

Бабурин Игорь Александрович

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИКА
И ПРИНЦИПЫ ДИЗАЙНА АТОМНЫХ КАРКАСОВ
В СТРУКТУРЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Блатов Владислав Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Илюшин Григорий Дмитриевич

доктор химических наук, профессор

Михайлов Олег Васильевич

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный университет

Защита состоится 26 ноября 2008 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.218.04 при ГОУ ВПО «Самарский государственный университет» по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Автореферат разослан «*21*» октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Д. В. Пушкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы обусловлена тем, что в последние годы кристаллы, обладающие каркасной структурой (прежде всего это координационные полимеры и супрамолекулярные ансамбли на основе водородных связей), привлекают возрастающее внимание исследователей как материалы, обладающие ценными сорбционными и каталитическими свойствами. Многообразие органических лигандов открывает возможности для синтеза структур с варьируемыми размерами полостей, что важно для создания селективных сорбентов газов. Структуры, построенные из нескольких взаимопроникающих атомных каркасов, могут представлять основу для создания супертвердых материалов.

Одной из важнейших задач современной химии и материаловедения является направленный синтез материалов с заданными свойствами и структурой. Разработанные в последние годы геометрико-топологические методы описания атомных каркасов дали начало новому направлению – геометрико-топологическому дизайну кристаллических структур. Количество химических веществ, для которых изучено строение их кристаллов, превышает 500000. В связи с этим важным является как изучение закономерностей в структуре синтезированных к настоящему времени соединений, так и моделирование новых структур. Однако до сих пор не была проведена кристаллохимическая классификация взаимопроникающих каркасов в структуре неорганических веществ, а также каркасов на основе водородных связей в структуре органических и координационных соединений. Квантовохимическое моделирование атомных каркасов заданного химического состава и заданного топологического типа только начинает развиваться.

Целями работы являлись

- проведение кристаллохимической систематики одинарных и взаимопроникающих каркасов, образованных за счет валентных и/или водородных связей в структуре неорганических, органических и координационных соединений;
- выявление сходства в структурной организации каркасов, образованных за счет различных типов химических взаимодействий (валентных и водородных связей);
- изучение взаимосвязей между топологическим типом каркаса и геометрическими параметрами образующих его структурных единиц;
- оценка относительной стабильности и пористости каркасных структур, принадлежащих разным топологическим типам, на примере имидолатов цинка $Zn(imid)_2$.

Основные научные результаты и положения, выносимые на защиту:

- кристаллохимическая систематика и результаты сравнительного анализа строения каркасов, образованных за счет валентных и/или водо-

родных связей, в структуре неорганических, органических и координационных соединений;

- обнаруженные строгие корреляции между сайт-группой молекулы в кристалле, точечной группой изолированной молекулы и пространственной группой кристалла, с одной стороны, и топологическим типом образующегося каркаса, с другой стороны;
- корреляции между топологией каркасных структур имидазолов цинка и их физическими свойствами;
- новый метод генерации пространственных сеток, основанный на построении реберной и кольцевой сеток для заданной сетки и позволяющий описывать и прогнозировать топологию расположения димеров и более сложных ассоциатов в кристаллической структуре.

Практическая значимость работы заключается в том, что впервые полученные данные по систематике каркасных структур и обнаруженные взаимосвязи между сайт-группой молекулы в кристалле, точечной группой изолированной молекулы и пространственной группой кристалла, с одной стороны, и топологическим типом образующегося каркаса, с другой стороны, дают возможность прогнозировать строение новых кристаллических структур при заданном их химическом составе. Последующее квантовохимическое моделирование позволяет определить энергетически предпочтительные структуры и оценить их физико-химические свойства.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы были представлены на XX Конгрессе Международного Союза Кристаллографов (Италия, г. Флоренция, 2005), IV Национальной кристаллохимической конференции (Россия, г. Черноголовка, 2006), XXIII Европейской кристаллографической конференции (Бельгия, г. Лёвен, 2006), семинаре по металлоорганическим каркасам, организованном Европейским Центром по изучению атомных и молекулярных структур CECAM (Франция, г. Лион, 2007), 235 Конгрессе Американского Химического Общества (США, г. Новый Орлеан, 2008).

По результатам диссертационной работы опубликованы 8 статей в журналах «Journal of Solid State Chemistry», «Acta Crystallographica», «Журнал неорганической химии», «Crystal Growth and Design», «Journal of Physical Chemistry B», «Zeitschrift für Kristallographie», «CrystEngComm» и 6 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, завершается выводами и списком литературы (175 источников). Текст диссертационной работы изложен на 221 машинописной странице, включает 32 таблицы (в том числе 21 таблицу в приложении) и 68 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава диссертации состоит из двух частей и представляет собой обзор литературы. В *первой части* рассматриваются известные модели и методы кристаллохимического описания атомных сеток в структуре кристаллов. При этом основное внимание уделено развивающемуся в последние десятилетия топологическому подходу [1], в котором главной характеристикой структуры кристалла является топология системы межатомных связей. Математической моделью системы межатомных связей в кристалле является трехмерно-периодический неориентированный граф. Рассмотрены основные параметры, с помощью которых можно установить топологический тип графа: матрица смежности, символы Шлефли для циклов и колец, а также координационные последовательности. Показана тесная взаимосвязь топологической схемы описания строения кристалла с традиционными кристаллохимическими схемами, основанными на концепциях структурного класса, структурного типа и кристаллохимической группы. Так, кристаллохимическая группа характеризует локальные топологические особенности структуры (координационные числа атомов, типы координации лигандов), топологический тип – топологию системы межатомных связей в целом, а понятия структурного класса и структурного типа включают также информацию о пространственной симметрии кристаллической решетки.

Подробно рассмотрены методы кристаллохимического описания взаимопроникающих атомных каркасов. Каркасы в кристаллах могут формироваться за счет как валентных связей, так и межмолекулярных взаимодействий (прежде всего водородных связей). Отмечено, что в последние годы кристаллы, состоящие из взаимопроникающих каркасов, стали предметом углубленного изучения химиков-теоретиков и синтетиков. Соединения с таким необычным строением представляют не только эстетический, но и практический интерес, в частности, возлагаются большие надежды на особые механические, электрические, магнитные, оптические, каталитические свойства материалов на их основе.

Кристаллические структуры, построенные из взаимопроникающих каркасов, могут быть проклассифицированы с помощью кристаллографических и топологических критериев. К кристаллографическим критериям относится совокупность операций симметрии, связывающих каркасы. Так, было предложено [2] различать три кристаллографических класса взаимопроникновения, в зависимости от того, связаны ли каркасы трансляциями (класс I), исключительно нетрансляционными операциями симметрии (класс II) или и теми, и другими (класс III). Общее число каркасов в структуре называется *степенью взаимопроникновения*. К топологическим критериям относится топологический тип каркаса, а также способ взаимопроникновения, характеризующий особенности взаимной ориентации каркасов и переплетений замкнутых циклов химических связей.

Рассмотрены методы анализа топологии водородных связей в структуре кристаллов. Эти методы можно разделить на две группы: подходы, основанные на топологических свойствах системы водородных связей в целом (А. Ф. Уэллс, П. М. Зоркий, Л. Н. Кулешова и др.), и подходы, основанные на локальных топологических характеристиках водородных связей (М. Эттер, Дж. Бернштейн и др.). В методах первой группы основное внимание уделяется глобальной топологии образующегося ассоциата, а именно, способу связанности молекул друг с другом посредством водородных связей. В методах второй группы главным является изучение мотивов, образованных самими водородными связями, прежде всего циклических (например, димерных) и цепочечных фрагментов. Изучение циклических и цепочечных мотивов, устойчиво повторяющихся от структуры к структуре, привело к понятию *супрамолекулярных синтонов*, определяемых как структурные фрагменты в рамках ассоциатов, образованных за счет межмолекулярных связей [3]. Считается, что синтоны могут быть использованы как темплаты или структуроопределяющие блоки в процессе синтеза супрамолекулярных архитектур [3].

