

Неорганическая химия

Inorganic chemistry

Научная статья

УДК 546.571+546.267+547.828.1+548.312.4+548.539.26

DOI: 10.14529/chem250405

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,2'-БИПИРИДИЛА С ДИЦИАНОАРГЕНТАТОМ КАЛИЯ

В.В. Шарутин¹✉, Д.П. Шевченко¹, Н.В. Сомов², М.В. Кудряшов²

¹Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

✉sharutin50@mail.ru

Аннотация. Взаимодействием 2,2'-бипиридила с дицианоаргентатом калия в водно-спиртовом растворе получено катена- $[(\mu_2\text{-циано})\text{-}(2,2'\text{-бипиридил})\text{-серебро(I)}]$, строение которого доказано рентгеноструктурным анализом (bpy)Ag(CN)₂ (**1**) [$C_{10.73}H_8AgN_{3.27}$, $M = 290.61$; моноклинная сингония, пр. гр. $C2/c$; параметры ячейки: $a = 12.2677(2)$ Å, $b = 8.60700(10)$ Å, $c = 10.1225(2)$ Å; $\beta = 106.871(2)^\circ$, $V = 1022.81(3)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 1.887$ г/см³; $\mu = 1.937$ мм⁻¹; $F(000) = 569$; обл. сбора по θ : 3,304–30,500°; всего отражений 12678; независимых отражений 1564 ($R_{\text{int}} = 0.0249$); $GOOF = 1.094$; R_1 -фактор 0,0185]. Аддукт **1** представляет собой одноцепочечный полимер с четырёхкоординированными атомами серебра, линейно соединёнными разупорядоченными цианидными мостиками.

Ключевые слова: 2,2'-бипиридил, дицианоаргентат калия, спирт, вода, синтез, комплекс, серебро, строение, рентгеноструктурный анализ.

Благодарности. Рентгеноструктурные исследования выполнены в рамках госзадания № FSWR-2023-0035 Министерства науки и высшего образования РФ.

Для цитирования: Взаимодействие 2,2'-бипиридила с дицианоаргентатом калия / В.В. Шарутин, Д.П. Шевченко, Н.В. Сомов, М.В. Кудряшов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 4. С. 44–49. DOI: 10.14529/chem250405

Original article

DOI: 10.14529/chem250405

INTERACTION OF 2,2'-BIPYRIDYL WITH POTASSIUM DICYANOARGENTATE

V.V. Sharutin¹✉, D.P. Shevchenko¹, N.V. Somo², M.V. Kudryashov²

¹South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

²Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia

✉sharutin50@mail.ru

Abstract. The reaction of 2,2'-bipyridyl with potassium dicyanoargentate in aqueous alcohol solution yielded catena- $[(\mu_2\text{-cyano})\text{-}(2,2'\text{-bipyridyl})\text{-silver(I)}]$, the structure of which was proven by X-ray diffraction analysis: (bpy)Ag(CN)₂ (**1**) [$C_{10.73}H_8AgN_{3.27}$, $M = 290.61$; monoclinic syngony, space group $C2/c$; cell parameters: $a = 12.2677(2)$ Å, $b = 8.60700(10)$ Å, $c = 10.1225(2)$ Å; $\beta = 106.871(2)^\circ$, $V = 1022.81(3)$ Å³, $Z = 4$; $\sigma_{\text{calc}} = 1.887$ g/cm³; $\mu = 1.937$ mm⁻¹; $F(000) = 569$; collection area by θ : 3,304–30,500°; total reflections 12678; independent reflections 1564 ($R_{\text{int}} = 0.0249$); $GOOF = 1.094$; R_1 -factor 0.0185]. Adduct **1** is a single-chain polymer with four-coordinated silver atoms linearly linked by disordered cyanide bridges.

© Шарутин В.В., Шевченко Д.П., Сомов Н.В., Кудряшов М.В., 2025.

Keywords: 2,2'-bipyridyl, potassium dicyanoargentate, alcohol, water, synthesis, complex, silver, structure, X-ray structural analysis.

