

ЦИТРАТКАРБОКСИЛАТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ
ПОЛИМЕРЫ СЕРЕБРА(I): СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕК.А. Кошенкова¹, Л.С. Разворотнева^{1,2}, Е.А. Самойленко^{1,3}, В.С. Лосева⁴,
Н.В. Гоголева¹, Ф.М. Долгушин¹, И.Л. Еременко¹, И.А. Луценко¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: irinalu05@rambler.ru

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия³Российский государственный аграрный университет им. К.А. Тимирязева, Москва, Россия⁴Новосибирский государственный медицинский университет, Новосибирск, РоссияСтатья поступила
14.10.2025С доработки
29.10.2025Принята к публикации
29.10.2025

В результате взаимодействия ацетата серебра с лимонной кислотой (H_3citr) и пиперазином ($Pipr$) / 4,4'-бипиридином (bpy) в процессе медленной диффузии сформированы координационные полимеры состава $n(Pipr)^{2+}[Ag_4(citr)_2]_n^{2-} \cdot 2nH_2O$ (**1**) и $\{[Ag(bpy)]^+[Ag_2(citr)(bpy)_2]^- \}_n \cdot 10nH_2O$ (**2**), структуры которых расшифрованы методом рентгеноструктурного анализа. По данным РСА оба соединения являются ионными полимерами. В комплексах катионы Ag^+ и мостиковые COO -группы лимонной кислоты образуют восьмичленные циклы $(-Ag-O-C-O-Ag-O-C-O-)$, в которых реализуются аргентофильные взаимодействия. В отличие от комплекса **1**, в котором протонированные фрагменты пиперазина $Pipr^{2+}$ занимают внешнесферные позиции, в **2** bpy координируется к комплексообразователю, формируя катионные цепи $[Ag(bpy)]^+$. В координационных полимерах система водородных связей и π - π -взаимодействий участвует в дополнительной стабилизации структур. Данные синхронного термического анализа (СТА) показывают, что комплекс **2** высокостабильное соединение.

DOI: 10.26902/JSC_id158553
EDN: LUFLZT

Ключевые слова: цитраты серебра(I), пиперазин, 4,4'-бипиридин, кристаллическая структура, координационный полимер, синхронный термический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Химия координационных соединений серебра достаточно многообразна. Координационные возможности серебра (электронная конфигурация $[Kr]4d^{10}$) позволяют широко варьировать лигандное окружение, что в конечном итоге приводит к формированию различных по структуре и геометрии комплексов (табл. 1, [1–6]). В соединениях серебро характеризуется координационными числами от 2 до 6; в редких случаях способно образовывать гепта- и октакоординационные комплексы [7–11].

С точки зрения структурной организации для комплексов серебра с мостиковыми N-донорными лигандами (например, дипиридилэтилен, 4,4'-бипиридин) и поликарбоновыми кислотами характерно формирование координационных полимеров различного уровня сложности [12–17].

Координационные числа (КЧ) серебра и их геометрия

КЧ	Геометрия	Примеры ионов
2	Линейная	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{AgCl}_2]^-$
3	Плоская треугольная	$[\text{AgTe}_7]^{3-}$; $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3]^+$
4	Тетраэдрическая; плоскочувственная	$[\text{Ag}(\text{py})_4]^+$; $[\text{AgF}_4]^-$
5	Тетрагональная пирамида	$[(\text{cod})\text{AgNO}_3]$
6	Октаэдрическая	$[\text{AgF}_6]^{3-}$

Примечание. py – пиридин; cod – 1,5-циклооктадиен.

Интерес к соединениям серебра, несомненно, связан с его способностью подавлять жизне-способность патогенных бактерий: именно серебро в ионной форме высоко токсично для микро-организмов (связывается с тиоловыми группами белков, обуславливает генерацию АФК). Соединения серебра(I) используются в медицине в качестве антибактериальных агентов (сульфадиа-зин серебра (Чарльз Л. Фокс, 1968 г.), азотно-кислородное серебро (ляпис) для обработки и стерили-зации ран, прижигания бородавок и кондилом [18–20]. Научно-исследовательские работы на-правлены на поиск новых молекул серебра с широким спектром биоактивности [21, 22]. Среди соединений серебра, в состав которых входят поликарбоновые кислоты, наибольшее практиче-ское применение у цитрата серебра – кристаллогидрат переменного состава, использующийся в лечении антибактериальных инфекций. Получение комплексов и установление строения на основе цитрат-карбоксилата серебра(I) зачастую сопровождается определенными трудностями как на уровне синтетического процесса (плохо смешиваются компоненты, выпадение в нерас-творимую фазу), так и выращивания монокристаллов для рентгеноструктурного анализа.

Целью настоящей работы является разработка синтетических подходов к комплексообразо-ванию Ag^+ с анионами лимонной кислоты и донорными лигандами (пиперазином/4,4'-бипири-дином), исследование структурных особенностей и термического поведения методом синхрон-ного термического анализа (СТА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы синтезировали с использованием коммерческих реагентов и растворителей без дополнительной очистки: ацетат серебра(I) (99.9 %, «Sigma Aldrich»), лимонная кислота (ХЧ, «Химмед»), пиперазин (99 %, «J&K»), 4,4'-бипиридин («Alfa Aesar»), этанол (ХЧ, «Химмед»), ацетонитрил (ОСЧ, «Химмед»).

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N-анализаторе «Carlo Erba EA 1108». ИК спектры соединения регистрировали на ИК спектрофотометре с Фурье преобразованием «PerkinElmer Spectrum 65» методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в ин-тервале частот 400–4000 см^{-1} .

Термическое поведение **2** изучали методом синхронного термического анализа (СТА) в ат-мосфере аргона с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференци-альной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследование проводили на приборе «STA 449 F1 Jupiter» (фирмы «NETZSCH») в алюминиевых тиглях под крышкой с отверстием, обеспечи-вающим давление паров при термическом разложении образцов в 1 атм. Скорость нагрева со-ставляла 10 °С/мин до 500 °С в атмосфере аргона (содержание Ar > 99.998 %, O₂ < 0.0002 %, N₂ < 0.001 %, водяных паров < 0.0003 %, CH₄ < 0.0001 %). Масса навески 10.73 мг. Точность измерения температуры ±0.7 °С, изменения массы ±1 · 10^{–2} мг. При съемке кривых ТГ и ДСК ис-пользовали файл коррекции, а также калибровки по температуре и чувствительности для задан-ной температурной программы и скорости нагрева.