Во *второй части* рассмотрены особенности топологии одинарных и взаимопроникающих каркасов на основе валентных связей в структуре координационных полимеров. Обсуждены также примеры каркасных супрамолекулярных ансамблей, образованных за счет водородных связей, в кристаллах неорганических и комплексных соединений. Основной закономерностью в структуре каркасных координационных полимеров, отмеченной авторами [4], является тот факт, что на практике реализуется весьма ограниченный круг топологических типов каркасов по сравнению с их теоретически возможным многообразием. Так, для координационных полимеров (образующих как одинарные, так и взаимопроникающие каркасы) наиболее характерными являются типы алмазной сетки (*dia*), примитивной кубической решетки (*pcu*), *srs*¹.

Вторая глава диссертации посвящена описанию объектов и методик исследования и состоит из трех частей. В *первой* и *второй* частях представлены объекты исследования, а также модели и методы кристаллохимического анализа, использованные для проведения кристаллохимической систематики каркасов, образованных за счет валентных и/или водородных связей в структуре неорганических, органических и координационных соединений. Первичная кристаллоструктурная информация по органическим и металлоорганическим соединениям была получена из Кембриджской структурной базы данных CSD (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/>), по неорганическим веществам – из банка данных по неорганическим структурам ICSD (<http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>). Общее количество изученных структур дано в табл. 1.

¹ Здесь и далее для обозначения топологических типов используется предложенная в [4] символика трехбуквенных кодов.

Список изученных каркасных структур

| Класс соединений | Тип каркаса | Тип связей, за счет которых образован каркас | Число структур |
|---------------------|-------------------|--|----------------|
| Неорганические | взаимопроникающие | валентные | 167 |
| | взаимопроникающие | водородные | 40 |
| Органические | одинарные* | водородные | 1546 |
| | взаимопроникающие | водородные | 134 |
| Металлоорганические | одинарные* | водородные | 674 |
| | взаимопроникающие | водородные | 135 |

* С одной кристаллографически независимой молекулой в элементарной ячейке.

Проведение кристаллохимической систематики было осуществлено с помощью комплекса программ *TOPOS* [5] и включало в себя следующие стадии:

1. Автоматическое определение химических связей в структуре изученных соединений с помощью программы *AutoCN*. Идентификацию валентных связей в структуре неорганических соединений проводили по методу пересекающихся сфер, в органических и металлоорганических соединениях – по методу сферических секторов [5]. Водородные связи во фрагментах $A-H...B$ ($A = N, O, S$; $B = N, O, S, Se, F, Cl, Br, I$) выделяли среди невалентных взаимодействий согласно следующим геометрическим критериям: (i) длина контакта $r(H...B) \leq 2.5 \text{ \AA}$; (ii) расстояние между электроотрицательными атомами $r(A...B) \leq 3.5 \text{ \AA}$; (iii) $\angle A-H...B \geq 120^\circ$. В тех случаях, когда во фрагменте $A-H...B$ атомы водорода не были локализованы в ходе структурного эксперимента, применяли только условие (ii).

2. Анализ размерности структурных группировок в структуре каждого соединения при помощи программы *ADS* комплекса *TOPOS* и идентификация каркасных структур.

3. Упрощение исходных структур, в результате которого получали сетки, состоящие из центров тяжести структурных единиц, и последующая классификация сеток по топологическим типам с помощью программ *ADS* и *IsoTest* комплекса *TOPOS*. Идентификацию топологических типов проводили с помощью расчета символов Шлефли для циклов и колец, а также координационных последовательностей (до десятой сферы включительно).

Во второй части второй главы описаны также методы моделирования структуры и свойств имидазолатов цинка. Наряду с шестью экспериментально изученными полиморфными модификациями $Zn(imid)_2$ (типы **zni**, **cag**, **mer**, **gis**, **dft**, **crb** [6]), была построена 21 модельная структура (типы **neb**, **coe**, **unj**, **sod**, **pcb**, **lcs**, **gsi**, **uni**, **sra**, **dia**, **cfc**, **mmt**, **lon**, **unc**, **pcl**, **irl**, **lta**, **afw**, **unh**, **uoc**, **qtz**). Оптимизация структур была осуществлена в два этапа. Сначала был использован метод молекулярной динамики Парринелло–Рамана (во время расчета каждую структуру охлаждали от 1000 К до

0 К), затем была проведена оптимизация по методу сопряженного градиента. При оптимизации варьировали как координаты атомов, так и параметры элементарных ячеек. Все расчеты проводили в рамках приближения обобщенного градиента теории функционала плотности на программе SIESTA (<http://www.uam.es/siesta>). Для структур, полученных в результате оптимизации, были рассчитаны коэффициенты упаковки (равные отношению суммы ван-дер-ваальсовых объемов всех атомов к объему элементарной ячейки) и размеры пор в структуре кристаллов с помощью программы PLATON (<http://www.cryst.chem.uu.nl/platon/>).

В третьей главе диссертации, состоящей из пяти частей, обсуждаются особенности строения изученных каркасных структур, а также результаты моделирования структур имидазолов цинка.

Таблица 2

Классификация взаимопроникающих каркасов в структуре неорганических, органических и металлоорганических соединений*

| Тип связей, за счет которых образован каркас | Класс соединений | Топологические типы, % | Степени взаимопроникновения, % |
|--|----------------------------------|---|--------------------------------|
| Валентные | неорганические | dia (41.9), pcu (17.4), srs (7.8) | 2 (89.2), 3 (8.4) |
| Водородные | органические | dia (29.9), cds (12.7), lvt (9.0) | 2 (68.7), 3 (16.4), 4 (6.0) |
| | молекулярные металлоорганические | dia (36.6), pcu (16.9), lvt (5.6) | 2 (69.0), 3 (21.1), 4 (8.5) |
| | полимерные металлоорганические | pcu (42.2), dia (9.4), cds (7.8), rfl (7.8) | 2 (75.0), 3 (21.9) |
| Общие данные по всем соединениям | | dia (32.6), pcu (17.2), cds (5.7) | 2 (77.5), 3 (14.9) |

* В таблице указаны топологические типы взаимопроникающих каркасов и степени взаимопроникновения, встречаемость которых (дана в скобках) $\geq 5.0\%$.

В первой части третьей главы представлена систематика взаимопроникающих каркасов в структуре неорганических соединений. Распределение по топологическим типам показывает, что наиболее распространены типы алмазной сетки (**dia**), α -Po (**pcu**) и тип **srs** (табл. 2). Отметим, что аналогичное распределение по топологическим типам имеет место и в случае взаимопроникающих металлоорганических каркасов: **dia** (41.9%), **pcu** (17.3%) и **srs** (7.6%) [2]. Большинство структур изученных неорганических соединений (89.2%) построено из двух взаимопроникающих каркасов (степень взаимопроникновения $Z=2$). Обнаружены две изоморфные структуры дицианоауратов(I) цинка и кобальта ($\text{Me}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, симметрия $R6_422$), состоящие из шести каркасов типа кварца (**qtz**). Основными классами неорганических веществ, кристаллические структуры которых построены из взаимопроникающих каркасов, являются: 1) оксиды и сульфиды

