

## СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА

### $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Zn}][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ И $[(\text{NC}_5\text{H}_4\text{--C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$

**В.В. Шарутин<sup>✉</sup>, О.К. Шарутина, Д.П. Шевченко, Д.Р. Пашнин**

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Аннотация.** Взаимодействием диацетата цинка с этилендиамином, 2,2'-бипиридином и дицианоаргентатом калия получены комплексы  $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Zn}][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (**1**) ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_8\text{ZnAg}_2$ ,  $M = 497,33$ ; моноклинная сингония, пр. гр.  $C2/m$ ; параметры ячейки:  $a = 10,657(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,298(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,445(3) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 121,16(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 781,6(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 2,113 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 4,001 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 472,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $7,06\text{--}55,14^\circ$ ; всего отражений 6059; независимых отражений 939 ( $R_{\text{int}} = 0,0359$ );  $GOOF = 1,271$ ;  $R$ -фактор 0,0465) и  $[(\text{NC}_5\text{H}_4\text{--C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (**2**) ( $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{OZnAg}_2$ ,  $M = 715,57$ ; моноклинная сингония, пр. гр.  $P2_1/c$ ; параметры ячейки:  $a = 15,385(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,235(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,751(4) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 112,834(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 2573,7(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{выч}} = 1,847 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 2,464 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 1400,0$ ; обл. сбора по  $2\theta$ :  $6,02\text{--}73,06^\circ$ ; всего отражений 72408; независимых отражений 12605 ( $R_{\text{int}} = 0,0606$ );  $GOOF = 1,021$ ;  $R$ -фактор 0,0510), строение которых подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Продукт **1** имеет 1D координационно-полимерное строение и состоит из катионов цинка, окруженных двумя молекулами этилендиамина и двумя анионами  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  мостикового типа; положительный заряд компенсируется свободными дицианоаргентатными анионами. В то же время катионы цинка в комплексе **2** координированы двумя молекулами 2,2'-бипиридина, одним терминальным дицианоаргентат-анионом и молекулой воды; для компенсации положительного заряда также служит некоординированный анион  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

**Ключевые слова:** диацетат цинка, этилендиамин, 2,2'-бипиридин, координационный полимер, строение, рентгеноструктурный анализ

**Для цитирования:** Серебросодержащие комплексы цинка  $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Zn}][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  и  $[(\text{NC}_5\text{H}_4\text{--C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  / В.В. Шарутин, О.К. Шарутина, Д.П. Шевченко, Д.Р. Пашнин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 3. С. 136–143. DOI: 10.14529/chem250314

Original article

DOI: 10.14529/chem250314

## SILVER-CONTAINING COMPLEXES OF ZINC

### $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Zn}][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ AND $[(\text{NC}_5\text{H}_4\text{--C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$

**V.V. Sharutin<sup>✉</sup>, O.K. Sharutina, D.P. Shevchenko, D.R. Pashnin**

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

<sup>✉</sup> sharutin50@mail.ru

**Abstract.** Complexes  $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Zn}][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (**1**) ( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_8\text{ZnAg}_2$ ,  $M = 497,33$ ; monoclinic system, sp. gr.  $C2/m$ ; cell parameters:  $a = 10,657(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,298(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,445(3) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 121,16(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 781,6(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 2,113 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 4,001 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 472,0$ ; collection range at  $2\theta$ :  $7,06\text{--}55,14^\circ$ ; total reflections 6059; independent reflections 939 ( $R_{\text{int}} = 0,0359$ );  $GOOF = 1,271$ ;  $R$ -factor 0,0465) and  $[(\text{NC}_5\text{H}_4\text{--C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (**2**) ( $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{OZnAg}_2$ ,  $M = 715,57$ ; monoclinic system, sp. gr.  $P2_1/c$ ; cell parameters:  $a = 15,385(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,235(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,751(4) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 112,834(10)^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ,  $V = 2573,7(14) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1,847 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu = 2,464 \text{ мм}^{-1}$ ;  $F(000) = 1400,0$ ; collection range at  $2\theta$ :  $6,02\text{--}73,06^\circ$ ; total reflections 72408; independent reflections 12605 ( $R_{\text{int}} = 0,0606$ );  $GOOF = 1,021$ ;  $R$ -factor 0,0510) were obtained by the interaction of zinc diacetate with ethylenediamine, 2,2'-bipyridine and potassium dicyanoargentate. Structures of the

© Шарутин В.В., Шарутина О.К., Шевченко Д.П., Пашнин Д.Р., 2025.

complexes were determined by X-ray diffraction analysis. Product **1** has a 1D coordination polymer structure and consists of zinc cations surrounded by two ethylenediamine molecules and two [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> anions of the bridge type; the positive charge is compensated by free dicyanoargentate anions. At the same time, zinc cations in complex **2** are coordinated by two 2,2'-bipyridine molecules, one terminal dicyanoargentate anion and a water molecule; the uncoordinated [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> anion also serves to compensate for the positive charge.

