

УДК 546.562+546.571+546.742+547-304.2

ДИЦИАНОАРГЕНТАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫМИ И 4,4'-БИПИРИДИЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

© 2024 г. Д. Р. Пашнин¹, Д. П. Шевченко^{1,*}, В. В. Шарутин¹, О. К. Шарутина¹

¹Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

*e-mail: Shepher56@gmail.com

Поступила в редакцию 21.11.2023 г.

После доработки 05.12.2023 г.

Принята к публикации 06.12.2023 г.

Взаимодействием водного раствора дицианоаргентата калия со смесью хлорида никеля(II) или меди(II) и этилендиамина или 4,4'-бипиридила в этаноле получены координационные полимеры $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (I), $[\text{Cu}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (II) и $[\text{Cu}(4,4'\text{-Bipy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ (III), охарактеризованные методами рентгеноструктурного анализа (CCDC № 2225984 (I), 2214320 (II), 2229270 (III)) и ИК-спектроскопии. По данным PCA, кристаллы комплексов I и II образованы 1D-цепочками $\{\cdots\text{NC}-\text{Ag}-\text{CN}-\text{M}(\text{En})_2\cdots\}_n$ ($\text{M} = \text{Ni}$ (I), Cu (II)), связанными друг с другом дицианоаргентатными анионами посредством аргентофильных контактов ($\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 3.288(8) Å (I), 3.1616(14) Å (II)). Кристалл III состоит из независимых взаимопроникающих 3D-сеток, построенных из полимерных слоев $\{\text{Cu}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}_n$, связанных друг с другом молекулами 4,4'-бипиридила. Бипиридилные мостики соединяют Cu-центры с Ag-центрами анионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, обуславливая тем самым трехкоординированность атомов серебра. Взаимодействия $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ в кристалле III отсутствуют.

Ключевые слова: координационные полимеры, дицианоаргентаты, никель(II), медь(II), этилендиамин, 4,4'-бипиридил

DOI: 10.31857/S0132344X24070053, **EDN:** MUBINC

Исследования в области проектирования и синтеза координационных полимеров с разнообразной архитектурой представляют интерес благодаря потенциалу их применения в самых различных областях (электропроводящие, магнитно- и оптически активные материалы, катализ, энергетика и др.) [1–3].

В проектировании координационных полимеров выбор комбинации лиганд/металл/линкер является основным фактором, контролирующим надмолекулярную топологию и размерность структуры. Кроме того, различные нековалентные взаимодействия, например, водородные связи, π – π -стэкинг, металлофильность и пр., также оказывают значительное влияние на кристаллическую структуру таких комплексов.

Важное место среди строительных блоков для координационных полимеров занимают циано-металлатные линкеры на основе серебра, золота, платины и других переходных металлов. В частности, дицианоаргентатные производные обладают различными потенциально полезными свой-

ствами, среди которых люминесценция [4–9], спин-кроссовер [10–15], каталитическая [16] и биологическая активность [17–19]. Стратегический выбор противоионов и вспомогательных лигандов позволяет модифицировать указанные свойства.

В продолжение ряда работ по дицианоаргентатным комплексам [20–22] в настоящей статье описан синтез и особенности строения координационных полимеров $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (I), $[\text{Cu}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (II) и $[\text{Cu}(4,4'\text{-Bipy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ (III), где En — этилендиамин, 4,4'-Bipy — 4,4'-бипиридил.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные дицианоаргентат калия («ч.д.а.», ДЦМ-Аналитика), хлорид никеля(II) («х.ч.», Профснаб), хлорид меди(II) (98%, abcr), пятиводный сульфат меди(II) («ч.д.а.», Химреактивснаб), этилендиамин («ч.», Химреактивснаб) и 4,4'-бипиридил («ч.», Химреактивснаб).

Синтез комплекса $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (I).

К раствору 100 мг (0.50 ммоль) дицианоаргентата калия в 5 мл воды прибавляли при перемешивании раствор 32 мг (0.25 ммоль) безводного хлорида никеля(II) и 30 мг (0.50 ммоль) этилендиамина в этаноле. Получили прозрачный фиолетовый раствор. В процессе испарения растворителя выделили 85 мг (69%) фиолетовых кристаллов I с $T_{\text{разл}} = 199^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3343 с, 3302 сл, 3273 с, 3154 сл, 2976 ср, 2963 ср, 2941 с, 2884 ср, 2156 с, 2137 с, 1630 сл, 1597 с, 1452 ср, 1396 сл, 1368 сл, 1321 ср, 1277 ср, 1136 ср, 1084 ср, 1074 сл, 1005 с, 970 с, 872 сл, 662 с, 581 сл, 513 с, 420 ср.

