

УДК 551.464.797.9

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ЙОДИДНОГО КЛАСТЕРА МОЛИБДЕНА(II) И ПОРФИРИНАТА ЦИНКА(II)

© 2023 г. М. В. Волостных<sup>a, \*</sup>, П. А. Лобода<sup>b</sup>, А. А. Синельщикова<sup>a</sup>, П. В. Дороватовский<sup>c</sup>,  
Г. А. Киракосян<sup>a, d</sup>, М. А. Михайлов<sup>e</sup>, М. Н. Соколов<sup>e</sup>, Ю. Г. Горбунова<sup>a, b, d</sup>

<sup>a</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>b</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной  
физико-химической инженерии, ул. Колмогорова, 1с51, Москва, 119234 Россия

<sup>c</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
ул. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>d</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, корп. 1, Москва, 119991 Россия

<sup>e</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: marinavolostnykh@gmail.com

Поступила в редакцию 02.05.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 05.06.2023 г.

Продемонстрирована возможность образования супрамолекулярных гибридов на основе двух фотосенсибилизаторов – октаэдрического йодидного кластера молибдена(II) с шестью терминальными изоникотинатными лигандами  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}-\text{C}_3\text{H}_4\text{N})_6\}$  ( $\text{PyMoC}$ , **C**) и порфирината цинка(II)  $\text{A}_4$ -типа ( $\text{ZnTPP}$ , **P**). Методами спектrophотометрического титрования и ЯМР показано, что формирование комплексов  $\text{CP}_n$  ( $n = 1-6$ ) происходит в растворах некоординирующих хлорорганических растворителей за счет образования координационных связей металл–N-лиганд между компонентами. Использование октаэдрического кластера в качестве гексатопного N-лиганда и лабильность связей  $\text{Zn}\dots\text{N}_{\text{Py}}$  в совокупности приводят к образованию серии комплексов  $\text{CP}_n$  ( $n = 1-6$ ), находящихся в динамическом равновесии в растворе. Несмотря на это, удалось подобрать условия и получить монокристаллы индивидуальных форм  $\text{CP}_{4+2}$  и  $\text{CP}_{6+2}$ , методом рентгеноструктурного анализа определено их строение. Установлено, что кластер  $\text{PyMoC}$  координирует четыре или шесть молекул  $\text{ZnTPP}$  соответственно, при этом обе структуры содержат две “экстремолекулы” порфирината цинка(II), связанные с кластером за счет водородных связей между атомами кислорода изоникотинатных групп и протонами воды, аксиально координированной к порфириновому металлоцентру.

**Ключевые слова:** порфирин, гексаядерный галогенидный кластер молибдена(II), координационная химия, органо-неорганические материалы, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X23600743, EDN: WRCTAX

### ВВЕДЕНИЕ

Дизайн супрамолекулярных архитектур на основе соединений, обладающих ярко выраженными специфическими физико-химическими свойствами, является эффективной стратегией получения полифункциональных материалов [1–6]. Сочетание в единой системе компонентов различной природы (органических и неорганических) в результате синергизма может привести как к усилению имеющихся свойств, так и к появлению новых характеристик. Металлопорфирины являются фотосенсибилизаторами, которые

часто используют в качестве органического компонента в химии материалов. Указанные соединения обладают уникальными фотофизическими и фотохимическими свойствами, а именно: высокой химической и термической стабильностью, способностью поглощать свет в видимой области, долгоживущими возбужденными состояниями. При этом оптические и окислительно-восстановительные свойства порфиринов можно легко настраивать путем металлизации и/или функционализации тетрапиррольного макроцикла [1, 7–10]. Примеры гибридных композитов на основе порфиринов и различных неорганических суб-

стратов, таких как магнитные наночастицы [11, 12], углеродные наноматериалы (фуллерены, углеродные точки, оксид графена) [13–17], квантовые точки [18, 19] и полиоксометаллаты (ПОМ) [20–23], широко представлены в литературе в области химии материалов. В последнее время появились примеры дизайна и синтеза гибридных порфириновых архитектур, состоящих из более чем двух молекулярных компонентов [24, 25]. Показано, что сочетание порфиринов с ПОМ или кластерами иного строения, например халькогенидом германия, может приводить к усилению/появлению нелинейных оптических, фотоэлектрических и фотокаталитических свойств, возникающих в результате электронного взаимодействия между компонентами [26–28]. Для объединения строительных блоков в единую систему могут быть использованы разные подходы супрамолекулярной химии, среди которых наибольшее распространение получил метод образования координационных связей металл–лиганд [21, 25, 29, 30]. В этом случае сложные молекулярные архитектуры могут быть быстро получены в мягких условиях с помощью термодинамического контроля. В 2019 г. нашей группой была опубликована работа [31], в которой использование данного подхода впервые позволило сочетать в одной гибридной системе порфиринат цинка(II)  $A_2$ -типа (5,15-бис(*n*-толил)порфиринат цинка) и октаэдрический йодидный кластер молибдена(II), функционализированный терминальными изоникотинатными группами. Выбранный для исследования гексаядерный галогенидный кластер обладает способностью к эффективной генерации синглетного кислорода, что позволяет отнести его к новому классу неорганических фотосенсибилизаторов [32–37]. Более того, большое октаэдрическое центральное ядро  $Mo_6I_8$  может быть легко модифицировано различными функциональными группами, что очень важно с точки зрения получения супрамолекулярных гибридов [32, 38]. Два типа гибридов кластер–порфиринат цинка(II) ( $CP_2$  и  $CP_6$ ) были получены в кристаллическом виде и исследованы методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на монокристаллах и порошке. При этом в растворе наблюдалось образование смеси неразличимых супрамолекулярных порфириновых комплексов  $CP_n$ , находящихся в динамическом равновесии, вследствие быстрого обмена координационных связей  $Zn...N_{Py}$ .