**Keywords:** zinc diacetate, ethylenediamine, 2,2'-bipyridine, coordination polymer, structure, X-ray structural analysis

**For citation:** Sharutin V.V., Sharutina O.K., Shevchenko D.P., Pashnin D.R. Silver-containing complexes of zinc [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and [(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Zn(H<sub>2</sub>O)][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(3): 136–143 (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250314

## Введение

В литературе описан синтез и строение галогенсодержащих комплексов серебра из галогенида серебра и галогенидов тетраорганилфосфония в растворе диметилсульфоксида [1–7]. Установлено, что в зависимости от соотношения исходных реагентов продуктами реакций могут быть ионные комплексы серебра, содержащие производные с мооядерными анионами, такими как [AgHal<sub>3</sub>]<sup>2–</sup> [1, 2], биядерными анионами [Ag<sub>2</sub>Hal<sub>4</sub>]<sup>2–</sup> [3–5] и полиядерными анионами [Ag<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>n–</sup> [5–7]. О комплексах цинка с этилендиаминовыми лигандами ранее сообщалось в работах [8–15].

В настоящей работе с целью исследования возможности включения дицианоаргентатных остатков в структуру конечного продукта изучены реакции дицианоаргентата калия с диацетатом цинка, этилендиамином и 2,2'-бипиридином.

## Экспериментальная часть

**Синтез дицианоаргентата бис(этилендиамин)цинка [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**1**).** К раствору дигидрата диацетата цинка (44 мг, 0,20 ммоль) и этилендиамина (24 мг 0,40 ммоль) в системе спирт/вода (10 мл, 1:1 объемн.) прибавляли при перемешивании дицианоаргентат калия (80 мг, 0,40 ммоль). После испарения растворителя из бесцветного раствора получили 92 мг (92 %) бесцветных кристаллов **1** с т. пл. 176 °С.

ИК-спектр (ν, см<sup>–1</sup>): 3348, 3273, 3142, 2976, 2965, 2945, 2886, 2151, 2139, 1585, 1456, 1323, 1277, 1130, 1084, 1016, 995, 964, 648, 554, 500, 400.

**Синтез дицианоаргентата аква-бис(2,2'-бипиридин)цинка [(NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>–C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>Zn(H<sub>2</sub>O)][Ag(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**2**).** Раствор 40 мг (0,20 ммоль) дицианоаргентата калия в 2 мл воды помещали в пробирку. Сверху аккуратно наслаивали 8 мл буферной смеси спирт/вода (1:1 объемн.), а также слой раствора 22 мг (0,10 ммоль) дигидрата диацетата цинка и 12 мг (0,20 ммоль) 2,2'-бипиридина. Через две недели получили 48 мг (67 %) бесцветных кристаллов **2** с т. пл. 193 °С.

ИК-спектр (ν, см<sup>–1</sup>): 3167, 3096, 3030, 2164, 2151, 2139, 1597, 1576, 1568, 1558, 1491, 1475, 1441, 1418, 1315, 1246, 1217, 1177, 1157, 1119, 1105, 1074, 1063, 1043, 1024, 1016, 899, 885, 812, 764, 735, 665, 654, 629, 411.

**ИК-спектры** комплексов серебра записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в таблетках KBr в области 4000–400 см<sup>–1</sup>.

**РСА** кристаллов проведен на дифрактометре D8 Quest фирмы Bruker (MoKα-излучение, λ = 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 [16]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [17] и OLEX2 [18]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур 1, 2

