,96.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов комплекса **1** проводили на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (Mo K α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор) при 293 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. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры **1** приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Обсуждение результатов

Установлено, что смешение гомогенных растворов *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина в диоксане и азотнокислого серебра в смеси метанола и ацетонитрила приводит к образованию неизвестного ранее комплекса **1**, выделенного в форме сольвата с диоксаном.



Комплекс **1** является продуктом реакций при соотношении реагентов как 1:1, так и 2:1 (мольн.).

Отметим, что наряду с неокрашенными кристаллами **1**, наблюдается выделение некоторого количества мелкодисперсного порошка черного цвета.

Комплекс **1** был охарактеризован методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА).

ИК-спектр комплекса **1** во многом повторяет ИК-спектр *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина [22]. Так, в ИК-спектре **1** наблюдается полоса при 440 см⁻¹, относящаяся к колебаниям связей Sb–С во фрагменте (2-МеО-5-BrC₆H₃)₃Sb, которая несколько смещена в низкочастотную область по сравнению с аналогичной полосой в исходном триарилстибине (443 см⁻¹ [22]). Известно, что поглощение С≡N-групп в ИК-спектрах соединений независимо от их природы (органические, неорганические, элементоорганические) наблюдается в нешироком интервале частот: 2400–2100 см⁻¹, т. е. колебания связей С≡N не чувствительны к влиянию окружения [23]. В связи с этим соединения с цианогруппами легко обнаружить по поглощению в указанной области. В ИК-спектре комплекса **1** колебаниям С≡N-групп отвечает слабая полоса при 2268 см⁻¹. Группа NO₃ имеет характеристические полосы при 1371 см⁻¹ и 833 см⁻¹.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры 1

Параметр	Значение
<i>M</i>	978,88
Сингония	триклинная
Пр. группа	<i>P</i> -1
Параметры решетки:	
<i>a</i> , Å	9,35(2)
<i>b</i> , Å	17,04(3)
<i>c</i> , Å	22,01(4)
α , град.	104,22(5)
β , град.	94,33(10)
γ , град.	99,30(8)
<i>V</i> , Å ³	3329(12)
<i>Z</i>	2
ρ (выч.), г/см ³	1,9529
μ_{Mo} , мм ⁻¹	5,047
<i>F</i> (000)	1879,7
Размер кристалла, мм	0,22 × 0,17 × 0,06
2 θ , град.	5,78 – 47,14
Интервалы индексов отражений	$-10 \leq h \leq 10, -19 \leq k \leq 19, -24 \leq l \leq 24$
Всего отражений	44984
Независимых отражений	9679 ($R_{\text{int}} = 0,2108$)
Число уточняемых параметров	765
<i>GOOF</i>	1,107
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0584, wR_2 = 0,1500$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0818, wR_2 = 0,1750$
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ³	1,11/–1,74