Известно, что комплексы Ru(II) также могут связывать N-гетероциклические лиганды, причем из-за медленного обмена связи  $Ru...N_{Py}$  прочнее, чем Zn(II)-аналоги [29, 39–42]. Поэтому как один из вариантов расширения исследования [31] мы провели замену порфиринового металлоцентра с цинка(II) на рутений(II) и синтезировали новый строительный блок на основе порфирина  $A_2$ -типа –

5,15-бис(*n*-толил)порфиринат (аква)(карбонил)рутения(II). Комбинируя его с октаэдрическим йодидным кластером молибдена(II), функционализированным изоникотинатными группами, мы получили серию стабильных трехмерных “side-to-face” супрамолекулярных архитектур  $CP_n$ , существующих в растворе в виде дискретных индивидуальных частиц [43]. Другим направлением нашей работы является переход от порфирирата цинка(II)  $A_2$ -типа к более стерически затрудненным порфириратам цинка(II)  $A_4$ -типа с целью определения влияния количества заместителей в порфириновом строительном блоке на состав гибридных систем  $CP_n$ .

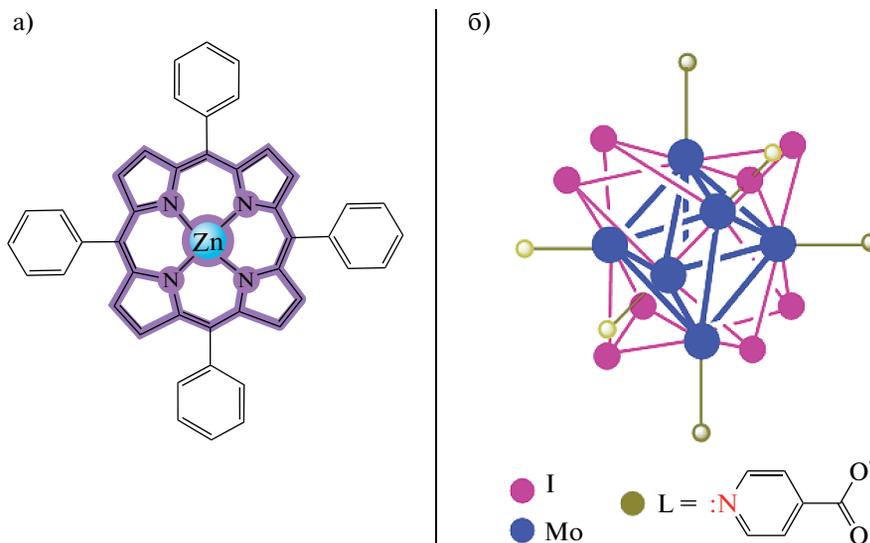
Таким образом, в настоящей работе исследована возможность образования супрамолекулярных гибридных систем кластер–порфирин ( $CP_n$ ) на основе двух фотосенсибилизаторов (схема 1) – порфирирата цинка(II)  $A_4$ -типа ZnTPP и октаэдрического йодидного кластера молибдена(II) с шестью терминальными изоникотинатными лигандами  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](OOC-C_5H_4N)_6$  RuMoC с последующим детальным изучением продуктов в растворе и в твердом виде.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные в работе реагенты были получены из коммерческих источников, кроме указанных отдельно. Подготовку растворителей осуществляли по стандартным методикам [44]. Исходные строительные блоки – 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат цинка(II) ZnTPP и  $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8](OOC-C_5H_4N)_6$  RuMoC – синтезировали по опубликованным методикам [26, 37, 38]. Колоночную хроматографию проводили методом градиентного элюирования на силикагеле MN Kieselgel 60 (63–200 мкм; элюент  $CH_2Cl_2$ ) в качестве неподвижной фазы.

Масс-спектры MALDI-TOF получены на масс-спектрометре Bruker Ultraflex II LRF 2000 в режиме положительных ионов с использованием дитранола в качестве матрицы.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ-областях регистрировали на спектрофотометре Helios фирмы Thermo Electron Corporation в кварцевых прямоугольных кюветах толщиной 1 см. Спектрофотометрическое титрование проводили путем поэтапного добавления раствора RuMoC (0.033 экв на одно добавление) к раствору ZnTPP (88 мкМ) в кварцевой кювете с тефлоновой пробкой. Дозирование титранта осуществляли с помощью шприцевого насоса LA-100 (Landgraf HLL). В качестве растворителя для титрования использовали  $CH_2Cl_2$ . Условия записи спектров поглощения: скорость сканирования 600 нм/мин, ширина полосы 1 нм, время отклика 0.1 с, накопление – 1 сканирование.



**Схема 1.** Строительные блоки для супрамолекулярных комплексов кластер–порфирин: 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринат цинка(II) ZnTPP (а) и  $(\text{Bu}_4\text{N})_2\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}(\text{OOC}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_6\}$  RuMoC (катионы тетрабутиламония не показаны для наглядности) (б).

Для изучения комплексообразования выбранного гексакопного кластерного N-лиганда с порфиринатом цинка(II)  $A_4$ -типа и определения стехиометрии образующихся супрамолекулярных комплексов применяли метод изомольных серий (метод Джоба) [47]. Для измерения спектров поглощения готовили серию растворов, содержащих кластер и порфирин в различных соотношениях при фиксированной общей концентрации  $45 \mu\text{M}$  для обоих строительных блоков. Сумма мольных долей компонентов в каждом образце составляла 1, объем результирующего раствора – 3 мл. Изменения интенсивности поглощения Q-полосы при 548 нм были умножены на мольную долю порфирина и построен график Джоба.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на спектрометре Bruker Avance-III (600 МГц) в  $\text{CDCl}_3$  с внутренней стабилизацией по дейтерию при 303 К. Химические сдвиги ( $\delta$ , м.д.) в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  приведены с использованием сигнала остаточных протонов растворителя ( $\text{CDCl}_3$ , 7.28 м.д.) в качестве внутреннего стандарта.

Фиолетовые монокристаллы  $\text{CP}_{4+2}$  и  $\text{CP}_{6+2}$  были получены медленной диффузией гептана в раствор смеси ZnTPP и RuMoC (C : P = 1 : 4 и 1 : 7 соответственно) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $5^\circ\text{C}$ . Рентгеноструктурный анализ монокристаллов супрамолекулярных гибридных систем  $\text{CP}_{4+2}$  и  $\text{CP}_{6+2}$  выполняли на синхротронной станции “БЕЛОК” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” [48, 49] с использованием двухкоординатного детектора Rayonix SX165 CCD ( $T = 100 \text{ K}$ ,  $\varphi$ -сканирование с шагом 1.0). Для каждого набора данных записывали  $\sim 120$  дифракционных кадров. Данные индексировали и обрабатывали с помощью

программного пакета XDS [50]. Для полученных данных учитывали поглощение рентгеновского излучения по программе Scala [51]. Из-за свободного пространства и низкой интенсивности высокоугловых отражений монокристаллов  $\text{CP}_{4+2}$  и  $\text{CP}_{6+2}$  тепловые эллипсоиды были высокими.