| Параметр                                                     | 1                                                          | 2                                                            |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Стехиометрическая формула                                    | $C_8H_8N_8ZnAg_2$                                          | $C_{24}H_{18}N_8OZnAg_2$                                     |
| $M$                                                          | 497,33                                                     | 715,57                                                       |
| Сингония                                                     | Моноклиная                                                 | Моноклиная                                                   |
| Пространственная группа                                      | $C2/m$                                                     | $P2_1/c$                                                     |
| $a$ , Å                                                      | 10,657(5)                                                  | 15,385(5)                                                    |
| $b$ , Å                                                      | 13,298(6)                                                  | 14,235(5)                                                    |
| $c$ , Å                                                      | 6,445(3)                                                   | 12,751(4)                                                    |
| $\alpha$ , град.                                             | 90,00                                                      | 90,00                                                        |
| $\beta$ , град.                                              | 121,16(2)                                                  | 112,834(10)                                                  |
| $\gamma$ , град.                                             | 90,00                                                      | 90,00                                                        |
| $V$ , Å <sup>3</sup>                                         | 781,6(6)                                                   | 2573,7(14)                                                   |
| $Z$                                                          | 2                                                          | 4                                                            |
| $\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>                      | 2,113                                                      | 1,847                                                        |
| $\mu$ , мм <sup>-1</sup>                                     | 4,001                                                      | 2,464                                                        |
| $F(000)$                                                     | 472,0                                                      | 1400,0                                                       |
| Размер кристалла, мм                                         | 0,5 × 0,49 × 0,11                                          | 0,5 × 0,5 × 0,16                                             |
| Диапазон сбора данных по $2\theta$ , °                       | 7,06–55,14                                                 | 6,02–73,06                                                   |
| Диапазон индексов                                            | $-13 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 17, -8 \leq l \leq 8$ | $-25 \leq h \leq 25, -23 \leq k \leq 23, -21 \leq l \leq 20$ |
| Число измеренных рефлексов                                   | 6059                                                       | 72408                                                        |
| Число независимых рефлексов                                  | 939                                                        | 12605                                                        |
| $R_{\text{int}}$                                             | 0,0359                                                     | 0,0606                                                       |
| $GOOF$                                                       | 1,271                                                      | 1,021                                                        |
| Число параметров                                             | 53                                                         | 326                                                          |
| $R$ -факторы по $I > 2\sigma(I)$                             | $R_1 = 0,0465$<br>$wR_2 = 0,1060$                          | $R_1 = 0,0510$<br>$wR_2 = 0,0854$                            |
| $R$ -факторы по всем рефлексам                               | $R_1 = 0,0467,$<br>$wR_2 = 0,1063$                         | $R_1 = 0,1329,$<br>$wR_2 = 0,1051$                           |
| Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup> | 0,78/ -2,35                                                | 0,48/ -0,92                                                  |

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в структурах 1, 2

| Связь                                                                                                                                                                                                   | $d$ , Å    | Угол                                       | $\omega$ , ° |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|--------------------------------------------|--------------|
| 1                                                                                                                                                                                                       |            |                                            |              |
| Ag(1)–Ag(2 <sup>1</sup> )                                                                                                                                                                               | 3,2223(16) | Ag(2)Ag(1)Ag(2 <sup>1</sup> )              | 180,0        |
| Ag(1)–Ag(2)                                                                                                                                                                                             | 3,2223(16) | C(1)Ag(1)Ag(2)                             | 73,61(12)    |
| Ag(1)–C(1)                                                                                                                                                                                              | 2,059(4)   | C(1 <sup>2</sup> )Ag(1)Ag(2)               | 106,39(12)   |
| Ag(1)–C(1 <sup>2</sup> )                                                                                                                                                                                | 2,059(4)   | C(1)Ag(1)Ag(2 <sup>1</sup> )               | 106,61(12)   |
| Ag(2)–Ag(1 <sup>3</sup> )                                                                                                                                                                               | 3,2223(16) | C(1 <sup>2</sup> )Ag(1)Ag(2 <sup>1</sup> ) | 73,61(12)    |
| Ag(2)–C(3 <sup>4</sup> )                                                                                                                                                                                | 2,047(5)   | C(1)Ag(1)C(1 <sup>2</sup> )                | 180,0        |
| Ag(2)–C(3)                                                                                                                                                                                              | 2,047(5)   | Ag(1)Ag(2)Ag(1 <sup>3</sup> )              | 180,0        |
| Zn(1)–N(1 <sup>5</sup> )                                                                                                                                                                                | 2,304(4)   | Ag(1)Ag(2)Ag(1 <sup>3</sup> )              | 180,0        |
| Zn(1)–N(1)                                                                                                                                                                                              | 2,304(4)   | C(3)Ag(2)Ag(1 <sup>3</sup> )               | 90,0         |
| Zn(1)–N(2)                                                                                                                                                                                              | 2,139(3)   | C(3)Ag(2)Ag(1)                             | 90,0         |
| Zn(1)–N(2 <sup>6</sup> )                                                                                                                                                                                | 2,139(3)   | C(3 <sup>4</sup> )Ag(2)Ag(1 <sup>3</sup> ) | 90,0         |
| Zn(1)–N(2 <sup>7</sup> )                                                                                                                                                                                | 2,139(3)   | C(3 <sup>4</sup> )Ag(2)Ag(1)               | 90,0         |
| Zn(1)–N(2 <sup>5</sup> )                                                                                                                                                                                | 2,139(3)   | C(3)Ag(2)C(3 <sup>4</sup> )                | 180,0        |
| N(1)–C(1)                                                                                                                                                                                               | 1,133(6)   | N(1)Zn(1)N(1 <sup>5</sup> )                | 180,0        |
| N(2)–C(2)                                                                                                                                                                                               | 1,175(4)   | N(2 <sup>5</sup> )Zn(1)N(1)                | 91,08(11)    |
| N(3)–C(3)                                                                                                                                                                                               | 1,120(7)   | N(2 <sup>6</sup> )Zn(1)N(1 <sup>5</sup> )  | 88,92(11)    |
| C(2)–C(2 <sup>6</sup> )                                                                                                                                                                                 | 1,510(8)   | N(2)Zn(1)N(1)                              | 88,92(11)    |
| Преобразования симметрии: <sup>1</sup> +X,+Y,1+Z; <sup>2</sup> 1-X,1-Y,1-Z; <sup>3</sup> +X,+Y,-1+Z; <sup>4</sup> 1-X,1-Y,-Z; <sup>5</sup> 2-X,1-Y,1-Z; <sup>6</sup> 2-X,+Y,1-Z; <sup>7</sup> +X,1-Y,+Z |            |                                            |              |