Найдено, %: С 19.48; Н 1.70.

Для $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{NiAg}_2$

вычислено, %: С 19.58; Н 1.65.

Комплекс II синтезировали по методике, аналогичной для I, но вместо NiCl_2 использовали CuCl_2 .

II: сине-фиолетовые кристаллы. Выход 77%, $T_{\text{пл}} = 204^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3335 с, 3256 с, 3130 сл, 2984 сл, 2972 ср, 2955 сл, 2893 сл, 2137 с, 1580 с, 1456 ср, 1392 сл, 1363 сл, 1317 сл, 1281 сл, 1267 ср, 1153 сл, 1084 ср, 1024 с, 976 ср, 881 сл, 696 с, 604 сл, 530 ср, 453 сл.

Найдено, %: С 19.30; Н 1.69.

Для $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8\text{CuAg}_2$

вычислено, %: С 19.39; Н 1.63.

Синтез комплекса $[\text{Cu}(4,4'\text{-Bipy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ (III).

К раствору 100 мг (0.50 ммоль) дицианоаргентата калия и 78 мг (0.50 ммоль) 4,4'-бипиридила в 5 мл воды прибавляли при перемешивании раствор 62 мг (0.25 ммоль) пентагидрата сульфата меди(II) в этаноле. Наблюдали выпадение буро-зеленого осадка, который растворяли добавлением нескольких капель концентрированного водного раствора аммиака. В процессе испарения растворителя выделили 50 мг (29%) синих кристаллов III с $T_{\text{разл}} = 184^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3044 сл, 2168 ср, 2126 ср, 1612 ср, 1599 с, 1531 ср, 1516 сл, 1487 ср, 1458 сл, 1427 сл, 1410 ср, 1342 сл, 1323 сл, 1217 ср, 1139 сл, 1125 сл, 1109 сл, 1072 ср, 1043 сл, 1018 сл, 1003 ср, 976 сл, 957 сл, 866 сл, 851 сл, 839 сл, 810 с, 745 сл, 729 ср, 629 ср, 569 ср, 559 сл, 492 ср, 455 ср, 420 сл.

Найдено, %: С 41.31; Н 2.37.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{CuAg}_2$

вычислено, %: С 41.43; Н 2.32.

ИК-спектры соединений I–III записывали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S; образцы готовили таблетированием с KBr (область поглощения $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$).

РСА кристаллов I–III проведен на дифрактометре D8 QUEST Bruker (MoK_α -излучение, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены по программам SMART и SAINT-Plus [23]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXL/PC [24] и OLEX2 [25]. Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2225984, 2214320, 2229270 для структур I–III соответственно, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

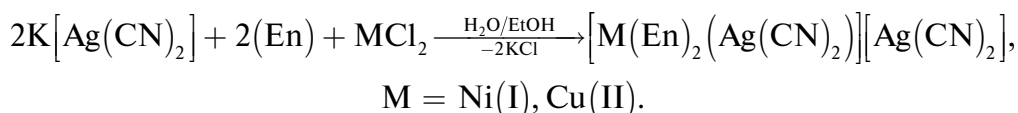
Соединение I: фиолетовые кристаллы, триклинные, пр. группа $\bar{P}$, $a = 6.576(17)$, $b = 8.354(18)$, $c = 8.44(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 102.13(13)^\circ$, $\beta = 109.60(14)^\circ$, $\gamma = 108.67(9)^\circ$, $V = 386.7(17)\text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho(\text{выч.}) = 2.107\text{ г/см}^3$; $\mu = 3.709\text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 234.0$. Измерено всего 20117 отражений, независимых отражений 4402 ($R_{\text{int}} = 0.0521$), параметров уточнения 91: $R_1 = 0.0457$, $wR_2 = 0.1245$.

