

УДК 546.05+546.02+546.47+547.8

РОЛЬ 2-ГИДРОКСИПИРИДИНА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПИВАЛАТНЫХ Zn–Gd КОМПЛЕКСОВ

© 2025 г. М. Е. Никифорова¹, *, М. А. Кискин¹, А. А. Сидоров¹,
М. А. Уварова¹, И. Л. Еременко¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

*e-mail: nikiforova.marina@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2024 г.

После доработки 07.08.2024 г.

Принята к публикации 07.08.2024 г.

Показано, что в результате реакций $[Zn(Piv)_2]_n$ и $[Gd(Piv)_3]_n$ или $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с 2-гидроксипиридином (Hhp) или его 6-метилпроизводным (Hmhp) получены гетерометаллические комплексы $[ZnGd(Piv)_5(Hhp)_2] \cdot 0.5H_2O$ (I), $[Zn_2Gd(Piv)_6(Hhp)_2NO_3] \cdot 2C_6H_6$ (II), $[Zn_3GdO(Piv)_7(Hmhp)_2] \cdot MeCN$ (III) и $[Zn_2Gd(Piv)_6(Hmhp)_2NO_3] \cdot 0.5MeCN$ (IV) соответственно. В составе металлокарбоксилатного остова полученных комплексов, молекулы Hhp и Hmhp в форме 2-пиридона координированы атомами металлов монодентатно через атом кислорода. Найдено, что введение Et_3N в реакцию с $[Zn(Piv)_2]_n$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и Hhp привело к выделению соединения $[Zn_4Gd_2(OH)_2(Piv)_6(hp)_6(Hhp)_2]$ (V), в котором анионы 2-гидроксипиридина выполняют мостиковую функцию. Молекулярное строение комплексов I–V установлено с помощью РСА (CCDC № 2365419–2365423).

Ключевые слова: цинк(II), гадолиний(III), 2-гидроксипиридин, 6-метил-2-гидроксипиридин, 2-пиридонат, 2-пиридон, структура, гетерометаллические комплексы

DOI: 10.31857/S0132344X25020028, **EDN:** MEJVCY

Разработка новых удобных синтетических подходов к получению гетерометаллических 3d–4f-комплексов является актуальной задачей координационной химии [1–4]. С этой точки зрения объединение фрагментов с различной природой металлоцентров позволяет создавать материалы с уникальными физико-химическими свойствами (магнитными, оптическими, каталитическими) [5–7]. Кроме того, гетерометаллические соединения, сочетающие в молекуле различные активные блоки, могут обладать биологическими свойствами мультитаргетного действия [8–10].

Следует заметить, что с позиции химической сборки полиядерных молекул, например, карбоксилатные анионы, содержащие трехатомный мостиковый фрагмент $-O-C=O-$, являются удобными и одними из наиболее широко используемых лигандов для получения таких комплексов [3, 11–17]. С другой стороны, использование лигандов, обладающих отличными от карбоксилатов мостиковыми функциями, например пи-

разолатных [18, 19] или пиридонатных [20–22], позволяет конструировать металлоостовы иного строения, а сочетание двух различных типов мостиковых фрагментов позволяет формировать как устойчивые вещества, содержащие в своей архитектуре фрагменты, структурные аналоги полиядерных карбоксилатных комплексов, так и принципиально иные, не известные для химии карбоксилатов мотивы металлсодержащих каркасов [23–30]. Так, отличительной чертой 2-пиридонатного мостикового аниона является появление в новых молекулах трехатомной $-N-C-O-$ мостиковой группировки, прочно связанной с металлоцентром за счет атома азота пиридинового фрагмента. Поэтому неудивительно, что стереохимически жесткий 2-пиридонатный анион использовался ранее в работах, посвященных исследованию соединений со связью металл–металл [31–33]. Для комплексов, где такая связь не образуется, этот фрагмент оказался эффективным полидентатным мостиковым лигандом, формирующим многоядерные каркасные структуры.

В данной работе представлен метод синтеза серии новых гетерометаллических $\{Zn_nGd_m\}$ координационных соединений, полученных взаимодействием различных солей Gd(III) с триметилацетатом цинка(II) в присутствии 2-гидроксипиридина или его 6-метилзамещенного производного.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с синтезом новых комплексов, выполняли на воздухе с использованием коммерчески доступных растворителей и без дополнительной их очистки: ацетонитрил MeCN (х.ч., “Химмед”), THF (х.ч., “Химмед”), C_6H_6 (х.ч., “Химмед”). Исходные триметилацетатные комплексы цинка(II) $[Zn(Piv)_2]_n$ [34] и гадолиния(III) $[Gd(Piv)_3]_n$ [35] синтезировали по известным методикам. При работе использовали следующие реактивы: $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, “Ланхит”), 2-гидроксипиридин (98%, Alfa Aesar), 2-гидрокси-6-метилпиридин (97%, ABCR GmbH & Co.), триэтиламин Et_3N (99%, Acros Organic).

Элементный анализ выполняли на автоматическом C,H,N,S-анализаторе Carlo Erba EA1108. ИК-спектры полученных соединений регистрировали на FT-IR спектрофотометре Perkin Elmer Spectrum 65LS с использованием приставки Quest (Specac) нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в интервале частот 4000–400 cm^{-1} .

Синтез $[ZnGd(Piv)_5(Hhp)_2] \cdot 0.5H_2O$ (I). Навески $[Zn(Piv)_2]_n$ (58 мг, 0.22 ммоль), $[Gd(Piv)_3]_n$ (100 мг, 0.22 ммоль) и Hhp (41 мг, 0.44 ммоль) растворяли в смеси 10 мл MeCN и 10 мл THF. Реакционную смесь нагревали до 60°C при перемешивании в течение 30 мин. Полученный прозрачный раствор оставляли на воздухе при комнатной температуре для медленного испарения. Через 3 сут. выпадали бесцветные прямоугольные призматические кристаллы, пригодные для PCA. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным гексаном ($T = -18^\circ C$). Выход 176 мг (88%).

ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3093 сл, 2962 ср, 2870 сл, 1656 с, 1580 с, 1522 с, 1483 с, 1416 оч.с, 1365 с, 1226 с, 1159 сл, 1099 сл, 1073 сл, 997 ср, 895 с, 866 ср, 786 с, 728 ср, 606 ср, 567 ср, 503 ср, 470 сл, 430 ср.

Найдено, %: С 45.89; Н 6.01; N 2.96.
Для $C_{35}H_{56}N_2O_{12.50}ZnGd$
вычислено, %: С 45.28; Н 6.04; N 3.02.

Синтез $[Zn_2Gd(Piv)_6(Hhp)_2NO_3] \cdot 2C_6H_6$ (II). Навески $[Zn(Piv)_2]_n$ (178 мг, 0.66 ммоль) и Hhp (63 мг, 0.66 ммоль) растворяли в 8 мл MeCN, реакционную смесь нагревали до 75°C при перемешивании в течение 10 мин. Затем к полученной суспензии, содержащей хлопьевидный осадок, добавляли навеску $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (150 мг, 0.33 ммоль) и продолжали перемешивать при 75°C в течение еще 10 мин. Далее полученный раствор концентрировали до 3 мл, приливали 1 мл C_6H_6 и оставляли на воздухе при комнатной температуре для медленного испарения. Через 2 сут. образовывались бесцветные шестигранные призматические кристаллы, пригодные для PCA. Выход 247 мг (57%) в расчете на исходное количество $[Zn(Piv)_2]_n$.

ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3108 сл, 2967 ср, 2932 сл, 2871 сл, 1648 с, 1568 с, 1477 с, 1414 оч.с, 1375 с, 1305 с, 1226 с, 1162 ср, 1098 сл, 1032 ср, 996 ср, 894 ср, 891 сл, 818 сл, 786 с, 728 сл, 677 с, 612 ср, 592 сл, 564 ср, 518 с, 429 с.

Найдено, %: С 48.17; Н 5.56; N 3.18.
Для $C_{52}H_{76}N_3O_{17}Zn_2Gd$
вычислено, %: С 47.88; Н 5.83; N 3.22.