Структуры решены с использованием программного комплекса Olex2 [52], программы SHELXT [53] и уточнены методом полноматричных наименьших квадратов (SHELXL-2014 [54]) по  $F^2$  по всему набору данных в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы H помещены в геометрически рассчитанные позиции с изотропными температурными факторами, в 1.2 (группы CH) или в 1.5 раза (группа  $\text{CH}_3$ ) превышающими эквивалентный изотропный температурный фактор связанных с ними атомов C. В обеих структурах использовали функцию Olex2 Solvent mask, чтобы вычесть электронную плотность разупорядоченных молекул хлористого метилена, которые не удалось уточнить. Для структуры  $\text{CP}_{6+2}$  таким образом удалены 10 молекул  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  на элементарную ячейку, для структуры  $\text{CP}_{4+2}$  – четыре молекулы. В структуре  $\text{CP}_{4+2}$  вместо свободного изоникотинатного фрагмента на Mo(3) электронная плотность уточнена как OH-группа. По-видимому, частичный гидролиз приводит к смешанным заместителям на молибдене, в части ячеек все еще могут наблюдаться изоникотинатные фрагменты, но из-за разупорядочения уточнить их не удалось. В табл. S1, S5 приведены кристаллографические характеристики и детали дифракционного эксперимента, в табл. S2–S4, S6–S8 – длины связей и валентные углы.

Полные таблицы межатомных расстояний и валентных углов, координаты атомов и параметры атомных смещений структур депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2259979 для  $CP_{4+2}$ , 2259980 для  $CP_{6+2}$ ; [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif)).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование процесса сборки порфирина цинка(II)  $A_4$ -типа ZnTPP и октаэдрического йодидного кластера молибдена(II)  $PuMoC$  в растворе начали с проведения спектрофотометрического титрования. ЭСП ZnTPP в  $CH_2Cl_2$  имеет характерный набор из двух Q-полос при 548 и 586 нм. Кластер в данном диапазоне ( $>500$  нм) не поглощает [32]. Поэтапное добавление раствора  $PuMoC$  к раствору порфирина (88  $\mu M$ ) приводит к значительным изменениям в видимой области спектра (рис. 1), а именно к батохромному сдвигу Q(1,0)-полосы от 548 до 561 нм и уменьшению ее интенсивности с одновременным появлением новой длинноволновой полосы поглощения при 603 нм. Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения могут свидетельствовать о формировании супрамолекулярных гибридных комплексов различного состава ( $CP_{1-6}$ ) за счет координации изоникотинатных групп кластера к металлоцентру порфирина и образования множественных связей  $Zn...N_{Py}$  [31, 40].

Далее была проведена оценка стехиометрии наиболее стабильного из образующихся супрамолекулярных гибридов  $CP_{1-6}$  методом изолярных серий (метод Джоба) [47], основанным на изменении интенсивности поглощения ZnTPP (548 нм) при комплексообразовании с  $PuMoC$  в  $CH_2Cl_2$  (рис. 2а). Четкий максимум на полученном графике при значении мольной доли ZnTPP 0.67 может свидетельствовать о том, что наиболее стабильным в данной системе является супрамолекулярный комплекс  $CP_2$ . Подобный результат ранее был получен методом Джоба и для порфирина цинка(II)  $A_2$ -типа [31], что логично, так как  $CP_2$  — это наименее стерически нагруженная симметричная гибридная частица в растворе.

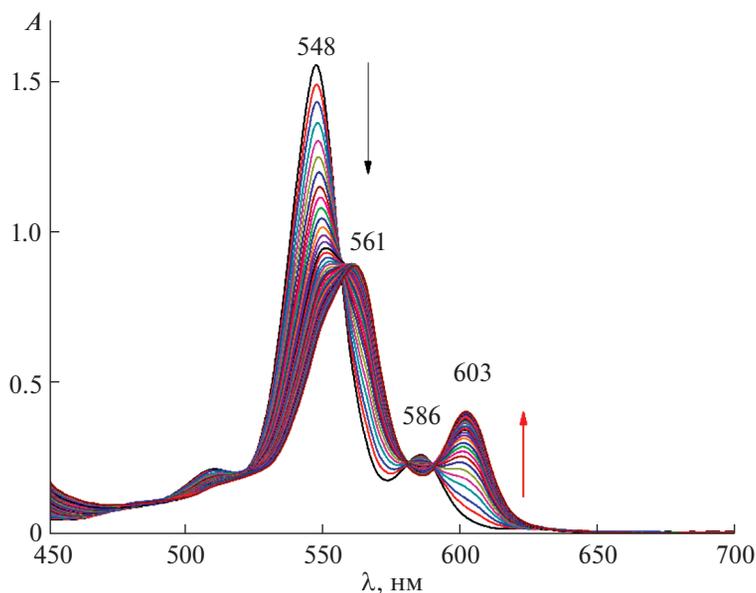
Более точный анализ данных спектрофотометрического титрования (рис. 2б–2г) с помощью программы НурСрес выявил наилучшее соответствие между экспериментальными значениями и расчетными кривыми титрования при допущении одновременного существования в растворе как частицы  $CP_2$  с  $lg\beta = 8.9694 \pm 0.0113$ , так и  $CP_4$  с  $lg\beta = 17.5785 \pm 0.0364$  ( $\sigma = 2.0802 \text{ E-}03$ ), где  $\beta$  — константа связывания. При этом для порфирина цинка(II)  $A_2$ -типа, согласно расчетной модели, второй наблюдаемой частицей в  $CH_2Cl_2$ , помимо  $CP_2$  ( $lg\beta = 9.16 \pm 0.02$ ), является координационно-насыщенный комплекс  $CP_6$ . Таким

образом, использование более объемной тетраамминой молекулы ZnTPP стерически затрудняет образование полностью координированных гибридов  $CP_6$  и делает энергетически выгодным формирование в растворе частиц  $CP_4$ , содержащих меньшее число молекул порфирина.