Соединение II: сине-фиолетовые кристаллы, ромбические, пр. группа $Immm$, $a = 6.323(3)$, $b = 9.033(4)$, $c = 13.217(6)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 754.9(6)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 2.215\text{ г/см}^3$; $\mu = 3.963\text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 486.0$. Измерено всего 6097 отражений, независимых отражений 557 ($R_{\text{int}} = 0.0280$), параметров уточнения 46: $R_1 = 0.0182$, $wR_2 = 0.0414$.

Соединение III: синие кристаллы, моноклинные, пр. группа $P2_1/n$, $a = 8.952(5)$, $b = 11.505(4)$, $c = 12.608(5)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106.42(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1245.4(9)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho(\text{выч.}) = 1.855\text{ г/см}^3$; $\mu = 2.432\text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 678.0$. Измерено всего 62964 отражений, независимых отражений 9831 ($R_{\text{int}} = 0.0396$), параметров уточнения 160: $R_1 = 0.0401$, $wR_2 = 0.0900$.

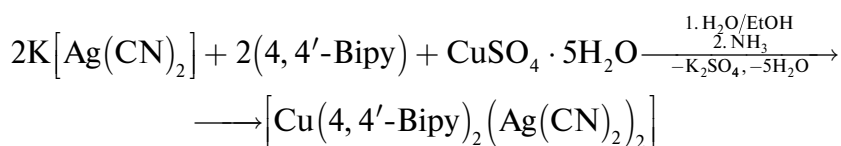
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимерные комплексы I и II в монокристаллическом виде были получены в результате взаимодействия водного раствора дицианоаргентата калия со смесью этилендиамина и хлорида никеля(II) (I) или хлорида меди(II) (II) (2 : 2 : 1 мольн.) в этаноле:



Отметим, что строение комплекса II уже было определено ранее, но в другой пространственной группе (*Pnnm*) [26].

Попытки выделить кристаллы комплекса меди(II) с 4,4'-бипиридилем аналогичным путем оказались неудачными вследствие очень быстрого выпадения мелкодисперсного осадка продукта, нерастворимого в воде и доступных органических растворителях (ацетон, ацетонитрил, хлороформ, ТГФ, ДМСО, ДМФА) для последующей кристаллизации. Добавлением к реакционной смеси нескольких капель концентрированного водного раствора аммиака до полного растворения осадка с последующим испарением растворителя были получены пригодные для РСА монокристаллы синего цвета продукта III:



Аналогичный прием ранее был описан в работе [27] для полимерных дицианоауратных комплексов $[M(Врум)(NH_3)_2(Au(CN)_2)_2]$ ($M = Co, Ni, Cu$; $Врум = 2,2'$ -бипиримидин). Однако синтезированный таким образом комплекс III не содержит в координационной сфере катионов Cu^{2+} молекул аммиака, вероятно, вследствие лучшего сродства к лиганду 4,4'-Bipy.

Используя ИК-спектроскопию, достаточно легко установить наличие цианогрупп в органических и неорганических соединениях; соответствующие им полосы поглощения находятся в относительно узком интервале частот от 2200 до 2000 cm^{-1} [28]. Цианидные лиганды в дицианоаргентатных (а также дицианоауратных) комплексах разделяют на терминальные и мости-

ковые, и каждому из этих типов соответствует достаточно определенный интервал частот колебаний в ИК-диапазоне. Полосы поглощения ниже 2150 cm^{-1} указывают на присутствие терминального фрагмента $Ag-C\equiv N$, а значения выше 2150 cm^{-1} — на наличие мостиков $Ag-C\equiv N-M$ и полимерный характер комплекса [29]. Таким образом, ИК-спектры имеют важное значение

для понимания строения дицианоаргентатных производных и зачастую позволяют предположить их структуру до проведения РСА.

Так, для комплексов I–III полосы поглощения валентных колебаний связей $C\equiv N$ в анионе $[Ag(CN)]^-$ имеют высокую интенсивность и располагаются при 2156 и 2137 (I), 2137 (II), 2168 и 2126 cm^{-1} (III), из чего можно предположить, что комплексы I и III, в отличие от продукта II, содержат как терминальные, так и мостиковые группы $C\equiv N$.

