

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАРКАСОВ НА ОСНОВЕ
5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-ФОСФОНАТОФЕНИЛ)ПОРФИРИНАТА НИКЕЛЯ(II),
ОБРАЗОВАННЫХ ЗА СЧЕТ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ****А.А. Синельщикова¹, Ю.Ю. Енакиева¹, М.С. Григорьев¹, Ю.Г. Горбунова^{1,2}**¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: asinelshchikova@gmail.com, yulia.enakieva@gmail.com

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РоссияСтатья поступила
03.12.2021С доработки
08.01.2022Принята к публикации
10.01.2022

Кристаллизацией фосфонатофенилпорфирина никеля(II) в сольвотермальных условиях получены два трехмерных каркаса состава $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{3.5}(\text{Ni-H}_{4.5}\text{TPPP}) \cdot \text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4(\text{Ni-H}_4\text{TPPP})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) ($\text{Ni-H}_x\text{TPPP}$ — 5,10,15,20-тетракис(4-фосфонатофенил)порфирилат никеля(II), x — число протонов фосфонатных групп, ДМФА — N,N-диметилформамид). Кристаллические структуры **1** и **2** установлены методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. Показано, что оба каркаса стабилизированы за счет формирования множественных межмолекулярных водородных связей. Частичное депротонирование фосфонатных групп обуславливает образование анионных каркасов, заряд которых компенсируется наличием катионов диметиламмония (ДМА), являющихся продуктом деструкции растворителя. Система водородных связей в каркасах **1** и **2** представлена двумерными слоями плоскости ab , которые расположены вдоль параллельно открытым одномерным каналам. Установлено, что наличие именно кристаллизационной воды в каркасе **2** приводит к увеличению числа водородных связей и типов связывания фосфонатных групп порфирина, что может повлиять на протонпроводящие свойства материала.

DOI: 10.26902/JSC_id92283

Ключевые слова: порфирилфосфонаты, порфирилат никеля(II), функционализированные порфирины, фосфоновые кислоты, водородная связь, рентгеноструктурный анализ, HOF.

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические пористые каркасы — это удобная платформа для разработки новых функциональных материалов. Металл-органические координационные полимеры (metal-organic frameworks, MOFs) и ковалентные органические каркасы (covalent organic frameworks, COFs) обеспечивают разнообразие свойств материалов за счет возможности дизайна структуры и, как результат, тонкой настройки размера пор, значений удельной поверхности, стабильности и других характеристик таких систем [1, 2]. Наряду с огромным прогрессом в изучении MOFs и COFs, большое внимание уделяется родственному классу каркасов, образованных за счет множественных межмолекулярных водородных связей (hydrogen-bonded organic frameworks, HOFs) [3]. Простая процедура синтеза и минимальное по сравнению с MOFs и COFs воздействие на окружающую среду процессов получения HOFs — ключевые факторы для интенсивного роста исследований данных материалов. В результате в настоящий момент получены каркасы HOFs,

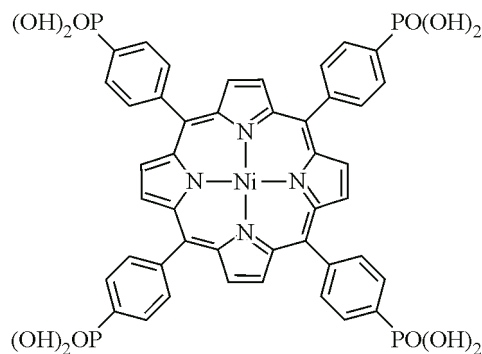


Рис. 1. Строение 5,10,15,20-тетракис(4-фосфонатофенил)порфирина никеля(II)

которые демонстрируют высокую эффективность в адсорбции газов [4—6], применяются в качестве люминесцентных материалов [7, 8], гетерогенных катализаторов [9, 10], в биотехнологии и медицине [11, 12]. Кроме того, будучи стабилизированными за счет водородных связей, каркасы HOFs представляют особый интерес в качестве протонпроводящих систем, эффективность которых напрямую зависит от возможности материалов формировать множественные взаимодействия такого типа. С этой точки зрения порфиринилфосфоновые кислоты, обладающие как большим разнообразием способов связывания с катионами различных металлов, так и возможностью образования множественных водородных связей, — это перспективные строительные блоки для направленного синтеза каркасов с определенными физико-химическими характеристиками [13—23]. Так, наличие упорядоченной системы водородных связей обуславливает возникновение в материалах протонной проводимости, значение которой достигает рекордных показателей [17, 18, 21]. Следует отметить высокую кристалличность указанных каркасов, которая позволяет подробно изучать механизмы протонной проводимости, определять структуру материалов при использовании данных рентгеноструктурного анализа (РСА) и моделировать их строение для улучшения данного параметра. С этой точки зрения, изучение возможных кристаллических модификаций порфиринилфосфонатов, полученных в различных условиях, необходимо для определения не только всех возможных типов взаимодействия функциональных групп органического лиганда, но и фазовой чистоты материалов, исследуемых в качестве протонных проводников. Природа и количество кристаллизационных молекул растворителя в каркасе может существенно влиять на функциональные свойства HOFs [8, 24], а типы связывания фосфонатных групп могут сказываться на величинах протонной проводимости.

В данной работе получены и структурно охарактеризованы два каркаса состава $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{3.5}(\text{Ni}-\text{H}_{4.5}\text{TRPP}) \cdot \text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4(\text{Ni}-\text{H}_4\text{TRPP})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{DMFA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) ($\text{Ni}-\text{H}_x\text{TRPP}$ — 5,10,15,20-тетракис(4-фосфонатофенил)порфиринат никеля(II), x — число протонов фосфонатных групп, рис. 1), стабилизированные за счет образования межмолекулярных упорядоченных водородных связей. Выявлены особенности кристаллических структур и системы водородных связей каркасов **1**, **2** и проведен сравнительный анализ кристаллографических данных полученных материалов. Одно из важных различий каркасов **1** и **2** — наличие кристаллизационной воды во втором случае. Это приводит к увеличению числа водородных связей, типов связывания фосфонатных групп и, как следствие, может влиять на протонпроводящие свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты и растворители: тригидрат нитрата меди(II) ХЧ, октагидрат цирконий(IV) оксохлорида (98 %, ABCR), пентилфосфоновая кислота ХЧ, ацетон ОСЧ, метанол (Merck), тетрагидрофуран ОСЧ, N,N-диметилформамид (99.8 %, ABCR) использовались без до-

полнительной очистки. Хлороформ марки ХЧ предварительно высушивали и перегоняли над гидридом кальция.