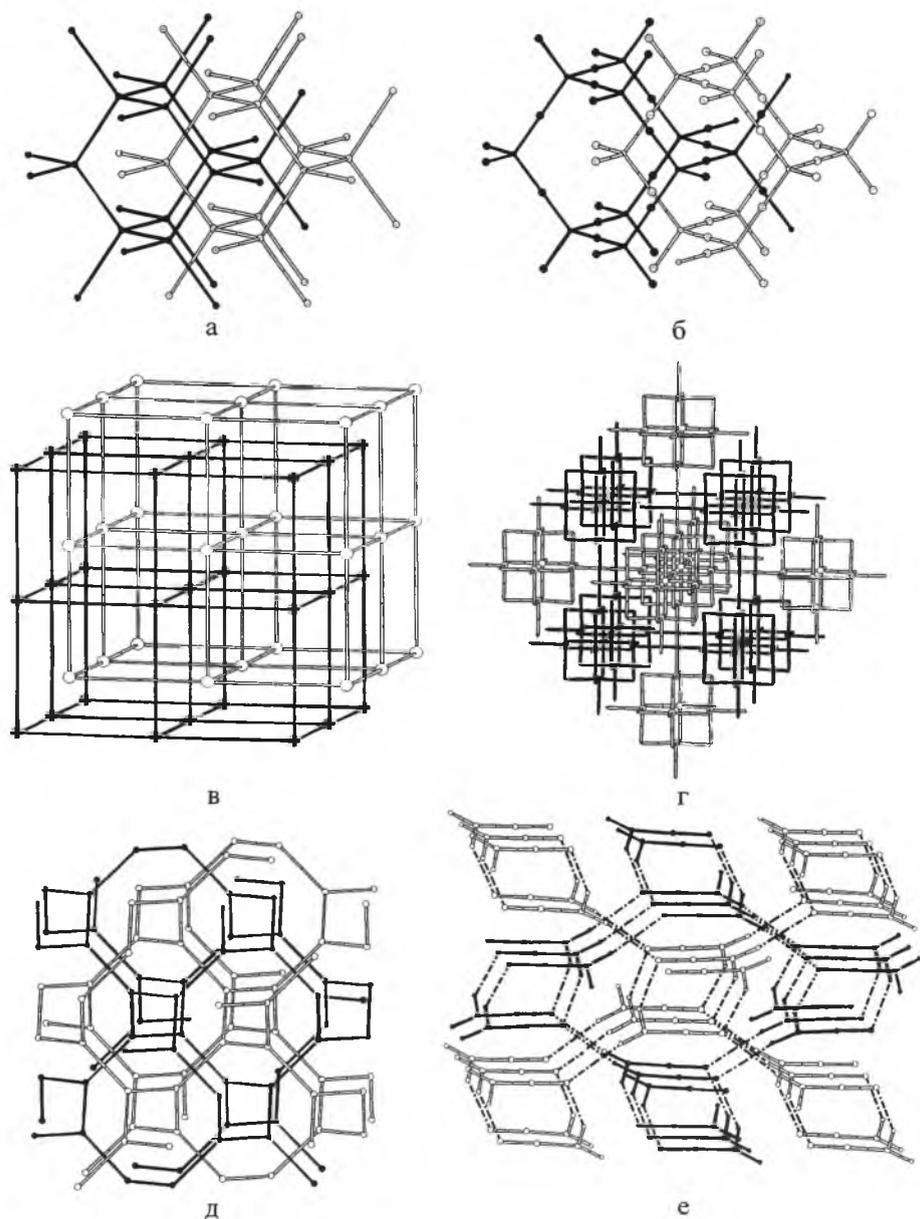


Рис. 1. Наиболее характерные типы взаимопроникающих каркасов: (а) взаимопроникновение двух алмазных сеток (**dia**); (б) структура куприта; (в) взаимопроникновение двух примитивных кубических решеток (**pcu**); (г) структура комплексного фторида $[\text{Nb}_6\text{F}_{12}]\text{F}_3$; (д) взаимопроникновение двух энантиоморфных сеток **srs**; (е) взаимопроникающие водородно-связанные каркасы (тип **srs**) в структуре цианамиды (водородные связи показаны штрих-пунктирными линиями).

ды, принадлежащие к структурному типу куприта (Cu_2O , Ag_2O , Au_2S и др., рис. 1а, б); 2) смешанные оксиды, принадлежащие к структурному типу пирохлора; 3) ряд цианидов двухвалентных металлов $\text{Me}(\text{CN})_2$ ($\text{Me}=\text{Be}$, Mg , Zn , Cd); 4) ряд боратов (MeB_4O_7 , $\text{Me}'\text{B}_5\text{O}_8$; $\text{Me}=\text{Mn}$, Co , Zn , Cd , Hg , Co ; $\text{Me}'=\text{K}$, Rb , Cs , Tl) и теллуратов(IV) MeTe_3O_8 ($\text{Me}=\text{Ti}$, Zr , Hf , Sn), в которых анионная составляющая представляет собой систему из двух каркасов; 5) сложные по составу соли, содержащие полиядерные группировки (например, комплексные вольфраматы, комплексные фториды, рис. 1в, г).

Выделены основные классы неорганических соединений, образующих взаимопроникающие каркасы на основе водородных связей. Ими являются различные модификации льда (лед VI, VII, VIII), некоторые кислоты и их гидраты (например, $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_2$), соли аммония (в частности, $\text{NH}_4\text{H}_3\text{F}_4$, NH_4IO_4 , NH_4ReO_4 , NH_4N_3 , NH_4NO_3).

Во второй части третьей главы излагается систематика взаимопроникающих каркасов, образованных за счет водородных связей, в структуре органических и металлоорганических соединений (табл. 2).

Топология большинства взаимопроникающих каркасов в структуре органических кристаллов описывается 4-связанными сетками (67.2%), в то время как 3- и 6-связанные сетки не характерны. Наиболее распространенный тип – алмазная сетка, хотя ее встречаемость в органических кристаллах меньше (29.9%), чем в неорганических валентно-связанных каркасах (41.9%). Отметим, однако, что около половины (~48%) каркасов в структуре изученных органических соединений представляют собой единичные реализации отдельных топологических типов, что является следствием наличия у молекул разных веществ разного количества функциональных групп, ответственных за образование водородных связей, в результате чего в каждом веществе образуется уникальная пространственная сетка.

Обнаружено, что большинство структур органических кристаллов (68.7%) построено из двух взаимопроникающих каркасов (табл. 2). Вместе с тем имеется и ряд уникальных примеров. Структура аддукта тримезиновой кислоты и 1,2-бис(4-пиридил)этана (3 : 2) [SAYMUB01]², представляющая собой трехмерный рацемат, состоит из 18 взаимопроникающих каркасов (девять энантиоморфных пар) с топологией **srs**. Отметим, что взаимопроникновение одной пары энантиоморфных каркасов типа **srs** достаточно характерно (рис. 1д, е). Структура аддукта тетракис[4-(3-гидроксифенил)фенил]метана и бензохинона (1 : 2) [ХЕВТИН] содержит 11 трансляционно эквивалентных алмазоподобных каркасов.

Показано, что факторами, влияющими на реализацию каркаса определенного топологического типа, являются:

1. Локальная геометрия водородных связей, коррелирующая со стереохимическими особенностями молекулы. Например, 4-связанные сетки, опи-

² Здесь и далее в скобках указаны коды соединений в Кембриджской базе данных (CSD).

связывающие топологию водородно-связанных каркасов, можно разделить на две группы: сетки с тетраэдрической координацией узлов (**dia**, **gis**, **neb**, **qtz**) и сетки с плоской прямоугольной координацией (**cds**, **lvt**, **nbo**). Тетраэдрические каркасы образованы, как правило, полиэдрическими молекулами типа производных адамантана либо молекулами тетраэдрической формы (пример – метантетрауксусная кислота). Каркасы, образуемые плоскими молекулами (содержащими чаще всего кратные связи или ароматические фрагменты), имеют топологию сеток **cds**, **lvt** или **nbo**. Аналогичные стереохимические особенности свойственны и супрамолекулярным синтонам.