Окончание табл. 2

| Связь                                               | d, Å       | Угол                         | ω, °       |
|-----------------------------------------------------|------------|------------------------------|------------|
| 2                                                   |            |                              |            |
| Ag(2)–Ag(1 <sup>1</sup> )                           | 3,2699(8)  | C(3)Ag(2)Ag(1 <sup>1</sup> ) | 80,60(9)   |
| Ag(2)–C(3)                                          | 2,043(3)   | C(3)Ag(2)C(4)                | 174,80(11) |
| Ag(2)–C(3)                                          | 2,055(3)   | C(2)Ag(2)Ag(1 <sup>1</sup> ) | 94,68(8)   |
| Zn(1)–O(1)                                          | 2,0824(18) | O(1)Zn(1)N(4)                | 90,09(8)   |
| Zn(1)–N(4)                                          | 2,131(2)   | O(1)Zn(1)N(7)                | 89,36(7)   |
| Zn(1)–N(7)                                          | 2,209(2)   | O(1)Zn(1)N(8)                | 95,34(8)   |
| Zn(1)–N(8)                                          | 2,1820(19) | O(1)Zn(1)N(6)                | 166,31(7)  |
| Zn(1)–N(6)                                          | 2,142(2)   | O(1)Zn(1)N(5)                | 90,54(8)   |
| Zn(1)–N(5)                                          | 2,1454(19) | N(4)Zn(1)N(7)                | 166,90(8)  |
| Ag(1)–Ag(2 <sup>1</sup> )                           | 3,2699(8)  | N(4)Zn(1)N(8)                | 92,09(8)   |
| Ag(1)–C(2)                                          | 2,041(3)   | N(4)Zn(1)N(6)                | 89,94(8)   |
| Ag(1)–C(1)                                          | 2,044(3)   | N(4)Zn(1)N(5)                | 101,04(8)  |
| N(1)–C(1)                                           | 1,128(4)   | N(8)Zn(1)N(7)                | 74,94(7)   |
| N(4)–C(4)                                           | 1,136(3)   | N(6)Zn(1)N(7)                | 93,67(8)   |
| N(7)–C(15)                                          | 1,337(3)   | N(6)Zn(1)N(8)                | 98,33(8)   |
| N(7)–C(19)                                          | 1,345(3)   | N(6)Zn(1)N(5)                | 76,03(7)   |
| N(8)–C(20)                                          | 1,349(3)   | C(5)N(5)Zn(1)                | 125,30(17) |
| N(8)–C(24)                                          | 1,339(3)   | N(3)C(3)Ag(2)                | 177,0(3)   |
| N(6)–C(14)                                          | 1,339(3)   | N(2)C(2)Ag(1)                | 175,9(3)   |
| N(6)–C(10)                                          | 1,337(3)   | N(4)C(4)Ag(2)                | 172,7(2)   |
| N(5)–C(9)                                           | 1,337(3)   | N(7)C(15)C(16)               | 123,2(3)   |
| N(5)–C(5)                                           | 1,344(3)   | N(4)C(4)Ag(2)                | 172,7(2)   |
| C(3)–N(3)                                           | 1,131(4)   | N(8)C(20)C(19)               | 116,3(2)   |
| C(2)–N(2)                                           | 1,123(4)   | N(8)C(20)C(21)               | 120,6(2)   |
| Преобразования симметрии: <sup>1</sup> 1–X, 1–Y, –Z |            |                              |            |