5,10,15,20-Тетракис(4-фосфонатофенил)порфирилат никеля(II) (**Ni-H₈TPPP**) синтезирован по опубликованной методике [17].

Синтез $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{3.5}(\text{Ni-H}_{4.5}\text{TPPP}) \cdot \text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**). Смесь **Ni-H₈TPPP** (0.059 г, 0.006 ммоль), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.043 г, 0.018 ммоль) и пентилфосфоновой кислоты (0.045 г, 0.3 ммоль) в 1.15 мл смеси растворителей ДМФА/Н₂О (1:0.15, об./об.) выдерживали в закрытой стеклянной вials в ультразвуковой бане до полного растворения реагентов. Полученную реакцию смесь нагревали при 85 °С в течение 72 ч в сольвотермальных условиях. Образовавшиеся темно-красные кристаллы исследовали методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа.

Синтез $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4(\text{Ni-H}_4\text{TPPP})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**). Смесь **Ni-H₈TPPP** (0.059 г, 0.006 ммоль), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (0.0058 г, 0.018 ммоль) и пентилфосфоновой кислоты (0.136 г, 0.89 ммоль) в 1.15 мл смеси растворителей ДМФА/Н₂О (1:0.15, об./об.) выдерживали в закрытой стеклянной вials в ультразвуковой бане до полного растворения реагентов. Полученную реакцию смесь нагревали при 85 °С в течение 72 ч в сольвотермальных условиях. Образовавшиеся темно-красные кристаллы исследовали методом монокристалльного РСА.

Структурная характеристика 1 и 2. Дифракционные данные для монокристаллов **1** и **2** получены при 100 К на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA Apex II ($\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$). Параметры элементарных ячеек уточняли по всему массиву данных [25]. В экспериментальные интенсивности рефлексов вносили поправки на поглощение с использованием программы SADABS [26]. Структуры расшифровывали прямым методом (SHELXS97 [27]) и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018 [28]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы Н размещали в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными факторами, равными 1.2 (группы CH_2 , NH_2 , OH) или 1.5 (группы CH_3) эквивалентного изотропного фактора атома С, N или О, с которым они связаны. Положение атомов Н на фосфонатных группах и молекулах воды уточняли, накладывая команду DFIX: для фосфонатных групп длина связей О—Н устанавливалась 0.82 Å, для воды длина связей О—Н устанавливалась 0.85 Å, расстояние Н...Н принималось равным 1.35 Å. Вклад разупорядоченных молекул растворителя в порах учтен с помощью процедуры SQUEEZE программного пакета PLATON [29]. Для структуры **1** в элементарной ячейке обнаружена одна полость объемом 331 Å³, в которой содержалось 95 электронов, что может соответствовать двум молекулам ДМФА и двум молекулам воды на ячейку. Для структуры **2** обнаружена одна полость объемом 37 Å³, в которой содержалось 10 электронов, что может соответствовать одной молекуле воды на ячейку. Итоговые химические формулы, молекулярная масса, величины $F(000)$ и ρ_{calc} в CIF-файлах приведены для уточненных химических формул, как рекомендуется на сайте PLATON (<https://www.platonsoft.nl/platon/pl000303.html>), без учета удаленной электронной плотности. При этом, CIF-файлы содержат соответствующие комментарии о количестве удаленной электронной плотности и числе сольватных молекул, к которым она относилась.

Параметры эксперимента и окончательные факторы расходимости приведены в табл. 1. Координаты атомов и величины тепловых параметров кристаллических структур **1** и **2** депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных под номерами CCDC 2088652 и 2088651 соответственно.

Анализ открытых каналов и определение их диаметров проводили в программном пакете для пористых материалов Zeo⁺⁺ [30] с использованием радиусов зонда 1.2 Å (молекула водорода) и 1.4 Å (молекула воды). Для обоих случаев получены одинаковые значения размеров каналов. В терминологии программы D_f (free sphere) соответствует наибольшей сфере, способной мигрировать по системе каналов (диаметр самого узкого окна); D_{if} (included free sphere) соответствует диаметру наибольшей сферы, которая может быть включена в полости на протяжении системы каналов (диаметр самой широкой полости). Анализ системы водородных связей про-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур
 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{3.5}(\text{Ni-H}_{4.5}\text{TRPP}) \cdot \text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4(\text{Ni-H}_4\text{TRPP})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Параметр	1	2
Номер в КБСД	2088652	2088651
Формула в уточнении	$\text{C}_{44}\text{H}_{28.5}\text{N}_4\text{NiO}_{12}\text{P}_4 \cdot 3.5(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})$	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{NiO}_{12}\text{P}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO} \cdot 3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})$
Брутто-формула	$\text{C}_{51}\text{H}_{56.5}\text{N}_{7.5}\text{NiO}_{12}\text{P}_4$	$\text{C}_{55}\text{H}_{73}\text{N}_9\text{NiO}_{16}\text{P}_4$
M , г/моль	1149.13	1298.81
Температура, К	100(2)	100(2)
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a, b, c , Å	9.7288(4), 17.0369(8), 19.0735(9)	10.3458(2), 15.5311(4), 19.9106(5)
α, β, γ , град	106.319(2), 104.700(2), 98.687(2)	81.770(1), 78.461(2), 84.274(1)
V , Å ³	2849.3(2)	3093.97(13)
Z	2	2
$D_{\text{выч}}$, г/см ³	1.339	1.394
μ , мм ⁻¹	0.517	0.490
$F(000)$	1198.0	1364.0
Размеры кристалла, мм	0.32×0.2×0.18	0.3×0.24×0.16
Область сканирования по 2θ , град	8.466—54.998	8.304—55
Диапазон индексов h, k, l	$-12 \leq h \leq 12, -22 \leq k \leq 22, -24 \leq l \leq 24$	$-12 \leq h \leq 13, -20 \leq k \leq 20, -25 \leq l \leq 25$
N_{hkl} измеренных / независимых	24717 / 12864	23932 / 13888
$R_{\text{int}} / R_{\sigma}$	0.0639 / 0.1307	0.0378 / 0.0751
Число уточняемых параметров	672	798
GOOF по F^2	1.035	1.015
R -факторы (по $I \geq 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0779, wR_2 = 0.1925$	$R_1 = 0.0474, wR_2 = 0.0970$
R -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.1476, wR_2 = 0.2302$	$R_1 = 0.0801, wR_2 = 0.1094$
Остаточная электронная плотность (макс. / мин.), е/Å ³	3.04 / -0.99	0.58 / -0.46