В ИК-спектрах этилендиаминсодержащих соединений I и II также отчетливо наблюдаются полосы поглощения колебаний NH_2 -группы: при 3343, 3273 cm^{-1} (I) и 3335, 3256 cm^{-1} (II)

для валентных колебаний и при 1597 cm^{-1} (I) и 1580 cm^{-1} (II) для деформационных колебаний [28].

По данным РСА, никель- и медьсодержащие комплексы I и II имеют аналогичную друг другу полимерную структуру и представлены в кристаллах слабоизогнутыми 1D-цепочками, построенными из μ_2 -мостиковых дицианоаргентатных анионов и октаэдрически-координированных катионов M^{2+} ($M = Ni$ (I), Cu (II)). Аксиальные положения последних заняты атомами азота ионов $[Ag(CN)_2]^-$; экваториальную плоскость вокруг Ni- и Cu-центров образуют четыре атома азота от двух хелатных молекул этилендиамина. Компенсация заряда происходит за счет некоординиро-

ванных дицианоаргентатных анионов, которые объединяют цепи $\{\cdots\text{NC-Ag-CN-M(En)}_2\cdots\}_n$ в *псевдо*-2D-массивы с помощью аргентофильных взаимодействий $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (3.288(8) Å (I) и 3.1616(14) Å (II)). Величина удвоенного ван-дер-ваальсового радиуса атома серебра(I) составляет 3.44 Å [30], таким образом, указанные контакты в продуктах I и II можно считать значимыми. Строение комплекса I, а также фрагмент его кристаллической организации изображены на рис. 1 и 2 соответственно.

Как мостиковые, так и свободные ионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ в комплексах I и II имеют типичную линейную геометрию. Длины связей Ag-C и $\text{C}\equiv\text{N}$ в свободных анионах составляют 2.042(5) и 1.106(5) (I), 2.054(3) и 1.125(5) Å (II) соответственно; в мостиковых анионах — 2.080(6) и 1.154(4) (I), 2.064(4) и 1.124(6) Å (II) соответственно.

Расстояния M-N в продуктах I и II варьируются в различных пределах. Для комплекса I интервал значений относительно невелик и составляет 2.088(6)–2.138(5) Å, наибольшее из которых относится к координационной связи Ni(1)-N(3) . Другая картина наблюдается для комплекса $[\text{Cu}(\text{En})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ (II). Расстояния между катионами Cu^{2+} и атомами азота мостиков $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ значительно превышают расстояния между катионами Cu^{2+} и атомами азота молекул этилендиамина: 2.578 против 2.029(2) Å.

Стоит отметить, что близостью значений длин связей Ag-C и $\text{C}\equiv\text{N}$ для координированного и некоординированного типов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (2.064(4) и 1.124(6) против 2.054(3) и 1.125(5) Å соответственно), а также значительным удлинением расстояний $\text{Cu-N}_{\text{акс}}$ (2.578 Å) авторы работы [26] объясняют, почему присутствие формально мостиковых цианогрупп в кристалле II не дает соответствующей полосы поглощения ниже 2150 см^{-1} в ИК-спектре данного соединения.

Зигзагообразный характер полимерных цепочек в кристаллах I и II обусловлен отклонениями от 180° углов AgCN и CNM , составляющих соответственно $171.3(3)^\circ$ и $164.4(2)^\circ$ (I) и $173.0(4)^\circ$ и 150.6° (II). Октаэдрическая координация Ni- и Cu- центров также несколько искажена. Углы $\text{N}_{\text{экв}}\text{MN}_{\text{акс}}$ варьируются в интервалах $87.7(2)^\circ$ – $92.3(2)^\circ$ (I) и 88.5° – 91.5° (II). Значения углов $\text{N}_{\text{экв}}\text{MN}_{\text{экв}}$ изменяются в пределах $82.4(2)^\circ$ – $97.6(2)^\circ$ (I) и 84.4° – 95.7° (II).