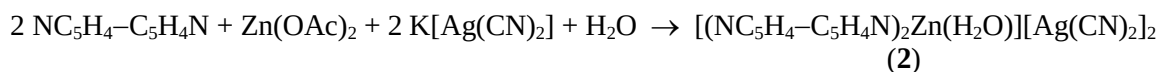
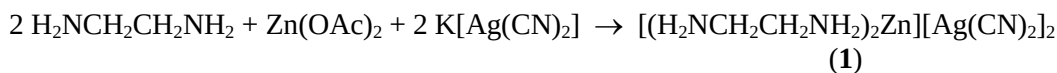
Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов соединения **1** и **2** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2339994 и 2418111; deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

### Обсуждение результатов

В работе [19] показано, что взаимодействие комплекса меди K[Cu(рох)(Нрох)] (H<sub>2</sub>рох = 2-(гидроксиимино)пропанамид) с этилендиамином и формальдегидом в присутствии водного раствора KOH и атмосферного углекислого газа приводит к получению ионного комплекса [(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][(O<sub>2</sub>C)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH(CO<sub>2</sub>)] · 2H<sub>2</sub>O, т. е. имело место преобразование этилендиаминовых лигандов при контакте с углекислым газом воздуха в этилендиаминдикарбоксилат-анионы. В литературе известны и другие реакции преобразования лигандов, приводящие к неожиданным результатам [20, 21].

В настоящей работе с целью исследования возможности включения дицианоаргентатных остатков в структуру конечного продукта изучены реакции дицианоаргентата калия с диацетатом цинка, этилендиамином и 2,2'-бипиридином.

Показано, что взаимодействие диацетата цинка с этилендиамином и 2,2'-бипиридином в присутствии дицианоаргентата калия приводит к образованию кристаллических соединений, строение которых доказано рентгеноструктурным анализом.



Стоит отметить, что строение комплекса **1** ранее уже было определено ранее, но в другой пространственной группе (I2/m) [22].

ИК-спектры имеют важное значение для понимания строения дицианоаргентатных производных и зачастую позволяют предположить их структуру до проведения РСА-исследования. Принято считать, что мостиковым и терминальным цианидным лигандам в таких комплексах соответствует определенные интервалы частот колебаний в ИК-диапазоне. Так, полосы поглощения ниже  $2150\text{ см}^{-1}$  обычно указывают на присутствие терминальной цианогруппы, а значения выше  $2150\text{ см}^{-1}$  – на наличие мостиков  $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$  [23]. В ИК-спектрах соединений **1** и **2** полосам поглощения связей  $\text{C}\equiv\text{N}$  соответствуют значения  $2151, 2139\text{ см}^{-1}$  (**1**) и  $2164, 2151, 2139\text{ см}^{-1}$  (**2**). Таким образом, согласно ИК-спектроскопии, можно сказать, что в обоих продуктах содержатся как мостиковые, так и терминальные группы  $\text{CN}$ . В ИК-спектрах комплексов **1** и **2** также наблюдаются интенсивные полосы поглощения при  $3348, 3273\text{ см}^{-1}$  (**1**) и  $3167\text{ см}^{-1}$  (**2**), которые можно отнести к валентным колебаниям  $\text{N}-\text{H}$ -связей молекул этилендиамина и  $\text{O}-\text{H}$ -связей молекулы воды соответственно. Также стоит отметить колебания связей  $\text{C}-\text{H}$  в  $N,N'$ -лигандах:  $2976-2886\text{ см}^{-1}$  (**1**, алифатические, этилендиамин) и  $3096, 3030\text{ см}^{-1}$  (**2**, ароматические, 2,2'-бипиридин) [24].