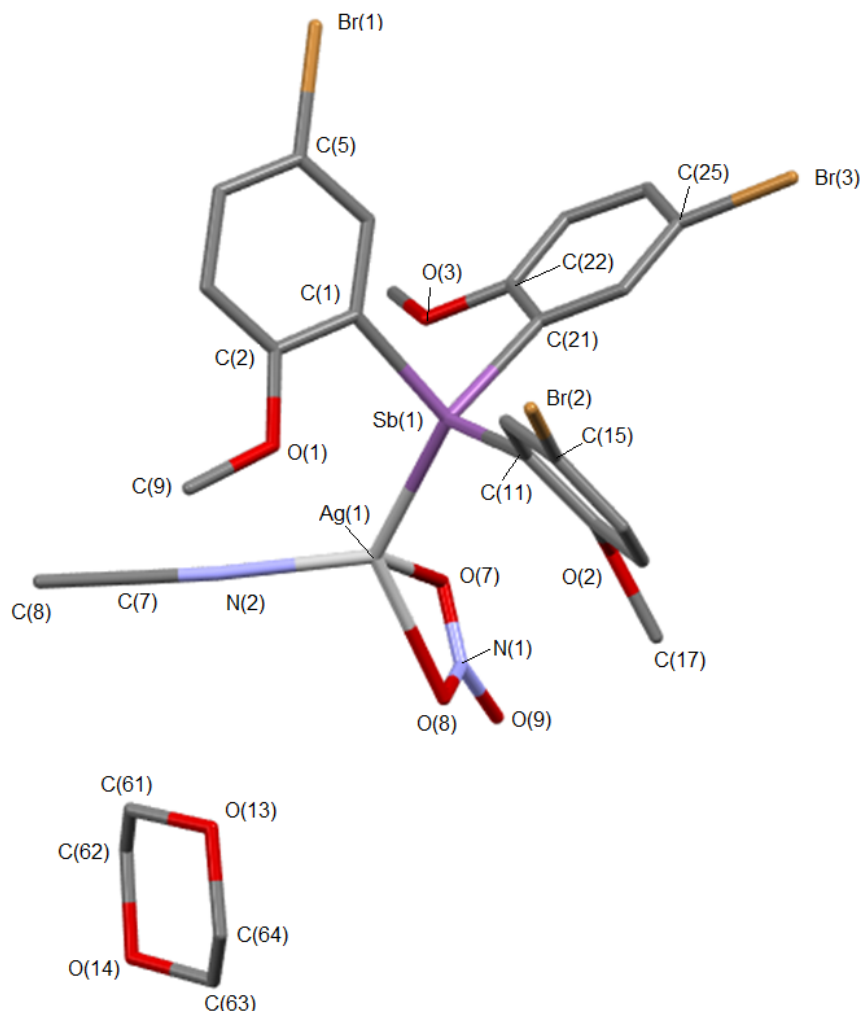
Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в структуре 1

Связь	Длина, Å	Угол	ω , град.
Sb(1)–Ag(1)	2,625(5)	C(1)Sb(1)Ag(1)	118,6(2)
Sb(1)–C(1)	2,131(9)	C(11)Sb(1)Ag(1)	118,0(2)
Sb(1)–C(11)	2,096(9)	C(21)Sb(1)Ag(1)	119,8(2)
Sb(1)–C(21)	2,115(10)	C(21)Sb(1)C(1)	95,4(3)
Ag(1)–O(7)	2,493(10)	C(21)Sb(1)C(11)	100,3(3)
Ag(1)–O(8)	2,428(11)	C(11)Sb(1)C(1)	100,5(3)
Ag(1)–N(2)	2,260(13)	O(7)Ag(1)O(8)	51,1(3)
O(7)–N(1)	1,237(12)	O(7)Ag(1)Sb(1)	116,8(2)
O(8)–N(1)	1,229(12)	O(8)Ag(1)Sb(1)	131,8(3)
O(9)–N(1)	1,227(13)	N(2)Ag(1)Sb(1)	121,2(3)
N(2)–C(7)	1,081(15)	N(2)Ag(1)O(7)	106,6(4)
Sb(2)–Ag(2)	2,618(5)	N(2)Ag(1)O(8)	106,0(4)
Sb(2)–C(31)	2,123(9)	O(7)N(1)O(8)	119,0(11)
Sb(2)–C(51)	2,108(9)	O(7)N(1) O(9)	122,4(11)
Sb(2)–C(41)	2,126(9)	O(9)N(1)O(8)	118,6(12)
Ag(2)–N(4)	2,291(12)	C(7)N(2)Ag(1)	175,9(13)
Ag(2)–O(10)	2,426(9)	C(8)C(7)N(2)	178,4(16)
Ag(2)–O(11)	2,534(10)	C(51)Sb(2)C(31)	97,9(3)
O(12)–N(3)	1,215(13)	C(41)Sb(2)C(31)	100,3(3)
O(10)–N(3)	1,227(12)	C(41)Sb(2)C(51)	96,0(3)
O(11)–N(3)	1,237(12)	O(11)Ag(2)N(4)	94,3(4)
N(4)–C(37)	1,104(14)	O(11)Ag(2)O(10)	50,1(3)

Неорганическая химия

По данным РСА, в кристаллической ячейке **1** присутствуют два типа кристаллографически независимых молекул комплекса (А, В) и два типа кристаллографически независимых сольватных молекул диоксана, геометрические параметры которых несколько различаются (на рисунке приведена молекула А). Атом серебра тетракоординирован, в координационную сферу входят молекулы *трис*(2-метокси-5-бромфенил)стибина и ацетонитрила, координированного атомом азота, а также нитратная группа, выполняющая функцию O,O'-бидентатного лиганда.