По сравнению с соединениями I и II комплекс III имеет более сложную организацию и в целом аналогичен некоторым ранее описанным дицианоаргентатным производным металлов с 4,4'-бипиридом $[\text{M}(4,4'\text{-Bipy})_2(\text{Ag}(\text{CN})_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Fe}$ [31], Cd [32]). В данном продукте все анионы $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ выполняют роль μ_2 -мостиков и объединяют катионы Cu^{2+} в волнообразные 2D-полимерные слои $\{\text{Cu}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\}_n$. Молекулы 4,4'-бипиридила наравне с дицианоаргентатными анионами выступают в качестве линейных

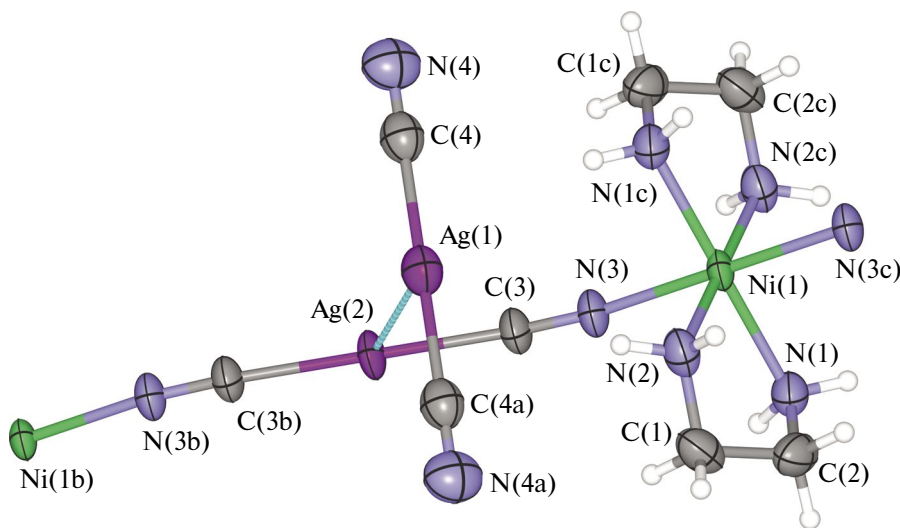


Рис. 1. Строение фрагмента комплекса I.

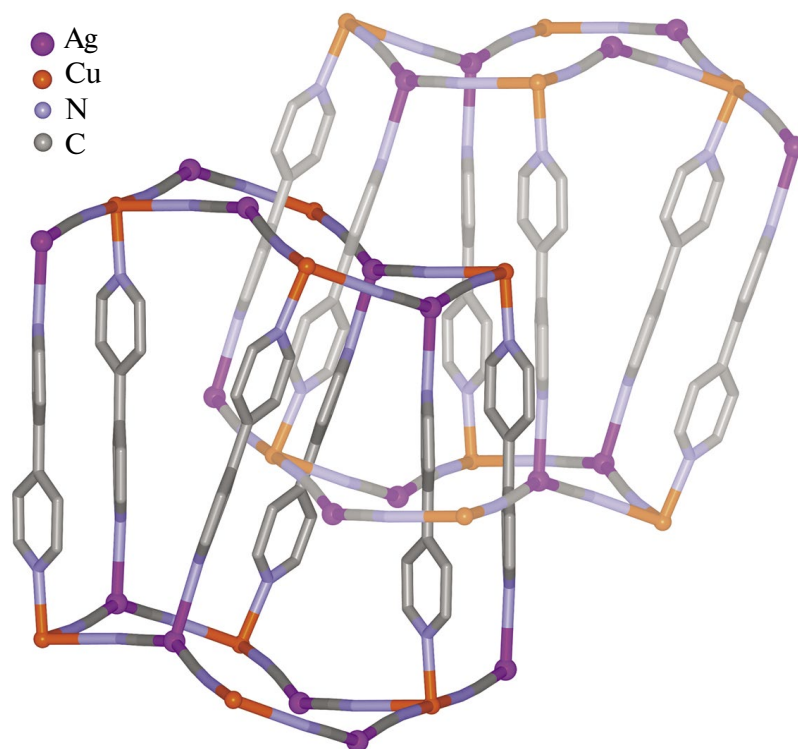


Рис. 4. Независимые взаимопроникающие 3D-полимерные сетки в структуре комплекса III.

длина связи Cu(1)–N(3) равна 1.9615(14) Å, в то время как расстояние Cu(1)–N(4) значительно длиннее и составляет 2.568 Å. Различиями в длинах связей Ag–C, C≡N и Cu–N можно объяснить появление двух полос поглощения цианогрупп в ИК-спектре продукта, несмотря на то что в кристалле III формально присутствует только один тип дицианоаргентатных анионов. Два оставшихся места в октаэдрическом окружении катионов Cu²⁺ занимают атомы азота двух 4,4'-бипиридных лигандов; длина связи Cu(1)–N(1) составляет 2.0636(15) Å.