Синтез $[Zn_3GdO(Piv)_7(Hmhp)_2] \cdot MeCN$ (III). Навески $[Zn(Piv)_2]_n$ (174 мг, 0.66 ммоль), $[Gd(Piv)_3]_n$ (100 мг, 0.22 ммоль) и Hmhp (47 мг, 0.44 ммоль) растворяли в смеси 10 мл MeCN и 10 мл THF, реакционную смесь нагревали (60°C) при перемешивании в течение 30 мин. Полученный прозрачный раствор оставляли на воздухе при комнатной температуре для медленного испарения. Через 5 сут. выпадали бесцветные призматические кристаллы, пригодные для PCA, которые неустойчивы на воздухе, что связано с потерей сольватных молекул. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным гексаном ($T = -18^\circ C$). Выход 167 мг (56% в пересчете на $[Zn(Piv)_2]_n$).

ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3169 сл, 2963 ср, 2869 сл, 1648 с, 1579 оч.с, 1515 с, 1483 с, 1421 оч.с, 1363 с, 1226 с, 1163 сл, 1068 сл, 1032 сл, 1002 сл, 937 сл, 896 сл, 847 сл, 793 ср, 725 сл, 610 ср, 570 ср, 535 ср, 513 ср, 425 с.

Найдено, %: С 43.69; Н 5.83; N 2.28.
Для $C_{47}H_{77}N_2O_{17}Zn_3Gd$ (без учета сольватной молекулы)
вычислено, %: С 43.53; Н 5.94; N 2.16.

Синтез $[Zn_2Gd(Piv)_6(Hmhp)_2NO_3] \cdot 0.5MeCN$ (IV). Навески $[Zn(Piv)_2]_n$ (178 мг, 0.66 ммоль) и Hmhp (73 мг, 0.66 ммоль) растворяли в 8 мл MeCN, реакционную смесь нагревали (75°C) при пе-

ремешивании в течение 10 мин. К полученной суспензии, содержащей хлопьевидный осадок, добавляли навеску $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (150 мг, 0.33 ммоль), реакционную смесь перемешивали при 75°C в течение 10 мин и оставляли на воздухе при комнатной температуре для медленного испарения. Через 3 сут. выпадали бесцветные шестигранные кристаллы, пригодные для РСА. Выход 250 мг (63%) в расчете на исходное количество $[Zn(Piv)_2]_n$.

ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3282 сл, 3161 сл, 2964 ср, 2872 сл, 1635 ср, 1578 оч.с, 1547 с, 1481 с, 1458 с, 1417 оч.с, 1363 с, 1310 с, 1263 сл, 1227 с, 1168 ср, 1035 ср, 1006 сл, 937 сл, 898 ср, 790 с, 740 сл, 720 сл, 608 с, 567 с, 538 ср, 425 с.

Найдено, %: С 43.52; Н 6.01; N 3.97.

Для $C_{43}H_{69.50}N_{3.50}O_{17}Zn_2Gd$
вычислено, %: С 43.16; Н 5.81; N 4.10.

Синтез $[Zn_4Gd_2(OH)_2(Piv)_6(hp)_6(Hhp)_2]$ (V). Навески $[Zn(Piv)_2]_n$ (178 мг, 0.66 ммоль) и Hhp (126 мг, 1.33 ммоль) растворяли в 15 мл MeCN, реакционную смесь нагревали (75°C) при перемешивании в течение 10 мин. К полученной суспензии добавляли навеску $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (150 мг, 0.33 ммоль) и перемешивали еще 5 мин. Затем к полученной смеси приливали 0.2 мкл Et_3N (1.43 ммоль) и реакционную смесь нагревали (60°C) при перемешивании в течение 30 мин. Полученный прозрачный раствор оставляли на воздухе при комнатной температуре для медленного испарения. Через 24 ч выпадают тонкие игольчатые бесцветные кристаллы, пригодные для РСА. Кристаллы отделяли от маточного раствора декантацией и промывали холодным ($T = -18^\circ C$) гексаном. Выход 249 мг (76% в пересчете на $[Zn(Piv)_2]_n$).

ИК (НПВО; ν , cm^{-1}): 3225 сл, 3070 сл, 2959 ср, 2867 сл, 2328 сл, 1703 сл, 1644 ср, 1611 ср, 1579 с, 1543 с, 1481 оч.с, 1421 оч.с, 1358 с, 1284 ср, 1225 с, 1151 ср, 1112 сл, 1015 ср, 872 ср, 776 с, 732 ср, 648 сл, 602 с, 571 ср, 525 ср, 483 ср, 416 с.

Найдено, %: С 42.87; Н 4.60; N 5.59.

Для $C_{70}H_{90}N_8O_{22}Zn_4Gd_2$
вычислено, %: С 42.61; Н 4.57; N 5.68.

РСА полученных координационных соединений проведен на дифрактометре D8 Venture (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор для I или CCD-детектор, CuK_α , $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ для V) и Bruker APEX-II (CCD-детектор (MoK_α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор для II–IV). Структура расшифрована с использованием

программы ShelXT [36] и уточнена в полноматричном МНК с помощью программы Olex2 [37] в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода NH- и OH-групп локализованы из разностных Фурье-синтезов, положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически, и все они уточнены в изотропном приближении в модели "наездника". Структуры III–V решены с учетом разупорядочения *трет*-бутильных групп, с использованием ограничений (DFIX, RIGU, ISOR). Кристаллографические параметры и детали уточнения для соединений указаны в табл. 1.

Геометрия полиэдра атома гадолиния(III) проанализирована с помощью программы SHAPE 2.1 [38].

Координаты атомов и другие параметры соединений I–V депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2365419–2365423 соответственно; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

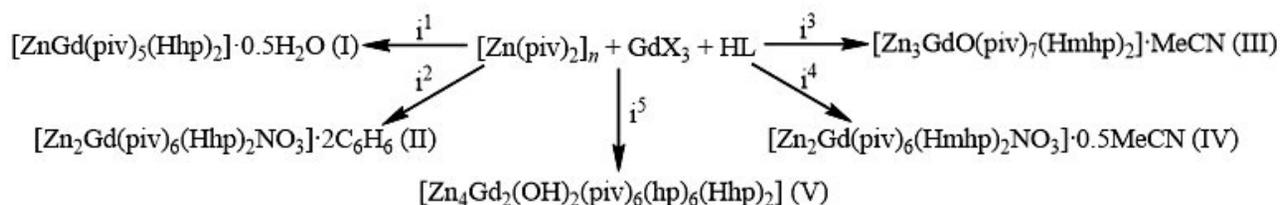
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез новых полиядерных гетерометаллических комплексов $\{Zn-Gd\}$. Взаимодействие $[Zn(Piv)_2]_n$, $[Gd(Piv)_3]_n$ и Hhp независимо от количества вводимого N, O-донорного лиганда в ацетонитриле приводит к образованию комплекса молекулярного строения $[ZnGd(Piv)_5(Hhp)_2] \cdot 0.5H_2O$ (I, схема 1, рис. 1, табл. 2). Максимальный выход вещества был достигнут проведением реакции в стехиометрическом соотношении 1 : 1 : 2. Металлокарбоксилатный фрагмент $\{MLn(Piv)_5\}$ ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ и Zn^{2+}) наблюдался ранее в биядерных гетерометаллических комплексах с монодентатными или хелатирующими производными пиридина [39–41]. Атомы переходного металла в таких соединениях в основном имеют координационное число 5. Для атома кобальта(II) также встречается КЧ 4, а атом никеля(II) находится только в шестикоординационном окружении. Однако при этом ни в одном из упомянутых случаев никакие другие нейтральные лиганды не участвуют в достраивании координационного окружения атома лантаноида.