II. Наличие заместителей в углеродном скелете молекулы, не принимающих участия в образовании водородных связей, а также сольватных молекул в полостях структуры может радикальным образом изменить топологию каркаса в целом (даже при сохранении локальной геометрии водородных связей), поскольку возможна перестройка упаковки молекул. Например, если в молекуле 1-гидрокси-2-метил-1H-2,4,1-бензодиазаборин-3-она [NUJQOY, симметрия $P2_1/n$] заменить метильную группу на фенильную, получим 1-гидрокси-2-фенил-1H-2,4,1-бензодиазаборин-3-он [QECNAN, симметрия $P4_2/n$], в структуре которого реализуется аналогичная локальная геометрия водородных связей. Однако строение кристаллов разное: в первом случае структура состоит из параллельных друг другу слоев типа (6,3), а во втором – из двух каркасов с топологией 3-связанной сетки **dia-f**. Анализ молекулярных упаковок в структурах [NUJQOY] и [QECNAN] показывает, что в первом случае молекулы упакованы по мотиву ГЦК-решетки {12, 42, 92, 162, 252}³, во втором случае молекулярная упаковка имеют совершенно другую топологию {12, 45, 100, 179, 285}.

Проведенная систематика взаимопроникающих каркасов, образованных за счет водородных связей, в структуре молекулярных металлоорганических соединений (табл. 2) показывает, что топология каркасов в 50.7% случаев описывается 4-связанными сетками, среди которых превалирует топология алмаза (**dia**, 72.2%). Каркасы с топологией 3-связанных и 6-связанных сеток встречаются значительно реже (11.3% и 22.5%, соответственно). Наиболее характерная степень взаимопроникновения равна двум (69.0% структур). Максимальная из найденных степеней взаимопроникновения $Z=5$ реализуется в структуре [Ag(изоникотинамид)₂]BF₄ [NABYOF]. Можно видеть, что распределение по топологическим типам и степеням взаимопроникновения в целом аналогично таковому в случае органических взаимопроникающих каркасов. Для молекулярных комплексных соединений этот факт не представляется неожиданным, поскольку атомы металлов в структуре комплексов, как правило, экранированы органическими лигандами, которые ответственны за формирование сетки межмолекулярных контактов.

³ В скобках приведены первые пять членов координационной последовательности.

Топология каркасов, образованных цепочечными или слоистыми группировками, описывается преимущественно 6-связанными сетками (46.9%), среди которых преобладающим типом является примитивная кубическая решетка (90.0%). Наиболее распространенным классом соединений, образующих взаимопроникающие каркасы с топологией **pcu**, являются комплексы переходных металлов с 4,4'-бипиридином или его производными. Водородные связи между лигандами (или между лигандами и сольватными молекулами) связывают цепи (слой) в каркасы. Остальные типы представлены в основном 3- и 4-связанными, а также 3,6-связанными сетками. В большинстве случаев (67.2%) каркасы образованы за счет объединения цепей. Структуры построены преимущественно из двух взаимопроникающих каркасов (75.0%). Максимальная степень взаимопроникновения $Z=4$ проявляется в двух структурах – $\text{Ag}(\mu\text{-бис(4-пиридил)амин})\text{ClO}_4$ [RENPAС] и $[\text{Ag}(\mu\text{-бис(4-пиридил)амин})]\text{NO}_3$ [RENPEG], топология которых описывается 3-связанными сетками – **eta** и **srs**, соответственно.

Важным отличием распределения по топологическим типам для каркасов, образованных полимерными координационными соединениями, от такового в случае органических взаимопроникающих каркасов и каркасов в структуре молекулярных комплексных соединений, является преобладание топологий 6-связанных сеток и типа примитивной кубической решетки (**pcu**). Напомним, что в случае взаимопроникающих каркасов в структуре молекулярных соединений преимущественно реализуются 4-связанные сетки и топология алмаза (**dia**). Одной из причин этого отличия является то, что в полимерных структурных группировках (цепях и слоях) атомы металлов или полядерные группы (которые отвечают узлам упрощенной сетки) характеризуются преимущественно октаэдрической координацией и поэтому стремятся занять позиции с сайт-симметрией $\bar{1}$, недопустимой в сетке **dia**. В частности, обнаружены лишь три структуры с топологией 6-связанной сетки **bsn** (β -модификация олова), в рамках которой невозможны центросимметричные структурные единицы (максимальная сайт-симметрия – $\bar{4}m2$). Уникальным примером является структура $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{tpht})](\text{H}_2\text{tpht})$ [HACBUJ] (**bipy** – 4,4'-бипиридин, **tpht** – терефталат-анион), в которой параллельные слои с топологией квадратной решетки объединяются в три трансляционно эквивалентных каркаса типа **bsn**.

В третьей части третьей главы излагается систематика одианных каркасов, образованных за счет водородных связей, в структуре гомомолекулярных органических и металлоорганических соединений (табл. 3). Наиболее распространенные топологические типы органических каркасов, состоящих из симметрично эквивалентных молекул, – **dia**, **pcu**, **sxd** и **hex** (табл. 3). 6- и 4-связанные сетки наиболее представительны (32.5% и 30.2%, соответственно); 8-связанные каркасы обнаружены в структуре 19.4% кристаллов.

Наиболее характерные топологические типы одианных водородно-

Таблица 3

Классификация одинарных водородно-связанных каркасов в структуре молекулярных органических и металлоорганических соединений с одной кристаллографически независимой молекулой

| <i>Органические соединения</i> | | | |
|---|---|--|---|
| Пространственные группы* | Статистика по встречаемости сайт-групп молекул и пространственных групп для каркасов характерных топологических типов | | |
| | Топологические типы** | Сайт-группы*** | Пространственные группы*** |
| $P2_12_1$ (45.0) $P2_1/c$ (15.6) $P2_1$ (12.6) | dia (22.8) $Fd\bar{3}m$ 8a (43m) | 1 (93.5), 2 (3.7), m (2.0), $\bar{4}$ (0.8) | $P2_12_1$ (81.5), $P2_1/c$ (5.4), Cc (2.8) |
| | pcu (10.3) $Pm\bar{3}m$ 1a ($m\bar{3}m$) | 1 (86.3), 2 (5.0), $\bar{1}$ (4.4), 3 (2.5), $mm2$ (1.2), m (0.6) | $P2_1$ (36.3), $P2_1/c$ (20.6), $P2_12_1$ (14.4) |
| | sxd (6.3) $Imma$ 4e ($mm2$) | 1 (100) | $P2_12_1$ (93.9), $P2_1/c$ (3.1), $P\bar{1}$ (1.0) |
| | hex (5.0) $P6/mmm$ 1a (6/ mmm) | 1 (88.3), 2 (9.1), $\bar{1}$ (2.6) | $P2_12_1$ (37.7), $P2_1$ (32.5), $P2_1/c$ (6.5) |
| <i>Металлоорганические соединения</i> | | | |
| $P2_1/c$ (41.3) $P\bar{1}$ (17.1) $C2/c$ (11.4) | pcu (31.2) | $\bar{1}$ (65.2), 1 (15.7), 2 (12.4), $2/m$ (3.8), 3 (1.9), m (1.0) | $P2_1/c$ (42.4), $P\bar{1}$ (30.5), $C2/c$ (10.5) |
| | bcu (11.7) $Im\bar{3}m$ 2a ($m\bar{3}m$) | $\bar{1}$ (79.8), 2 (6.3), m (5.0), $2/m$ (2.5), $\bar{4}$ (2.5), 4 (1.3), mmm (1.3), 1 (1.3) | $P2_1/c$ (60.8), $Pbca$ (11.4), $P\bar{1}$ (3.8), $Aba2$ (3.8) |
| | hex (8.8) | $\bar{1}$ (79.7), 1 (8.5), m (6.8), 2 (5.0) | $P\bar{1}$ (50.9), $P2_1/c$ (33.9), $Pnma$ (6.8) |
| | dia (8.8) | 1 (66.1), 2 (28.8), $\bar{4}$ (3.4), m (1.7) | $P2_12_1$ (42.4), $C2/c$ (15.3), $Pna2_1$ (11.9) |

* Даны три наиболее распространенные пространственные группы. ** Приведены топологические типы с встречаемостью $\geq 5.0\%$. Дана также пространственная группа и позиция Уайкова для максимально симметричной реализации каждого типа. *** Даны все сайт-группы молекул в структуре изученных соединений, для пространственных групп даны три наиболее представительные. Частота встречаемости указана в процентах в скобках.