Супрамолекулярная сборка октаэдрического кластера молибдена(II) с ZnTPP была исследована также в растворе  $CDCl_3$  при 303 К с помощью ЯМР-спектроскопии. Спектр ЯМР  $^1H$  свободного кластера  $PuMoC$  содержит характерные сигналы резонанса протонов пиридинных фрагментов в ароматической области ( $H_o$  и  $H_m$  при 8.60 и 7.75 м.д. соответственно) (рис. 3) и сигналы протонов тетрабутиламмонийных катионов  $Bu_4N^+$  в алифатической области при 3.19, 1.63–1.57, 1.42–1.34 и 0.93 м.д. (рис. S1). Спектр ЯМР  $^1H$  ZnTPP (рис. 3) полностью соответствует описанному в литературе [46, 55]. Добавление порфирина цинка(II) к раствору  $PuMoC$  приводит к изменению спектров обоих строительных блоков. Сигналы протонов ZnTPP в ароматической области незначительно смещаются в сильное поле, наибольший сдвиг наблюдается для  $H_\beta$  ( $\Delta = 0.03$  м.д., рис. 3).

Более существенные изменения происходят в спектре  $PuMoC$  при добавлении 2 экв порфирина: сигналы протонов пиридинных фрагментов  $H_o$  и  $H_m$  уширяются настолько, что фактически не наблюдаются. Однако при масштабировании можно заметить широкие слабые сигналы в области 7.25–5.50 м.д., которые с увеличением количества добавляемого ZnTPP все больше смещаются в сильное поле. Значительное смещение в сильное поле и существенное уширение сигналов пиридинных протонов могут быть результатом экранирующего эффекта кольцевых токов координированных порфириновых макроциклов [56]. Для сигналов протонов  $Bu_4N^+$  в алифатической области также наблюдается смещение в сильное поле в процессе титрования кластера порфирином цинка(II) (рис. S1). Подобный эффект, обнаруженный ранее для стерически менее затрудненных аналогов — порфиринов цинка(II) и рутения(II)  $A_2$ -типа [31, 43], отражает близкое расположение тетрабутиламмонийных катионов к периферии порфириновых макроциклов в растворе некоординирующего  $CDCl_3$ . Все описанные выше наблюдения четко указывают на наличие аксиальной координации катионов Zn(II) металлоцентра порфириновых молекул к октаэдрическому кластеру молибдена, содержащему терминальные N-лиганды.

Несмотря на существование в растворе смеси разных динамических супрамолекулярных комплексов  $CP_n$  ( $n = 1-6$ ), кластер–порфириновые гибриды на основе порфиринов цинка(II) относительно хорошо кристаллизуются, что позво-



**Рис. 1.** Изменения ЭСП ZnTPP (88  $\mu\text{M}$ ) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при 298 К в процессе титрования раствором RuMoC (0.033 экв при каждом добавлении),  $l = 1$  см.

ляет подобрать условия для получения индивидуальных форм, причем как координационно-насыщенных ( $\text{CP}_6$ ), так и промежуточных форм, содержащих менее шести молекул порфирина.

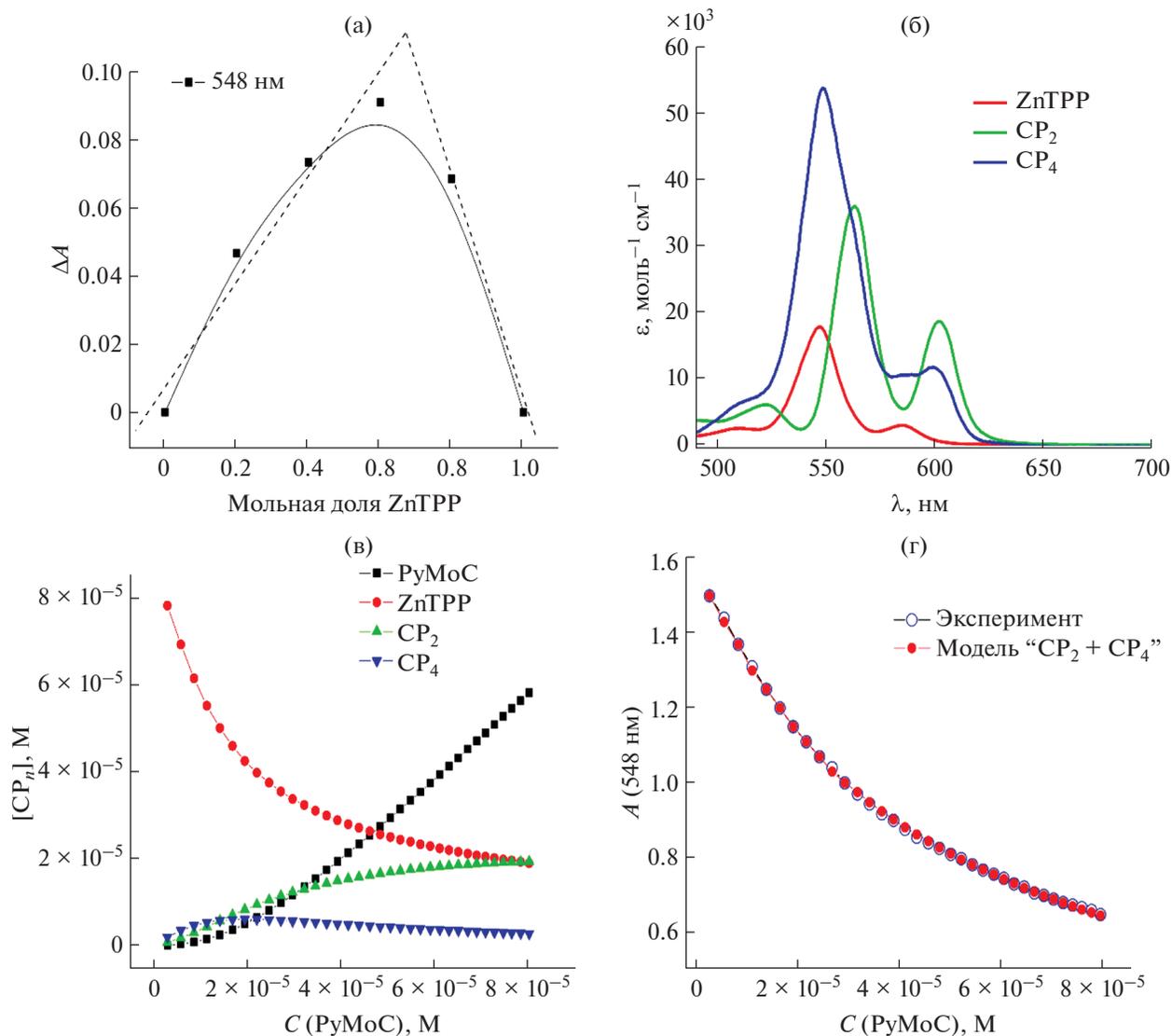
Так, медленная диффузия *n*-гептана при 5°C в раствор смеси RuMoC–ZnTPP (С : Р = 1 : 7) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  приводит к образованию монокристаллов, обозначенных как  $\text{CP}_{6+2}$ , структура которых установлена методом РСА (рис. 4, табл. S2, S3). Кристаллы  $\text{CP}_{6+2}$  триклинные (пр. гр.  $P\bar{1}$ ), параметры  $a = 20.503(4)$ ,  $b = 21.903(4)$ ,  $c = 26.674(5)$  Å,  $\alpha = 102.98(3)^\circ$ ,  $\beta = 111.36(3)^\circ$ ,  $\gamma = 99.37(3)^\circ$ ,  $V = 10468.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z' = 0.5$ ,  $Z = 1$  определены при 100 К (табл. S1). Элементарная ячейка  $\text{CP}_{6+2}$  состоит из массива  $\text{CP}_6$  (рис. 4а), двух не координированных к кластеру порфиринов ZnTPP (рис. 4б), двух катионов тетра-*n*-бутиламмония и шестнадцати молекул хлористого метилена, из которых уточнены шесть (табл. S1).