Строение комплекса (2-МеО-5-BrC₆H₃)₃SbAg(NO₃)(MeCN) · (C₄H₈O₂) (**1A**)
(атомы водорода не показаны)

Координацию атома серебра можно рассматривать как сильно искаженную тетраэдрическую. Углы при атоме Ag(1) колеблются от 51,1(3)° O(7)Ag(1)O(8) до 131,8(3)° O(8)Ag(1)Sb(1), [в квадратных скобках приведены аналогичные параметры для молекулы В: 50,1(3)° O(10)Ag(2)O(11); 135,5(3)° N(4)Ag(2)Sb(2)]. Расстояние Ag(1)–Sb(1) равно 2,625(5) Å [2,618(5) Å], что несколько больше найденных аналогичных расстояний в комплексах тетракоординированного серебра с одной связью Ag–SbPh₃ [13, 24].

Атом сурьмы в стибиновом лиганде имеет тетраэдрическую координацию: углы при атоме Sb(1) изменяются в интервале 95,4(3)–118,6(2)° [96,0(3)–128,0(2)°], при этом углы CSb(1)C 95,4(3)°, 100,5(3)°, 100,3(3)° [96,0(3)°, 97,9(3)°, 100,3(3)°] несколько превышают аналогичные углы в молекуле (2-МеО-5-BrC₆H₃)₃Sb (92,19(6)°, 94,23(6)°, 94,52(6)° [22]). Связи Sb(1)–C равны 2,096(9); 2,115(10); 2,131(9) Å [2,108(9); 2,123(9); 2,126(9) Å], что короче таких связей в молекуле (2-МеО-5-BrC₆H₃)₃Sb (2,1569(16), 2,1603(15), 2,1631(15) Å [22]). В молекуле (2-МеО-5-BrC₆H₃)₃Sb наблюдаются внутримолекулярные контакты Sb...O с атомом кислорода метокси-

групп (2,985(1); 3,051(1); 3,052(1) Å), которые много короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов сурьмы и кислорода (3,7 Å [25]). В стибиновом лиганде комплекса **1** также имеет место укорочение внутримолекулярных расстояний Sb...O: 2,922(8); 2,973(9); 3,002(9) Å [3,006(7), 3,012(9), 3,026(8) Å].

Связь Ag(1)–N(2) с атомом азота ацетонитрильного лиганда равна 2,260(13) Å [2,291(12) Å]. Аналогичные значения расстояний Ag–N наблюдаются в полимерных структурах с мостиковой цианогруппой [16]. В комплексе, где серебро имеет координационное число 5, расстояние между атомом металла и атомом азота ацетонитрила равно 2,310(2) Å [26]. Длина связи C(7)–N(2) составляет 1,081(15) Å [1,104(14) Å], что несколько короче среднего значения тройной связи в нитрилах [27].

Согласно литературным данным, нитратная группа в комплексах серебра может выполнять различные структурные функции: быть монодентатным [12], O,O'-бидентатным [9, 24], мостиковым лигандом [18, 28].

В комплексе **1** нитратная группа анизобидентатна, т. е. координирует на атом серебра несимметрично: расстояние Ag(1)–O(7) 2,493(10) Å [2,534(10) Å] значительно длиннее расстояния Ag(1)–O(8) 2,428(11) Å [2,426(9) Å], что характерно и для комплексов, описанных в работах [9, 24]. Несмотря на координацию с атомом металла, геометрия нитратной группы практически не искажена, о чем свидетельствуют значения углов ONO и связей N–O, характерные для нитрат-ионов (углы ON(1)O 118,6(12)–122,4(11)°, связи N(1)–O 1,227(13)–1,237(12) Å, [117,3(10)–122,4(11)°, 1,215(13)–1,237(12) Å].

Структурная организация кристалла обусловлена слабыми межмолекулярными водородными связями типа C–H...O(NO₃) и C–H...Br. Атомы кислорода сольватной молекулы диоксана в образовании H-связей участия не принимают.