Согласно данным РСА, в кристаллах комплекса **1** атомы серебра образуют полимерные линейные цепи (расстояния  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$   $3,222(2)\text{ Å}$  меньше удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса серебра  $3,44\text{ Å}$  [25]), при этом длины связей  $\text{Ag}-\text{C}$  в цианогруппах ( $2,047(5)-2,059(4)\text{ Å}$ ) близки к сумме ковалентных радиусов атомов-партнеров ( $2,14\text{ Å}$ ) [25], атомы цинка имеют октаэдрическую координацию с атомами азота цианогрупп – в аксиальных положениях (рис. 1).

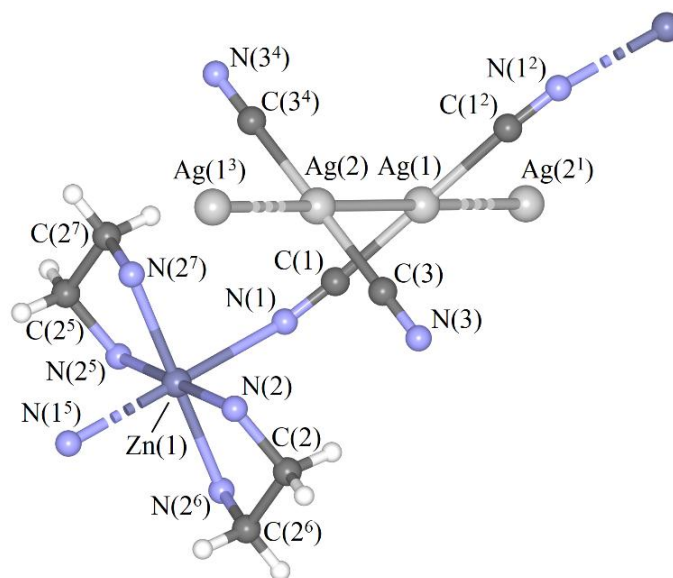


Рис. 1. Строение комплекса **1**

В других цепочках изогнутого типа атомы цинка в  $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Zn}]$ -группах (расстояния  $\text{Zn}\cdots\text{N}$   $2,139(3)\text{ Å}$ ) связаны с соседними атомами цинка через группировки  $(\text{Zn})\cdots\text{N}\equiv\text{C}-\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{N}\cdots(\text{Zn})$ , при этом расстояния  $\text{Zn}\cdots\text{N}$  составляют  $2,304(4)\text{ Å}$ , что больше суммы ковалентных радиусов атомов-партнеров, но меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов атомов-партнеров ( $2,94(4)\text{ Å}$  [25]).

В кристаллах  $[(\text{NC}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (**2**) атомы цинка имеют октаэдрическую координацию с атомами азота одной 2,2'-бипиридиновой группы в экваториальных положениях ( $\text{Zn}\cdots\text{N}$   $2,1820(19)$  и  $2,209(2)\text{ Å}$ ); два других экваториальных положения занимают один атом азота второй 2,2'-бипиридиновой группы ( $2,142(2)\text{ Å}$ ) и атом азота цианогруппы ( $2,131(2)\text{ Å}$ ) (рис. 2). Второе аксиальное место занимает атом кислорода гидратной воды ( $\text{Zn}\cdots\text{O}$   $2,0824(18)\text{ Å}$ ). Напротив него располагается второй атом азота 2,2'-бипиридинового лиганда ( $2,142(2)\text{ Å}$ ). Дицианоаргентатные анионы практически линейные (углы  $\text{CAg}(1)\text{C}$  и  $\text{CAg}(2)\text{C}$  составляют  $171,25(12)^\circ$  и  $174,80(11)^\circ$ ); значения длин связей  $\text{Ag}(1)-\text{C}(1,2)$  ( $2,041(3), 2,044(3)\text{ Å}$ ) и  $\text{Ag}(2)-\text{C}(3,4)$  ( $2,043(3), 2,055(3)\text{ Å}$ ) несколько отличаются, что следует объяснить координацией цианогруппы одного из дицианоаргентатных анионов на атом цинка. Между собой анионы контактируют через аргенто-

фильные взаимодействия ( $Ag \cdots Ag$  3,2699(8) Å). Благодаря этим контактам, а также сильным водородным связям некоординированных дицианоаргентат-ионов с молекулами воды ( $C \equiv N \cdots H-O$  1,91 Å), образуются *псевдо*-димерные ассоциаты  $\{[(NH_4C_5-C_5H_4N)_2Zn(H_2O)][Ag(CN)_2]_2\}_2$  (см. рис. 2). В аналогичных контактах молекулы воды участвуют в образовании связей и с соседними координированными анионами  $[Ag(CN)_2]^-$  ( $C \equiv N \cdots H-O$  1,97 Å). Благодаря им, а также более слабым связям  $C \equiv N \cdots H-C$  (2,50–2,73 Å) и  $\pi \cdots \pi$ -взаимодействиям между бипиридиновыми кольцами (~3,50 Å) формируется трехмерная структура кристалла. Контакты между соседними ассоциатами  $\{[(NC_5H_4-C_5H_4N)_2Zn(H_2O)][Ag(CN)_2]_2\}_2$  представлены на рис. 3.