Синтез $n(\text{Pipy})^{2+}[\text{Ag}_4(\text{citr})_2]_n^{2-} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (1). Навески AgOAc (0.084 г, 0.5 ммоль), H_3Citr (0.038 г, 0.2 ммоль) растворяли в 10 мл смеси растворителей $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) и выдерживали при 60 °С в течение 20 мин. Полученный раствор переливали в пробирку, затем аккуратно наслаиванием добавляли пиперазин (0.043 г, 0.5 ммоль), предварительно растворенный в 5 мл EtOH . Через три дня образовывались кристаллы бежевого цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным ацетонитрилом, сушили на воздухе и хранили в ампуле, завернутой в фольгу. Масса полученных кристаллов составила 0.093 г (80 %). Вычислено для $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_8$ (%): С 20.58, Н 2.81, N 2.99; найдено (%): С 20.63, Н 2.80, N 3.02. ИК спектр (ν , см^{-1}) 3476 о.сл., 3406 о.сл., 2962 о.сл., 2930 о.сл., 1726 о.сл., 1711 о.сл., 1566 ср., 1512 о.сл., 1443 ср., 1382 с., 1337 ср., 1266 ср., 1187 ср., 1122 сл., 1075 сл., 1034 сл., 906 сл., 845 сл., 801 сл., 684 ср., 652 ср., 576 сл., 488 ср.

Синтез $\{[\text{Ag}(\text{bpy})]^+[\text{Ag}_2(\text{citr})(\text{bpy})_2]\}_n \cdot 10n\text{H}_2\text{O}$ (2). Навески AgOAc (0.084 г, 0.5 ммоль), H_3Citr (0.038 г, 0.2 ммоль) растворяли в 10 мл смеси растворителей $\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) и выдерживали при 60 °С в течение 20 мин. Полученный раствор перелили в пробирку, затем аккуратно наслаиванием добавили 4,4'-бипиридин (0.078 г, 0.5 ммоль), предварительно растворенный в 5 мл EtOH . Через три дня образовывались кристаллы золотистого цвета, которые отделяли от маточного раствора декантацией, промывали холодным ацетонитрилом и сушили на воздухе. Масса полученных кристаллов составила 0.163 г (84 %). Вычислено для $\text{Ag}_3\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_{17}$ (%): С 37.23, Н 4.25, N 7.24; найдено (%): С 37.21, Н 4.26, N 7.22. ИК спектр (ν , см^{-1}): 3210 ср., 3096 ср., 1983 о.сл., 1713 о.сл., 1563 о.сл., 1487 ср., 1412 с., 1365 о.сл., 1277 ср., 1252 ср., 1221 ср., 1070 ср., 1009 сл., 944 сл., 900 сл., 811 с., 721 с., 666 с., 631 о.сл., 560 о.сл., 464 о.сл.

Рентгеноструктурное исследование. Сбор дифракционных данных выполнен на дифрактометре «Bruker SMART», оборудованном CCD-детектором «Photon-II» (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование). При обработке экспериментальных данных введена полуэмпирическая поправка на поглощение по программе SADABS [23]. Структуры расшифрованы прямыми методами и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода OH и NH_2 групп и молекул воды локализованы из разностных карт электронной плотности и включены в уточнение без наложения ограничений. Остальные атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели «наездника» с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. Расчеты выполнены по программе SHELXL-2018/3 [24] с использованием программного комплекса Olex2 [25]. Межмолекулярные взаимодействия, анализ упаковки молекул и рисунки сделаны в программе Mercury [26]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в табл. 2. Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) № 2493792 (I) и 2493793 (II) и доступны по адресу deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Т а б л и ц а 2

Основные кристаллографические параметры для соединений 1 и 2

Параметр	1	2
1	2	3
Брутто-формула	$\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_8$	$\text{Ag}_3\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_{17}$
Масса	466.93	1161.42
T , К	100	150
Сингония	Моноклиная	Моноклиная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a, b, c , $\text{\AA}$	18.0611(7), 5.9616(2), 10.9257(4)	20.8281(13), 11.4007(7), 20.1229(12)
α, β, γ , град.	90, 107.341(1), 90	90, 115.807(2), 90
V , $\text{\AA}^3$	1122.93(7)	4301.7(5)

О к о н ч а н и е т а б л . 2

1	2	3
Z	4	4
$\rho_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2.762	1.793
$\mu, \text{мм}^{-1}$	3.526	1.431
$F(000)$	904	2336
Количество рефлексов измеренных / независимых	17743 / 3289	74322 / 12549
R_{int}	0.0432	0.0454
R_1, wR_2 (все данные)	0.0370, 0.0740	0.0504, 0.0746
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0289, 0.0711	0.0330, 0.0642
GOOF	1.100	1.087
$\Delta\rho_{\text{max}} / \rho_{\text{min}}, \text{e}/\text{\AA}^3$	0.91 / -1.16	0.94 / -0.97

Рентгенофазовый анализ 1 выполнен на дифрактометре «Bruker D8 Advance», оснащенном детектором «LynxEye». Шаг съемки 0.020° (2θ), интервал съемки $5\text{--}50^\circ$ (2θ) ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$, никелевый фильтр, геометрия на отражение) при 20°C . Образец тонко диспергировали на кремниевой ячейке с нулевым фоном. Уточнение проводили методом Ритвельда с помощью программного обеспечения TOPAS 4 [27]. В качестве модельной использовали структуру соединения **1**, полученную по данным монокристаллической рентгеновской низкотемпературной дифракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез комплексов **1** и **2** (схема 1) проводили с использованием приема наслаивания (медленной диффузии), при котором исходные компоненты отдельно растворяются в соответствующей