Можно отметить, что в синтезированной нами гетерометаллической молекуле I (рис. 1) 2-гидроксипиридин в форме кетона (2-пиридон) практически не влияет на структуру гетерометаллического 3d-Ln металлоостова. С це-

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I–V

Параметр	Значение				
	I	II	III	IV	V
Эмпирическая формула	$C_{35}H_{56}N_2O_{12.50}ZnGd$	$C_{52}H_{76}N_3O_{17}Zn_2Gd$	$C_{51}H_{82}N_{3.50}O_{17}Zn_3Gd$	$C_{43}H_{69.50}N_{3.50}O_{17}Zn_2Gd$	$C_{70}H_{90}N_8O_{22}Zn_4Gd_2$
Масса	927.43	1303.14	1369.56	1195.51	1971.47
Сингония	Триклинная	Моноклиная	Орторомбическая	Моноклиная	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$C2/c$	$Pnma$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
$a, \text{Å}$	11.3485(4)	21.472(2)	21.3821(9)	22.3721(14)	12.6621(5)
$b, \text{Å}$	12.1875(5)	10.9868(13)	16.7173(7)	13.5430(7)	13.2284(6)
$c, \text{Å}$	15.8870(8)	25.144(3)	18.8547(9)	19.3660(11)	13.9752(6)
$\alpha, \text{град}$	93.192(2)	90	90	90	105.879(2)
$\beta, \text{град}$	90.153(2)	98.092(4)	90	102.459(2)	102.499(2)
$\gamma, \text{град}$	103.623(2)	90	90	90	110.960(2)
$V, \text{Å}^3$	2131.91(16)	872.7(12)	6739.6(5)	5729.4(6)	1969.61(15)
Z	2	4	4	4	1
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1.445	1.474	1.350	1.386	1.662
Температура, К	100	150	150	296.15	100
$\mu, \text{мм}^{-1}$	2.162 ($\text{MoK}\alpha$)	1.994 ($\text{MoK}\alpha$)	2.086 ($\text{MoK}\alpha$)	2.037 ($\text{MoK}\alpha$)	12.672 ($\text{CuK}\alpha$)
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.6298/0.7461	0.5696/0.7465	0.5717/0.7461		0.4559/0.7537
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{max}}, \text{град}$	2.208–28.699	2.290–30.502	2.190–28.283	1.769–26.732	3.510–73.427
$F(000)$	948	2676	2810	2448	990
R_{int}	0.0200	0.0784	0.0798	0.1117	0.0414
Измеренных отражений	21484	23323	60463	53703	22210
Независимых отражений	10933	8814	8633	12140	7384
Отражения $c I > 2\sigma(I)$	10449	6285	7471	8521	6043
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0215, 0.0510	0.0552, 0.1085	0.0334, 0.1016	0.0505, 0.1194	0.1043, 0.2624
GOOF	1.051	1.020	1.068	1.037	1.016
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{e}/\text{Å}^3$	–0.685/1.203	–1.370/1.633	–0.787/1.515	–0.981/0.853	–2.538/3.209



- i^1 : X = piv[–], HL = Hhp, MeCN-THF, 60°C, Zn²⁺:Gd³⁺:HL = 1:1:2;
 i^2 : X = NO₃[–], HL = Hhp, MeCN, C₆H₆, 75°C, Zn²⁺:Gd³⁺:HL = 2:1:2;
 i^3 : X = piv[–], HL = Hmhp, MeCN-THF, 60°C, Zn²⁺:Gd³⁺:HL = 3:1:2;
 i^4 : X = NO₃[–], HL = Hmhp, MeCN, 75°C, Zn²⁺:Gd³⁺:HL = 2:1:2;
 i^5 : X = NO₃[–], HL = Hhp, Et₃N, MeCN, 75°C, Zn²⁺:Gd³⁺:HL = 2:1:4.

Схема 1. Образование соединений I–V

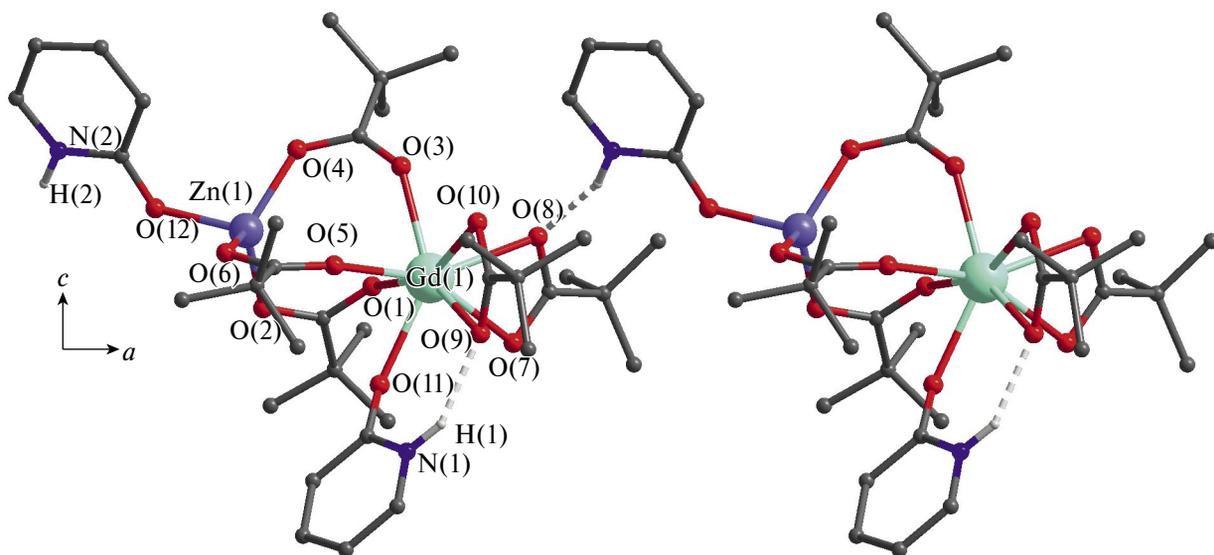


Рис. 1. Строение биядерного комплекса I (здесь и далее атомы водорода в *tert*-бутильных заместителях и при атомах углеродов пиридинового кольца не показаны; сольватная молекула воды не показана) и система внутри- и межмолекулярных водородных связей. Здесь и далее серыми пунктирными линиями изображены водородные связи.

люю превращения координированных молекул 2-пиридоната в 2-пиридонатные анионы в реакционный раствор был введен Et_3N . Однако при этом ни депротонирование координированных молекул 2-пиридона, ни их замещение не происходило. Реакция пивалатов Zn(II) и Gd(III) с Hhp в *o*-ксилоле также приводит к образованию I, и лишь кипячение в декане в течение 10 мин способствует, согласно данным ИК-спектроскопии, образованию иного продукта, но, к сожалению, пока выделить пригодные для ПСА кристаллы нам не удалось. Можно полагать, что это связано с высокой устойчивостью фрагмента $\text{Zn(Piv)}_3\text{Gd}$ в полученном гетерометаллическом пивалате I с нейтральным 2-пиридоном.

Известно, что на формирование конечного продукта влияют не только условия проведения

реакции, но и исходные вещества и, следовательно, их замена также может способствовать образованию новых продуктов реакции. В нашем случае замена исходной соли $[\text{Gd(Piv)}_3]_n$ на $\text{Gd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ также привела к формированию нового гетерометаллического комплекса. Так, реакция $[\text{Zn(Piv)}_2]_n$, $\text{Gd(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Hhp и кристаллизация из смеси ацетонитрил–бензол приводит к образованию комплекса состава $[\text{Zn}_2\text{Gd(Piv)}_6(\text{Hhp})_2\text{NO}_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (II), выделенного в виде сольвата с двумя молекулами бензола (схема 1, рис. 2, табл. 2). В трехъядерном комплексе II ион Gd(III) располагается между двумя ионами Zn(II) , с которыми связывается тремя карбоксилатными группами $\text{Zn(Piv)}_3\text{-Gd(Piv)}_3\text{Zn}$, образуя угловой фрагмент $\text{Zn}\dots\text{Gd}\dots\text{Zn}$ (угол 128.26°). Такого типа молекулы с подобным фрагментом $\text{M(OOCR)}_3\text{Ln(OOCR)}_3\text{M}$,

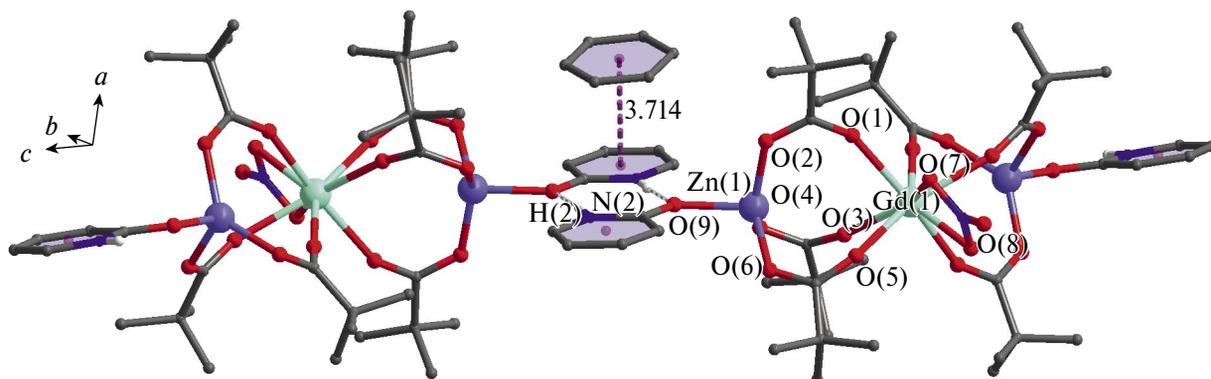


Рис. 2. Строение трехъядерного комплекса II и система межмолекулярных водородных связей и стеклинг-взаимодействие с сольватом бензолом.