Acknowledgments. X-ray structural studies were carried out within the context of state assignment No. FSWR-2023-0035 of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Sharutin V.V., Shevchenko D.P., Somov N.V., Kudryashov M.V. Interaction of 2,2'-bipyridyl with potassium dicyanoargentate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2025;17(4):44–49. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem250405

Введение

Устойчивый интерес к комплексам переходных металлов сохраняется на протяжении уже многих десятилетий, что обусловлено многообразием практически полезных свойств этих соединений, высокой реакционной способностью, доступностью исходных реагентов и относительной простотой синтеза [1]. Так, например, в литературе описаны многочисленные галогенидные комплексы серебра с моно-, би-, три-, олиго- и полиядерными анионами [2–18], дизайн которых определяется условиями проведения реакций, природой и мольным соотношением исходных реагентов. Из-за высокой координационной емкости атомов серебра и способности атомов галогена охотно координироваться на атоме переходного металла структура указанных анионов весьма разнообразна и требует дальнейшего изучения. В то же время известны цианидные комплексы серебра, в которых циано-группы проявляют себя как монодентатные лиганда [19–21] или, в некоторых случаях, могут проявлять бидентатный характер. Так, в дицианоаргентатных комплексах, содержащих в своем составе 2,2'-бипиридильные лиганды [22, 23], цианогруппы ведут себя как бидентатные лиганды, поэтому в настоящей работе изучена реакция 2,2'-бипиридила с дицианоаргентатом калия в водно-спиртовом растворе и определено строение образующегося продукта.

Экспериментальная часть

Синтез аддукта $[(\text{bipy})\text{Ag}(\text{CN})]_n$ (1)

К раствору 63 мг (0,40 ммоль) 2,2'-бипиридила в 5 мл этанола прибавляли раствор 80 мг (0,40 ммоль) дицианоаргентата калия в 3 мл воды. Медленным испарением растворителя получили 51 мг (44 %) комплекса 1 с $T_{\text{пл}} = 153$ °C. Найдено (%): C 45,24; H 2,77; N 15,08. Для $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_3\text{Ag}$ рассчитано (%): C 45,50; H 2,76, N 14,48. ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3086, 3059, 3028, 3009, 2129, 1589, 1570, 1558, 1481, 1468, 1431, 1306, 1240, 1159, 1152, 1109, 1099, 1049, 1032, 1001, 995, 962, 893, 810, 760, 743, 650, 635, 617, 486, 413.

ИК-спектр комплекса 1 записывали на ИК-спектрометре Shimadzu IR Affinity-1S в таблетке KBr в области 4000–400 см^{-1} .

Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом дифрактометре Rigaku XtaLab при 100(2)°K. Первичные фрагменты структур найдены методом двойного пространства в программных комплексах *SHELX* [24], *ShelXle* [25]. Параметры остальных атомов, включая атомы водорода, определены по разностному синтезу электронной плотности и уточнены по $|\mathbf{F}|^2$ методом наименьших квадратов. Положения водородных атомов уточнялись в основном цикле метода наименьших квадратов в изотропном приближении. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры 1 приведены в табл. 1. Значения основных длин связей и валентных углов приведены в табл. 2.

Таблица 1
Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры комплекса 1

Параметр	1
Стехиометрическая формула	$\text{C}_{10.73}\text{H}_8\text{AgN}_{3.27}$
M	290,61
Сингония	Моноклинная
Z	4

Параметр	1 2 3
Пространственная группа	$C\bar{c}$
a , Å	12,2677(2)
b , Å	8,60700(10)
c , Å	10,1225(2)
α , град.	90,00
β , град.	106,871(2)
γ , град.	90,00
V , Å ³	1022,81(3)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,887
μ , мм ⁻¹	1,937
Поглощение T_{\min}/T_{\max}	0,303 / 1,000
Учет поглощения	Аналитический (Гаусс)
$F(000)$	569
Размер кристалла, мм	0,455 × 0,257 × 0,182
Дифрактометр / Излучение	Rigaku XtaLab, MM003, P200K / MoK α ,
Монохроматор / тип сканирования	$\lambda = 0,71073$ Å / MicroMax-003 / ω -сканирование
Диапазон θ , град.	3,304–30,500
Диапазон индексов	$-17 \leq h \leq 17, -12 \leq k \leq 12, -14 \leq l \leq 14$
Число измеренных рефлексов	12678
Чисто независимых рефлексов	1564
R_{int}	0,0249
$GOOF$	1,094
Число уточняемых параметров	82
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0185, wR_2 = 0,0465$
R -факторы по всем рефлексам	$R_1 = 0,0189, wR_2 = 0,0467$
Остаточная электронная плотность (min/max), e, Å ⁻³	-0,708/0,643