водился в программном пакете ToposPro, где удастся четко визуализировать систему водородных связей в программе IsoCryst [31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристаллы соединений $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{3.5}(\text{Ni-H}_{4.5}\text{TRPP}) \cdot \text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4(\text{Ni-H}_4\text{TRPP})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{ДМФА} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) получены в сольвотермальных условиях в смеси растворителей ДМФА/Н₂О при соотношении 1:0.15 (об./об.). Различие условий синтеза заключалось в использовании разных солей металлов: тригидрата нитрата меди(II) при синтезе каркаса **1** и оксохлорида циркония(IV) при синтезе каркаса **2**. Несмотря на присутствие в обоих реакционных смесях избытка соли металла, не наблюдалось связывания фосфонатных групп лиганда с катионами металлов, и в качестве продуктов реакции образовались трехмерные каркасы на основе 5,10,15,20-тетракис(4-фосфонатофенил)порфирина никеля(II) (рис. 1), стабилизированные за счет формирования множественных межмолекулярных водородных связей.

Оба каркаса имеют за счет частичного депротонирования фосфонатных групп отрицательный заряд, который компенсируется в структурах катионами ДМА, являющимися продуктом термической деструкции растворителя при проведении данных реакций (рис. 2). Следует отме-

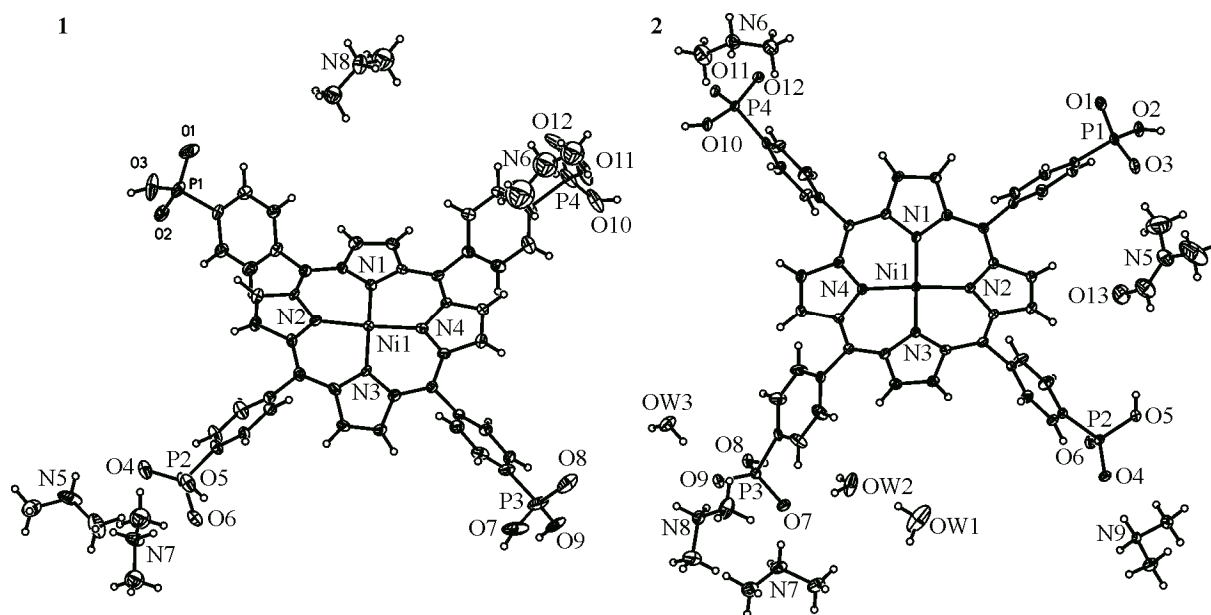


Рис. 2. Симметрически независимая часть элементарной ячейки каркасов **1** и **2**

тить, что структура **1** новая, в то время как структура **2** идентична таковой каркаса **UPC-H5**, данные о котором опубликованы ранее [21]. Однако более высокое качество кристалла соединения **2** наряду с меньшими величинами тепловых параметров и более низким по сравнению с опубликованными данными фактором сходимости позволили провести депонирование данной структуры в Кембриджский банк структурных данных (КБСД). Кроме того, в данной работе впервые выполнен подробный анализ системы водородных связей обеих структур и их сравнение.

Структуры **1** и **2** обладают триклинной сингонией, их пространственная группа $P\bar{1}$, однако объемы и параметры элементарной ячейки несколько различные (табл. 1). Так, объем элементарной ячейки каркаса **2** больше, чем у каркаса **1**, прежде всего за счет наличия трех молекул кристаллизационной воды, занимающих четкие кристаллографические позиции.

Независимая часть ячейки обеих структур содержит одну молекулу порфирина никеля(II), катионы диметиламмония и молекулы растворителя (рис. 2). Обратим внимание на то, что уточнить гостевые сольватные молекулы в структуре **1** не удалось из-за их разупорядоченности. В состав каркаса **2**, наряду с сольватными молекулами ДМФА и воды, входят три молекулы кристаллизационной воды, участвующие в образовании каркаса НОФ и влияющие на строение системы водородных связей. Сольватную молекулу воды в каркасе **2** уточнить не удалось.