Выводы

Таким образом, впервые синтезирован комплекс серебра, в котором в качестве лиганда присутствует трис(2-метокси-5-бромфенил)стибин. Установлено, что даже при избытке триарилстибина реакция приводит к образованию комплекса только с одной связью Ag–Sb. Из двух *n*-донорных растворителей, присутствующих в реакционной смеси, лучшую способность к координации на атом серебра проявляет ацетонитрил. Нитратная группа выступает как анизобидентатный лиганд, насыщая координационную сферу атома серебра.

Литература

1. Эльшенбройх, К. Металлоорганическая химия: пер. с нем. / К. Эльшенбройх. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 746 с.
2. Wells, A.F. Structural Inorganic Chemistry / A.F. Wells. – 5th ed., repr. with corrections. – Oxford: Oxfordshire: Clarendon Press, 1991. – 1382 p.
3. Supplement. Tables of Bond Lengths Determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 2. Organometallic Compounds and Co-ordination Complexes of the *d*- and *f*-Block metals / A.G. Orpen, G. Brammer, F.H. Allen et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1989. – P. S1–S83. DOI: 10.1039/DT98900000S1.
4. On the Ambident Behaviour of Dicyanmethanidonitrite; Syntheses and Characterization of Complexes of the Type [M{N(O)C(CN)₂}₂(PPh₃)_{*n*}] (M = Cu^I, Ag^I; *n* = 2, 3) / L. Jäger, C. Tretner, H. Hartung et al. // Eur. J. Inorg. Chem. – 1998. – № 7. – P. 1051–1055. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0682(199807)1998:7%3C1051::AID-EJIC1051%3E3.0.CO;2-C.
5. 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 / G.A. Bowmaker, Effendy, R.D. Hart et al. // Aust. J. Chem. – 1997. – V. 50, № 6. – P. 539–552. DOI: 10.1071/C96031.
6. Synthesis and Characterization of a Stable Non-cyclic Bis(amino)arsenium Cation / M. Kuprat, A. Schulz, M. Thomas et al. // Can. J. Chem. – 2018. – V. 96, № 6. – P. 502–512. DOI: 10.1139/cjc-2017-0420.
7. Hill, A.M. Synthesis and ¹⁰⁹Ag NMR Studies of Homoleptic Silver(I) Stibines / A.M. Hill, W. Levason, M. Webster // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35, № 11. – P. 3428–3430. DOI: 10.1021/ic9515618.

8. Crystal Structures and Vibrational and Solution and Solid-State (CPMAS) NMR Spectroscopic Studies in Triphenyl Phosphine, Arsine, and Stibine Silver(I) Bromate Systems, $(R_3E)_xAgBrO_3$ ($E = P, As, Sb; x = 1-4$) / A. Cingolani, Effendy, J.V. Hanna et al. // *Inorg. Chem.* – 2003. – V. 42, № 16. – P. 4938–4948. DOI: 10.1021/ic034243e.

9. 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, $[(Ph_3Sb)_3AgX]$, $X = Cl, I, SCN, NCS, CN, ONO_2$ / Effendy, John D. Kildea et al. // *Aust. J. Chem.* – 1997. – V. 50, № 6. – P. 587–604. DOI: 10.1071/C96035.

10. 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 / K.V. Domasevitch, E.G. Petkova, A.Yu. Nazarenko et al. // *Z. Naturforsch., B:Chem. Sci.* – 1999. – V. 54, № 7. – P. 904–912.

11. Nimesulide Silver Metalloids, Containing the Mitochondriotropic, Triaryl Derivatives of Pnictogen; Anticancer Activity against Human Breast Cancer Cells / C.N. Banti, C. Papatriantafyllopoulou, M. Manoli et al. // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55, № 17. – P. 8681–8696. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01241.

12. 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 / E.I. Gkaniatsou, C.N. Banti, N. Kourkoumelis et al. // *J. Inorg. Biochem.* – 2015. – V. 150. – P. 108–119. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.04.014.

