

На правах рукописи



АЛЕКСАНДРОВ Евгений Викторович

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ФОРМИРОВАНИЯ КАРКАСНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ ЦИАНОКОМПЛЕКСОВ
d- и *f*-МЕТАЛЛОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО
«Самарский государственный университет»

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор кафедры физической химии
и хроматографии

ФГБОУ ВПО «СамГУ» Блатов Владислав Анатольевич

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник

Илюшин Григорий Дмитриевич

ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (г. Москва)

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Подберезская Нина Васильевна

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
(г. Новосибирск)

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»,
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «26» февраля 2014 г. в 10 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
при ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/councils/disser/>

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
и ФГБОУ ВПО «Самарский государственный университет»

Автореферат разослан «20» декабря 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н.



В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Каркасные координационные полимеры имеют практическую ценность как высокопористые функциональные материалы с наноразмерными монодисперсными порами и высокой каталитической активностью. Их широко используют в качестве сорбентов, накопителей жидкостей и газов, катализаторов и др. В координационных полимерах также широко распространены явления поликатенации, взаимопроникновения и самокатенации, которые представляют интерес, как для теоретической кристаллохимии, так и для дизайна кристаллов. С одной стороны, переплетения структурных группировок следует избегать при синтезе высокопористых соединений, с другой стороны, оно может привести к созданию материалов с полезными оптическими, механическими и электрическими свойствами. Размеры, форма и топология пустот, плотность, свободный объем, реализация переплетений и другие особенности структуры каркаса координационного полимера зависят от топологии системы связей в нем. Взаимосвязь состава и структуры координационных полимеров выражается в определенных закономерностях, которые в настоящее время являются предметом пристального внимания кристаллохимиков. В связи с этим особую роль имеют топологические методы описания атомных структур: комплексы, формирующиеся на основе реагирующих веществ, обладают способностью координироваться друг с другом только определенными способами и образовывать ограниченный набор видов каркасов, которые можно классифицировать по различным топологическим типам. На настоящий момент опубликована информация о строении более чем 12 000 координационных полимеров, которая нуждается в классификации и систематизации. Решение данной задачи требует создания новых автоматизированных методов кристаллохимического анализа, которые позволят выявить закономерности формирования координационных полимеров и сформулировать рекомендации по синтезу новых функциональных материалов.

В связи с этим **целью работы** являлось установление взаимосвязей между составом комплексных группировок, геометрией их координации и глобальной топологией каркасов координационных полимеров, а также выработка на их основе рекомендаций по дизайну новых каркасных координационных полимеров.

В качестве основных **задач работы** планировалось:

- провести классификацию топологии всех каркасных координационных полимеров, информация о которых размещена в международных кристаллографических базах данных;
- разработать метод топологической классификации типов переплетений в координационных полимерах;
- сформулировать закономерности, связывающие химический состав, локальную и глобальную топологию координационных полимеров.

Основные научные результаты и положения, выносимые на защиту:

- топологическая систематика 8015 одинарных и взаимопроникающих каркасов координационных полимеров;
- закономерности влияния состава и геометрии координации комплексных группировок на топологию каркаса на примере цианокомплексов *d*- и *f*-металлов;
- систематика взаимных трансформаций различных представлений каркасов друг в друга;
- новый метод топологической классификации типов переплетений, основанный на построении кольцевой сетки Хопфа, и систематика взаимопроникновений в 1066 каркасных координационных полимерах.

Научная новизна. Впервые проведена наиболее полная топологическая систематика каркасных координационных полимеров, выявлены кристаллохимические закономерности, связывающие состав и координационные особенности комплексных группировок с глобальной топологией каркаса, установлены способы трансформации топологических типов друг в друга, а также предложен и опробован новый метод систематики и исследования топологии переплетения взаимопроникающих мотивов на основе построения кольцевой сетки Хопфа.

Практическая значимость. Полученные данные по топологии базовых сеток каркасных координационных полимеров, обнаруженные взаимосвязи между составом, локальной и глобальной топологией комплексных группировок в кристалле, систематика взаимных трансформаций топологических типов и топологическая систематика переплетений на основе кольцевых сеток Хопфа дают возможность прогнозировать строение и выработать стратегию дизайна новых каркасных координационных полимеров, а также могут быть использованы в качестве справочной информации.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы были представлены на V Национальной кристаллохимической конференции (Россия, Казань, 2009), II Конференции-школе для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам» (Россия, Черноголовка, 2010), VI Национальной кристаллохимической конференции (Россия, Суздаль, 2011), XXII Конгрессе международного союза кристаллографов (Испания, Мадрид, 2011) и 27-й Европейской кристаллографической конференции (Норвегия, Берген, 2012).

По результатам диссертационной работы опубликованы 3 статьи в рекомендованных ВАК рецензируемых журналах, а также тезисы 5 докладов.