Уникальность этой структуры заключается в том, что несмотря на стерическую затрудненность, максимально возможное число молекул Zn(II)  $\text{A}_4$ -порфирина координировано к изоникотинатным группам кластера.

Более того, еще две дополнительные молекулы порфирина находятся вблизи кластерного ядра за счет образования водородных связей между карбоксильным атомом кислорода изоникотинатных групп и протоном аксиально координированной к Zn(II) молекулы воды (O(41)···O(12) 2.744(5) Å, угол O(41)–H(41A)···O(12)

150.2°; O(41)···O(22) 2.743(4) Å, угол O(41)–H(41B)···O(22) 165.4°, рис. 4б, табл. S4). Структуры  $\text{CP}_{6+2}$ , аналогичные по составу, уже были ранее представлены в нашей группе для  $\text{A}_2$ -порфиринатов цинка(II) [31] и рутения(II) [43]. При этом молекулярная структура гибридного комплекса  $\text{CP}_{6+2}$  на основе Zn(II)  $\text{A}_2$ -порфирина изоструктурна полученной в настоящей работе структуре  $\text{CP}_{6+2}$ , содержащей тетразамещенные порфирины (табл. S1).

Интересно, что медленная диффузия *n*-гептана при 5°C в раствор смеси RuMoC–ZnTPP с соотношением компонентов С : Р = 1 : 4 в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  приводит к образованию монокристаллов нового строения, обозначенных как  $\text{CP}_{4+2}$ , структура которых установлена методом РСА (рис. 5, табл. S6, S7). Полученные монокристаллы моноклинные (пр. гр.  $P2_1/c$ ) с параметрами  $a = 21.347(4)$ ,  $b = 25.990(5)$ ,  $c = 33.172(7)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 104.19(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 17843(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z' = 0.5$ ,  $Z = 2$ , определенными при 100 К (табл. S5). Гибридная структура  $\text{CP}_{4+2}$  содержит четыре Zn(II)  $\text{A}_4$ -порфирина, координированных к кластерному ядру (рис. 5а). При этом в элементарную ячейку  $\text{CP}_{4+2}$  в удвоенном количестве ( $Z = 2$ ) помимо массива  $\text{CP}_4$  входят две некоординированные молекулы ZnTPP (рис. 6б), два катиона тетра-*n*-бутиламмония и четырнадцать молекул хлористого метилена, десять из которых уточнены (табл. S5). Две дополнительные молекулы порфирина, как и в описанной выше структуре  $\text{CP}_{6+2}$ , находятся вблизи кластерного ядра за счет образования водородных



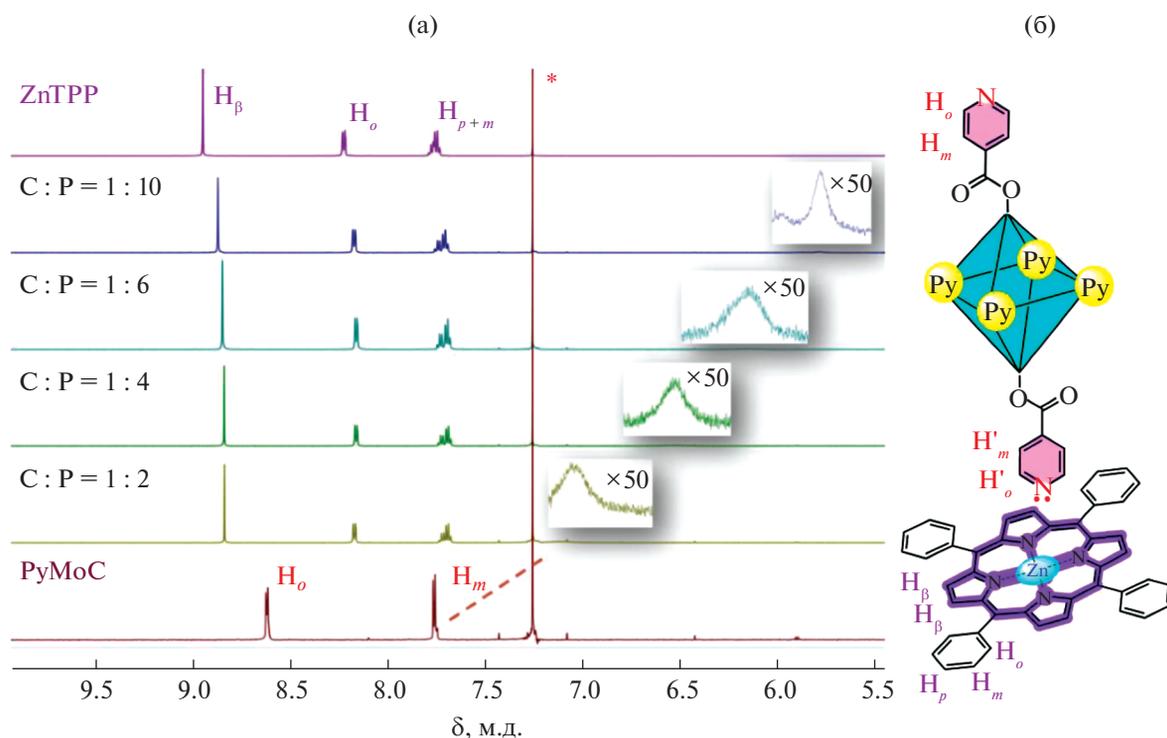
**Рис. 2.** График Дюбжа для ZnTPP при комплексообразовании с PyMoC в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при 298 К и общей концентрации компонентов 45  $\mu$ M (а); ЭСП ZnTPP и супрамолекулярных комплексов CP<sub>2</sub> и CP<sub>4</sub> (б); изменения концентрации ZnTPP, CP<sub>2</sub> и CP<sub>4</sub> при добавлении PyMoC (в); изменение поглощения ZnTPP при 548 нм при постепенном добавлении PyMoC (г). Представленные на рис. 2б–2г данные смоделированы и рассчитаны с помощью программы HypSpec (<http://www.hyperquad.co.uk/HypSpec.htm>) на основе результатов спектрофотометрического титрования (рис. 1).