Таблица 2

Основные длины связей и валентные углы в комплексе 1

Связь	d , Å	Угол	ω , град.
Ag(1)–N(2)	2,1470(13)	N(1 ¹)Ag(1)N(1)	67,99(6)
Ag(1)–C(2)	2,1470(13)	C(2 ¹)Ag(1)N(1)	92,71(5)
Ag(1)–C(2 ¹)	2,1470(13)	N(2)Ag(1)N(1)	92,71(5)
Ag(1)–N(1 ¹)	2,4769(14)	C(2)Ag(1)N(1)	92,71(5)
Ag(1)–N(1)	2,4769(14)	C(2)Ag(1)N(1 ¹)	125,25(5)
C(7)–N(1)	1,3449(17)	C(2 ¹)Ag(1)N(1)	125,25(5)
C(7)–C(6)	1,3959(18)	C(2)Ag(1)C(2 ¹)	135,75(7)
C(7)–C(7 ¹)	1,485(2)	C(7)N(1)Ag(1)	116,08(9)
C(3)–N(1)	1,3411(19)	C(3)N(1)C(7)	117,75(13)
C(3)–C(4)	1,388(2)	C(3)N(1)Ag(1)	121,92(11)
C(2)–C(2 ²)	1,158(3)	N(1)C(3)C(4)	123,62(15)

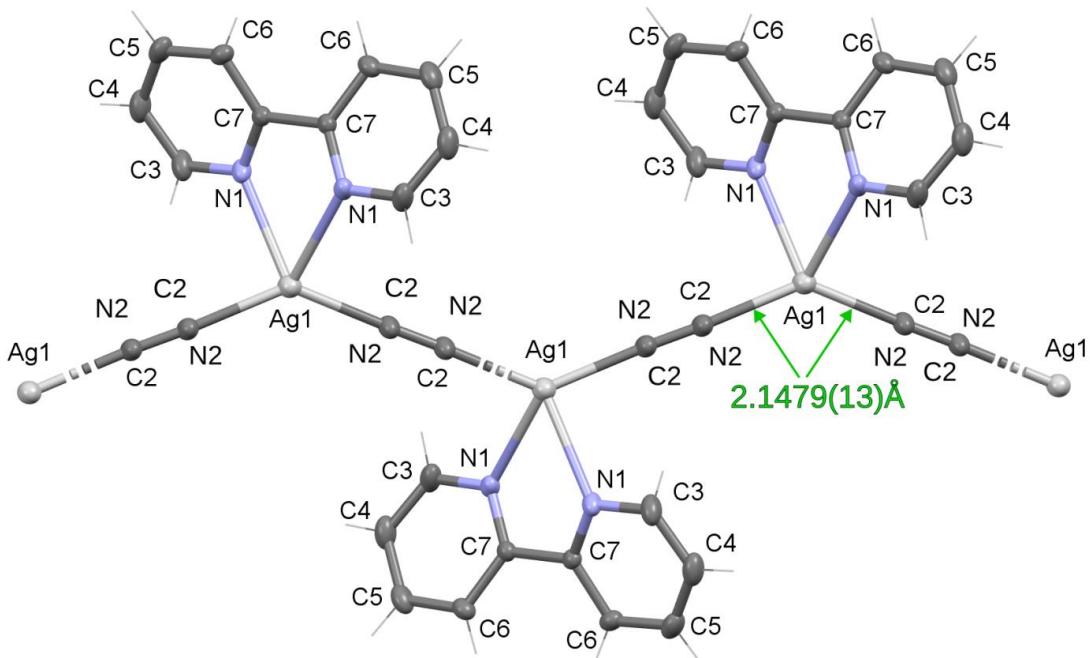
Преобразования симметрии: ¹–x+1, y, –z+3/2; ²–x+1, –y, –z+1