связанных каркасов в структуре молекулярных металлоорганических соединений – примитивная кубическая (**pcu**), ОЦК (**bcu**) и примитивная гексагональная решетка (**hex**), а также алмазная сетка (**dia**) (табл. 3). Наиболее распространенными являются 6-связанные сетки (38.4%), а также 8- и 4-связанные (29.1% и 12.6%, соответственно). Эти данные отличаются от

тенденций, выявленных как для одинарных металлоорганических валентно-связанных каркасов (для которых типичны 4-, 6- и 3-связанные сетки [4]), так и для органических водородно-связанных каркасов (для которых характерно преобладание 6- и 4-связанных сеток; 8-связанные сетки встречаются значительно реже). Преобладание сеток с высокими координационными числами узлов (6 и 8) обусловлено прежде всего тем, что в большинстве изученных соединений атомы металлов имеют координационное число 6 (координационный полиэдр – в той или иной степени искаженный октаэдр) и, как правило, каждый лиганд принимает участие в образовании межмолекулярных водородных связей.

Приведенная в табл. 3 статистика по топологическим типам отражает такое описание топологии каркасов, при котором упрощенная пространственная сетка состоит из узлов с координационными числами, равными числу молекул, связанных с данной посредством водородных связей в исходной кристаллической структуре. Назовем такой вариант описания топологии каркаса *стандартным*. Однако в ряде случаев представляет интерес топология расположения димеров или более сложных ассоциатов, а также супрамолекулярных синтонов. Существуют строгие топологические взаимосвязи между альтернативными описаниями топологии каркасов. Для строгого вывода этих взаимосвязей нами был предложен метод генерации пространственных сеток, основанный на построении *реберной* или *кольцевой* сеток для заданной сетки с топологией *стандартного* представления. Реберная сетка – это сетка, вершинами которой являются центры ребер исходной сетки. Реберная сетка может быть *полной* или *частичной*, в зависимости от того, отвечают ли ее вершины центрам всех ребер исходной сетки или некоторому их подмножеству. Так, вариант описания топологии каркаса, при котором узлы упрощенной сетки отвечают димерам, является реберной сеткой по отношению к топологии стандартного представления. Такая реберная сетка всегда является частичной, поскольку в исходной сетке “центрировано” только одно ребро (в расчете на узел). Например, в кристаллической структуре 3-(хлороацетида)пиразола [SAYNAI], топология которой отвечает 3-связанной сетке **ths** в стандартном представлении, можно выделить димеры и получить алмазную сетку (**dia**) – частичную реберную сетку по отношению к **ths** (рис. 2а, б). Как показывает детальный анализ, в каркасах, топология которых описывается сетками с нечетными координационными числами узлов, можно выделить димеры и, принимая их за узлы упрощенных сеток, перейти к сеткам с четными координационными числами.

Если молекулы объединены в димеры посредством синтонов, то реберная сетка описывает также топологию расположения синтонов, поскольку в этом случае центры димеров и центры синтонов совпадают. Если синтон представляет собой циклический фрагмент, в состав которого входят атомы, принадлежащие трем или более молекулам, то можно рассмотреть сетку, вершины которой отвечают центрам этих циклических фраг-

ментов. Назовем полученную сетку *кольцевой*. По аналогии с реберной сеткой, кольцевая сетка может быть *полной* или *частичной*, в зависимости от того, отвечают ли ее вершины центрам всех колец исходной сетки или некоторому их подмножеству. Очевидно, что при описании топологии синтонов всегда получается частичная кольцевая сетка. Например, каркас в структуре 5-гидрокси-4а-метил-*транс*-декагидрохинолина [SOXVEG] имеет в стандартном представлении топологию цеолита гисмондина *gis* (рис. 2в, г). Выбрав в качестве узлов центросимметричные синтоны (N-H...O-H)₂, получим сетку с топологией *lvt*.

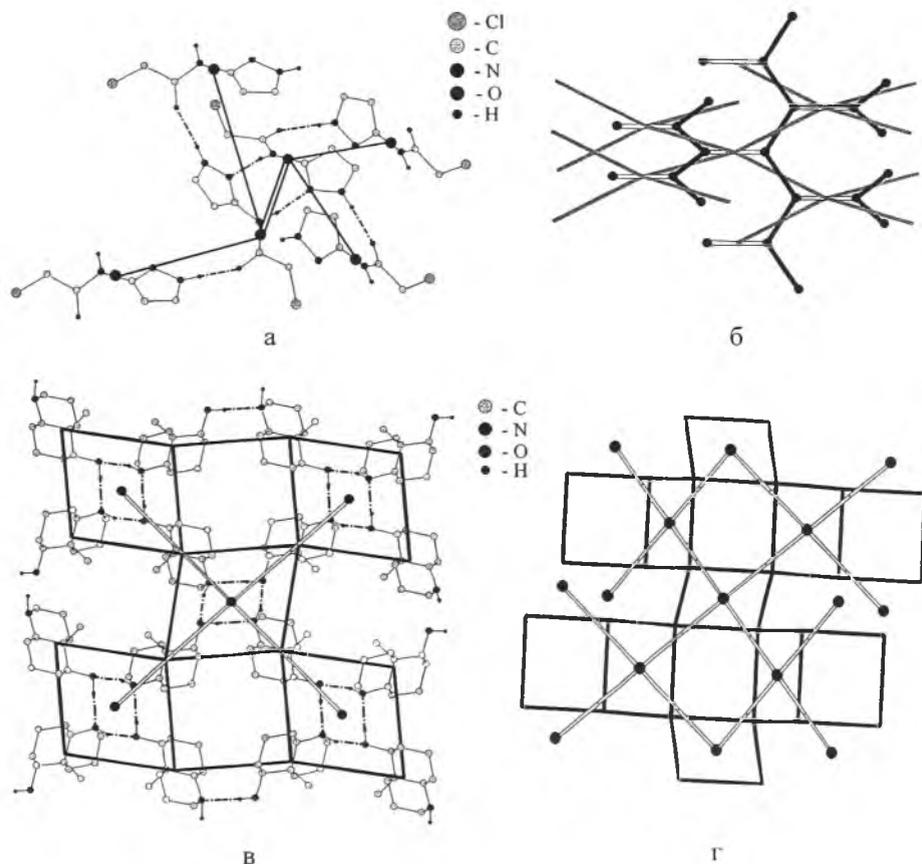


Рис. 2. Варианты описания топологии водородно-связанных каркасов с помощью понятий реберной и кольцевой сеток: (а) структура [SAYNAI], в которой центры тяжести молекул (черные шарики) расположены по мотиву сетки *ths*, а димеры – по мотиву соответствующей реберной сетки (*dia*). Отвечающее димерам ребро сетки *ths* обозначено двойной линией; (б) сетка *ths* (шаро-стержневая модель) и ее реберная сетка *dia* (стержневая модель); (в) структура [SOXVEG], в которой центры тяжести молекул расположены по мотиву сетки *gis*, а синтоны (N-H...O-H)₂ – по мотиву кольцевой сетки (*lvt*); (г) сетка *gis* (стержневая модель) и ее кольцевая сетка *lvt* (шаро-стержневая модель).