13. Variable Coordination Modes of NO_2^- in a Series of Ag(I) Complexes Containing Triorganophosphines, -arsines, and -stibines. Syntheses, Spectroscopic Characterization (IR, 1H and ^{31}P NMR, Electrospray Ionization Mass), and Structures of $[AgNO_2(R_3E)_x]$ Adducts ($E = P, As, Sb, x = 1-3$) / A. Cingolani, Effendy, M. Pellei et al. // *Inorg. Chem.* – 2002. – V. 41, № 25. – P. 6633–6645. DOI: 10.1021/ic020375g.

14. Formation of Dimeric σ -Bonded Argentacarboranes Containing Two Types of Closed and Open Ag-H-B Bridge Bonds and Molecular Structure of $[9,9'-\{Ag(SbPh_3)_2\}_2-4,9,4',9'-(\mu-H)4-7,8,7',8'-nido-(C_2B_9H_{10})_2]$ / Y.-W. Park, J. Kim, Y. Do // *Inorg. Chem.* – 1994. – V. 33, № 1. – P. 1–2. DOI: 10.1021/ic00079a001.

15. 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, $[(Ph_3Sb)_2Ag(\mu-X)_2Ag(SbPh_3)_2]$, $X = Cl, Br, I$ / G.A. Bowmaker, Effendy, E.N. de Silva et al. // *Aust. J. Chem.* – 1997. – V. 50, № 6. – P. 641–652. DOI: 10.1071/C96038.

16. Spectroscopic and Structural Studies on Adducts of Silver(I) Cyanide with ER_3 Ligands ($E = P, As$ or Sb) / G.A. Bowmaker, Effendy, J.C. Reid et al. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – V. 13. – P. 2139–2146. DOI: 10.1039/A801085D.

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

18. Tertiary Stibines Containing Aromatic Heterocycles and their Silver Complexes: Synthesis and X-ray Structures / J. Vela, P. Sharma, A. Cabrera et al. // *J. Organometal. Chem.* – 2001. – V. 634, № 1. – P. 5–11. DOI: 10.1016/S0022-328X(01)01003-8.

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

20. 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.

21. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea et al. // *J. Appl. Cryst.* – 2009. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

22. Синтез новых арильных соединений сурьмы(III) и висмута(III). Кристаллическая и молекулярная структура трис(5-бром-2-метоксифенил)сурьмы / В.В. Шарутин, В.С. Сенчурин, О.К. Шарутина и др. // *Журн. неорг. химии.* – 2011. – Т. 56, № 10. – С. 1640–1643.

23. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

24. Synthesis and Structural Characterization of Adducts of Silver(I) Nitrate with ER_3 ($E = P, As, Sb$; $R = Ph, cy, o\text{-tolyl, mes}$) and Oligodentate Aromatic Bases Derivative of 2,2'-Bipyridyl, L, $AgNO_3:ER_3:L$ (1:1:1) / C.Di Nicola, Effendy, F. Marchetti et al. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 360, № 5. – P. 1433–1450. DOI: 10.1016/j.ica.2006.07.017.

25. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group / M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero et al. // *J. Phys. Chem. A.* – 2009. – Vol. 113, № 19. – P. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.

26. (Bis(1,2,4-triazol-1-yl)methane)silver(I) Phosphino Complexes: Structures and Spectroscopic Properties of Mixed-Ligand Coordination Polymers / Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari et al. // *Inorg. Chem.* – 2004. – Vol. 43, № 6. – P. 2157–2165. DOI: 10.1021/ic0353413.

27. Tables of Bond Lengths Determined by X-ray and Neutron Diffraction. Part. 1. Bond Lengths in Organic Compounds / F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson et al. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* – 1987. – № 12, pt. 2. – P. S1–S19. DOI: 10.1039/P298700000S1.

28. Effendy. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXXIV Synthesis and Structure of the 1:1 Adduct of Silver(I) Nitrate with Triphenylstibine / Effendy, J.D. Kildea, A.H. White // *Aust. J. Chem.* – 1997. – Vol. 50, № 6. – P. 671–674. DOI: 10.1071/C96040.

Шарутина Ольга Константиновна – доктор химических наук, зав. каф. теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: sharutinao@mail.ru.

Поступила в редакцию 18 декабря 2019 г.