связей между карбоксильным атомом кислорода изоникотинатных групп и протоном аксиально координированной к Zn(II) молекулы воды (O(6)⋯O(4) 2.716(8) Å, угол O(6)–H(6A)⋯O(4) 156.2°; O(6)⋯O(2) 2.810(9) Å, угол O(6)–H(6B)⋯O(2) 149.4°, рис. 5б, табл. S8). Получение кластер–порфириновой архитектуры CP<sub>4</sub>, хорошо коррелирует с результатами расчетов на основе данных спектрофотометрического титрования (см. выше). Однако помимо двух “экстремолекул” ZnTPP, находящихся вблизи кластерного ядра за счет образования водородных связей, полученная структура имеет еще одну особенность. Вместо двух свободных изоникотинатных фраг-

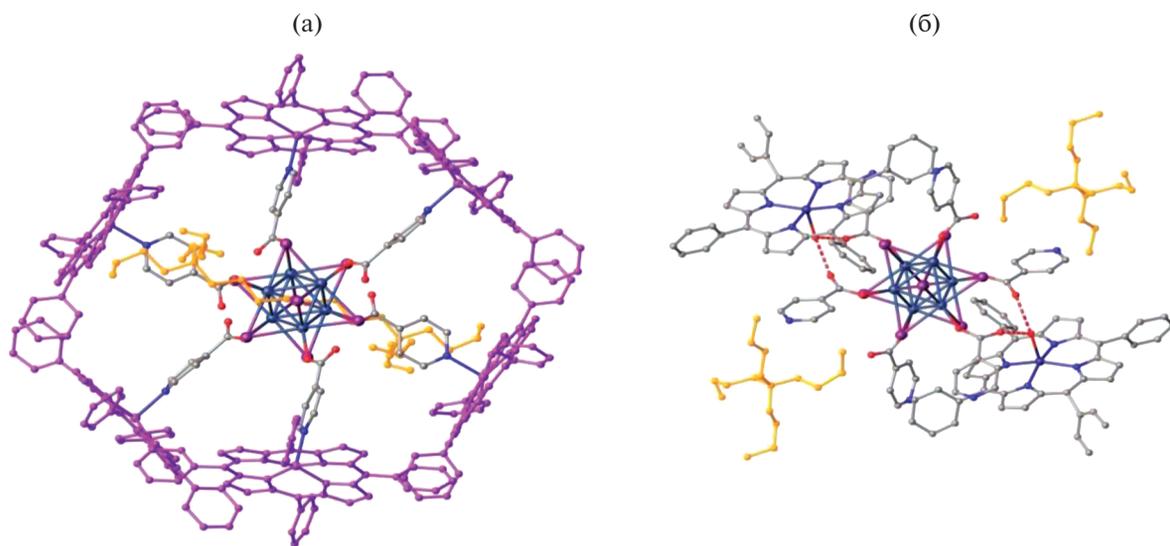
ментов, не участвующих в координации, обнаружены OH-группы с  $d(\text{Mo}(3)\text{--O}(5)) = 2.213(9)$  Å (рис. 5, табл. S6), что может свидетельствовать о прохождении частичного гидролиза и замены двух ионных карбоксилатных лигандов на гидроксильные заместители. Подобный гидролиз ранее наблюдали для октаэдрических кластеров молибдена, содержащих азидные и галогенидные внешние ионные лиганды, во влажных растворителях [57–59].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения супрамолекулярных гибридных комплексов на основе тет-



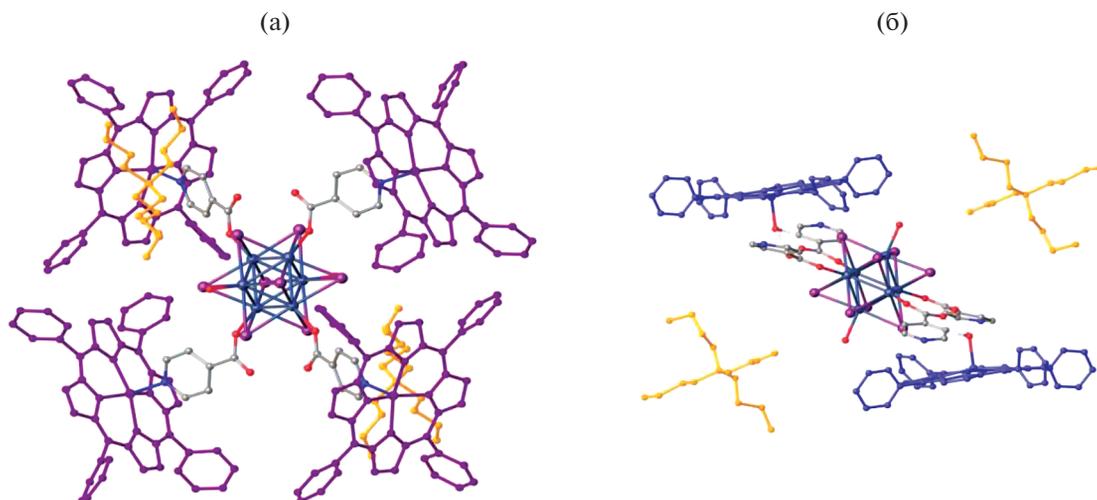
**Рис. 3.** Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 МГц, 303 К, ароматическая область), полученные при титровании  $\text{PyMoC}$  ( $5 \times 10^{-4}$  М) раствором  $\text{ZnTPP}$  ( $8 \times 10^{-3}$  М) до достижения молярных соотношений С : Р = 1 : 2, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 10 (на вставках показана увеличенная область 7.25–5.50 м.д.); сигнал растворителя отмечен \* ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}} = 7.26$  м.д.) (а); обозначения протонов, используемые для описания спектров ЯМР  $^1\text{H}$  кластера и порфирина (б).