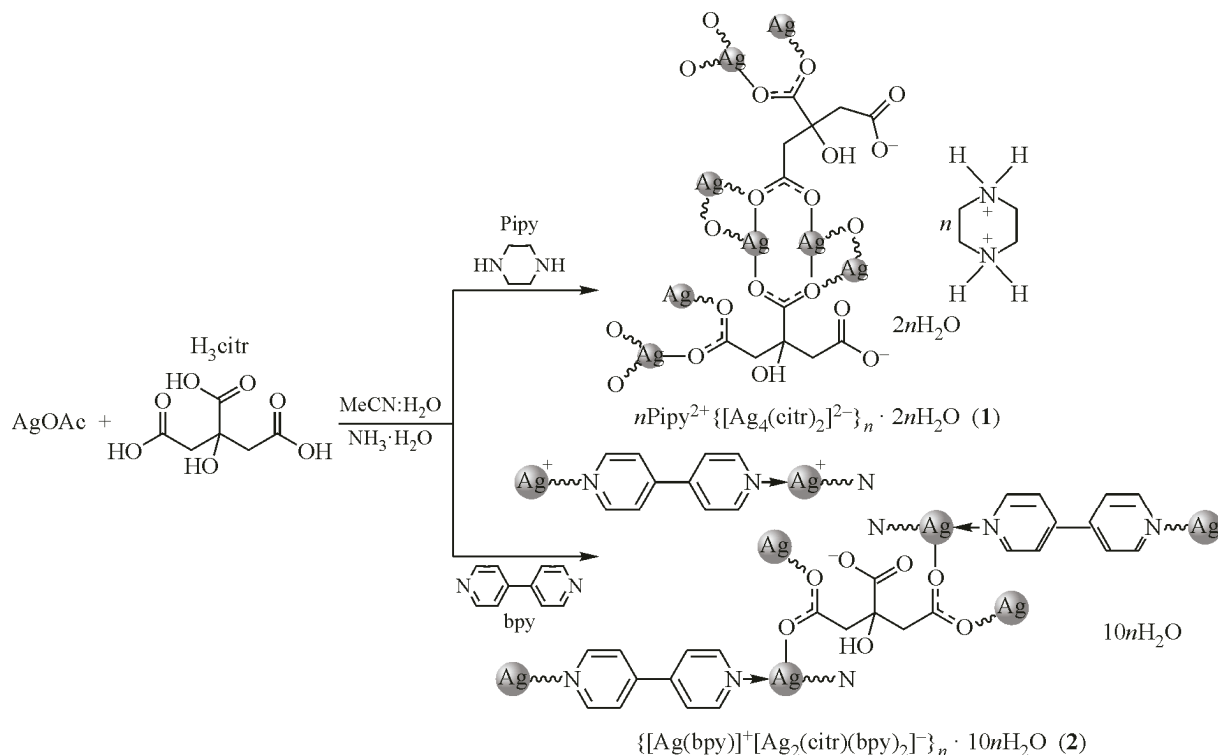


Схема 1. Пути синтеза комплексов **1** и **2**

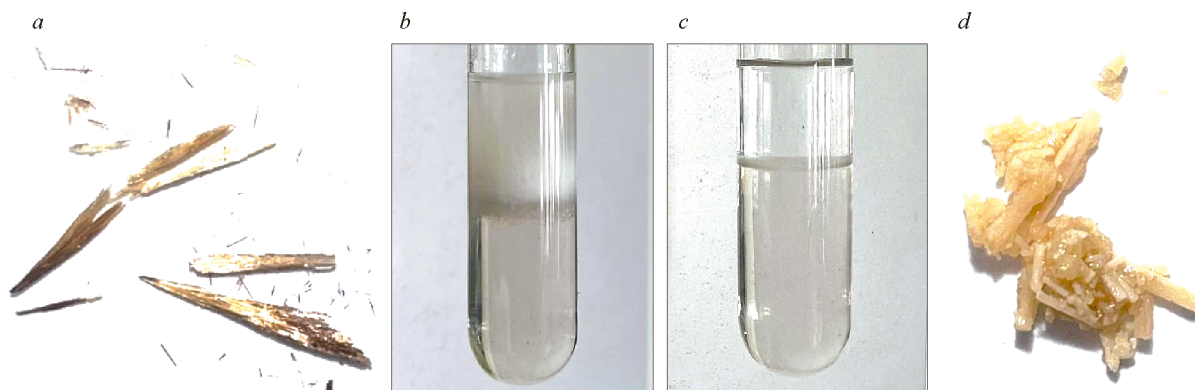


Рис. 1. Растворы после наслаивания компонентов и кристаллические продукты синтеза **1** (a, b) и **2** (c, d)

щих растворителях, затем гомогенные растворы медленно наслаиваются один на другой так, чтобы компоненты быстро не перемешивались и не выпадали в осадок (рис. 1b, c). При этом на границе раздела фаз происходит формирование кристаллических продуктов (рис. 1a, d).

Соединение **1** представляет собой кристаллизующуюся в центросимметричной пространственной группе $P2_1/c$ (табл. 2) гидратированную соль, образованную двухзарядным катионом пиперазина $[C_4H_{12}N_2]^{2+}$ (или Pip^{2+}) и полимерным 2D анионом $[Ag_4(citr)_2]^{2-}$, растущим вдоль осей b и c кристалла. Координационный полимер сформирован катионами Ag^+ и трехзарядным анионом лимонной кислоты $citr^{3-}$, две карбоксилатные группы которого участвуют в координации с ионами серебра.

Ионы серебра(I) и мостиковые карбоксилатные группы лимонной кислоты образуют восьми-членные циклы $(-Ag-O-C-O-Ag-O-C-O-)$, укладываемые в стопки вдоль оси b (рис. 2a). Следует отметить, что в структурах карбоксилатных комплексов серебра часто встречаются подобные биядерные фрагменты с двумя мостиковыми карбоксилатными лигандами состава Ag_2L_2 (КБСД (CSD), версия 5.45, 2023), выступающие как универсальный строительный блок. Для этих циклических фрагментов характерно укороченное расстояние $Ag \cdots Ag$, которое в **1** составляет $2.7796(4) \text{ \AA}$ и заметно меньше такового в металлическом серебре $2.89 \text{ \AA}$ (табл. 3). Более слабые аргентофильные взаимодействия реализуются между биядерными циклическими фрагментами в стопке с расстояниями $Ag1 \cdots Ag2_{x, 1+y, z} 3.1304(4) \text{ \AA}$ и $Ag2 \cdots Ag2_{-x, -0.5+y, 0.5-z} 3.2595(2) \text{ \AA}$.

Формирование 2D координационного полимера в структуре **1** происходит за счет дополнительных координационных взаимодействий $Ag-O$ между биядерными циклическими фрагментами из соседних стопок (рис. 2b), которые достраивают КЧ каждого иона серебра до трех и формируют Т-образное окружение; расстояния $Ag-O$ в линейной координации почти идентичны $2.151(2)-2.158(2) \text{ \AA}$, в то время как расстояние до третьего кислорода несколько больше $2.403-2.440 \text{ \AA}$ (табл. 3).

Гидроксильная ($-OH$) группа лимонной кислоты образует внутримолекулярную водородную связь $O7-H7 \cdots O3$ с координированным атомом кислорода карбоксильной группы, тогда как атомы кислорода некоординированной карбоксильной группы участвуют в разветвленной сети межмолекулярных $O-H \cdots O$ и $N-H \cdots O$ водородных связей с кристаллизационными молекулами воды и Pip^{+} -катионами (табл. 4).

Последние объединяют координационные полимерные слои в 3D кристаллическую структуру (рис. 2c), растущую в третьем направлении вдоль оси a .

При формировании комплексов солей серебра $[Ag(Pip)]CH_3SO_3$ и $[Ag(Pip)]PO_2F_2$ с нейтральной молекулой пиперазина [28] образуются катионные цепи $\{Ag^+-Pip-Ag^+-Pip-Ag^+-\}$, в которых линейная координация ионов серебра осуществляется с атомами азота пиперазина при расстояниях $Ag-N 2.187(3)-2.220(3) \text{ \AA}$.