DOI: 10.14529/chem200106

PECULIARITIES OF THE REACTIONS OF TRIS(2-METHOXY-5-BROMPHENYL)STIBINE WITH SILVER NITRATE

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

By the reaction of *tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)stibine with silver nitrate in a solution of dioxane and acetonitrile, a complex of nitrate-O,O'-(acetonitrile)[*tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)stibine]silver in the form of solvate with dioxane (2-MeO-5-BrC₆H₃)₃SbAg(NO₃)(MeCN)·(C₄H₈O₂) (**1**) was synthesized. The structure of **1** was determined by X-ray diffraction analysis and IR spectroscopy. The IR spectrum of complex **1** contains bands, characteristic for *tris*[(2-methoxy)(5-bromo) phenyl]stibine, C≡N and NO₃ groups. X-ray diffraction analysis of the complex was performed on a Bruker D8 Quest automatic four-circle diffractometer (MoK_α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, graphite monochromator) at 293 K. Crystal Data: triclinic, space group *P*-1, $a = 9.35(2)$, $b = 17.04(3)$, $c = 22.01(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 104.22(5)^\circ$, $\beta = 94.33(10)^\circ$, $\gamma = 99.30(8)^\circ$, $V = 3329(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} 1.9529 \text{ g/cm}^3$, $2\theta 5.78\text{--}47.14^\circ$, 44984 reflections measured, 9679 unique reflections, the number of refinement variables 765, $R_{\text{int}} = 0.2108$, *GOOF* 1.107, *R* factors for $F^2 > 2\sigma(F^2)$ $R_1 = 0.0584$, $wR_2 = 0.1500$, *R* factors for all reflections $R_1 = 0.0818$, $wR_2 = 0.1750$, largest diff. peak and hole, 1.11/–1.74 $e/\text{\AA}^3$. In crystal **1**, there are two types of crystallographically independent molecules (A, B) and two types of crystallographically independent dioxane solvate molecules. In the distorted tetrahedral surroundings of silver atoms, there are acetonitrile molecules coordinated by cyano group nitrogen atom, a triarylstibine molecule, and O,O'-coordinated nitrate group. The distances Ag–N and Ag–Sb are 2.260(13), 2.291(12) \AA and 2.625(5), 2.618(5) \AA , respectively. Ag–O distances vary (2.428(11) and 2.493(10) \AA ; 2.426(9) and 2.534(10) \AA).

Keywords: *tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)stibine, silver nitrate, addition complex, *n*-donor solvents, X-ray diffraction analysis.