Рассмотренные строгие взаимосвязи между альтернативными описаниями топологии каркасов могут быть использованы для вывода новых сеток на основе сеток известных типов. Более того, зная топологию расположения центров тяжести молекул, можно прогнозировать расположение димеров или более сложных ассоциатов в кристаллической структуре.

На примере одинарных водородно-связанных каркасов покажем взаимосвязь пространственной группы кристалла и сайт-группы молекулы, с одной стороны, и типа образующегося каркаса, с другой (табл. 3). В общем случае сайт-группа молекулы в кристалле (если исключить из рассмотрения статистически разупорядоченные структуры) является подгруппой точечной группы изолированной молекулы [7]. Симметрия молекулы предопределяет ближайшее окружение молекулы и влияет на топологию каркаса в целом. С другой стороны, глобальная топология каркаса предопределяет допустимую сайт-симметрию молекулы в кристалле. Проведенный нами анализ показал, что сайт-группа молекулы в кристалле всегда является подгруппой сайт-группы узла в наиболее симметричной реализации соответствующего топологического типа. Рассмотрим каркасы с топологией алмазной сетки. Известно, что наиболее симметричное вложение алмаза реализуется в позиции $8a$ (или $8b$) с сайт-симметрией $\bar{4}3m$ в группе $Fd\bar{3}m$ (табл. 3). Найдено, что в каркасах с топологией алмаза молекулы принадлежат к сайт-группам 1, 2, m или $\bar{4}$, являющимся подгруппами группы $\bar{4}3m$. Это означает, в частности, что любой алмазоподобный каркас – в том числе сколь угодно геометрически искаженный – не может быть построен из молекул, обладающих в кристалле центром инверсии. Можно заключить, что для centrosymmetричных молекул объединение в алмазоподобный каркас маловероятно, поскольку в этом случае молекулы должны потерять центр инверсии, который обычно сохраняется у молекул в кристаллической структуре [7].

Полученные данные свидетельствуют о существовании взаимосвязи между пространственной группой кристалла и топологией каркаса: пространственная группа кристалла является подгруппой группы наиболее симметричного вложения соответствующего топологического типа. Распределение по пространственным группам показывает, что типичные пространственные группы каркасов в кристаллах органических соединений – $P2_12_12_1$, $P2_1/c$ и $P2_1$ (табл. 3). Известно, что эти пространственные группы наиболее характерны для молекулярных кристаллов вообще, независимо от наличия водородных связей [7]. Множество теоретически возможных топологических типов, допустимых в рамках этих групп, ограничено (табл. 4). В частности, в рамках группы $P2_12_12_1$ получена лишь одна 4-связанная сетка – алмазная, а в рамках симметрии $P2_1$ невозможны унинодальные сетки с координационными числами узлов меньше шести. Подчеркнем также, что в распространенных группах $P2_12_12_1$ и $P2_1$ невозможны унинодальные сетки с нечетными координационными числами узлов, что

коррелирует с резким преобладанием сеток с четными координационными числами среди типов водородно-связанных каркасов.

Таблица 4

Топологические типы водородно-связанных каркасов с одной кристаллографически независимой молекулой, возможные в рамках часто встречающихся пространственных групп

| Пространственная группа | КЧ узла сетки | Топологические типы |
|-------------------------|---------------------------------------|---|
| $P2_12_12_1$ | 4 | dia |
| | 6 | acs, bsn, jsm, lcy, pcu, sxd |
| | 8 | bcu, eca, eci, ecu, hex, tsi, vcs |
| | 10 | bct, cco, chb, feb, tcg, sqc7* |
| | 12 | fcu, hcp, lcz, sqc14, sqc722 |
| $P2_1/c$ | 4 | dia, cds, dmp |
| | 5 | bnn, fnu, nov, noz, sqp |
| | 6 | acs, bsn, mab, msw, pcu, roa, rob, sxa, sxb, sxd, sqc23 |
| | 7 | kwh, ose, sev, sve, svk, vcm, vcn, vco, 7/3/m1**, 7/3/o10 |
| | 8 | bcg, bcu, eca, ecu, hex, ilc, lsz, tsi, vcs, 8/3/m1, 8/3/m2, sqc2, sqc90, sqc117, sqc166 |
| | 9 | ncd, nce, nci, ncj, vex |
| | 10 | bct, cco, chb, feb, gpu, hxg-d, tcd, tcg, sqc7, sqc341 |
| | 11 | ela, elb, elc |
| 12 | fcu, hcp, sqc14, sqc15, sqc722 | |
| $P2_1$ | 6 | acs, pcu, mab |
| | 8 | bcu, eca, ecu, hex, ilc, sqc2 |
| | 10 | bct, cco, chb, sqc7 |
| | 12 | fcu, hcp, sqc14, sqc15 |

* Используется номенклатура сеток, выведенных в рамках проекта *EPINET* (Euclidean Patterns in Non-Euclidean Tilings, <http://epinet.anu.edu.au>). ** Используется номенклатура шаровых упаковок (<http://tcsr.anu.edu.au>).

Для одинарных каркасов в кристаллах молекулярных металлоорганических соединений найдено, что наиболее распространенные пространственные группы – $P2_1/c$, $P\bar{1}$, $C2/c$, причем комплексы имеют преимущественно сайт-симметрию $\bar{1}$ (табл. 3). Для того, чтобы сопоставить реализующиеся на практике типы с теоретически возможными, нами были рассмотрены все известные унинодальные 6- и 8-связанные сетки (что характерно для каркасов в структуре комплексных соединений) с centrosymmetric узлами в наиболее симметричной реализации сетки (22 6-связанных и 18 8-связанных сеток). Анализ пространственных групп, в рамках которых узлы возможных 6- и 8-связанных сеток имеют сайт-симметрию $\bar{1}$, показывает, что большинство из них реализуется в группах, нехарактерных для молекулярных кристаллов (например, $I4_1/acd$, $Fddd$, $P6_3/m$). Шесть 6-связанных сеток (**pcu, roa, rob, sxb, mab, sqc23**) допускают вложения в распространенных группах ($P2_1/c$, $P\bar{1}$, $C2/c$): среди них только типы **roa** и **sqc23** не были обнаружены среди изученных каркасов.

Семь 8-связанных сеток (**bcu**, **hex**, **ilc**, **bcg**, **sqc2**, **sqc90**, **sqc117**) могут быть реализованы в рамках симметрии $P2_1/c$, $P\bar{1}$, $C2/c$. Сетки **bcu** и **hex** являются наиболее распространенными среди 8-связанных сеток; сетки **ilc** и **bcg** представлены одним и двумя каркасами, соответственно. Среди изученных каркасов ни один не принадлежит к типу **sqc2**, **sqc90** или **sqc117**.

Проведенный анализ демонстрирует тесные взаимосвязи между симметрией молекулы, топологическим типом каркаса и пространственной группой кристалла: наиболее распространенные топологические типы «совместимы» с наиболее часто встречающимися пространственными группами. Тем не менее, отсутствие каркасов ряда топологий, которые потенциально могут быть реализованы в рамках типичных пространственных групп, возможно, обусловлено как ограниченностью круга изученных каркасов, так и более глубокими физическими причинами, например, закономерностями процессов самоорганизации, имеющими место в процессе кристаллообразования. Для ответа на этот вопрос может быть полезно моделирование процессов кристаллообразования, что является, однако, трудно выполнимой задачей для этого класса соединений.

Рассмотренные выше взаимосвязи между симметрией структурных единиц и симметрией каркаса заданного топологического типа являются основой для кристаллохимического дизайна каркасов, образованных за счет любых типов химических взаимодействий. Особенностью дизайна невалентно-связанных каркасов в структуре молекулярных кристаллов является необходимость учета не только топологии самого невалентно-связанного каркаса, но и молекулярной упаковки в целом, на которую влияет как химическое строение молекул и их взаимная ориентация в кристалле, так и наличие сольватных молекул в полостях структуры.