Таким образом, взаимодействием дицианоаргентата калия с хлоридами никеля(II) и меди(II) в присутствии этилендиамина или 4,4'-бипиридила были получены координационные полимеры [Ni(En)₂(Ag(CN)₂)] [Ag(CN)₂], [Cu(En)₂(Ag(CN)₂)] [Ag(CN)₂] и [Cu(4,4'-Bipy)₂(Ag(CN)₂)]_n. Этилендиаминовые производные содержат два типа дицианоаргентатных анионов: мостиковые и свободные. Последние связывают цепочки {–NC–Ag–CN–M(en)₂–}_n в псевдо-2D-массивы с помощью контактов Ag...Ag с мостиковыми анионами в составе цепей. Комплекс [Cu(4,4'-Bipy)₂(Ag(CN)₂)]_n содержит только мостиковые анионы, которые соединяют Cu²⁺-центры в слой {Cu[Ag(CN)₂]₂}_n. Лиганды 4,4'-Bipy, координи-

руясь с ядрами меди и серебра, объединяют данные слои в независимые взаимопроникающие 3D-сетки без взаимодействий Ag...Ag.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batten S.R., Champness N.R. // Phil. Trans. R. Soc., A. 2017. V. 375. Art. 20160032. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0032>
2. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Science. 2013. V. 341. № 6149. Art. 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
3. Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 16. P. 6011. <https://doi.org/10.1039/C4CS00094C>
4. Zhang H., Cai J., Feng X.-L. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2002. V. 5. № 9. P. 637. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(02\)00514-2](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(02)00514-2)
5. Lin Y.-Y., Lai S.-W., Che C.-M. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2005. V. 44. № 5. P. 1511. <https://doi.org/10.1021/ic048876k>
6. Marinescu G., Madalan A.M., Andruh M. // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. № 3. P. 479. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.997721>

7. Wang J.-Y., Zhang L.-Z., Gu W et al. // J. Coord. Chem. 2006. V. 59. № 15. P. 1685.
<http://doi.org/10.1080/00958970600580142>
8. Wang J.-Y., Gu W., Wang W.-Z et al. // Chin. J. Chem. 2006. V. 24. № 4. P. 493.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.200690095>
9. Baril-Robert F., Li X., Katz M.J et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 1. P. 231.
<https://doi.org/10.1021/ic101841a>
10. Galet A., Niel V., Muñoz M.C., Real J.A. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 47. P. 14224.
<https://doi.org/10.1021/ja0377347>
11. Wang L.-F., Zhuang W.-M., Huang G.-Z et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 32. P. 7496.
<https://doi.org/10.1039/c9sc02274k>
12. Gural'skiy I.A., Shylin S.I., Golub B.O et al. // New J. Chem. 2016. V. 40. № 11. P. 9012.
<https://doi.org/10.1039/C6NJ01472K>
13. Arcís-Castillo Z., Muñoz M.C., Molnár G. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 21. P. 6851.
<https://doi.org/10.1002/chem.201203559>
14. Yoshida K., Akahoshi D., Kawasaki T et al. // Polyhedron. 2013. V. 66. P. 252.
<http://doi.org/10.1016/j.poly.2013.05.003>
15. Liu W., Peng Y.-Y., Wu S.-G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 47. P. 14982.
<http://doi.org/10.1002/anie.201708973>
16. Etaiw S. El-din H., El-bendary M.M. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 435. P. 167.
<http://doi.org/10.1016/j.ica.2015.06.020>
17. Karadağ A., Korkmaz N., Aydin A., Tekin S., Yanar Y., Yerli Y., Korkmaz Ş.A et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 6. P. 4679.
<https://doi.org/10.1039/c7nj04796g>
18. Korkmaz N., Karadağ A., Aydin A. et al. // New J. Chem. 2014. V. 38. № 10. P. 4760.
<https://doi.org/10.1039/c4nj00851k>
19. Korkmaz N. // Turk. J. Chem. 2020. V. 44. № 4. P. 1110.
<https://doi.org/10.3906/kim-2004-42>
20. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Попкова М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1304 (Sharutin V.V., Sharutina O.K., Popkova M.A. et al. // Russ. J. Neorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1548).
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19120158>
21. Шарутин В.В., Попкова М.А. // Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 2. С. 5.
<https://doi.org/10.14529/chem190201>
22. Попкова М.А., Шарутин В.В. // Вест. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2021. Т. 13. № 4. С. 110.
<https://doi.org/10.14529/chem210409>
23. SMART. SAINT-Plus. V. 5.0. Data Collection, Processing Software for the SMART System, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
24. SHELXTL/PC. V. 5.10. An Integrated System for Solving, Refining, Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
25. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
26. Černák J., Chomič J., Gravereau P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 281. № 2. P. 134.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(98\)00156-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(98)00156-X)
27. Suárez-Varela J., Sakiyama H., Cano J., Colacio E. // Dalton Trans. 2007. № 2. P. 249.
<https://doi.org/10.1039/B611684A>
28. Преч Е., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений, М.: Мир, 2006. 440 с.
29. Nawaz S., Ghaffar A., Monim-ul-Mehboob M. et al. // Z. Naturforsch. B. 2007. V. 72. № 1. P. 43.
<https://doi.org/10.1515/znB-2016-0154>
30. Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
31. Niel V., Muñoz M.C., Gaspar A.B et al. // Chem. Eur. J. 2002. V. 8. № 11. P. 2446.
[https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020603\)8:11<2446::AID-CHEM2446>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020603)8:11<2446::AID-CHEM2446>3.0.CO;2-K)
32. Soma T., Yuge H, Iwamoto T. // Angew. Chem. 1994. V. 106. № 15–16. P. 1746.
<https://doi.org/10.1002/ange.19941061547>