Таблица 2. Основные длины связей (Å) соединений I–V

Связь, Å	Zn(II)				
	I	II	III	IV	V
Zn–O(μ -Piv)	1.9478(14)	1.928(3)	1.950(2)	1.937(4)	1.950(17)
	1.9262(14)	1.960(3)	1.931(3)	1.957(4)	
	1.9533(15)	1.947(3)	2.008(2)	1.927(4)	
			1.961(2)	1.941(4)	
Zn–O(η^1 -Hhp/Hmhp)	1.9744(13)	2.009(3)		1.930(5)	2.001(11)
				1.920(5)	
Zn–O(μ_3 -OH)					1.926(9)
					1.974(9)
Zn–N(μ -hp)					1.946(14)
					1.99(2)
					2.080(10)
Zn–O(μ_4 -O)			1.940(2)		
			1.9326(14)		
Gd(III)					
Gd–O(μ -Piv)	2.3471(13)	2.317(3)	2.342(2)	2.341(4)	2.301(18)
	2.3371(12)	2.323(3)		2.296(3)	
	2.3325(15)	2.352(3)		2.365(4)	
				2.328(4)	
Gd–O(η^2 -Piv)	2.4501(13)		2.462(2)	2.358(4)	2.431(9)
	2.4530(13)			2.328(4)	
	2.4371(13)			2.358(4)	
	2.4463(13)			2.328(4)	
Gd–O(η^1 -Hmhp)	2.3321(13)		2.408(2)		2.453(9)
Gd–O(η^2 -NO ₃)		2.482(3)		2.527(4)	
				2.480(4)	
Gd–O(μ -hp)					2.292(11)
					2.331(10)
					2.324(13)
Gd–O(μ_3 -OH)					2.508(8)
Gd–O(μ_4 -O)			2.299(2)		

(M = 3d-металл) [42–47] известны, хотя угол металлоцепи в M...Ln...M может меняться в зависимости от аниона (или нейтрального лиганда), связанного центральным ионом лантаноида, или от заместителя в мостиковых карбоксилатных анионах.

Использование в качестве трехатомного мостикового лиганда другого производного 2-гидроксипиридина, в котором в шестом положении расположена метильная группа, приводит к фор-

мированию молекулы с иной архитектурой. Мы выбрали этот реагент для понимания возможностей (стерических и электронных) такой органической молекулы при управлении химической сборкой полиядерных структур. Здесь, на наш взгляд, можно было ожидать, с одной стороны, влияния метильного заместителя в шестом положении пиридинового кольца, который способен создавать определенные стерические затруднения, а с другой — влияния электронодонорного Me-заместителя, способствующего понижению

кислотности по сравнению с незамещенным 2-гидроксипиридином ($pK_{a_{Hhp}} = 11.65$ и расчетное значение $pK_{a_{Hmhp}} = 12.20$ соответственно [48]). Так, реакцией $[Zn(Piv)_2]_n$ и $[Gd(Piv)_3]_n$ с Hmhp в мольном соотношении 3 : 1 : 2 соответственно был выделен тетраядерный комплекс молекулярного строения $[Zn_3GdO(Piv)_7(Hmhp)_2] \cdot MeCN$ (III, схема 1, рис. 3, табл. 2). Заметим, что ранее был получен комплекс $[Zn_2Tb(OH)(O_2CCMe_3)_4(NO_3)_2(Pyzphen)_2]$ [49], в котором проявилась склонность комплексов цинка к гидролизу и формированию гидроксокарбоксилатных комплексов. Возможно, такой процесс также наблюдается и в нашем случае. Однако здесь формирование металлоостова останавливалось на трехъядерной частице, содержащейся в промежуточном кластере $Zn_3(\mu_3-O)(Piv)_n(Hmhp)_2$, которая затем легко акцептировала фрагмент $Gd(Piv)_m$. В итоге в молекуле III присут-

ствует стабильный тетраэдрический металлоостов $Zn_3Gd(\mu_4-O)$, который ранее был неизвестен для соединений $\{3d-4f\}$. Химическая стабильность III иллюстрируется на примере попыток депротонирования координированных молекул Hmhp триэтиламино, которые оказались безуспешными и не привели к изменению строения комплекса.

Замена $\{Gd(Piv)_3\}_n$ на $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в реакции с Hmhp в ацетонитриле приводит к формированию комплекса состава $[Zn_2Gd(Piv)_6(Hmhp)_2NO_3] \cdot 0.5MeCN$ (IV, схема 1, рис. 4, табл. 2), являющегося структурным аналогом II.

Анализируя полученные данные, мы показали, что для наращивания ядерности гетерометаллического остова следует стремиться к депротонированию 2-пиридона или 2-гидроксипиридина, увеличивая таким образом возможное количество прочных σ -связей металл-лиганд. С другой стороны, не исключается и участие процессов гидролиза, позволяющее промежуточное образование полиядерных гомометаллических архитектур со стабильными фрагментами Zn_nO или Ln_nO_m , которые выполняют роль особой "ловушки" для соответствующих моно- или полиядерных частиц с ионами другого металла. Наконец, не исключается и использование других исходных соединений, например нитрата гадолиния вместо пивалата. Получить полиядерный комплекс с пиридонатными анионами нам удалось, изменив методику синтеза соединения II. Введение в качестве депротонирующего агента триэтиламина привело в аналогичных условиях к получению соединения $[Zn_4Gd_2(OH)_2(Piv)_6(hp)_6(Hhp)_2]$ (V, схема 1, рис. 5, табл. 2). Вероятно, при химической сборке, кроме частичного депротонирования Hhp с образованием соединения V, в этом процессе

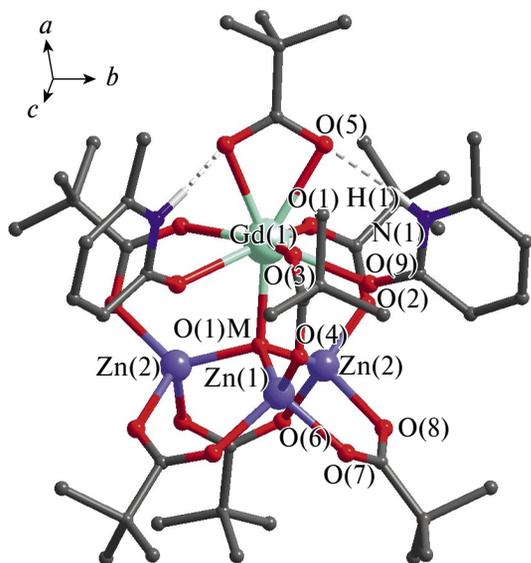


Рис. 3. Строение комплекса III, сольватная молекула не показана.