В *четвертой* части *третьей* главы обсуждаются результаты квантовохимического моделирования структуры и свойств имидазолов цинка. Наиболее стабильная модификация имеет очень редкую топологию **zni** (табл. 5), которая, помимо самого $Zn(imid)_2$, реализуется только в изоморфной структуре имидазолат кобальта [4]. Этот полиморф представляет собой и наиболее плотную структуру – коэффициент упаковки равен 68.0% (табл. 5). Несколько менее стабильные полиморфы с топологиями **neb**, **coe** и **cag** также характеризуются низкими энергиями и весьма плотной структурой (коэффициенты упаковки 52.5–58.2%). Наименее стабильным является полиморф с топологией кварца (**qtz**), возможно, вследствие сильных геометрических искажений. Это обстоятельство подчеркивает отличие имидазолов от силикатов, кристаллохимическая аналогия которых часто отмечается в литературе [6].

Плотности структур практически линейно (коэффициент корреляции 0.90) зависят от топологической плотности, за которую принята частичная сумма (до десятого члена) координационной последовательности для каждой сетки (рис. 3). Таким образом, топологическая плотность является показателем пористости структуры, поскольку отражает число атомов в не-

котором объеме кристалла. Наиболее “открытые” структуры – **gis**, **mer**, **pcb**, **sod**, **lta**. Структура с топологией **lta** является наименее плотной ($\rho=0.654 \text{ г/см}^3$) среди всех изученных нами структур.

Таблица 5

Характеристики полиморфных модификаций $\text{Zn}(\text{imid})_2$

| Тип каркаса | TD_{10}^* | Разность энергий относительно zni , эВ на формульную единицу | Пространственная группа** | Коэффициент упаковки, % | ρ , г/см^3 | R_{max}^{***} , Å |
|-------------|--------------------|---|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------|
| zni | 1478 | 0.0000 | $I4_1cd$ ($I4_1/acd$) | 68.0 | 1.630 | 2.46 |
| neb | 1199 | 0.2622 | $Fdd2$ ($Fddd$) | 57.1 | 1.364 | 3.21 |
| coe | 1318 | 0.2783 | $P\bar{1}$ ($C2/c$) | 58.2 | 1.392 | 4.75 |
| cag | 969 | 0.3456 | $Pbca$ ($Cmca$) | 52.5 | 1.253 | 3.37 |
| unj | 1089 | 0.4219 | $P2_1$ ($P6_122$) | 49.2 | 1.175 | 5.37 |
| sod | 791 | 0.4457 | $R3m$ ($Im\bar{3}m$) | 34.1 | 0.814 | 6.98 |
| mer | 738 | 0.4497 | $I4/mmm$ ($I4/mmm$) | 31.7 | 0.757 | 10.11 |
| pcb | 787 | 0.4538 | $Immm$ ($Im\bar{3}m$) | 33.0 | 0.787 | 7.78 |
| gis | 726 | 0.4557 | $I4_1/amd$ ($I4_1/amd$) | 32.1 | 0.766 | 7.97 |
| lcs | 1161 | 0.4559 | $Ia\bar{3}d$ ($Ia\bar{3}d$) | 44.9 | 1.073 | 7.37 |
| gsi | 1166 | 0.4573 | $P1$ ($Ia\bar{3}$) | 55.3 | 1.325 | 4.95 |
| uni | 1073 | 0.4729 | $P2_1$ ($P6_122$) | 48.3 | 1.153 | 5.02 |
| sra | 833 | 0.4748 | $C2/c$ ($Imma$) | 35.9 | 0.855 | 5.98 |
| dft | 840 | 0.4824 | $P4_2/mnm$ ($P4_2/mmc$) | 37.0 | 0.883 | 9.24 |
| dia | 981 | 0.4867 | Cc ($Fd\bar{3}m$) | 43.4 | 1.035 | 4.17 |
| cfc | 1025 | 0.5032 | $P2_1$ ($P6_3/mmc$) | 43.4 | 1.035 | 6.60 |
| mmf | 1193 | 0.5251 | $P2_12_12_1$ ($Pccn$) | 47.4 | 1.134 | 4.86 |
| lon | 1027 | 0.5268 | $P2_1$ ($P6_3/mmc$) | 43.0 | 1.027 | 4.19 |
| unc | 1125 | 0.5310 | $P2_1$ ($P4_122$) | 46.9 | 1.120 | 4.78 |
| pcl | 864 | 0.5363 | $C222_1$ ($Cmcm$) | 34.6 | 0.825 | 7.66 |
| crb | 959 | 0.5694 | $Pbca$ ($I4/mmm$) | 39.2 | 0.935 | 8.99 |
| irl | 962 | 0.5772 | Cc ($Ccca$) | 42.9 | 1.026 | 5.28 |
| lta | 641 | 0.6661 | $P\bar{4}3m$ ($Pm\bar{3}m$) | 27.4 | 0.654 | 12.50 |
| afw | 979 | 0.725 | $R3$ ($R32$) | 36.8 | 0.878 | 5.36 |
| unh | 1029 | 0.6854 | $P6_1$ ($P6_122$) | 47.5 | 1.140 | 5.65 |
| uoc | 1039 | 0.8609 | $C2$ ($I4_122$) | 38.5 | 0.920 | 5.74 |
| qtz | 1231 | 1.1325 | $P2$ ($P6_222$) | 42.5 | 1.023 | 4.90 |

* TD_{10} – топологическая плотность, равная частичной сумме (до десятого члена) координационной последовательности для каждой сетки. ** В скобках указана максимальная симметрия топологического типа. *** Максимальный радиус пор в структуре.

Анализ кристаллографической симметрии полученных в результате оптимизации структур показывает, что она, как правило, ниже максимальной возможной симметрии топологического типа (табл. 5), причем обнаруживается преобладание нецентросимметричных пространственных групп. Этот факт является следствием того, что ни центральный атом, имеющий тетраэдрическую координацию, ни лиганд (максимальная симметрия изолированного имидазолат-аниона – $mm2$) не допускают наличия центров инверсии (центры инверсии в принципе могут располагаться в центрах ко-

лец и полостей структуры).

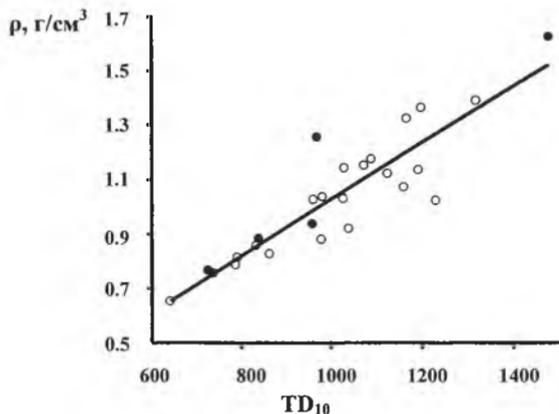


Рис. 3. Зависимость плотности полиморфов имидзолата цинка (ρ) от топологической плотности (TD_{10}), характеризующей пористость структуры. Черными кружками отмечены точки, отвечающие экспериментально изученным модификациям.