Nickel(II) and Copper(II) Dicyanoargentate Complexes with Ethylenediamine and 4,4'-Bipyridyl Ligands

D. R. Pashnin^a, D. P. Shevchenko^{a,*}, V. V. Sharutin^a, and O. K. Sharutina^a

^a South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia

*e-mail: Shepher56@gmail.com

The reactions of an aqueous solution of potassium dicyanoargentate with a mixture of nickel(II) or copper(II) chloride and ethylenediamine or 4,4'-bipyridyl in ethanol afford coordination polymers [Ni(En)₂(Ag(CN)₂)] [Ag(CN)₂] (I), [Cu(En)₂(Ag(CN)₂)] [Ag(CN)₂] (II), and [Cu(4,4'-Bipy)₂(Ag(CN)₂)] (III) characterized by XRD (CIF files CCDC nos. 2225984 (I), 2214320 (II), and 2229270 (III)) and IR spectroscopy. According to the XRD data, the crystals of complexes I and II are formed by 1D chains {··NC—Ag—CN—M(En)₂··}_n (M = Ni (I),

Cu (II)) linked with each other by the dicyanoargentate anions via argentophilic contacts ($\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 3.288(8) Å (I), 3.1616(14) Å (II)). The crystal of compound **III** consists of independent interpenetrating 3D networks built of polymer layers $\{\text{Cu}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_n\}$ bound to each other by the 4,4'-bipyridyl molecules. The bipyridyl linkers connect the Cu centers with the Ag centers of the $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ anions thus providing the tridentate coordination of the silver atoms. No $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ interactions are observed in the crystal of complex **III**.

Keywords: coordination polymers, dicyanoargentates, nickel(II), copper(II), ethylenediamine, 4,4'-bipyridyl