**Рис. 4.** Молекулярная структура комплекса  $\text{CP}_{6+2}$  по данным РСА. Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны. Порфирины, координированные к кластеру, показаны фиолетовым (а), дополнительные два порфирина – синим (б), два катиона тетра-*n*-бутиламмония – оранжевым.

размещенного порфирина цинка(II) и октаэдрического йодидного кластера молибдена, содержащего изоникотинатные лиганды в шести позициях в растворе и в твердом виде. Обнаружено, что использование более объемного  $\text{A}_4$ -пор-

фирина по сравнению с изученным ранее порфирином  $\text{A}_2$ -типа приводит к смещению равновесия в растворе от координационно-насыщенной формы  $\text{CP}_6$  к менее стерически затрудненным  $\text{CP}_2$  и  $\text{CP}_4$ . Однако в кристаллическом виде были выделены



**Рис. 5.** Молекулярная структура комплекса  $CP_{4+2}$  по данным РСА. Атомы водорода и молекулы растворителя не показаны. Порфирины, координированные к кластеру, показаны фиолетовым (а), дополнительные два порфирина – синим (б), два катиона тетра-*n*-бутиламмония – оранжевым.

обе формы –  $CP_{4+2}$  и координационно-насыщенная  $CP_{6+2}$  и проведен их РСА на монокристаллах. Согласно полученным данным, помимо аксиально координированных к кластерному ядру четырех или шести Zn(II)-порфиринов, эти структуры содержат две дополнительные молекулы ZnTPP за счет образования водородных связей. Более того, в структуре  $CP_{4+2}$  наблюдается замена двух некоординированных внешних изоникотинатных лигандов на гидроксильные группы, что свидетельствует об их лабильности и возможности гидролиза в присутствии следов воды в растворителе. В дальнейшем предполагается подробное изучение фотофизических свойств полученных супрамолекулярных гибридных комплексов с целью выявления их особенностей по сравнению с индивидуальными строительными блоками.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования методом ЯМР выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-00284).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Описание материалов (рис. S1. Спектры ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 600 МГц, 303 К, алифатическая область), полученные при титровании **PyMoC** ( $5 \times 10^{-4}$  М) раствором **ZnTPP** ( $8 \times 10^{-3}$  М) до достижения следующих молярных соотношений: C : P = 1 : 2, 1 : 4, 1 : 6, 1 : 10; табл. S1. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры  $CP_{6+2}$ ; табл. S2. Длины связей в  $CP_{6+2}$ ; табл. S3. Валентные углы в  $CP_{6+2}$ ; табл. S4. Длины водородных связей в  $CP_{6+2}$ ; табл. S5. Кристаллографические параметры и детали уточнения структуры  $CP_{4+2}$ ; табл. S6. Длины связей в  $CP_{4+2}$ ; табл. S7. Валентные углы в  $CP_{4+2}$ ; табл. S8. Длины водородных связей в  $CP_{4+2}$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scandola F., Chiorboli C., Prodi A. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. № 11–12. P. 1471. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.01.019>
2. La D.D., Ngo H.H., Nguyen D.D. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 463. P. 214543. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214543>
3. Pöthig A., Casini A. // *Theranostics.* 2019. V. 9. № 11. P. 3150. <https://doi.org/10.7150/thno.31828>
4. Baroncini M., Canton M., Casimiro L. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 2018. № 42. P. 4589. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800923>
5. Antipin I.S., Alfimov M.V., Arslanov V.V. et al. // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 8. P. 895. <https://doi.org/10.1070/RCR5011>
6. Агафонов М.А., Александров Е.В., Артюхова Н.А. и др. // *Журн. структур. химии.* 2022. Т. 63. № 5. С. 535. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id93211](https://doi.org/10.26902/JSC_id93211)