References

1. Elschenbroich K. *Metalloorganicheskay khimiya*. [Organometallic chemistry]. Moscow. BINOM. Laboratoriya znaniy, 2011, 746 p.
2. Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford: Oxfordshire: Clarendon Press, 1991, 1382 p.
3. Orpen A.G., Brammer G., Allen F.H., Kennard O., Watson D.G., Taylor R. Supplement. Tables of Bond lengths Determined by X-Ray and Neutron Diffraction. Part 2. Organometallic Compounds and Co-ordination Complexes of the *d*- and *f*-Block metals. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1989, pp. S1–S83. DOI: 10.1039/DT989000000S1.
4. Jäger L., Tretner C., Hartung H., Biedermann M. On the Ambident Behaviour of Dicyanmethanidonitrite; Syntheses and Characterization of Complexes of the Type $[M\{N(O)C(CN)_2\}(PPh_3)_n]$ ($M = Cu^I, Ag^I; n = 2, 3$). *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, no. 7, pp. 1051–1055. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0682(199807)1998:7%3C1051::AID-EJIC1051%3E3.0.CO;2-C.
5. 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.
6. 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.
7. Hill A.M., Levason W., Webster M. Synthesis and ^{109}Ag NMR Studies of Homoleptic Silver(I) Stibines. *Inorg. Chem.*, 1996, vol. 35, no. 11, pp. 3428–3430. DOI: 10.1021/ic9515618.
8. Cingolani A., Effendy, Hanna J.V., Pelli 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, $(R_3E)_xAgBrO_3$ ($E = P, As, Sb; x = 1-4$). *Inorg. Chem.*, 2003, vol. 42, no. 16, pp. 4938–4948. DOI: 10.1021/ic034243e.
9. 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, $[(Ph_3Sb)_3AgX]$, $X = Cl, I, SCN, NCS, CN, ONO_2$. *Aust. J. Chem.*, 1997, vol. 50, no. 6, pp. 587–604. DOI: 10.1071/C96035.
10. 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.
11. Banti C.N., Papatriantafyllopoulou C., Manoli M., Tasiopoulos A.J., Hadjikakou S.K. Nimesulide Silver Metallodrugs, Containing the Mitochondriotropic, Triaryl Derivatives of Pnictogen; Anticancer Activity against Human Breast Cancer Cells. *Inorg. Chem.*, 2016, vol. 55, no. 17, pp. 8681–8696. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01241.
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. Cingolani A., Effendy, Pelli M., Pettinari C., Santini C., Skelton B.W., White A.H. Variable Coordination Modes of NO_2^- in a Series of Ag(I) Complexes Containing Triorganophosphines, -arsines, and -stibines. Syntheses, Spectroscopic Characterization (IR, 1H and ^{31}P NMR, Electrospray Ionization Mass), and Structures of $[AgNO_2(R_3E)_x]$ Adducts ($E = P, As, Sb, x = 1-3$). *Inorg. Chem.*, 2002, vol. 41, no. 25, pp. 6633–6645. DOI: 10.1021/ic020375g.
14. Park Y.-W., Kim J., Do Y. Formation of Dimeric σ -Bonded Argentacarboranes Containing Two Types of Closed and Open Ag-H-B Bridge Bonds and Molecular Structure of $[9,9'\text{-}\{Ag(SbPh_3)_2\}2\text{-}4,9,4',9'\text{-}(\mu\text{-}H)4\text{-}7,8,7',8'\text{-}nido\text{-}(C_2B_9H_{10})_2]$. *Inorg. Chem.* 1994, vol. 33, no. 1, pp. 1–2. DOI: 10.1021/ic00079a001.
15. 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, $[(Ph_3Sb)_2Ag(\mu\text{-}X)_2Ag(SbPh_3)_2]$, $X = Cl, Br, I$. *Aust. J. Chem.*, 1997, vol. 50, no. 6, pp. 641–652. DOI: 10.1071/C96038.

16. 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 ER₃ Ligands (E = P, As or Sb). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, vol. 13, pp. 2139–2146. DOI: 10.1039/A801085D.
17. The Cambridge Crystallographic Database. Release. 2018. Cambridge. <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.
18. 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.
19. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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 ER₃ (E = P, As, Sb; R = Ph, cy, *o*-tolyl, mes) and oligodentate aromatic bases derivative of 2,2'-bipyridyl, L, AgNO₃:ER₃:L (1:1:1). *Inorg. Chim. Acta*, 2007, vol. 360, no. 5, pp. 1433–1450. DOI: 10.1016/j.ica.2006.07.017.
25. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. Consistent Van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A*, 2009, vol. 113, no. 19, pp. 5806–5812. DOI: 10.1021/jp8111556.
26. Effendy, Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R., Ricciutelli M., Skelton B.W., White A.H. (Bis(1,2,4-triazol-1-yl)methane)silver(I) Phosphino Complexes: Structures and Spectroscopic Properties of Mixed-Ligand Coordination Polymers. *Inorg. Chem.*, 2004, vol. 43, no. 6, pp. 2157–2165. DOI: 10.1021/ic0353413.
27. 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.
28. Effendy, Kildea J.D., White A.H. Lewis-Base Adducts of Group 11 Metal(I) Compounds. LXXIV Synthesis and Structure of the 1 : 1 Adduct of Silver(I) Nitrate with Triphenylstibine. *Aust. J. Chem.*, 1997, vol. 50, no. 6, pp. 671–674. DOI: 10.1071/C96040.

Received 18 December 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Шарутина, О.К. Особенности взаимодействия трис(2-метокси-5-бромфенил)стибина с нитратом серебра / О.К. Шарутина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 49–57. DOI: 10.14529/chem200106

FOR CITATION

Sharutina O.K. Peculiarities of the Reactions of *Tris*(2-methoxy-5-bromophenyl)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