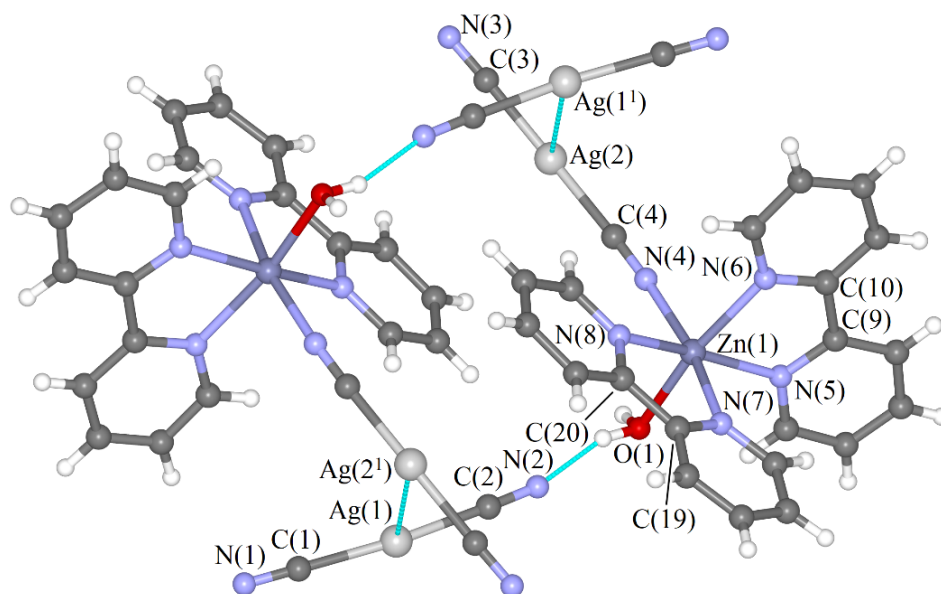


Рис. 2. Строение комплекса 2

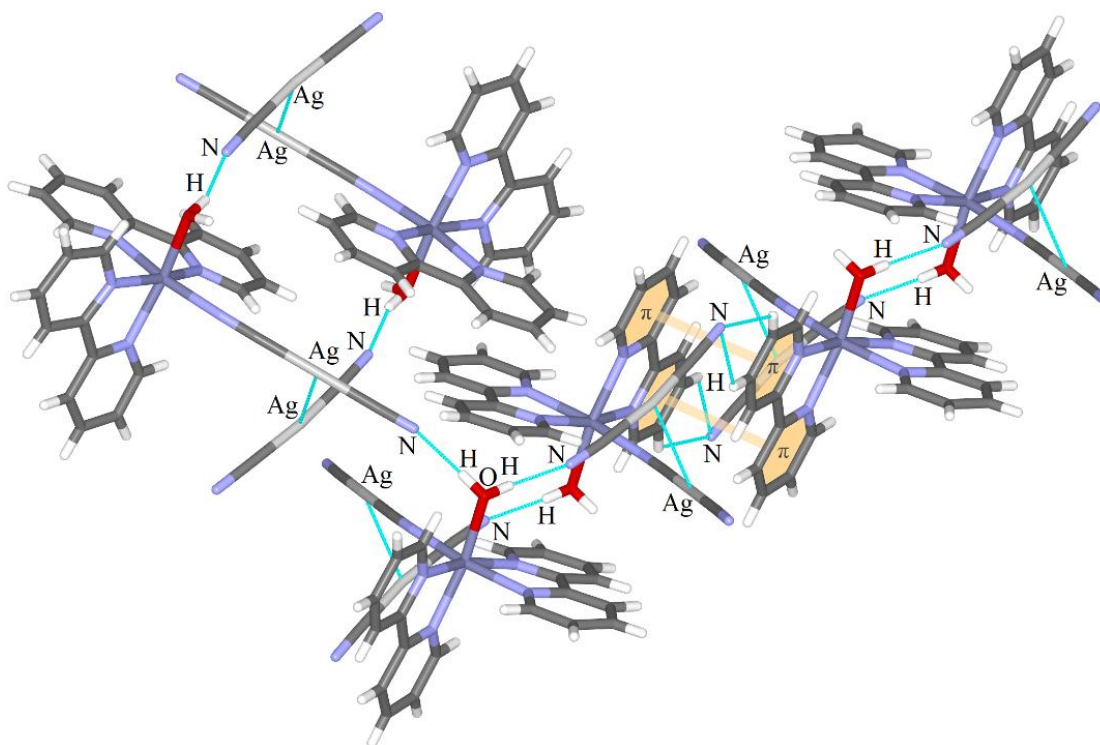


Рис. 3. Пространственная организация комплекса 2

### Выводы

Взаимодействием диацетата цинка с этилендиамином, дипиридиллом и дицианоаргентатом калия получены ионные комплексы  $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{Zn}][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (1) и  $[(\text{NC}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$  (2), имеющие 1D координационно-полимерное и ионное строение соответственно. Несмотря на присутствие воды в условиях синтеза обоих комплексов, только в присутствии 2,2'-бипиридина наблюдается внедрение молекулы воды в координационную сферу цинка, что, таким образом, мешает построению координационно-полимерных цепочек в данном кристалле.

### Список источников

1. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н. // Коорд. химия. 2016. Т. 42, № 2. С. 110. DOI: 10.7868/S0132344X16020079
2. Bowmaker G.A., Clark G.R., Rogers D.A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. P. 37. DOI: 10.1039/DT9840000037
3. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 4. С. 472. DOI: 10.7868/S0044457X16040176
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86, № 7. С. 1177. EDN: WHFJVZ
5. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 10. С. 54. EDN: TPFWHV
6. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С., Неудачина А.Н., Сомов Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 8. С. 97. EDN: TOTZMF
7. Shevchenko D.P., Zhizhina A.I., Efremov A.N., et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. V. 69, No. 6. P. 830. DOI: 10.1134/S0036023624600710
8. Ma X., Hua J., Xu et al. // J. Cluster Sci. 2022. V. 33, No. 6. P. 2625. DOI: 10.1007/s10876-021-02185-3
9. Khursheed S., Siddique H.R., Tabassum S. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51, No. 6. P. 11713. DOI: 10.1039/D2DT01312F
10. Lin-Mei Z., Kong Y., Zhou R. et al. // Chem. Commun. 2022. V. 58, No. 97. P. 13491. DOI: 10.1039/D2CC05407H
11. Gond M.K., Rai N., Chandra B. et al. // Dalton Trans. 2023. V. 52, No. 29. P. 10213. DOI: 10.1039/D3DT01388J