7. *Drain C.M., Hupp J.T., Suslick K.S. et al.* // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2002. V. 6. № 4. P. 243.  
<https://doi.org/10.1142/S1088424602000282>
8. *Cook L.P., Brewer G., Wong-Ng W.* // Crystals. 2017. V. 7. № 7. P. 223.  
<https://doi.org/10.3390/cryst7070223>
9. *Takagi S., Eguchi M., Tryk D. et al.* // J. Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev. 2006. V. 7. № 2–3. P. 104.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2006.04.002>
10. *Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. et al.* // Macroheterocycles. 2020. V. 13. № 4. P. 311.  
<https://doi.org/10.6060/mhc200814k>
11. *Yu J., Zhu S., Pang L. et al.* // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1540. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.02.006>
12. *Neamtu M., Nădejde C., Hodoroaba V.D. et al.* // Appl. Catal., B: Environ. 2018. V. 232. № 2010. P. 553.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.079>
13. *D'Souza F., Ito O.* // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. № 13–14. P. 1410.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.01.002>
14. *Menilli L., Monteiro A.R., Lazzarotto S. et al.* // Pharmaceutics. 2021. V. 13. № 9. P. 1512.  
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13091512>
15. *Ksenofontov A.A., Bichan N.G., Khodov I.A. et al.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 269. P. 327.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.069>
16. *Ksenofontov A.A., Lukanov M.M., Bichan N.G. et al.* // Dye. Pigment. 2021. V. 185. № A. P. 108918.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108918>
17. *Hu R., Zhai X., Ding Y. et al.* // Chinese Chem. Lett. 2022. V. 33. № 5. P. 2715.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.08.110>
18. *Zenkevich E., Blaudeck T., Sheinin V. et al.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1244. P. 131239.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131239>
19. *Mandal H., Chakali M., Venkatesan M. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 8. P. 4750.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08229>
20. *Zhou Y., Lu Q., Liu Q. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. № 15. P. 2112159.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.202112159>
21. *Lamare R., Ruppert R., Boudon C. et al.* // Chem. A. Eur. J. 2021. V. 27. № 65. P. 16071.  
<https://doi.org/10.1002/chem.202102277>
22. *Yang Y., Tao F., Zhang L. et al.* // Chinese Chem. Lett. 2022. V. 33. № 5. P. 2625.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.09.093>
23. *Wang C., Cai M., Liu Y. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 605. P. 727.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.137>
24. *Yao B.-J., Zhang X.-M., Li F. et al.* // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 10. P. 10360.  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.0c02276>
25. *Hajian R., Bahrami E.* // Catal. Letters. 2022. V. 152. № 8. P. 2445.  
<https://doi.org/10.1007/s10562-021-03827-x>
26. *Zhu Y., Huang Y., Li Q. et al.* // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 4. P. 2575.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03540>
27. *Shehzad F.K., Zhou Y., Zhang L. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 2. P. 1280.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b11244>
28. *Xu J., Xue L.-J., Hou J.-L. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 14. P. 8036.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00775>
29. *Allain C., Favette S., Chamoreau L. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. V. 2008. № 22. P. 3433.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200701331>
30. *Chandra B.K.C., D'Souza F.* // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 322. P. 104.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.05.012>
31. *Volostnykh M.V., Mikhaylov M.A., Sinelshchikova A.A. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 5. P. 1835.  
<https://doi.org/10.1039/c8dt04452j>
32. *Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 17. P. 8437.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01042>
33. *Fujii S., Tanioka E., Sasaki K. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. № 31. P. 2983.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.202000440>
34. *Puche M., García-Aboal R., Mikhaylov M.A. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 7. P. 1.  
<https://doi.org/10.3390/nano10071259>
35. *López-López N., Muñoz Resta I., De Llanos R. et al.* // ACS Biomater. Sci. Eng. 2020. V. 6. № 12. P. 6995.  
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.0c00992>
36. *Mikhaylov M.A., Berezin A.S., Sukhikh T.S. et al.* // J. Struct. Chem. 2022. V. 63. № 12. P. 2101.  
<https://doi.org/10.1134/S0022476622120216>
37. *Mikhailov M.A., Berezin A.S., Sukhikh T.S. et al.* // J. Struct. Chem. 2021. V. 62. № 12. P. 1896.  
<https://doi.org/10.1134/S002247662112009X>
38. *Mikhailov M.A., Brylev K.A., Virovets A.V. et al.* // New J. Chem. 2016. V. 40. № 2. P. 1162.  
<https://doi.org/10.1039/C5NJ02246K>
39. *Fabrizi de Biani F., Grigiotti E., Laschi F. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 12. P. 5425.  
<https://doi.org/10.1021/ic7018428>
40. *Satake A., Kobuke Y.* // Tetrahedron. 2005. V. 61. № 1. P. 13.  
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.10.073>
41. *Chichak K., Walsh M.C., Branda N.R.* // Chem. Commun. 2000. № 10. P. 847.  
<https://doi.org/10.1039/b001259i>
42. *Gorbunova Y.G., Enakieva Y.Y., Sakharov S.G. et al.* // J. Porphyr. Phthalocyanines. 2003. V. 7. № 12. P. 795.  
<https://doi.org/10.1142/S1088424603000987>
43. *Volostnykh M.V., Kirakosyan G.A., Sinelshchikova A.A. et al.* // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 16. P. 5354.  
<https://doi.org/10.1039/D3DT00251A>
44. *Armarego W.L.F., Chai C.L.L.* // Purification of Organic Chemicals, in: Purif. Lab. Chem. Elsevier, 2009. P. 88.  
<https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-567-8.50012-3>
45. *Kieboom A.P.G.* // Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas. 2010. V. 107. № 12. P. 685.  
<https://doi.org/10.1002/recl.19881071209>
46. *Lindsey J.S., Schreiman I.C., Hsu H.C. et al.* // J. Org. Chem. 1987. V. 52. № 5. P. 827.  
<https://doi.org/10.1021/jo00381a022>

47. Renny J.S., Tomasevich L.L., Tallmadge E.H. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. № 46. P. 11998. <https://doi.org/10.1002/anie.201304157>
48. Lazarenko V., Dorovatovskii P., Zubavichus Y. et al. // *Crystals*. 2017. V. 7. № 11. P. 325. <https://doi.org/10.3390/cryst7110325>
49. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. // *Cryst. Res. Technol.* 2020. V. 55. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
50. Kabsch W. // *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* 2010. V. 66. № 2. P. 125. <https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
51. Evans P. // *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* 2006. V. 62. № 1. P. 72. <https://doi.org/10.1107/S0907444905036693>
52. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
53. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
54. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
55. Wang F., Xu L., Nawaz M.H. et al. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 106. P. 61378. <https://doi.org/10.1039/C4RA10087E>
56. Iwamoto H., Hori K., Fukazawa Y. // *Tetrahedron Lett.* 2005. V. 46. № 5. P. 731. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.12.028>
57. Harada K., Nguyen T.K.N., Grasset F. et al. // *NPG Asia Mater.* 2022. V. 14. № 1. P. 21. <https://doi.org/10.1038/s41427-022-00366-8>
58. Mikhaylov M.A., Abramov P.A., Komarov V.Y. et al. // *Polyhedron*. 2017. V. 122. P. 241. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.011>
59. Vorotnikov Y.A., Efremova O.A., Novozhilov I.N. et al. // *J. Mol. Struct.* 2017. V. 1134. № 2017. P. 237. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.12.052>
60. Tat F.T., Zhou Z., MacMahon S. et al. // *J. Org. Chem.* 2004. V. 69. № 14. P. 4602. <https://doi.org/10.1021/jo049671w>