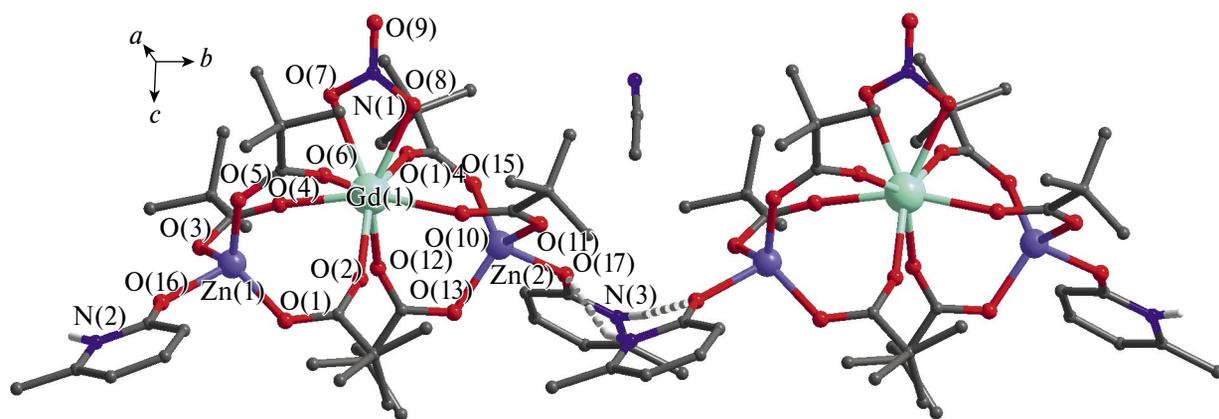


Рис. 4. Строение трехъядерного комплекса IV и межмолекулярная водородная связь между молекулами.

наблюдается связывание нитратных анионов при ионе Gd(III) в исходном реагенте в устойчивую соль триэтиламония, обеспечивая практически количественное протекание реакции.

В выделенном из продуктов реакции $[\text{Zn}(\text{Piv})_2]_n$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Hhr и Et_3N с высоким выходом (76%) гексаядерном гетерометаллическом комплексе V уже содержатся депротонированные формы лиганда. При этом шесть 2-пиридонатных анионов выполняют мостиковую функцию, удерживая в архитектуре молекулы четыре иона цинка и два иона гадолиния в дополнение к другим мостикам. В целом общую структурную схему комплекса V можно представить как димерную и состоящую из двух треугольников $\{\text{Zn}_2\text{Gd}(\mu_3\text{-OH})_2\}$ (рис. 5), расположенных друг над другом, которые, возможно, образовались за счет частичного гидролиза промежуточных продуктов.

Монокристалльные рентгеноструктурные исследования полученных гетероядерных соединений.

Комплекс I кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ (рис. 1). Биядерный металлоостов комплекса ($\text{Zn} \dots \text{Gd}$ 3.898 Å) формируется за счет координации трех μ_2 -мостиковых карбоксилатных групп ($\text{Gd}-\text{O}$ 2.333(7)–2.347(6) Å, $\text{Zn}-\text{O}$ 1.926(7)–1.953(7) Å). Оба иона металла находятся только в кислородном координационном окружении: ZnO_4 и GdO_8 . Атом Zn имеет тетраэдрическое окружение, которое достраивается нейтральной молекулой Hhr в кетонной форме ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.974(6) Å). Атом Gd находится в координа-

ционном окружении восьми атомов кислорода, находящихся в вершинах искаженного треугольного додекаэдра D_{2d} , которое сформировано дополнительными двумя хелатными карбоксилатными группами ($\text{Gd}-\text{O}$ 2.437(6)–2.453(6) Å) и молекулой 2-пиридона ($\text{Gd}-\text{O}$ 2.332(6) Å). При этом каждая молекула 2-пиридона участвует в образовании внутри- и межмолекулярной водородной связи между NH-группой и атомом кислорода хелатно связанной карбоксилатной группы ($\text{N} \dots \text{O}$ 2.757(2) Å и 2.801(2) Å, $\angle\text{NHO}$ 149° и 160° соответственно).

Если рассматривать кристаллическую упаковку соединения I, то биядерные фрагменты укладываются параллельно друг другу вдоль осей a и b (угол ZnZnZn равен 180°). Вдоль оси c биядерные молекулярные фрагменты укладываются послойно и при этом каждый слой смещен относительно соседнего противоположно направленного слоя, образуя зигзаги из этих фрагментов (рис. 6).

Образующееся при использовании $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соединение II кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $C2/c$, ось второго порядка проходит через атом Gd и атомы кислорода и азота NO_3 -группы (рис. 2). Трехъядерный металлоостов ($\text{Zn} \dots \text{Gd}$ 3.976 Å) формируется за счет координации шести мостиковых карбоксилатных групп ($\text{Gd}-\text{O}$ 2.317(3)–2.352(3) Å, $\text{Zn}-\text{O}$ 1.928(3)–1.960(3) Å). Атомы Zn(II) имеют тригонально-пирамидальное окружение (КЧ 4), которое достраивается за счет координации молекулы 2-пиридона ($\text{Zn}-\text{O}$ 2.009 Å). Атом Gd(III), так же как и в I, находится в окружении восьми атомов кислорода GdO_8 , находящихся в вершинах искаженного треугольного додекаэдра D_{2d} , которое дополнительно формируется за счет координации хелатно-связанного η^2 -нитрат-аниона ($\text{Gd}-\text{O}$ 2.482(3) Å). Протоны NH-групп 2-пиридона участвуют в образовании межмолекулярной водородной связи с атомом кислорода координированной молекулы 2-пиридона соседней молекулы ($\text{N} \dots \text{O}$ 2.887(5) Å, $\angle\text{NHO}$ 176°). Пиридиновое кольцо гетероциклического лиганда и сольватная молекула бензола, принадлежащая другому гетерометаллическому трехъядерному фрагменту, участвуют в π - π -взаимодействиях (расстояния между центроидами взаимодействующих фрагментов и угол между плоскостями равны 3.713(3) Å и 9.4(3)° соответственно). В кристаллической упаковке трехъядерные фрагменты молекулы II укладываются параллельно друг другу вдоль кристаллографи-

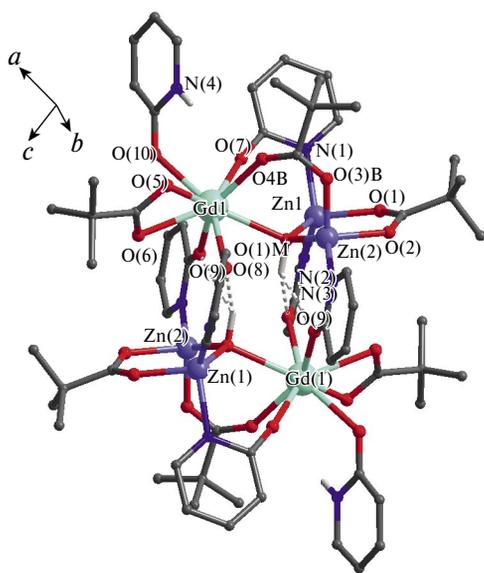


Рис. 5. Строение шестиядерного комплекса V.

ческой осей a и b (рис. 7), тогда как вдоль оси c эти фрагменты имеют антипараллельную направленность. При этом в кристалле образуются условные слои из металлоцентров и неполярной части — CH_3 -групп и сольватных молекул бензола.

Тетраядерный комплекс III кристаллизуется в орторомбической пространственной группе $Pnma$ (рис. 3), металлоостов которого ($\text{Zn}\dots\text{Gd}$ 3.435 Å и 3.461 Å) формируется за счет координации μ_4 -атома кислорода с тремя ионами цинка(II) и одним ионом гадолиния(III) ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.933(3) и 1.940(2) Å, $\text{Gd}-\text{O}$ 2.299(2) Å). Три катиона цинка(II) дополнительно связаны друг с другом тремя μ_2 -мостиковыми карбоксилатными группами ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.961(2), 1.971(2) и 2.008(2) Å). При этом каждый ион Zn^{2+} связан с Gd^{3+} посредством трех других μ_2 -мостиковых карбоксилатных анионов ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.931(3) и 1.950(2) Å; $\text{Gd}-\text{O}$ 2.342(3) и 2.370(3) Å). Все металлы образуют полиэдры с атомами кис-

лорода в вершинах (ZnO_4 и GdO_8): для атома цинка(II) кислороды расположены в вершинах тетраэдра, тогда как для атома гадолиния(III) — в вершинах двугранной тригональной призмы C_{2v} , которая достраивается при помощи координации хелатной карбоксилатной группы ($\text{Gd}-\text{O}$ 2.462 Å) и двух молекул μ_2 -6-метил-2-пиридона ($\text{Gd}-\text{O}$ 2.408 Å). При этом протоны NH -группы μ_2 -6-метил-2-пиридона образуют внутримолекулярные водородные связи с атомами кислорода хелатной карбоксилатной группы ($\text{N}\dots\text{O}$ 2.849(3) Å, $\angle\text{NHO}$ 156°). В кристаллической упаковке соединения III каждый четырехядерный фрагмент в плоскости ac имеет противоположную направленность относительно каждого соседнего аналогичного фрагмента (рис. 8а), тогда как вдоль оси c (рис. 8б) параллельные слои тетраядерных молекулярных фрагментов укладываются послойно в противоположных направлениях относительно каждого слоя.