В обеих структурах катион никеля(II) находится в центре макроцикла в плоскоквадратном окружении четырех пиррольных атомов азота лиганда. Длины связей Ni—N варьируются в диапазоне 1.936(4)—1.945(4) Å для **1** и 1.927(2)—1.938(2) Å для **2**, что согласуется с данными для других комплексов никеля(II) с порфиринами [18, 32]. Выход металла из плоскости N₄ составляет всего 0.004 Å и 0.005 Å для структур **1** и **2** соответственно. Следует отметить существенное искажение ароматического макроцикла в обеих структурах вследствие малого ионного радиуса атома металла, характерного для порфиринов никеля(II) [18, 32, 33]. Так, максимальные величины выхода атомов углерода из плоскости 24 атомов макрогетероцикла C₂₀N₄ составляют 0.65 Å для каркаса **1** и 0.62 Å для каркаса **2**. Анализ данных величин для всех атомов C₂₀N₄ плоскости при помощи программы NSD online tool [34] свидетельствует о реализации преимущественно рифленной (*ruffled*) конформации молекул порфирина (рис. 3). Отклонение макроцикла от плоского состояния также можно оценить по величинам двугранных углов между плоскостями пиррольных колец и центральной плоскости N₄. Для структуры **1** значения данных углов варьи-

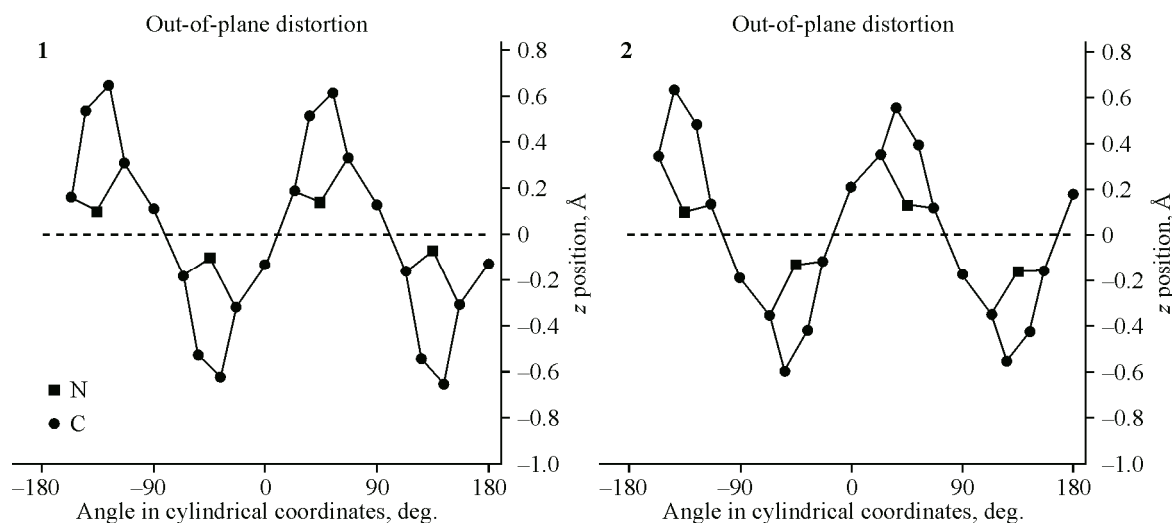


Рис. 3. Отклонение атомов от плоскости 24 атомов макрогетероцикла каркасов **1** и **2**

руются в пределах $11.5(2)$ — $15.1(2)^\circ$, а для структуры **2** — $10.2(1)$ — $14.2(1)^\circ$. Угол разворота противоположных пиррольных колец в порфирине относительно друг друга составляет $26.2(2)^\circ$ и $28.0(2)^\circ$ для **1** и $24.8(1)^\circ$ и $22.5(1)^\circ$ для **2**. Таким образом, параметры искажения центральной части порфиринового макроцикла близки для обоих каркасов.

Интересно отметить, что, несмотря на сопоставимую степень искажения порфиринового макрокольца, разворот фенильных заместителей в них различается существенно (рис. 4).

Так, в случае каркаса **1** углы разворота фенильных колец относительно плоскости N_4 составляют $54.2(2)^\circ$, $50.7(2)^\circ$, $47.8(2)^\circ$ и $51.3(2)^\circ$ для колец C3, C14, C25, C36 соответственно. Для структуры **2** соответствующие величины ближе к перпендикулярному развороту и составляют $55.23(9)^\circ$, $91.68(10)^\circ$, $69.22(11)^\circ$ и $85.48(9)^\circ$ для аналогичных фрагментов молекулы.

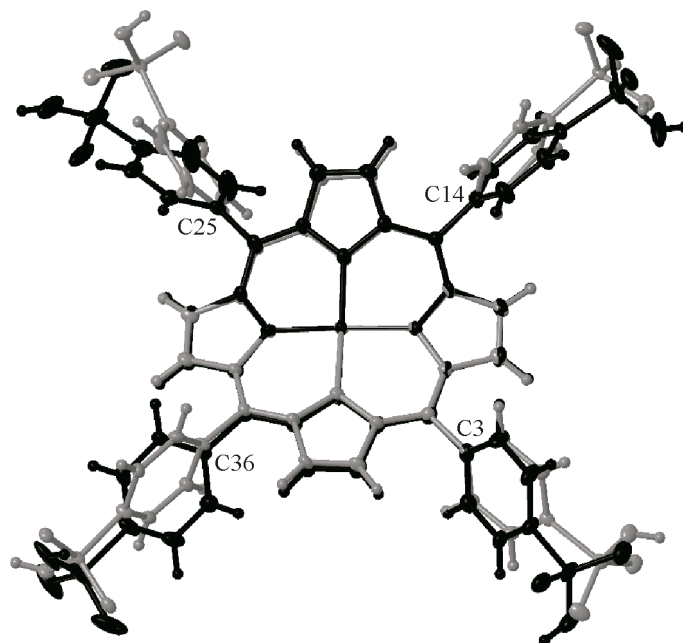


Рис. 4. Сравнение геометрии порфирина никеля(II) в структурах **1** (черный цвет) и **2** (серый цвет)

Фосфонатные группы порфиринов никеля(II) в обеих структурах частично депротонированы, и степень депротонирования в двух структурах также разная. В каркасе **1** каждая фосфонатная группа монодепротонирована, а атом кислорода O9 дополнительно содержит атом водорода с половинной заселенностью. В структуре **2** все фосфонатные группы монодепротонированы. Длины связей P—O варьируются в диапазоне 1.489(4)—1.579(4) Å для **1** и 1.498(2)—1.578(2) Å для **2**, что сопоставимо с аналогичными величинами для металл-органических координационных полимеров на основе используемого порфирина никеля(II) [14, 17]. Все фосфонатные заместители в обеих структурах принимают участие в образовании коротких водородных связей с фосфонатными группами соседних молекул (2.42—2.59 Å) и более длинных — с катионами диметиламмония (2.66—2.86 Å) и молекулами кристаллизационной воды в случае соединения **2**, входящими в состав каркаса (2.74—2.90 Å). Характеристики водородных связей каркасов **1** и **2** приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Наличие кристаллизационной воды в каркасе **2** приводит к увеличению числа водородных связей и типов связывания фосфонатных групп по сравнению с каркасом **1**.