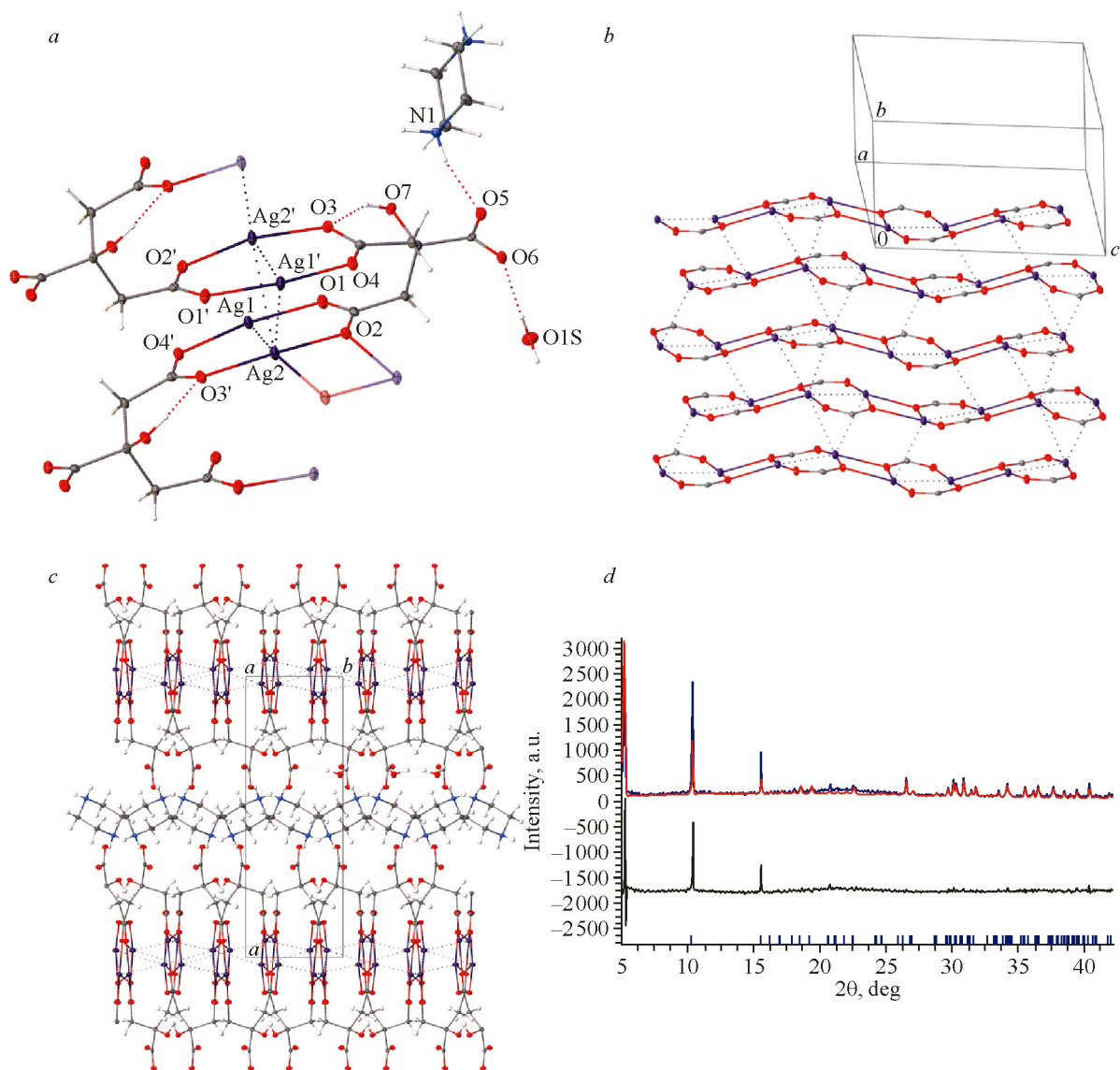


Рис. 2. Мономерное звено **1** (атомы представлены в виде тепловых эллипсоидов с вероятностью 50 %) (a); слои, образованные восьмичленными циклами, растущие вдоль оси *c* (атомы лимонной кислоты опущены для более простого восприятия) (b); фрагмент кристаллической структуры **1** в проекции на плоскость (0 0 1) (c); спектр РФА (синяя линия, см. электронную версию), теоретическая (красная) и их разница (серая) линии (d)

По данным РСА соединение **2** представляет собой многокомпонентный координационный полимер, кристаллизующийся в centrosymmetric пространственной группе $P2/c$ (табл. 2). В независимой части элементарной ячейки ионы серебра занимают четыре позиции, две из которых находятся в общих положениях и две в частных позициях на оси симметрии 2 (рис. 3a).

В отличие от соединения **1**, в **2** все катионы Ag^+ координируют N-донорные молекулы 4,4'-bpy, формируя катионные цепи, параллельные оси *b* кристалла. В этих 1D координационных полимерах каждый ион серебра линейно координирует два атома азота с расстояниями $\text{Ag}—\text{N}$ 2.143(3)–2.179(2) Å и углами $\text{N}—\text{Ag}—\text{N}$ 165.04(8)–180.0° (табл. 3). Анион лимонной кислоты связан с тремя ионами серебра с заметно удлинёнными расстояниями $\text{Ag}—\text{O}$ 2.501(2)–2.822(2) Å. В анионной части макромолекулы можно выделить чередование восьмичленных и S-образных фрагментов структуры (рис. 3b), образованных катионами серебра, цитрат-анионами

Т а б л и ц а 3

Длины связей (Å) и углы (град.) в комплексах **1** и **2**

Связь	Длина	Угол	Величина
1			
Ag1—O1	2.151(2)	O1—Ag1—O2 ^{#3}	114.42(8)
Ag1—O4 ^{#1}	2.229(2)	O1—Ag1—O4 ^{#1}	164.43(9)
Ag1—O2 ^{#3}	2.404(2)	O4—Ag1—O2 ^{#3}	80.09(8)
Ag2—O2 ^{#4}	2.187(2)	O2—Ag2—O4 ^{#5}	80.09(8)
Ag2—O3	2.158(2)	O3—Ag2—O2 ^{#4}	164.48(9)
Ag2—O4 ^{#5}	2.440(2)	O3—Ag2—O4 ^{#5}	109.78(8)
Ag1—Ag2 ^{#1}	2.7796(4)		
Ag1—Ag2 ^{#2}	3.1304(4)		
Ag2—Ag2 ^{#1}	3.2595(2)		
2			
Ag1—N1	2.171(2)	N1—Ag1—N2 ^{#1}	165.04(8)
Ag1—N2 ^{#1}	2.176(2)	N3—Ag2—N4 ^{#1}	180.0
Ag2—N3	2.143(3)	N5—Ag3—N6 ^{#4}	166.86(9)
Ag2—N4 ^{#1}	2.153(3)	N7—Ag4—N8 ^{#1}	180.0
Ag3—N5	2.171(2)	N1—Ag1—O1	94.37(8)
Ag3—N6 ^{#4}	2.179(2)	N2—Ag1—O1	93.56(7)
Ag4—N7	2.144(3)	N1—Ag1—O2	104.21(7)
Ag4—N8 ^{#1}	2.151(3)	N2—Ag1—O2	90.55(7)
Ag1—O1	2.540(2)	N3—Ag2—O2	88.40(4)
Ag2—O2	2.822(2)	N4—Ag2—O2	91.60(4)
Ag2—O9S ^{#1}	3.079(3)	N3—Ag2—O2 ^{#2}	88.40(4)
Ag3—O3	2.501(2)	N4—Ag2—O2 ^{#2}	91.60(4)
Ag3—O4 ^{#3}	2.719(2)	O2—Ag2—O2 ^{#2}	176.80(8)
Ag4—O6S ^{#1}	2.935(3)	N5—Ag3—O3	91.72(7)
Ag1—Ag2	3.2560(3)	N6 ^{#4} —Ag3—O3	91.42(8)
Ag3—Ag3 ^{#3}	3.1678(5)	N5—Ag3—O4 ^{#5}	93.71(7)
		N6 ^{#4} —Ag3—O4 ^{#5}	88.27(7)
		O3—Ag3—O4 ^{#5}	157.29(7)