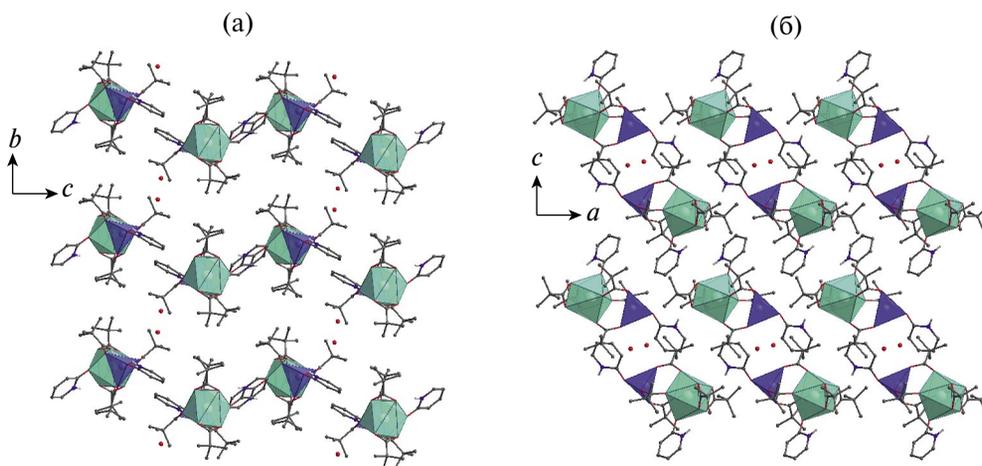


Рис. 6. Кристаллическая упаковка соединения I вдоль кристаллографической оси a (а) и оси b (б) (атомы водорода сольватных молекул воды не показаны).

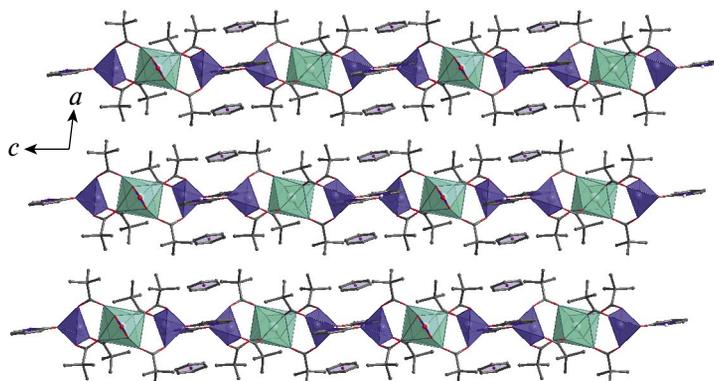


Рис. 7. Кристаллическая упаковка соединения II.

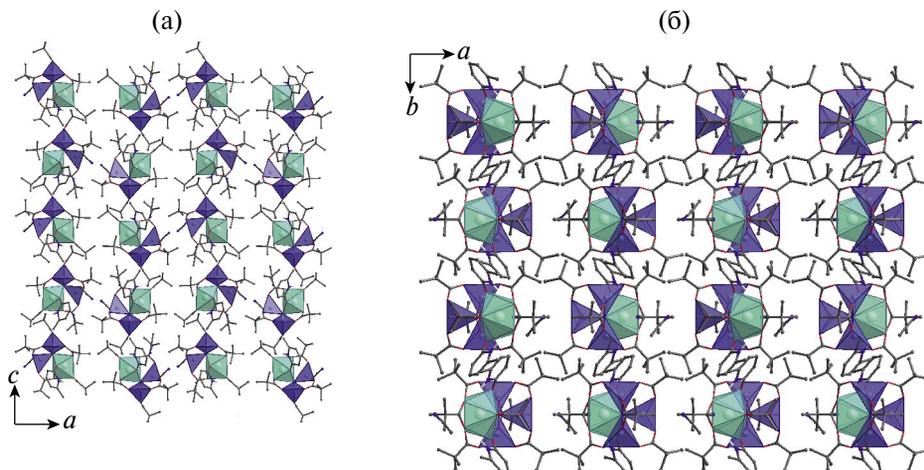


Рис. 8. Кристаллическая упаковка комплекса III вдоль оси a (а) и оси c (б).

Трехъядерный фрагмент комплекса IV (рис. 4), образующийся при замене $[\text{Gd}(\text{Piv})_3]_n$ на $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, аналогичен строению комплекса II, в котором так же, как и в II, протоны NH-групп 6-метил-2-пиридона участвуют в образовании пары межмолекулярных водородных связей с атомом кислорода координированной молекулы лиганда соседней молекулы комплекса ($\text{N}\dots\text{O}$ 2.985(6) и 2.977(6) Å, $\angle\text{NHO}$ 149° и 165°). Из-за присутствия другой сольватной молекулы соединение кристаллизуется в другой моноклинной пространственной группе $P2_1/c$ без образования стекинг-взаимодействий. В кристаллической упаковке молекулы комплекса IV укладываются, образуя условные ряды в плоскости ac (рис. 9а). При этом трехъядерные фрагменты в каждом ряду укладываются противоположно относительно соседнего аналогичного фрагмента и через ряд укладываются парал-

лельно друг другу вдоль кристаллографической оси a (рис. 9б). При этом эти ряды в кристалле имеют противоположную направленность относительно такого же соседнего ряда.

Как было сказано выше, использование Et_3N способствует депротонированию лиганда и образованию гексаъядерного гетерометаллического комплекса V (рис. 5), которое кристаллизуется в триклинной пространственной группе $P\bar{1}$ — молекула симметрична относительно центра инверсии. Два симметричных структурных фрагмента $\text{Zn}_2\text{Gd}(\text{OH})(\text{Piv})_3(\text{hp})_3(\text{Hhp})_2$ ($\text{Zn}\dots\text{Gd}$ 3.701 Å и 3.810 Å) связаны друг с другом посредством четырех мостиковых μ_2 -2-пиридонатных анионов ($\text{Zn}-\text{N}$ 1.946(14) и 1.99(2) Å, $\text{Gd}-\text{O}$ 2.292(11) и 2.331(10) Å). Внутри каждого структурного фрагмента металлоцентры связаны между собой мостиковой μ_3 -OH-группой ($\text{Zn}-\text{O}$ 1.926(9)

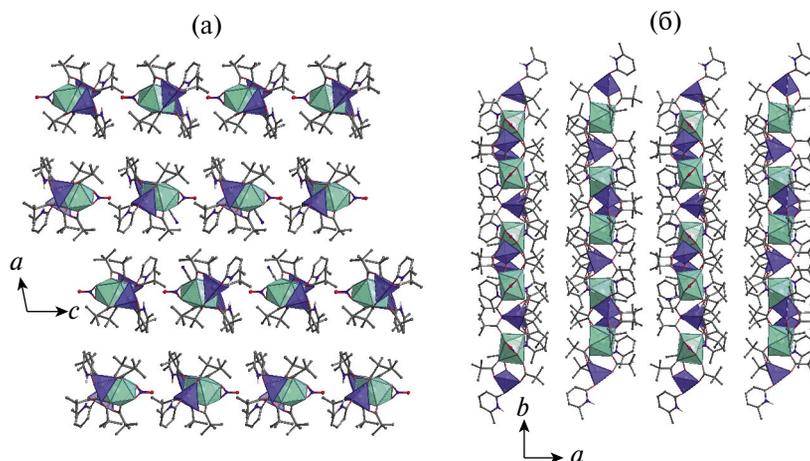


Рис. 9. Кристаллическая упаковка комплекса IV вдоль оси b (а) и вдоль оси c (б).