12. Wang K.-Y., Hao X., Wang Z.-Z. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2023. V. 153. ID 110910. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110910
13. Li X.-Y., Li J.-H., Cheng J.-W. et al. // Inorg. Chem. 2023. V. 62, No. 3. P. 1264. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c04084
14. Liu J., Zhao Y., Zhang Z. et al. // Dalton Trans. 2024. V. 53, No. 15. P. 6625. DOI: 10.1039/D4DT00086B
15. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>
16. Bruker. SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and processing software for the SMART system. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
17. 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.
18. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. DOI: 10.1107/S0021889808042726
19. Kovbasyuk L.A., Fritsky I.O., Kokozay V.N. et al. // Polyhedron. 1997. V. 16, No. 10. P. 1723. DOI: 10.1016/S0277-5387(96)00463-9
20. Шевченко Д.П., Шарутин В.В. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 2. С. 7. DOI: 10.14529/chem250201
21. Шарутин В.В., Сенчуринов В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2011. 427 с.
22. Kappenstein C., Ouali A., Guerin M. et al. // Inorg. Chimica Acta. B. 1988. V. 147, No. 2. P. 189. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83370-8

23. Nawaz S., Ghaffar A., Monim-ul-Mehboob M. et al. // Z. Naturforsch. B. 2007. V. 72, No. 1. P. 43. DOI: 10.1515/znb-2016-0154
24. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
25. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36, № 12. С. 3015. EDN: ZSYPJG

**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

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

**Шевченко Дмитрий Павлович** – аспирант, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepher56@gmail.com

**Пашнин Денис Рафаэлевич** – студент, кафедра теоретической и прикладной химии, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: den.pashnin.01@mail.ru

*Статья поступила в редакцию 21 апреля 2025 г.*

*The article was submitted 21 April 2025.*