Преобразования симметрии в комплексе **1**: ^{#1} $-x, y+1/2, -z+1/2$; ^{#2} $x, y+1, z$; ^{#3} $x, -y+3/2, z+1/2$; ^{#4} $-x, y-1/2, -z+1/2$; ^{#5} $x, -y+1/2, z+1/2$; в комплексе **2**: ^{#1} $x, y+1, z$; ^{#2} $-x+2, y, -z+3/2$; ^{#3} $-x+1, -y+1, -z+1$; ^{#4} $x, y-1, z$; ^{#5} $-x+1, y, -z+3/2$.

и олигопиридинами. Восьмичленные циклы $-(\text{—Ag—O—C—O—Ag—O—C—O—})-$ сформированы двумя мостиковыми карбоксилатными группами и ионами Ag3, к которым координируются по два олигопиридина, достраивая КЧ_{Ag} до 4 с геометрией *качели*. В S-образном фрагменте присутствуют два терминальных Ag1 и один центральный ион серебра Ag2, занимающий частное положение на оси 2. Терминальные ионы металла связаны с группами $[\text{COO}]^-$ лимонной кислоты, а также 4,4'-бру, в результате чего КЧ_{Ag} = 3 (Т-образное окружение). Центральный ион серебра Ag2 дополнительно координирует две молекулы кристаллизационной воды за счет слабых вторичных координационных взаимодействий с расстояниями Ag—O_w 3.079(3) Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов Ag и O составляет 3.24 Å [29], достраивая координационное окружение до КЧ_{Ag} = 6. Между анионными слоями присутствуют не связанные

Параметры водородных связей в комплексах **1** и **2**

$D\cdots H\cdots A$	$d(D-H), \text{\AA}$	$d(H-A), \text{\AA}$	$d(D-A), \text{\AA}$	$D-H\cdots A, \text{град.}$
Соединение 1				
O7—H7 $\cdots$ O3	0.81(5)	1.97(5)	2.674(3)	145(5)
N1—H1A $\cdots$ O5 ^{#1}	0.82(4)	1.94(4)	2.728(4)	161(4)
N1—H1B $\cdots$ O6 ^{#2}	0.95(4)	1.82(4)	2.768(4)	177(4)
O1S—H1SA $\cdots$ O7 ^{#3}	0.82(5)	2.04(5)	2.845(3)	171(5)
O1S—H1SB $\cdots$ O6	0.86(5)	1.96(6)	2.798(4)	166(5)
Соединение 2				
O7—H7 $\cdots$ O5	0.84	2.08	2.772(3)	140
O1S—H1SA $\cdots$ O5	0.78(5)	2.07(5)	2.810(3)	160(5)
O1S—H1SB $\cdots$ O6S ^{#1}	0.76(5)	2.07(5)	2.809(3)	164(5)
O2S—H2SA $\cdots$ O6	0.75(4)	1.93(4)	2.680(3)	175(5)
O2S—H2SB $\cdots$ O1S	0.75(4)	1.93(4)	2.680(3)	175(5)
O3S—H3SA $\cdots$ O3	0.82(5)	1.89(5)	2.701(4)	174(5)
O3S—H3SB $\cdots$ O9S ^{#2}	0.76(4)	2.02(4)	2.774(4)	174(4)
O4S—H4SA $\cdots$ O1S	0.87(5)	1.97(5)	2.837(4)	172(5)
O4S—H4SB $\cdots$ O5S	0.77(4)	1.99(4)	2.760(4)	175(5)
O5S—H5SA $\cdots$ O1	0.80(4)	1.99(5)	2.794(3)	176(4)
O5S—H5SB $\cdots$ O8S ^{#3}	0.83(4)	1.97(4)	2.805(4)	178(4)
O6S—H6SA $\cdots$ O4 ^{#4}	0.90(4)	1.83(4)	2.728(3)	175(4)
O6S—H6SB $\cdots$ O7S ^{#5}	0.77(4)	2.04(4)	2.798(3)	168(4)
O7S—H7SA $\cdots$ O3S ^{#6}	0.86(5)	1.94(5)	2.803(4)	178(5)
O8S—H8SA $\cdots$ O2S ^{#7}	0.83(4)	1.95(4)	2.785(4)	173(4)
O8S—H8SB $\cdots$ O3S ^{#8}	0.79(4)	2.01(4)	2.793(4)	171(4)
O9S—H9SA $\cdots$ O2 ^{#8}	0.85(4)	1.95(4)	2.795(3)	173(4)
O9S—H9SB $\cdots$ O10S ^{#5}	0.84(5)	1.91(5)	2.717(3)	163(5)
O10S—H10B $\cdots$ O6 ^{#3}	0.84(4)	1.94(4)	2.760(4)	169(4)
O10S—H10A $\cdots$ O4S ^{#7}	0.86(5)	1.86(5)	2.720(4)	178(4)

П р и м е ч а н и е. Операции симметрии в комплексе **1**: ^{#1} $-x, -y, 1-z$; ^{#2} $1-x, -1/2+y, 1/2-z$; ^{#3} $x, 3/2-y, -1/2+z$; в комплексе **2**: ^{#1} $1-x, y, 3/2-z$; ^{#2} $2-x, 1+y, 3/2-z$; ^{#3} $2-x, -y, 2-z$; ^{#4} $1-x, -1+y, 3/2-z$; ^{#5} $x, -1+y, z$; ^{#6} $1-x, 1-y, 1-z$; ^{#7} $2-x, y, 3/2-z$; ^{#8} $2-x, -1+y, 3/2-z$.

с цитрат-анионом катионные цепи $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})]^+$, в которых ион металла Ag4 также располагается на элементе симметрии и дополнительно координирует две молекулы кристаллизационной воды с расстояниями $\text{Ag}\cdots\text{O}_w$ 2.935(3) Å.