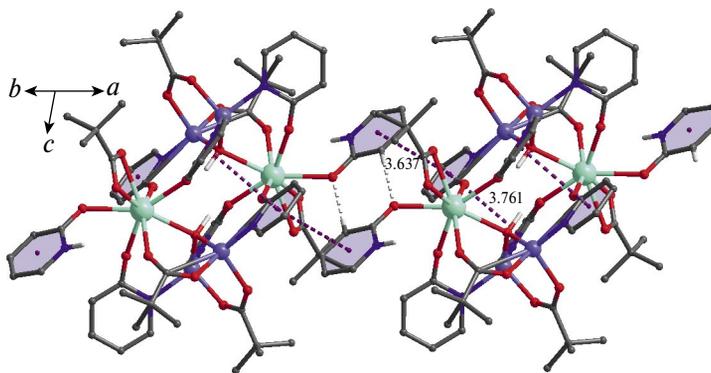


Рис. 10. Система водородных связей и внутри- и межмолекулярные стекинг-взаимодействия в соединении V.

и 1.974(9) Å, Gd–O 2.508(8) Å). Два атома Zn(II) связаны друг с другом μ_2 -мостиковой карбоксилатной группой (Zn–O 1.958(13) и 2.001(11) Å), а с атомом Gd(III) связаны дополнительными μ_2 -мостиковыми карбоксилатными (Gd–O 2.301(18) Å, Zn–O 1.950(17) Å) и μ_2 -мостиковыми 2-пиридонатными анионами (Zn–N 2.080(10) Å, Gd–O 2.324(13) Å). При этом атомы азота пиридинового кольца лиганда формируют координационные связи только с атомами Zn, которые находятся в тетраэдрическом окружении. В структурном фрагменте один атом Zn имеет окружение ZnO_2N_2 , а другой — ZnO_3N . Атом Gd находится в координационном окружении восьми атомов кислорода, находящихся в вершинах искаженного треугольного додекаэдра D_{2d} , сформированного дополнительной хелатно связанной карбоксилатной группой (Gd–O 2.431(9) и 2.438(10) Å) и нейтральной молекулой 2-пиридона (Gd–O 2.453(9) Å). Структурные фрагменты также участвуют в образовании бифуркатной водородной связи между протоном OH-группы и атомами кислорода двух 2-пиридонатных анионов (O...O 2.931(18) и 3.144(15) Å, \angle ОНО 137° и 121°). Пиридиновые кольца мостиковых 2-пиридонатных анионов, связывающих симметричные фрагменты, участвуют во внутримолекулярных π – π -взаимодействиях — расстояния между центроидами взаимодействующих фрагментов и угол между плоскостями равны 3.761(4) Å и 17.6(4)° соответственно (рис. 10). Одно из этих пиридиновых колец участвует в межмолекулярном стекинг-взаимодействии с кольцом 2-пиридона соседней гексаядерной молекулы — расстояния между центроидами взаимодействующих фрагментов и угол между плоскостями равны 3.637(9) Å и 16.3(9)° соответственно. Каждая координированная молекула 2-пиридона участвует в формировании пары межмолекулярных водородных связей с атомом кислорода анало-

гичной координированной молекулы лиганда соседней молекулы комплекса (C...O 2.878(14), \angle СНО 148°). В кристаллической упаковке молекулы комплекса V укладываются параллельно друг другу по каждой кристаллографической оси (рис. 11).

Таким образом, в этой работе показано, как 2-гидроксипиридин и его 6-метил-производное в качестве нейтральных лигандов в пивалатных системах стабилизируют би- и трехъядерные гетерометаллические Zn–Gd структуры, аналогичные известным 3d-4f карбоксилатным комплексам с различными N- или O-донорными лигандами. Следует отметить устойчивость 2-пиридон-карбоксилатных комплексов I и III к действию триэтиламина, которая, вероятно, может быть обусловлена сильно поляризованной карбонильной группой прочно связанной с металлоцентром. Комплекс III с тетраэдрическим металлофрагментом $Zn_3Gd(\mu_4-O)$ является структурно близким аналогом оксо-карбоксилатного комплекса $[Zn_4O(O_2CR)_6]$ (R = Me, ^tBu, Ph, C₆F₅) [50–52] и интересен как индивидуальное соединение в развитии химии гетерометал-

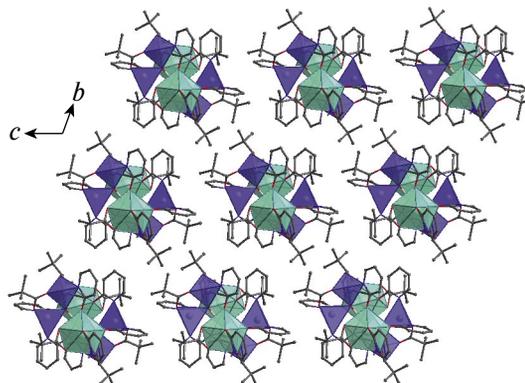


Рис. 11. Вид кристаллической упаковки гексаядерного комплекса V вдоль оси a.

лических соединений, как вторичный блок для сборки металл-органических координационных полимеров и как прекурсор для сложных оксидов. Показано, что переход от 2-пиридона к анионной форме 2-гидроксипиридина обуславливает мостиковую роль лиганда и наращивание металлоостова до гексаядерного в V, состоящего из двух фрагментов треугольной формы $Zn_2Gd(\mu_3-OH)(\mu-Piv)_2(\mu-hp)$, связанных четырьмя мостиковыми hp и внутримолекулярными бифуркатными H -связями.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Рентгенодифракционные исследования, элементный анализ и ИК-спектроскопия проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00188).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bera M.K., Sarmah S., Santra D.C. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2024. V. 501. P. 215573. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215573>
2. Petrus R., Kowaliński A. // *Preprints.* 2024. P. 2024020536. <https://doi.org/10.20944/preprints202402.0536.v1>
3. Уварова М.А., Тайдаков И.В., Шмелев М.А. и др. // *Коорд. химия.* 2023. Т. 49. № 12. С. 744. <https://doi.org/10.31857/S0132344X23700329> (Uvarova M.A., Taydakov I.V., Shmelev M.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. № 12. P. 784) <https://doi.org/10.1134/s1070328423600882>
4. Sidorov A.A., Gogoleva N.V., Bazhina E.S. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 7. P. 1093. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1212>
5. Li Y., Yang Y.D., Ge R. et al. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 23. P. 8746. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00644>
6. Wang H.L., Zhu Z.H., Peng J.M. et al. // *J. Cluster Sci.* 2022. V. 33. № 4. P. 1299. <https://doi.org/10.1007/s10876-021-02084-7>
7. Mata J.A., Hahn F.E., Peris E. // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 5. P. 1723. <https://doi.org/10.1039/C3SC53126K>
8. Niekerk A., Chellan P., Marolie S.F. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 30. P. 3432. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900375>
9. De S., Nag S. // *Rev. Inorg. Chem.* 2024. V. 44. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1515/revic-2023-0007>
10. López-Hernández J.E., Contel M. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2023. V. 72. P. 102250. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2022.102250>
11. Агешина А.А., Уварова М.А., Неведов С.Е. // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 10. С. 1334. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15100025> (Ageshina A.A., Uvarova M.A., Nefedov S.E. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 10. P. 1218) <https://doi.org/10.1134/S0036023615100022>
12. Уварова М.А., Луценко И.А., Никифорова М.Е. и др. // *Коорд. химия.* 2022. Т. 48. № 8. С. 451. <https://doi.org/10.31857/S0132344X22080072> (Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Nikiforova M.E. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2022. V. 48. № 8. P. 457) <https://doi.org/10.1134/S1070328422080073>
13. Зорина-Тихонова Е.Н., Ямбулатов Д.С., Кискин М.А. и др. // *Коорд. химия.* 2020. Т. 46. № 2. С. 67. <https://doi.org/10.31857/S0132344X20020103> (Zorina-Tikhonova E.N., Yambulatov D.S., Kiskin M.A. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2020. V. 46. № 2. P. 75) <https://doi.org/10.1134/S1070328420020104>
14. Uvarova M.A., Lutsenko I.A., Babeshkin K.A. et al. // *CrystEngComm.* 2023. V. 25. № 48. P. 6786. <https://doi.org/10.1039/d3ce00813d>
15. Гольдберг А.Е., Кискин М.А., Сидоров А.А. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 5. С. 829 (Goldberg A.E., Kiskin M.A., Sidorov A.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 5. P. 849) <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0133-8>
16. Lutsenko I.A., Baravikov D.E., Koshenskova K.A. et al. // *RSC Adv.* 2022. V. 12. № 9. P. 5173. <https://doi.org/10.1039/D1RA08555G>
17. Rubtsova I.K., Melnikov S.N., Shmelev M.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 6. P. 722. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.11.011>
18. Rad N.E., Junk P., Deacon G.B., Taydakov I. V. et al. // *Aust. J. Chem.* 2020. V. 73. № 6. P. 520. <https://doi.org/10.1071/ch19417>
19. Petrov P.A., Laricheva Y.A., Sukhikh T.S. et al. // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 16. P. 7047. <https://doi.org/10.1039/d1nj00195g>
20. Сидоров А.А., Никифорова М.Е., Пахмутова Е.В. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2006. № 11. С. 1851 (Sidorov A.A., Nikiforova M.E., Pakhmutova E.V. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2006. V. 55. № 11. P. 1920) <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0533-3>
21. McConnell S., Motevalli M., Thornton P. // *Polyhedron.* 1995. V. 14. № 3. P. 459. [https://doi.org/10.1016/0277-5387\(94\)00431-D](https://doi.org/10.1016/0277-5387(94)00431-D)
22. Никифорова М.Е., Каюмова Д.Б., Малкерова И.П. и др. // *Коорд. химия.* 2023. Т. 49. № 5. С. 290. <https://doi.org/10.31857/S0132344X22600333> (Nikiforova M.E., Kayumova D.B., Malkerova I.P. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2023. V. 49. № 5. P. 286) <https://doi.org/10.1134/s1070328422600528>