Образование множественных упорядоченных водородных связей — это ключевой фактор формирования стабильных каркасов **1** и **2** с одномерными открытыми каналами вдоль кристаллографической оси *a*, которые заполнены сольватными молекулами растворителей — воды и ДМФА. Свободный объем, рассчитанный в программе PLATON, для составов без сольватных молекул в порах $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_{3.5}(\text{Ni}-\text{H}_{4.5}\text{TPPP})$ (**1**) и $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4(\text{Ni}-\text{H}_4\text{TPPP})(\text{H}_2\text{O})_3$ (**2**) составляет 11.6 % и 11.2 % соответственно. Диаметры самого узкого окна каналов D_f — 3.5 Å и 4.3 Å, а диаметры самой широкой полости системы каналов D_{if} — 5.7 Å и 5.6 Å для **1** и **2** соответственно. Таким образом, текстурные характеристики открытых каналов и доля свободного объема близки для каркасов **1** и **2**.

В обеих структурах система водородных связей представлена двумерными слоями в плоскости *ab*, которые идут параллельно открытым каналам (рис. 5).

Строение данных слоев в структурах **1** и **2** различно, так как каркас **2** содержит кристаллизационную воду (рис. 6*a—c*). В структуре **1** слои представляют собой 2D сеть водородных связей между фосфонатными группами молекул порфирина и компенсирующими заряд решетки катионами диметиламмония (рис. 6*a*), сольватные молекулы растворителя при этом не участвуют

Т а б л и ц а 2

Система водородных связей каркаса **1**

<i>D</i>	H	<i>A</i>	$d(D-H)$, Å	$d(H-A)$, Å	$d(D-A)$, Å	D—H—A, град
O3	H3	O11 ^{#1}	0.83(2)	1.71(3)	2.519(6)	164(8)
O5	H5	O6 ^{#2}	0.82(2)	1.78(3)	2.577(6)	164(7)
O7	H7	O1 ^{#3}	0.82(2)	1.65(2)	2.461(6)	171(8)
O9	H9	O9 ^{#4}	0.84	1.69	2.424(7)	144.4
O10	H10	O2 ^{#5}	0.81(2)	1.71(3)	2.499(6)	166(8)
N5	H5B	O8 ^{#1}	0.91	1.84	2.684(7)	154.0
N5	H5C	O12 ^{#6}	0.91	1.83	2.730(7)	169.5
N6	H6A	O11	0.91	1.84	2.702(8)	156.2
N6	H6B	O4 ^{#6}	0.91	1.98	2.863(9)	164.3
N7	H7B	O8 ^{#1}	0.91	1.90	2.792(7)	165.5
N7	H7C	O6	0.91	1.86	2.762(6)	170.8
N8	H8A	O12 ^{#7}	0.91	1.93	2.743(11)	147.2

^{#1} 1+x, -1+y, +z; ^{#2} 1-x, 1-y, 2-z; ^{#3} 1+x, 1+y, 1+z; ^{#4} 3-x, 2-y, 2-z; ^{#5} 1+x, 1+y, +z; ^{#6} 1-x, 1-y, 1-z;
^{#7} -1+x, +y, +z.

Т а б л и ц а 3

Система водородных связей каркаса **2**

<i>D</i>	H	<i>A</i>	<i>d</i> (D—H), Å	<i>d</i> (H—A), Å	<i>d</i> (D—A), Å	D—H—A, град.
O3	H3	O10 ^{#1}	0.80(2)	1.78(2)	2.577(3)	172(3)
O5	H5	O12 ^{#2}	0.83(2)	1.76(2)	2.586(3)	174(3)
O8	H8	O6 ^{#3}	0.82(2)	1.73(2)	2.540(2)	173(3)
O11	H11	O2 ^{#4}	0.81(2)	1.66(2)	2.467(3)	175(3)
OW1	HW1B	OW2	0.89(2)	1.90(2)	2.779(4)	172(5)
OW2	HW2A	O6 ^{#3}	0.83(2)	1.99(2)	2.783(3)	159(4)
OW2	HW2B	O7	0.83(2)	2.06(2)	2.864(3)	161(4)
OW3	HW3A	O9	0.84(2)	1.90(2)	2.739(3)	173(3)
OW3	HW3B	O4 ^{#4}	0.84(2)	2.06(2)	2.899(3)	174(3)
N6	H6A	O10	0.91	1.86	2.719(3)	156.6
N6	H6B	OW3 ^{#5}	0.91	1.85	2.737(3)	163.3
N7	H7A	O7	0.91	1.77	2.664(3)	168.7
N7	H7B	O12 ^{#6}	0.91	1.80	2.707(3)	171.1
N8	H8B	O9	0.91	1.77	2.670(3)	169.2
N8	H8C	O1 ^{#7}	0.91	1.80	2.703(3)	169.9
N9	H9A	O1 ^{#6}	0.91	1.84	2.743(3)	172.5
N9	H9B	O4	0.91	1.83	2.736(3)	171.5

^{#1} 1+x, -1+y, +z; ^{#2} 2-x, 1-y, 1-z; ^{#3} 2-x, 1-y, -z; ^{#4} -1+x, 1+y, +z; ^{#5} 1-x, 2-y, 1-z; ^{#6} +x, +y, -1+z; ^{#7} 1-x, 1-y, 1-z.