В кристаллической структуре **2** ароматические кольца всех 4,4'-бипиридинов участвуют в π - π -стэкинг взаимодействиях с большим числом укороченных контактов $\text{C}\cdots\text{C}$ (3.267–3.393(4) Å) и расстояниями между центроидами циклических фрагментов в диапазоне 3.501–3.736 Å. За счет π - π -взаимодействий катионные полимерные цепи, образованные $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})]^+$ фрагментами, укладываются в слоистую стопочную структуру, которая стабилизируется в кристалле за счет координационных связей с цитрат-ионами (рис. 3с). Дополнительно структура стабилизирована разветвленной системой водородных связей, сформированных с участием десяти молекул кристаллизационной воды, восемь из которых связаны с атомами кислорода цитрат-иона. Кроме того, все молекулы воды образуют непрерывную Н-связанную сетку из чередующихся

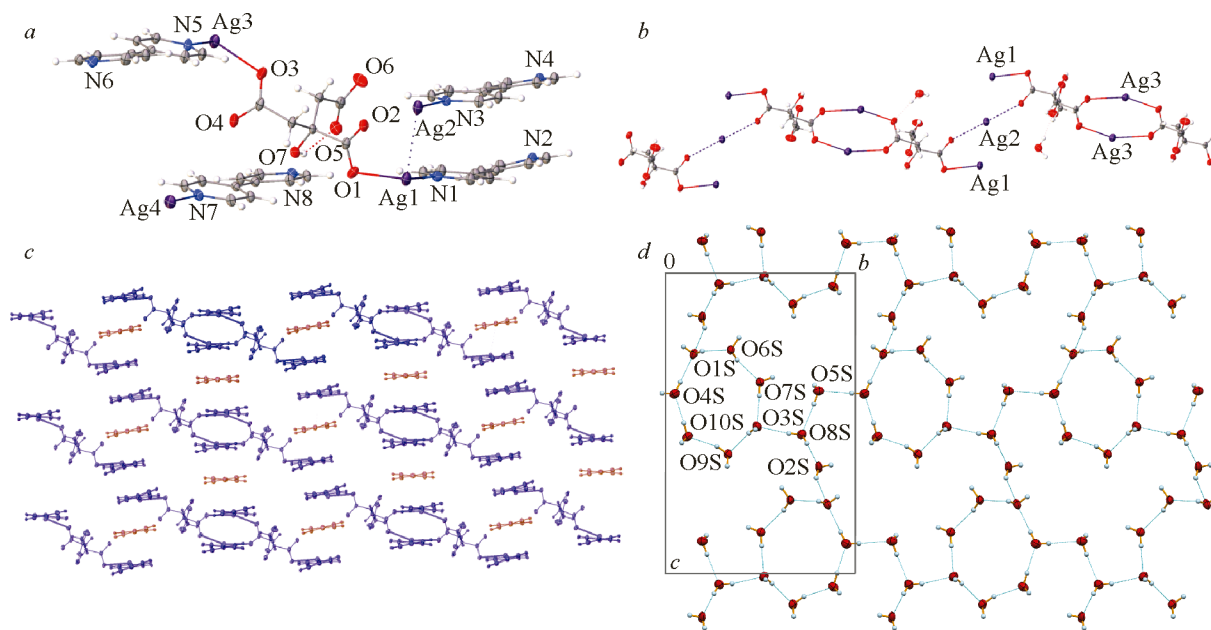


Рис. 3. Мономерное звено в структуре **2** (атомы представлены в виде эллипсоидов с вероятностью 50 %) (а); фрагмент координационного полимера с участием ионов серебра и цитрат-ионов (чередование восьмичленных и S-образных фрагментов структуры) (b); фрагмент кристаллической структуры в проекции вдоль оси *b* кристалла (синим цветом обозначены анионные цепи, между которыми встроены катионные $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})]^+$, см. электронную версию) (с); сетка водородно-связанных молекул кристаллизационной воды (d)

семичленных циклических ассоциатов, параллельную плоскости (1 0 0) кристалла (рис. 3d, табл. 4). Подобные стопочные структуры с разнообразными кластерами кристаллизационной воды описаны для ряда комплексов 1D координационных полимеров серебра с бипиридином в присутствии различных карбоксилат-ионов [30–34].

Таким образом, анализ кристаллических структур показал, что в соединениях **1** и **2** в координации с ионами серебра участвуют только две из трех карбоксилатных групп цитрат-иона, атомы кислорода третьей карбоксилатной группы задействованы в системе водородных связей (табл. 4). Карбоксилатные группы выступают как мостиковые лиганды, связывая два иона серебра с образованием либо димерных фрагментов с восьмичленными циклами ($\text{—Ag—O—C—O—Ag—O—C—O—}$), либо S-образных фрагментов. Для обоих структурных фрагментов характерно наличие укороченных контактов $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ (табл. 2), отвечающих аргентофильным взаимодействиям. Аналогичная координация наблюдается в структуре комплекса серебра с цитрат-ионом в присутствии 4-((пиридин-4-илтио)метил)пиридин в качестве N-донорного лиганда [35]. В отличие от структур с N-донорными лигандами, в структуре $[\text{Ag}_2(\text{citr})]$ в координации с ионами серебра участвуют все атомы кислорода цитрат-иона [36] и все три карбоксилатные группы участвуют в координации с ионами серебра в структуре аммонийной соли цитрата серебра $\{\text{NH}_4[\text{Ag}_2(\text{citr})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$ [37].

Термическое поведение **2** исследовано методом СТА в атмосфере аргона с одновременной регистрацией кривых потери массы (ТГ; рис. 4, 1) и тепловых эффектов (ДСК; рис. 4, 2) до 500 °С.

Процесс термолитиза в целом представляет собой разрушение гидратного каркаса. Поскольку потеря массы (рис. 4, 1) начинается сразу после загрузки образца в тигель, то можно предположить, что этот процесс начинается сразу после выделения кристаллов из маточного раствора. Оставшаяся вода десольватируется уже в процессе нагрева ($m_{\text{теор}}/m_{\text{пр}} = 15.5/3.0\%$), чему соответствуют типичные эндоэффекты с экстремумами (67 °С, 93 °С) [38–40]. Начиная с 200 °С де-