23. *Nikiforova M.E., Kiskin M.A., Bogomyakov A.S. et al.* // *Inorg. Chem. Commun.* 2011. V. 14. № 2. P. 362. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.11.033>
24. *Заузолкова Н.В., Никуфорова М.Е., Кискин М.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 2. С. 267 (*Zauzolkova N.V., Nikiforova M.E., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 2. P. 273). <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0046-6>
25. *Rosado Piquer L., Dey S., Castilla Amorós L. et al.* // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 33. P. 12440. <https://doi.org/10.1039/c9dt02567g>
26. *Уварова М.А., Агешина А.А., Гринева А.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 5. С. 633. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15050189> (*Uvarova M.A., Ageshina A.A., Grineva A.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 5. P. 566). <https://doi.org/10.1134/S0036023615050186>
27. *Перова Е.В., Яковлева М.А., Баранова Е.О. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 5. С. 768 (*Perova E.V., Yakovleva M.A., Baranova E.O. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 5. P. 714). <https://doi.org/10.1134/S0036023610050104>
28. *Umakoshi K., Yamauchi Y., Nakamiya K. et al.* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 12. P. 3907. <https://doi.org/10.1021/ic026196g>
29. *Ardizzoia G.A., La Monica G., Cenini S. et al.* // *Dalton Trans.* 1996. V. 7. P. 1351. <https://doi.org/10.1039/DT9960001351>
30. *Miras H.N., Zhao H., Herchel R. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 2008. № 30. P. 4745. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800349>
31. *Trenerry M.J., Wallen C.M., Brown T.R. et al.* // *Nat. Chem.* 2021. V. 13. № 12. P. 1221. <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00797-w>
32. *Kawamura T., Maeda M., Miyamoto M. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 32. P. 8136. <https://doi.org/10.1021/ja9712940>
33. *Cotton F.A., Kim Y., Yokochi A.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1995. V. 236. № 1–2. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04609-D](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04609-D)
34. *Фомина И.Г., Чернышев В.В., Великодный Ю.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 2. С. 429 (*Fomina I.G., Chernyshev V.V., Velikodnyi Yu.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. № 2. P. 427). <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0057-6>
35. *Доброхотова Ж.В., Фомина И.Г., Александров Г.Г. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2009. Т. 54. № 5. С. 727 (*Dobrokhotova Zh.V., Fomina I.G., Aleksandrov G.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. № 5. P. 668). <https://doi.org/10.1134/S0036023609050040>
36. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
37. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
38. *Alvarez S., Avnir D., Llundell M. et al.* // *New J. Chem.* 2002. V. 26. P. 996. <https://doi.org/10.1039/B200641N>
39. *Boyle T.J., Raymond R., Boye D.M. et al.* // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. № 34. P. 7837. <https://doi.org/10.1039/c002492a>
40. *Кискин М.А., Доброхотова Ж.В., Богомяков А.С. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 6. С. 1488 (*Kiskin M.A., Dobrokhotova Z.V., Bogomyakov A.S. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2016. V. 65, № 6. P. 1488). <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1475-z>
41. *Li Y., Zhang C., Yu J. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. V. 445. P. 110. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.02.035>
42. *Boyle T.J., Raymond R., Boye D.M. et al.* // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. № 34. P. 8050. <https://doi.org/10.1039/c002492a>
43. *Wu B.* // *J. Chem. Crystallogr.* 2003. V. 33. № 3. P. 203. <https://doi.org/10.1023/A:1023553627215>
44. *Cui Y., Qian Y.T., Huang J.S.* // *Polyhedron.* 2001. V. 20. № 15–16. P. 1795. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00714-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00714-8)
45. *Егоров Е.Н., Михалева Е.А., Кискин М.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2013. № 10. С. 2141 (*Egorov E.N., Mikhalyova E.A., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. № 10. P. 2141). <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0313-9>
46. *Бурковская Н.П., Орлова Е.В., Кискин М.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2011. № 12. С. 2442 (*Burkovskaya N.P., Orlova E.V., Kiskin M.A. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 12. P. 2490. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0384-4>
47. *Шмелев М.А., Воронина Ю.К., Чекурова С.С. и др.* // *Коорд. химия.* 2021. Т. 47. № 8. С. 489. <https://doi.org/10.31857/S0132344X21080089> (*Shmelev M.A., Voronina Yu.K., Chekurova S.S.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 8. P. 551). <https://doi.org/10.1134/S1070328421080078>
48. *Perrin D.D., Dempsey B., Serjeant E.P.* *pKa Prediction for Organic Acids and Bases.* London: Chapman and Hall, 1981. V. 1. 146 p.
49. *Kiskin M.A., Varaksina E.A., Taydakov I.V. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 482. P. 85. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.05.037>
50. *Clegg W., Harbron D. R., Homan C. M. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1991. V. 186. № 1. P. 51. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)87930-X](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87930-X)
51. *Koyama H., Saito Y.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1954. V. 27. № 2. P. 112. <https://doi.org/10.1246/bcsj.27.112>
52. *McCowan C.S., Groy T.L., Caudle M.T.* // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. № 5. P. 1120. <https://doi.org/10.1021/ic010885v>

The Role of 2-Hydroxypyridine in the Formation of Pivalate Zn–Gd Complexes

M. E. Nikiforova^{a,*}, M. A. Kiskin^a, A. A. Sidorov^a, M. A. Uvarova^a, and I. L. Eremenko^a

^a Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: nikiforova.marina@gmail.com

The reactions of $[\text{Zn}(\text{Piv})_2]_n$ and $[\text{Gd}(\text{Piv})_3]_n$ or $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with 2-hydroxypyridine (Hhp) or its 6-methyl derivative (Hmhp) afford heterometallic complexes $[\text{ZnGd}(\text{Piv})_5(\text{Hhp})_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Zn}_2\text{Gd}(\text{Piv})_6(\text{Hhp})_2\text{NO}_3] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ (II), $[\text{Zn}_3\text{GdO}(\text{Piv})_7(\text{Hmhp})_2] \cdot \text{MeCN}$ (III) и $[\text{Zn}_2\text{Gd}(\text{Piv})_6(\text{Hmhp})_2\text{NO}_3] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (IV) respectively. In the carboxylate metal cage of the synthesized complexes, the Hhp and Hmhp molecules in the form of 2-pyridone are coordinated by the metal atoms via the monodentate mode through the oxygen atoms. The introduction of Et_3N into the reaction with $[\text{Zn}(\text{Piv})_2]_n$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and Hhp is found to result in the formation of compound $[\text{Zn}_4\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{Piv})_6(\text{hp})_6(\text{Hhp})_2]$ (V) in which the 2-hydroxypyridine anions perform the bridging function. The molecular structures of complexes I–V are determined by XRD (CIF files CCDC nos. 2365419–2365423).

Keywords: zinc(II), gadolinium(III), 2-hydroxypyridine, 6-methyl-2-hydroxypyridine, 2-pyridonate, 2-pyridone, structure, heterometallic complexes