Радиусы пор в структурах изменяются в диапазоне 2.46–12.50 Å. Сравнивая размеры пор с определенными нами размерами молекул типичных органических растворителей, можно дать рекомендации по выбору подходящего растворителя для проведения синтеза каркаса заданного типа. Так, пиридин (118.3 Å³), *N,N*-диметилформамид (119.7 Å³), тетрагидрофуран (126.0 Å³), диэтиловый эфир (146.5 Å³) можно рекомендовать для проведения синтеза каркасов с крупными полостями. Крупные молекулы растворителя в полостях кристалла будут эффективнее стабилизировать пористую структуру. Небольшие по размерам метанол (58.6 Å³) и ацетонитрил (71.2 Å³) можно рекомендовать для синтеза достаточно плотных структур. Вместе с тем подчеркнем, что соответствие размеров молекул растворителя размерам полостей каркаса является лишь одним из многих факторов (таких, как температура, давление, концентрация и т.д.), влияние которых следует учитывать при направленном синтезе каркасных структур.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wells A. F. Three-dimensional nets and polyhedra. New York: Interscience, 1977.
2. Blatov V. A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D.M. Interpenetrating metal-organic and inorganic 3D networks: a computer-aided systematic investigation. Part I. Analysis of the Cambridge Structural Database (CSD). // CrystEngComm. 2004. V. 6. P. 377–395.

3. Desiraju G. R. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering – A New Organic Synthesis. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. V. 34. № 21. P. 2311–2327.
4. Ockwig N. W., Delgado-Friedrichs O., O’Keeffe M., Yaghi O. M. Reticular chemistry: occurrence and taxonomy of nets and grammar for the design of frameworks. // *Acc. Chem. Res.* 2005. V. 38. № 3. P. 176–182.
5. Blatov V. A. Multipurpose crystallochemical analysis with the program package TOPOS. // *IUCr Compcomm. Newsletter.* 2006. № 7. P. 4–38.
6. Park K. S., Ni Zh., Côté A. P., Choi J. Y., Huang, R., Uribe-Romo F. J., Chae H. K., O’Keeffe M., Yaghi O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2006. V. 103. № 27. P. 10186–10191.
7. Современная кристаллография: В 4 т. Т. 2. / Под ред. Вайнштейна Б. К., Фридкина В. М., Инденбома В. Л. М.: Наука, 1979.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведена кристаллохимическая систематика *взаимопроникающих* каркасов, образованных за счет валентных и(или) водородных связей, в структуре 207 неорганических, 134 органических и 135 металлоорганических соединений. Показано, что наиболее часто встречающимися типами топологии каркасов являются алмазная сетка и примитивная кубическая решетка. Обнаружено, что в 77.5% случаев структуры построены из двух взаимопроникающих каркасов; максимальная степень взаимопроникновения равна 18.

2. Проведена кристаллохимическая систематика *одинарных* каркасов, образованных за счет водородных связей, в структуре 1546 гомомолекулярных органических и 674 металлоорганических соединений. Найдено, что для органических соединений алмазная сетка (22.8%), примитивная кубическая решетка (10.3%) и сетка *sxd* (6.3%) – наиболее характерные топологические типы. Для молекулярных металлоорганических соединений наиболее представительны типы примитивной кубической (31.2%), ОЦК (11.7%) и примитивной гексагональной решеток (8.8%), а также алмазной сетки (8.8%).

3. Показано, что в структуре кристалла сайт-группа молекулы, входящей в состав каркаса определенного топологического типа, всегда является общей подгруппой точечной группы изолированной молекулы и сайт-группы узла в наиболее симметричной реализации соответствующего топологического типа.

4. Найдено, что пространственная группа каркаса в структуре кристалла всегда является подгруппой пространственной группы наиболее симметричной реализации соответствующего топологического типа.

5. Обнаружена корреляция между встречаемостью топологических типов и пространственных групп. Наиболее характерные топологические типы реализуются в часто встречающихся пространственных группах ($P2_1/c$, $P2_12_12_1$, $P2_1$, $P\bar{1}$, $C2/c$), в то время как достаточно редкие типы могут быть реализованы, как правило, только в рамках более редких пространственных групп (например, $I4_1/acd$, $Fddd$).

6. С помощью моделирования 27 модификаций имидазолатов цинка $Zn(imid)_2$, принадлежащих разным топологическим типам, оценена их относительная стабильность и определены размеры пор в их структурах. Обнаружена линейная корреляция между плотностью полиморфов и топологической плотностью, характеризующей пористость структуры.

7. Предложен новый метод генерации пространственных сеток, основанный на построении реберной и кольцевой сеток для сетки заданного топологического типа. Показано, что реберная сетка позволяет описывать и прогнозировать топологию расположения димеров, кольцевая сетка – более сложных ассоциатов в кристаллической структуре.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК

1. Baburin I. A., Blatov V. A. Sizes of molecules in organic crystals: the Voronoi–Dirichlet approach. // *Acta Crystallogr.* 2004. V. B60. № 4. P. 447–452.
2. Baburin I. A., Blatov V. A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M. Interpenetrating metal-organic and inorganic 3D networks: a computer-aided systematic investigation. Part II. Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 8. P. 2452–2474.
3. Baburin I. A., Blatov V. A. Three-dimensional hydrogen-bonded frameworks in organic crystals: a topological study. // *Acta Crystallogr.* 2007. V. B63. № 5. P. 791–802.
4. Бабурин И. А., Блатов В. А. Иерархический кристаллохимический анализ бинарных интерметаллидов. // *Журн. неорган. химии.* 2007. Т. 52. № 10. С. 1679–1687.
5. Baburin I. A., Blatov V. A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M. Interpenetrated three-dimensional networks of hydrogen-bonded organic species: a systematic analysis of the Cambridge Structural Database. // *Cryst. Growth Des.* 2008. V. 8. № 2. P. 519–539.
6. Baburin I. A. Hydrogen-bonded frameworks in molecular metal-organic crystals: the network approach. // *Z. Kristallogr.* 2008. V. 223. № 6. P. 371–381.

7. Baburin I. A., Leoni S., Seifert G. Enumeration of not-yet-synthesized zeolitic zinc imidazolate MOF networks: a topological and DFT approach. // *J. Phys. Chem. B*. 2008. V. 112. № 31. P. 9437–9443.
8. Baburin I. A., Blatov V. A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M. Interpenetrated three-dimensional hydrogen-bonded networks from metal-organic molecular and one- or two-dimensional polymeric motifs. // *CrystEngComm*. 2008. V. 10. DOI:10.1039/b811855h.

Список публикаций в сборниках тезисов конференций

1. Blatov V. A., Carlucci L., Ciani G., Proserpio D. M., Baburin I. A. Computer analysis and classification of entanglements in crystal structures. // In book: XX Congress of the International Union of Crystallography, Florence, August 23rd–31th, 2005. P. 86. (*Acta Crystallogr.* 2005. V. A61. P. C86).
2. Бабурин И. А. Модифицированный метод полиэдров Вороного–Дирихле: бинарные интерметаллиды. // В кн. "IV Национальная кристаллохимическая конференция", Черноголовка, 26–30 июня 2006 г. Тез. докл. С. 190–192.
3. Baburin I. A. Modified Voronoi approach to the analysis of crystal structures: binary intermetallics. // In book: 23rd European Crystallographic Meeting, August 6th–11th, 2006, Leuven, Belgium. P. 198. (*Acta Crystallogr.* 2006. V. A62. P. s198).
4. Baburin I. A., Blatov V. A., Proserpio D. M. The methods for topological analysis of 3-periodic nets. // *Mathematical and Theoretical Crystallography, XXIII European Crystallographic Meeting, Satellite conference – Leuven, Belgium, August 4th–6th, 2006. Book of abstracts. P. 9.*
5. Baburin I. A., Leoni S. Zinc imidazolates: Topological Space Sampling and DFT Calculations. // CECAM workshop "Simulation, design and crystal engineering of metal-organic frameworks". Lyon, France, July, 16th–18th, 2007. Book of abstracts. P. 20–21.
6. Leoni S., Baburin I. A blueprint for novel MOF morphologies from *in silico* experiments. // 235th National Meeting of the American Chemical Society, New Orleans, April 6th–10th, 2008. Book of abstracts. Abstract № INOR 1040.