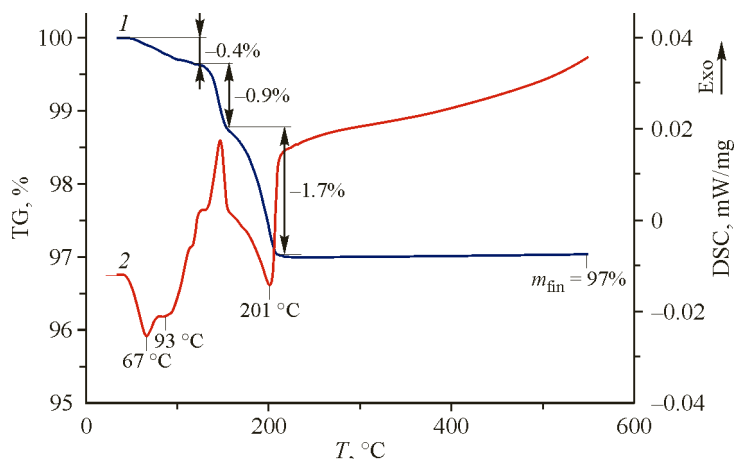


Рис. 4. Кривые ТГ (1) и ДСК (2) комплекса 2

гидратированный комплекс термически стабилен до 500 °С, о чем свидетельствует продолжительное плато на кривой ТГ и отсутствие тепловых эффектов на кривой ДСК (рис. 4, 1, 2). Финальная масса составляет 97 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены два ионных координационных цитраткарбоксилатных полимера серебра(I), содержащие, с одной стороны, единый строительный блок ($\text{—Ag—O—C—O—Ag—O—C—O—}$), стабилизированный аргентофильными и π - π -взаимодействиями, водородными связями, а с другой, имеющие разную структурную организацию в кристалле: 2D для комплекса 1 и 3D – для 2. Кроме этого, в соединении 2 структура дополнительно стабилизирована разветвленной системой водородных связей между молекулами кристаллизационной воды, образующих непрерывную Н-связанную сетку из чередующихся семичленных циклических ассоциатов. Результаты СТА для 2 показывают высокую стабильность координационного полимера после десольватации – комплекс не претерпевает термических изменений вплоть до 500 °С, что может быть использовано в технологических целях.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25–23–00469).

РСА, РФА, элементный анализ, ИК спектроскопия, СТА выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Mondal, R. Sahoo, J. Behera, M.C. Das. Advances on silver-based MOFs and/or CPs and their composites: Synthesis strategies and applications. *Coord. Chem. Rev.*, **2024**, 514, 215924. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215924>
2. R. Meijboom, R.J. Bowen, S.J. Berners-Price. Coordination complexes of silver(I) with tertiary phosphine and related ligands. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253(3–4), 325–342. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.03.001>
3. C.E. Holloway, M. Melnik, W.A. Nevin, W. Liu. Silver coordination and organometallic compounds: Classification and analysis of crystallographic and structural data. *J. Coord. Chem.*, **1995**, 35(1–2), 85–178. <https://doi.org/10.1080/00958979508033088>
4. J.-C. Wu, L. Zhao, D.-X. Wang, M.-X. Wang. Structural diversity in coordination self-assembled networks of a multimodal ligand azacalix[4]pyrazine. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51(6), 3860–3867. <https://doi.org/10.1021/ic3000679>

5. S. Ahmad, M. Hanif, M. Monim-ul-Mehboob, A.A. Isab, M.A. Alotaibi, T. Ahmad. Versatile coordination chemistry of mixed ligand silver(I) complexes of phosphanes and thioamides: Structural features and biological properties. *Polyhedron*, **2022**, 214, 115643. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115643>
6. E.M. Njogu, B. Omondi, V.O. Nyamori. Review: Multimetallic silver(I)–pyridinyl complexes: Coordination of silver(I) and luminescence. *J. Coord. Chem.*, **2015**, 68(19), 3389–3431. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1070147>
7. A.G. Young, L.R. Hanton. Square planar silver(I) complexes: A rare but increasingly observed stereochemistry for silver(I). *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252(12–14), 1346–1386. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.07.017>
8. D.J. Hutchinson, S.A. Cameron, L.R. Hanton, S.C. Moratti. Sensitivity of silver(I) complexes of a pyrimidine–hydrazone ligand to solvent, counteranion, and metal-to-ligand ratio changes. *Inorg. Chem.*, **2012**, 51(9), 5070–5081. <https://doi.org/10.1021/ic2025582>
9. J. Burgess, P.J. Steel. Is the silver–alkene interaction a useful new supramolecular synthon? *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255(17–18), 2094–2103. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.01.024>
10. E.V. Korneeva, I.A. Lutsenko, S.V. Zinchenko, O.B. Bekker, Y.V. Nelyubina, A.V. Ivanov. Double pseudopolymeric complexes of $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_2][\text{AgCl}_2]$ and $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CNH}_m)_2]_3[\text{AgCl}_2][\text{Ag}_{0.59}\text{Au}_{0.41}\text{Cl}_2]_2$: Preparation, supramolecular self-assembly, thermal behaviour and anti-mycobacterial activity. *Inorg. Chim. Acta*, **2024**, 572, 122318. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.122318>
11. D.S. Yambulatov, I.A. Lutsenko, D.E. Baravikov, F.M. Dolgushin, T.V. Astaf'eva, O.B. Bekker, L.G. Nersisyan, M.A. Samvelyan, T.V. Ghochikyan, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko, V.K. Ivanov. Synthesis, structure, biological activity, and luminescence properties of a «butterfly»-type silver cluster with 3-benzyl-4-phenyl-1,2,4-triazol-5-thiol. *Molecules*, **2023**, 29(1), 105. <https://doi.org/10.3390/molecules29010105>
12. M.I. Rogovoy, T.S. Frolova, D.G. Samsonenko, A.S. Berezin, I.Y. Bagryanskaya, N.A. Nedolya, O.A. Tarasova, V.P. Fedin, A.V. Artem'ev. 0D to 3D coordination assemblies engineered on silver(I) salts and 2-(alkylsulfanyl)azine ligands: Crystal structures, dual luminescence, and cytotoxic activity. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 2020(17), 1635–1644. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000109>
13. R.D. Marchenko, T.S. Sukhikh, A.A. Ryadun, A.S. Potapov. Synthesis, crystal structure, and luminescence of cadmium(II) and silver(I) coordination polymers based on 1,3-bis(1,2,4-triazol-1-yl)adamantane. *Molecules*, **2021**, 26(17), 5400. <https://doi.org/10.3390/molecules26175400>
14. R.D. Marchenko, A.A. Lysova, D.G. Samsonenko, D.N. Dybtsev, A.S. Potapov. Synthesis, structural diversity, luminescent properties and antibacterial effects of cadmium(II) and silver(I) coordination compounds with bis(1,2,3-benzotriazol-1-yl)alkanes. *Polyhedron*, **2020**, 177, 114330. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114330>
15. R.J. Young, S.L. Begg, C.J. Coghlan, C.A. McDevitt, C.J. Sumby. Exploring the use of structure and polymer incorporation to tune silver ion release and antibacterial activity of silver coordination polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 2018(30), 3512–3518. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800640>
16. N.S. Oxtoby, A.J. Blake, N.R. Champness, C. Wilson. Using multimodal ligands to influence network topology in silver(I) coordination polymers. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2002**, 99(8), 4905–4910. <https://doi.org/10.1073/pnas.082647399>
17. X. Lu, J. Ye, Y. Sun, R.F. Bogale, L. Zhao, P. Tian, G. Ning. Ligand effects on the structural dimensionality and antibacterial activities of silver-based coordination polymers. *Dalton Trans.*, **2014**, 43(26), 10104. <https://doi.org/10.1039/c4dt00270a>
18. H.J. Klasen. Historical review of the use of silver in the treatment of burns. I. Early uses. *Burns*, **2000**, 26(2), 117–130. [https://doi.org/10.1016/s0305-4179\(99\)00108-4](https://doi.org/10.1016/s0305-4179(99)00108-4)
19. A.D. Politano, K.T. Campbell, L.H. Rosenberger, R.G. Sawyer. Use of silver in the prevention and treatment of infections: Silver review. *Surg. Infect.*, **2013**, 14(1), 8–20. <https://doi.org/10.1089/sur.2011.097>
20. A. Melaiye, W.J. Youngs. Silver and its application as an antimicrobial agent. *Expert Opin. Ther. Pat.*, **2005**, 15(2), 125–130. <https://doi.org/10.1517/13543776.15.2.125>
21. A.V. Artem'ev, J.A. Eremina, E.V. Lider, O.V. Antonova, E.V. Vorontsova, I.Y. Bagryanskaya. Luminescent Ag(I) scorpionates based on tris(2-pyridyl)phosphine oxide: Synthesis and cytotoxic activity evaluation. *Polyhedron*, **2017**, 138, 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.041>
22. M.F.N.N. Carvalho, S. Leite, J.P. Costa, A.M. Galvão, J.H. Leitão. Ag(I) camphor complexes: Antimicrobial activity by design. *J. Inorg. Biochem.*, **2019**, 199, 110791. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2019.110791>
23. G.M. Sheldrick. SADABS, Ver. 2016/5. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS, **2016**.
24. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>

25. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
26. C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.*, **2006**, 39(3), 453–457. <https://doi.org/10.1107/s002188980600731x>
27. N.V.Y. Scarlett, I.C. Madsen. Quantification of phases with partial or no known crystal structures. *Powder Diff.*, **2006**, 21(4), 278–284. <https://doi.org/10.1154/1.2362855>
28. Y.V. Kokunov, Y.E. Gorbunova, V.V. Kovalev. Coordination polymers of silver with piperazine and uncoordinated anions: Syntheses and crystal structures of $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)]\text{CH}_3\text{SO}_3$ and $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)]\text{PO}_2\text{F}_2$. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2011**, 37(2), 95–99. <https://doi.org/10.1134/s1070328411010064>
29. A. Bondi. Van der Waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68(3), 441–451. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>
30. D. Sun, F.-J. Liu, H.-J. Hao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng. Different water clusters dependent on long-chain dicarboxylates in two Ag(I) coordination polymers: Synthesis, structure and thermal stability. *J. Mol. Struct.*, **2011**, 1004(1–3), 313–318. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.08.028>
31. B. Li, S.-Q. Zang, C. Ji, H.-W. Hou, T.C.W. Mak. Syntheses, structures, and properties of silver–organic frameworks constructed with 1,1'-biphenyl-2,2',6,6'-tetracarboxylic acid. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12(3), 1443–1451. <https://doi.org/10.1021/cg2015447>
32. T. Li, X.-H. Huang, Y.-F. Zhao, H.-H. Li, S.-T. Wu, C.-C. Huang. An unusual double T5(2) water tape trapped in silver(I) coordination polymer hosts: Influence of the solvent on the assembly of Ag(I)-4,4'-bipyridine chains with trans-cyclohexanedicarboxylate and their luminescent properties. *Dalton Trans.*, **2012**, 41(41), 12872. <https://doi.org/10.1039/c2dt31847d>
33. X. Li, A. Liu, X.-D. Du, F.-X. Wang, C.-C. Wang. Three silver coordination polymers constructed from 4,4'-bipyridine-like ligands and 2,5-thiophenedicarboxylic acid: Crystal structures and photocatalytic performances. *Transition Met. Chem.*, **2019**, 44(4), 311–319. <https://doi.org/10.1007/s11243-018-00295-y>
34. K.A. Koshenskova, D.E. Baravikov, A.V. Khoroshilov, Y.V. Nelyubina, P.V. Primakov, O.B. Bekker, K.S. Dokuchaeva, F.M. Dolgushin, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko, I.A. Lutsenko. Polymer Cu^{2+} and Ag^+ furancarboxylate complexes with 4,4'-bipyridine: Synthetic approaches, structure, thermal behavior, and biological activity. *Russ. Chem. Bull.*, **2023**, 72(8), 1894–1904. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3974-z>
35. C.-Q. Wan, X.-L. Sun, A.-M. Li, X.-Z. Sun, H.K. Lee, H.-L. Han, G.-B. Che. A series of silver(I) coordination polymers of a new linear 4-((pyridin-4-ylthio)methyl)pyridine ligand: The role of organic and inorganic anions. *CrystEngComm*, **2015**, 17(4), 797–806. <https://doi.org/10.1039/c4ce02029d>
36. A. Fischer. Trisilver(I) citrate. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2011**, 67(2), m255–m255. <https://doi.org/10.1107/s160053681100239x>
37. D.S. Sagatys, G. Smith, R.C. Bott, D.E. Lynch, C.H.L. Kennard. Preparation and crystal structure of polymeric ammonium silver(I) citrate hydrate, $\{\text{NH}_4[\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$. *Polyhedron*, **1993**, 12(6), 709–713. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(00\)84988-8](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(00)84988-8)
38. K.A. Koshenskova, D.E. Baravikov, L.S. Razvorotneva, F.M. Dolgushin, O.B. Bekker, A.V. Khoroshilov, I.L. Eremenko, I.A. Lutsenko. Ways of enhancement of biological efficiency of copper(II) and zinc(II) complexes: Synthetic and structural aspects, thermal properties, and antimycobacterial activity. *Russ. Chem. Bull.*, **2024**, 73(6), 1818–1828. <https://doi.org/10.1007/s11172-024-4299-2>
39. I.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, Y.V. Nelyubina, N.N. Efimov, Y.V. Maksimov, V.K. Imshennik, E.M. Zueva, A.S. Goloveshkin, A.V. Khoroshilov, E. Rentschler, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Tri- and tetranuclear heteropivalate complexes with core $\{\text{Fe}_2\text{Ni}_x\text{O}\}$ ($x = 1, 2$): Synthesis, structure, magnetic and thermal properties. *Polyhedron*, **2019**, 159, 426–435. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.12.018>
40. I.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, Y.V. Nelyubina, P.V. Primakov, M.A. Shmelev, N.N. Efimov, K.S. Babeshkin, A.V. Khoroshilov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Complexation Zn^{2+} and $\text{Co}^{2+/3+}$ with primary diamines: Synthesis, structure and thermal properties. *Polyhedron*, **2020**, 190, 114764. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114764>