в образовании водородных связей. Напротив, двумерные слои структуры **2** можно рассматривать как одномерные цепочки вдоль направления *a* (желтые сферы, рис. 6с), которые связаны между собой двумя молекулами воды (OW1 и OW2) (розовые сферы, рис. 6с), входящими в сос-

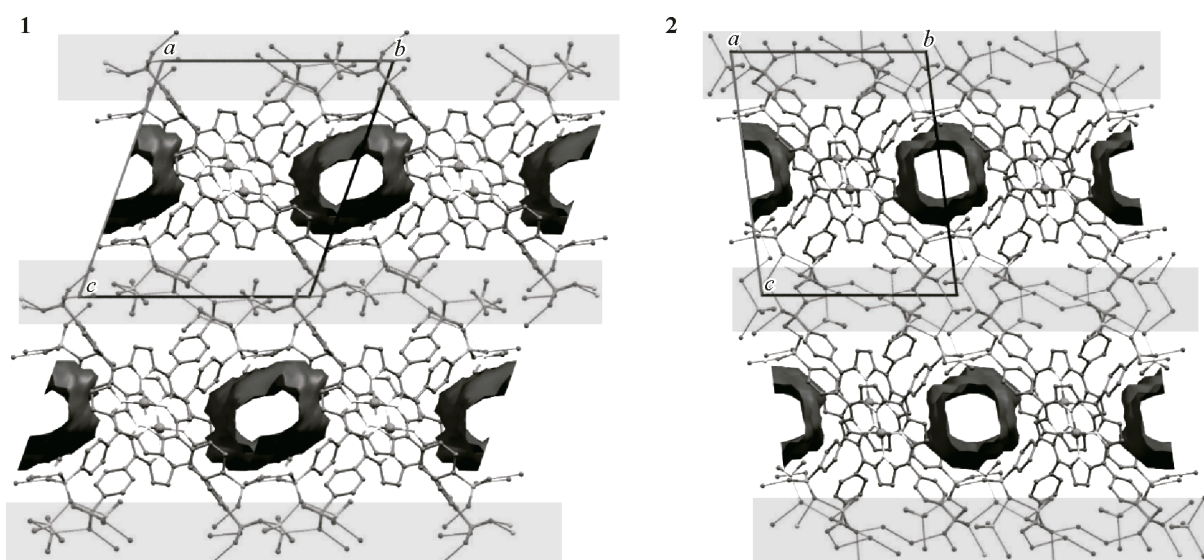


Рис. 5. Упаковка в структурах **1** и **2**. Вид вдоль оси *a*. Гостевые молекулы ДМФА, воды и атомы водорода не показаны. Открытые каналы обозначены темно-серым цветом, двумерные слои водородных связей — светло-серым

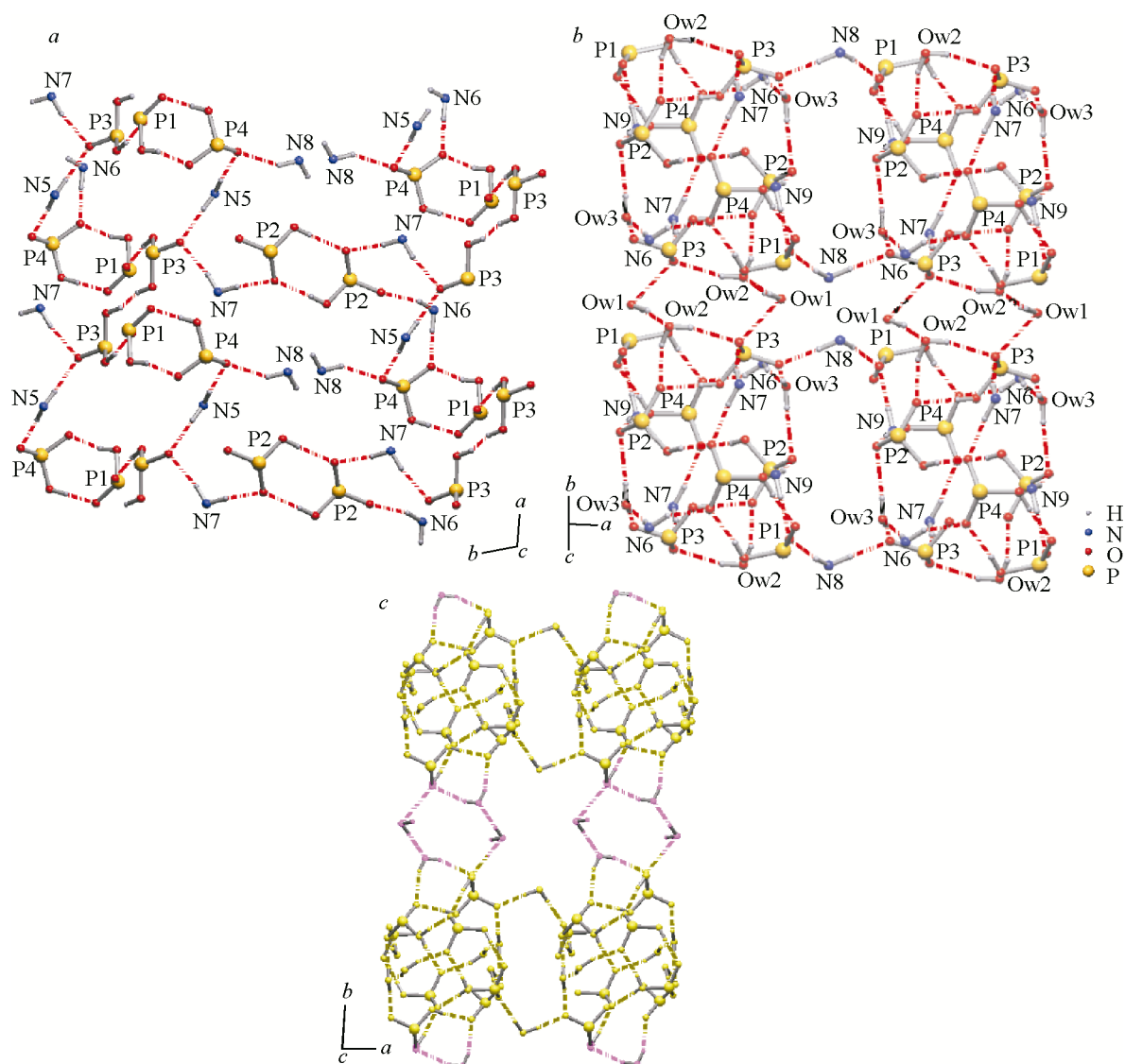


Рис. 6. Двумерные слои водородных связей в структурах **1** (a) и **2** (b, c)

тав каркаса. Третья молекула кристаллизационной воды (OW3) входит в состав 1D цепочек, образованных также фосфонатными группами и катионами диметиламмония. Таким образом, за счет кристаллизационной воды в каркасе **2** увеличивается число водородных связей, изменяется строение двумерных слоев и появляются новые типы связывания фосфонатных групп.