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов в комплексе 1 депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2474052 (1); deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Обсуждение результатов

Известно, что продуктом реакции 2,2'-бипиридила с цианидом серебра являлся аддукт 1:1, строение которого было установлено в работе [22] с достаточно высокой точностью ($R = 2,7\%$). Нами этот же комплекс получен из 2,2'-бипиридила и дицианоаргентата калия в водно-спиртовом растворе с выходом 44 %. Структура комплекса **1** (см. рисунок), который представляет собой одноцепочечный полимер с четырехкоординированными атомами серебра и линейными цианидными мостиками, была уточнена нами до $R_1 = 1,85\%$.

В ИК-спектре комплекса **1** присутствуют интенсивные полосы поглощения при 1589 cm^{-1} и 1431 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей бипиридильного лиганда, а также при 760 cm^{-1} , что соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям связей C–H. Полосы, характеризующие валентные колебания C–H, наблюдаются в интервале $3086\text{--}3009\text{ cm}^{-1}$. Полоса поглощения при 2129 cm^{-1} соответствует колебаниям $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ [26, 27].



Строение комплекса **1** (атомы водорода не показаны)

По данным РСА в асимметричном фрагменте одномерного полимера, в котором последовательные атомы серебра связаны между собой цианидными группами, не удалось уверенно определить соответствующие концы цианидных групп, в которых атомы углерода и азота разупорядочены по парам позиций с заселённостью 0,36(3) и 0,64(3) соответственно. Об этом свидетельствуют и одинаковые расстояния между концевыми атомами и атомами серебра. Расстояния $\text{C}\equiv\text{N}$ [1,1580(17) Å] совместимы с нормальной длиной связей $\text{C}\equiv\text{N}$ [1,089(9)–1,126(3) Å] [28]. Атомы серебра имеют искаженную тетраэдрическую координацию с углами $(\text{C}/\text{N}_{\text{CN}})\text{Ag}(\text{C}/\text{N}_{\text{CN}})$ и $\text{N}_{\text{bipy}}\text{AgN}_{\text{bipy}}$, равными 92,71(5) и 67,99(6)° соответственно. Плоскости ароматических колец в каждом бипиридиновом лиганде не параллельны и повернуты относительно друг друга на 31,5°. Расстояния $\text{Ag}(1)\text{--N}(1)$ составляют 2,4769(14) Å, что превышает сумму ковалентных радиусов атомов серебра и азота (2,16 Å [29]), однако существенно меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (3,27 Å [30]). Длины связей $\text{Ag}(1)\text{--C}(2)$ и $\text{Ag}(1)\text{--N}(2)$ равны между собой [2,1470(13) Å] и сравнимы с суммами ковалентных радиусов атомов-партнеров ($\text{Ag}\text{--C}_{\text{sp}}$ 2,14 Å; $\text{Ag}\text{--N}$ 2,16 Å [29]). Координационно-полимерные цепочки, соседствующие вдоль кристаллографической оси *b*, контактируют ароматическими кольцами бипиридиновых лигандов через $\pi\text{-}\pi$ -стэкинговые взаимодействия (3,39 Å и 3,63 Å между плоскостями и центрами *bipy*-кольца соответственно).

Выводы

Взаимодействием 2,2'-бипиридила с дицианоаргентатом калия в водно-спиртовом растворе получен аддукт 1:1, строение которого доказано методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Аддукт **1** представляет собой одноцепочечный полимер с четырёхкоординированными атомами серебра, линейно соединёнными разупорядоченными цианидными мостиками.