REFERENCES

- Batten S.R., Champness N.R. // Phil. Trans. R. Soc., A. 2017. V. 375. Art. 20160032. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0032>
- Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M. // Science. 2013. V. 341. № 6149. Art. 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- Liu J., Chen L., Cui H., Zhang J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 16. P. 6011. <https://doi.org/10.1039/C4CS00094C>
- Zhang H., Cai J., Feng X.-L. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2002. V. 5. № 9. P. 637. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(02\)00514-2](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(02)00514-2)
- Lin Y.-Y., Lai S.-W., Che C.-M. et al. // Inorg. Chem. 2005. V. 44. № 5. P. 1511. <https://doi.org/10.1021/ic048876k>
- Marinescu G., Madalan A.M., Andruh M. // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. № 3. P. 479. <http://doi.org/10.1080/00958972.2014.997721>
- Wang J.-Y., Zhang L.-Z., Gu W. et al. // J. Coord. Chem. 2006. V. 59. № 15. P. 1685. <http://doi.org/10.1080/00958970600580142>
- Wang J.-Y., Gu W., Wang W.-Z. et al. // Chin. J. Chem. 2006. V. 24. № 4. P. 493. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200690095>
- Baril-Robert F., Li X., Katz M.J. et al. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 1. P. 231. <https://doi.org/10.1021/ic101841a>
- Galet A., Niel V., Muñoz M.C., Real J.A. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 47. P. 14224. <https://doi.org/10.1021/ja0377347>
- Wang L.-F., Zhuang W.-M., Huang G.-Z. et al. // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 32. P. 7496. <https://doi.org/10.1039/c9sc02274k>
- Gural'skiy I.A., Shylin S.I., Golub B.O. et al. // New J. Chem. 2016. V. 40. № 11. P. 9012. <https://doi.org/10.1039/C6NJ01472K>
- Arcís-Castillo Z., Muñoz M.C., Molnár G. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. № 21. P. 6851. <https://doi.org/10.1002/chem.201203559>
- Yoshida K., Akahoshi D., Kawasaki T. et al. // Polyhedron. 2013. V. 66. P. 252. <http://doi.org/10.1016/j.poly.2013.05.003>
- Liu W., Peng Y.-Y., Wu S.-G. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. № 47. P. 14982. <http://doi.org/10.1002/anie.201708973>
- Etaïw S. El-din H., El-bendary M.M. // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 435. P. 167. <http://doi.org/10.1016/j.ica.2015.06.020>
- Karadağ A., Korkmaz N., Aydin A., Tekin Ş., Yanar Y., Yerli Y., Korkmaz Ş.A. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 6. P. 4679. <https://doi.org/10.1039/c7nj04796g>
- Korkmaz N., Karadağ A., Aydin A. et al. // New J. Chem. 2014. V. 38. № 10. P. 4760. <https://doi.org/10.1039/c4nj00851k>
- Korkmaz N. // Turk. J. Chem. 2020. V. 44. № 4. P. 1110. <https://doi.org/10.3906/kim-2004-42>
- Sharutin, V.V. Sharutina O.K., Popkova M.A., et al. Russ. J. Inorg. Chem., 2019, vol. 64, no. 12, p. 1548. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19120158>
- Sharutin V.V. and Popkova M.A. Vest. YuUrGU. Ser. Khim., 2019, vol. 11, no. 2, p. 5. <https://doi.org/10.14529/chem190201>
- Popkova M.A. and Sharutin V.V., Vest. YuUrGU. Ser. Khim., 2021, vol. 13, no. 4, p. 110. <https://doi.org/10.14529/chem210409>
- SMART. SAINT-Plus. V. 5.0. Data Collection, Processing Software for the SMART System, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
- SHELXTL/PC. V. 5.10. An Integrated System for Solving, Refining, Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Madison (WI, USA): Bruker AXS Inc., 1998.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- Černák J., Chomič J., Gravereau P. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 281. № 2. P. 134. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(98\)00156-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(98)00156-X)
- Suárez-Varela J., Sakiyama H., Cano J., Colacio E. // Dalton Trans. 2007. № 2. P. 249. <https://doi.org/10.1039/B611684A>

28. *Pretsch E., Buhlman P., Affolter C.* Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data. Springer, 2000.
29. *Nawaz S., Ghaffar A., Monim-ul-Mehboob M. et al.* // Z. Naturforsch. B. 2007. V. 72. № 1. P. 43.
<https://doi.org/10.1515/znb-2016-0154>
30. *Bondi A.* // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 3. P. 441.
<https://doi.org/10.1021/j100785a001>
31. *Niel V., Muñoz M.C., Gaspar A.B et al.* // Chem. Eur. J. 2002. V. 8. № 11. P. 2446.
[https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020603\)8:11<2446::AID-CHEM2446>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020603)8:11<2446::AID-CHEM2446>3.0.CO;2-K)
32. *Soma T., Yuge H, Iwamoto T.* // Angew. Chem. 1994. V. 106. № 15–16. P. 1746.
<https://doi.org/10.1002/ange.19941061547>