Наличие координационно ненасыщенных фосфонатных групп порфирина, образующих внутреннюю поверхность 1D каналов, наряду с протяженными двумерными сетками водородных связей в каркасах **1** и **2** способно обеспечить быстрый перенос протонов в данных системах. Так, каркас **UPC-H5** демонстрирует значение протонной проводимости $1.85 \cdot 10^{-3}$ См/см при 80 °C и 99 % относительной влажности [21]. Отметим, что изменение содержания воды и строения слоев водородных связей может существенно отразиться на протонпроводящих свойствах материала.

Принимая во внимание возможность образования различных фаз близкого состава в разных экспериментальных условиях, для направленного получения однофазного образца 5,10,15,20-тетраakis(4-фосфонатофенил)порфирилат никеля(II) нагревали в смеси растворителей ДМФА/Н₂O в соотношении 1:0.15 (об./об.) без добавления солей металлов и модуляторов в течение

трех дней. Интересно отметить, что образовавшиеся кристаллы представляют собой третью фазу, параметры элементарной ячейки которой отличны от аналогичных для каркасов **1** и **2**: $P\bar{1}$, $a = 12.930(11) \text{ \AA}$, $b = 14.107(12) \text{ \AA}$, $c = 18.095(17) \text{ \AA}$, $\alpha = 111.11(2)^\circ$, $\beta = 92.06(2)^\circ$, $\gamma = 102.49(4)^\circ$, $V = 2983(5) \text{ \AA}^3$. Значение объема элементарной ячейки новой фазы находится между соответствующими значениями фаз **1** и **2**, что скорее всего связано с промежуточным содержанием молекул воды в каркасе. К сожалению, получить монокристаллы высокого качества для точного определения структуры данного каркаса не удалось.

Следовательно, для рассматриваемого порфирина никеля возможно образование различных фаз в близких сольвотермальных условиях. Это показывает, что получение HOFs на основе данного комплекса и выделение таких материалов с целью их использования в качестве протонных проводников может быть существенно затруднено образованием побочных фаз близкого состава и строения. В связи с этим для практического применения целесообразно использовать материалы с воспроизводимой структурой, такие как MOFs на основе этого порфирина никеля.

Таким образом, в данной работе получены два полимерных каркаса HOF на основе 5,10,15,20-тетракис(4-фосфонатофенил)порфирина никеля(II), сформированные за счет множественных упорядоченных водородных связей. Показано, что использование солей различных металлов в данной реакции влияет на возможность образования разных кристаллических фаз в условиях сольвотермального синтеза в смеси ДМФА/Н₂O, что крайне важно для оценки фазовой чистоты целевых материалов на основе данного порфирина никеля(II). Проведено сравнение особенностей кристаллической структуры каркасов **1** и **2**. Оба каркаса анионные, и их заряд компенсируется катионами диметиламония. Координационное окружение катиона никеля, тип искажения порфиринового макроцикла и текстурные характеристики открытых каналов близки для обоих каркасов. Система водородных связей в каркасах **1** и **2** представлена двумерными слоями вдоль плоскости ab . При этом, объем элементарной ячейки каркаса **2** превышает аналогичное значение для каркаса **1** за счет наличия кристаллизационной воды, а также за счет разной степени депротонирования фосфонатных групп и, как следствие, более высокого содержания катионов DMA. Различие в строении двумерных слоев водородных связей определяется разным содержанием воды в каркасах **1** и **2**. Присутствие кристаллизационной воды в каркасе **2** приводит к увеличению числа водородных связей и появлению новых типов связывания фосфонатных групп.

ВЫВОДЫ

В работе получены и структурно охарактеризованы два новых трехмерных каркаса на основе 5,10,15,20-тетракис(4-фосфонатофенил)порфирина никеля(II), стабилизированных за счет водородных связей. Состав и строение указанных соединений определены с помощью метода РСА на монокристаллах. Показана возможность образования нескольких фаз в данной системе. Выявлены схожие черты и различия полученных каркасов. Наиболее важным отличием оказывается присутствие кристаллизационной воды в каркасе **2**, которое обуславливает строение системы водородных связей, и, как результат, может влиять на протонпроводящие свойства материалов. Полученные результаты важны для понимания перспектив применения координационных полимеров на основе порфиринилфосфоновых кислот. Так, в отношении изученного в качестве строительного блока порфирина никеля наиболее целесообразно дальнейшее исследование MOFs, а не HOFs.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Jeoung, S. Kim, M. Kim, H.R. Moon. *Coord. Chem. Rev.*, **2020**, 420, 213377. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213377>
2. N. Huang, P. Wang, D. Jiang. *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1(10), 16068. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.68>