Список источников

1. Шарутин В.В., Сенчурин В.С. Именные реакции в химии элементоорганических соединений. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2011. 427 с.
2. Ainscough E.W., Bowmaker G.A., Brodie A.M. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30, No. 4. P. 638. DOI: 10.1016/j.poly.2010.11.031
3. Helgesson G., Jagner S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993. P. 1069. DOI: 10.1039/DT9930001069
4. Qiao Y.Z., Fu W.Z., Yue J.M. et al. // CrystEngComm. 2012. V. 14, No. 9. P. 3241. DOI: 10.1039/C2CE06687D
5. Bowmaker G.A., Clark G.R., Rogers D.A. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. P. 37. DOI: 10.1039/DT9840000037
6. Bowmaker G.A., Camus A., Skelton B.W. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990. P. 727. DOI: 10.1039/DT9900000727
7. Paulsson H., Berggrund M., Fischer A. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. V. 2003, No. 12. P. 2352. DOI: 10.1002/ejic.200200667
8. Helgesson G., Jagner S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1988. P. 2117. DOI: 10.1039/DT9880002117
9. Helgesson G., Jagner S. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1990. P. 2413. DOI: 10.1039/DT9900002413
10. Helgesson G., Jagner S. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 11. P. 2574.
11. Chen S.C., Hsueh H.H., Chen C.H. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2009. V. 362, No. 9. P. 3343. DOI: 10.1016/j.ica.2009.03.014
12. Estienne J. // Acta Cryst. 1986. C42. P. 1512. DOI: 10.1107/S0108270186091655
13. Bowmaker G.A., Effendy, Skelton B.W. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2005. V. 358, No. 14. P. 4307. DOI: 10.1016/j.ica.2005.04.007
14. Helgesson G., Josefsson M., Jagner S. // Acta Cryst. 1988. C44. P. 1729. DOI: 10.1107/S0108270188006742
15. Liu X. // Acta Cryst. 2007. E63. P. m2619. DOI: 10.1107/S1600536807046880
16. Peters K., von Schnerring H. G., Ott W., Seidenspinner H.-M. // Acta Cryst. 1984. C40. P. 789. DOI: 10.1107/S0108270184005734
17. Jagner S., Olson S., Stomberg R. // Acta Chem. Scand., Ser. A. 1986. V. 40. P. 230. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.40a-0230
18. Kildea J.D., Skelton B.W., White A.H. // Aust. J. Chem. 1986. V. 39, No. 1. P. 171. DOI: 10.1071/CH9860171
19. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Попкова М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64, № 12. С. 1304. DOI: 10.1134/S0044457X19120158
20. Шарутин В.В., Попкова М.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem190201
21. Шарутин В.В., Попкова М.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2019. Т. 11, № 2. С. 5. DOI: 10.14529/chem190201
22. Bowmaker G.A., Effendy, Junk P.C. et al. // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2004. Bd. 59. S. 1277. DOI: 10.1515/znb-2004-11-1246
23. Liu X., Guo G.-C., Fu M.-L. et al. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 3679. DOI: 10.1021/ic0601539
24. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. Sect. A. 2015. V. 71. P. 3. DOI: 10.1107/S2053273314026370
25. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1281. DOI: 10.1107/S0021889811043202
26. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 54 с.
27. Asapdour S., Aramesh-Boroujeni Z., Jahani S. // RSC Adv. 2020. V. 10, No. 53. P. 31979. DOI: 10.1039/D0RA05280A

28. Cambridge Crystallographic Database. Release 2022. Cambridge. deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>

29. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E. et al. // Dalton Trans. 2008. V. 21. P. 2832. DOI: 10.1039/B801115J

30. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113, No. 19. P. 5806. DOI: 10.1021/jp811155623

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

Шевченко Дмитрий Павлович – аспирант, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия. E-mail: Shepher56@gmail.com

Сомов Николай Викторович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: somov@phys.unn.ru

Кудряшов Михаил Викторович – аспирант, инженер 2-й категории кафедры кристаллографии и экспериментальной физики, Нижегородский государственный университет, Нижний Новгород, Россия. E-mail: m.v.kudryashov@phys.unn

Статья поступила в редакцию 15 августа 2025 г.

The article was submitted 15 August 2025.