3. B. Wang, R.B. Lin, Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(34), 14399–14416. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c06473>
4. C. Stackhouse, J. Ren, C. Shan, A. Nafady, A.M. Al-Enizi, M. Ubaidullah, Z. Niu, S. Ma. *Cryst. Growth Des.*, **2019**, 19(11), 6377–6380. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00851>
5. Q. Yin, Y.-L. Li, L. Li, J. Lü, T.-F. Liu, R. Cao. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11(19), 17823–17827. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b03696>
6. X. Zhang, L. Li, J.-X. Wang, H.-M. Wen, R. Krishna, H. Wu, W. Zhou, Z.-N. Chen, B. Li, G. Qian, B. Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(1), 633–640. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b12428>
7. S. Cai, H. Shi, Z. Zhang, X. Wang, H. Ma, N. Gan, Q. Wu, Z. Cheng, K. Ling, M. Gu, C. Ma, L. Gu, Z. An, W. Huang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, 57(15), 4005–4009. <https://doi.org/10.1002/anie.201800697>
8. Y. Han, T. Zhang, X. Chen, Q. Chen, J. Hao, W. Song, Y. Zeng, P. Xue. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(27), 32270–32277. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08316>
9. W. Gong, D. Chu, H. Jiang, X. Chen, Y. Cui, Y. Liu. *Nat. Commun.*, **2019**, 10(1), 600. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08416-6>
10. S.A. Kuznetsova, A.S. Gak, Y.V. Nelyubina, V.A. Larionov, H. Li, M. North, V.P. Zhereb, A.F. Smol'yakov, A.O. Dmitrienko, M.G. Medvedev, I.S. Gerasimov, A.S. Saghyan, Y.N. Belokon. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2020**, 16, 1124–1134. <https://doi.org/10.3762/bjoc.16.99>
11. X.-T. He, Y.-H. Luo, D.-L. Hong, F.-H. Chen, Z.-Y. Zheng, C. Wang, J.-Y. Wang, C. Chen, B.-W. Sun. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, 2(4), 2437–2445. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b00303>
12. W. Liang, F. Carraro, M.B. Solomon, S.G. Bell, H. Amenitsch, C.J. Sumby, N.G. White, P. Falcaro, C.J. Doonan. *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141(36), 14298–14305. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b06589>
13. G. Yücesan, Y. Zorlu, M. Stricker, J. Beckmann. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 369, 105–122. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.05.002>
14. T. Rhauderwiek, K. Wolkersdörfer, S. Øien-Ødegaard, K.-P. Lillerud, M. Wark, N. Stock. *Chem. Commun.*, **2018**, 54(4), 389–392. <https://doi.org/10.1039/C7CC07766A>
15. T. Rhauderwiek, H. Zhao, P. Hirschle, M. Döblinger, B. Bueken, H. Reinsch, D. De Vos, S. Wuttke, U. Kolb, N. Stock. *Chem. Sci.*, **2018**, 9(24), 5467–5478. <https://doi.org/10.1039/C8SC01533C>
16. B. Wang, T. Rhauderwiek, A.K. Inge, H. Xu, T. Yang, Z. Huang, N. Stock, X. Zou. *Chem. – Eur. J.*, **2018**, 24(66), 17429–17433. <https://doi.org/10.1002/chem.201804133>
17. Y.Y. Enakieva, A.A. Sinelshchikova, M.S. Grigoriev, V.V. Chernyshev, K.A. Kovalenko, I.A. Stenina, A.B. Yaroslavl'tsev, Y.G. Gorbunova, A.Y. Tsivadze. *Chem. – Eur. J.*, **2019**, 25(45), 10552–10556. <https://doi.org/10.1002/chem.201902212>
18. Y.Y. Enakieva, A.A. Sinelshchikova, M.S. Grigoriev, V.V. Chernyshev, K.A. Kovalenko, I.A. Stenina, A.B. Yaroslavl'tsev, Y.G. Gorbunova, A.Y. Tsivadze. *Chem. – Eur. J.*, **2021**, 27(5), 1598–1602. <https://doi.org/10.1002/chem.202003893>
19. Y.Y. Enakieva, E.A. Zhigileva, A.N. Fitch, V.V. Chernyshev, I.A. Stenina, A.B. Yaroslavl'tsev, A.A. Sinelshchikova, K.A. Kovalenko, Y.G. Gorbunova, A.Y. Tsivadze. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 6549–6560. <https://doi.org/10.1039/d1dt00612f>
20. M.M. Ayhan, C. Bayraktar, K.B. Yu, G. Hanna, A.O. Yazaydin, Y. Zorlu, G. Yücesan. *Chem. – Eur. J.*, **2020**, 26(65), 14813–14816. <https://doi.org/10.1002/chem.202001917>
21. Y. Wang, J. Yin, D. Liu, C. Gao, Z. Kang, R. Wang, D. Sun, J. Jiang. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(5), 2683–2688. <https://doi.org/10.1039/D0TA07207A>
22. P. Tholen, C.A. Peeples, R. Schaper, C. Bayraktar, T.S. Erkal, M.M. Ayhan, B. Çoşut, J. Beckmann, A.O. Yazaydin, M. Wark, G. Hanna, Y. Zorlu, G. Yücesan. *Nat. Commun.*, **2020**, 11(1), 3180. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16977-0>
23. Y.G. Gorbunova, Y.Y. Enakieva, M.V. Volostnykh, A.A. Sinelshchikova, I.A. Abdulaeva, K.P. Birin, A.Y. Tsivadze. *Russ. Chem. Rev.*, **2022**, 91. <https://doi.org/10.1070/RCR5038>
24. X.-T. He, Y.-H. Luo, Z.-Y. Zheng, C. Wang, J.-Y. Wang, D.-L. Hong, L.-H. Zhai, L.-H. Guo, B.-W. Sun. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, 2(12), 7719–7727. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01787>
25. SAINT-Plus, version 8.40A. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., **2019**.
26. SADABS, version 2016/2. Madison, Wisconsin, USA: Bruker AXS Inc., **2016**.
27. G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **2008**, 64(1), 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
28. G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71, 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
29. A.L. Spek. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2015**, 71, 9–18. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>
30. T.F. Willems, C.H. Rycroft, M. Kazi, J.C. Meza, M. Haranczyk. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 149(1), 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.020>

31. V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, D.M. Proserpio. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*(7), 3576–3586. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
32. R.I. Zubatyuk, A.A. Sinelshchikova, Y.Y. Enakieva, Y.G. Gorbunova, A.Y. Tsivadze, S.E. Nefedov, A. Bessmertnykh-Lemeune, R. Guillard, O.V. Shishkin. *CrystEngComm*, **2014**, *16*(45), 10428–10438. <https://doi.org/10.1039/C4CE01623H>
33. M.A. Uvarova, A.A. Sinelshchikova, M.A. Golubnichaya, S.E. Nefedov, Y.Y. Enakieva, Y.G. Gorbunova, A.Y. Tsivadze, C. Stern, A. Bessmertnykh-Lemeune, R. Guillard. *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*(11), 5976–5984. <https://doi.org/10.1021/cg501157e>
34. C.J. Kingsbury, M.O. Senge. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *431*, 213760. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213760>