Личный вклад автора. Все результаты исследования получены лично соискателем. Подготовка публикаций выполнялась совместно с соавторами работ и научным руководителем.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (157 источников) и приложения

(содержащего 21 таблицу). Текст диссертационной работы изложен на 187 страницах, включает 2 таблицы, 53 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы. Он посвящен кристаллохимическим особенностям строения каркасных координационных полимеров, кристаллохимическим методам описания топологии атомных структур, топологической систематике трехпериодических сеток, факторам, определяющим реализацию топологических типов в каркасах координационных полимеров, и явлению взаимопроникновения трехпериодических сеток. Под каркасными координационными полимерами (**ККП**) принято считать комплексы металлов, содержащие бесконечные трехпериодические структурные группировки. Топологический подход к описанию атомных структур состоит в их представлении в виде графа, узлы и ребра которого отвечают атомам и связям между ними, а топология структуры представляет собой способ связывания узлов ребрами графа. Каркасные структурные группировки описываются бесконечным трехмерным трехпериодическим неориентированным графом – *сеткой*. С точки зрения локальной топологии координационный полимер является совокупностью центральных комплексных группировок $\{M_n L'_x(\mu-L^m)_y\}$ (M – атом металла; L' , L^m – терминальные и мостиковые лиганды), называемых *узлами*, и связывающих их между собой в полимерную структуру мостиковых лигандов (L) или комплексных группировок $\{M_n L'_x(\mu-L^m)_y L_2\}$, называемых *спейсерами* и соответствующих ребрам сетки. Каждому такому представлению кристаллической структуры в виде определенным образом связанных между собой структурных группировок соответствует некоторая топология, которая описывается *базовой сеткой*, образованной узлами и спейсерами координационного полимера. Локальные топологические и геометрические свойства базовой сетки выражаются в виде *координационной фигуры*, которая образована узлами базовой сетки, непосредственно связанными с рассматриваемым узлом. Каждая сетка имеет бесконечное количество способов реализации в трехмерном пространстве – *вложений*, которые могут различаться формой координационной фигуры узлов и симметрией структуры в целом, но относятся к одному определенному *топологическому типу*. Топологические типы в соответствии с наиболее распространенной номенклатурой [1] обозначаются трехбуквенными символами. Наиболее важные в химии сетки имеют только одно вложение с максимальной симметрией, в основном это 3- (**srs**, **ths**), 4- (**cds**, **dia**, **nbo**, **pts**), 5- (**bnn**), 6- (**pcu**) и 8-координированные (**bcu**) сетки (рис. 1). Из результатов исследований трехпериодических сеток следует, что в каждом классе кристаллических соединений преобладают несколько топологических типов (**dia**, **pcu** и др.), которые повторяются в различных выборках. Согласно [2] определяющее влияние на структуру каркаса оказывают координационные фигуры

комплексных группировок, из которых формируется каркас: конечная структура соединения есть результат образования наиболее простых и симметричных комплексных группировок и формируемых ими топологических мотивов.

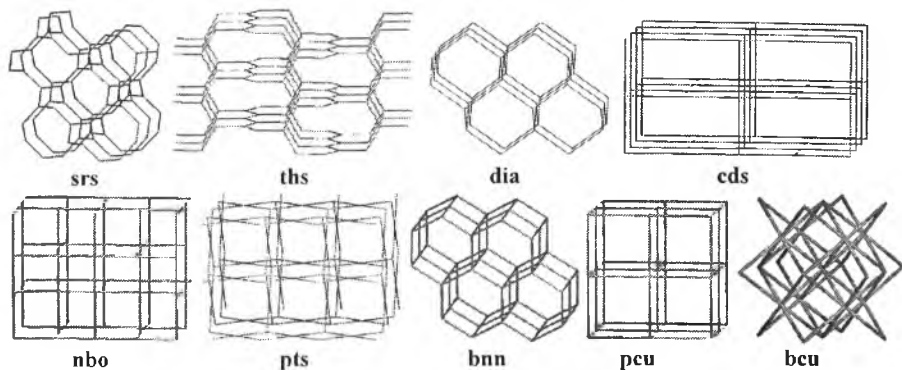


Рис. 1. Некоторые наиболее важные базовые сетки координационных полимеров: сетка атомов Si в SrSi_2 – **srs**; сетка атомов Si в ThSi_2 – **ths**; алмазная решетка – **dia**; сетка ионов Cd^{2+} и SO_4^{2-} в CdSO_4 – **cds**; решетка NbO – **nbo**; решетка PtS – **pts**; решетка гексагонального BN – **bnn**, примитивная кубическая решетка – **pcu** и объемно-центрированная решетка – **bcu**

Пустоты каркасов координационных полимеров могут быть заполнены другими бесконечными структурными группировками, которые не связаны с каркасом валентными связями. Если разделение общей структуры, состоящей из нескольких не связанных друг с другом группировок, невозможно без разрыва связей внутри них, то такие группировки называются переплетающимися. Переплетение двух и более таких группировок, при котором их ансамбль имеет ту же размерность, называется *взаимопроникновением*. Строгие критерии топологической классификации переплетающихся структур до сих пор не установлены, хотя их поиск предпринимался [3].

Во **второй главе** диссертации описываются объекты исследования, использованные теоретические (кристаллохимические) методы их анализа и полученные результаты. С помощью комплекса структурно-топологических программ **TOPOS** [4] из Кембриджского банка структурных данных (**КБСД**, версия 5.32 за 2011 год) и Банка данных неорганических структур (**БДНС**, выпуск 2011/1) была отобрана информация о 8015 координационных соединениях *p*, *d* и *f*-металлов с органическими и неорганическими лигандами, структура которых содержит трехмерные трехпериодические сетки связей. Для анализа взаимосвязей локальной и глобальной топологии в каркасах координационных полимеров рассмотрена выборка из 663 цианокмплесков, в которых мостиковые цианогруппы связывают координационные центры

(атомы металлов, полиядерные комплексные группировки или кластеры) между собой в трехпериодическую структуру.

Кристаллохимические методы анализа и классификации атомных структур полностью автоматизированы и реализованы в использованном в работе комплексе программ TOPOS [4]. Для построения базовой сетки исходная структура упрощается путем стягивания атомных группировок, отвечающих строительным единицам каркаса, в их центры тяжести (рис. 2).

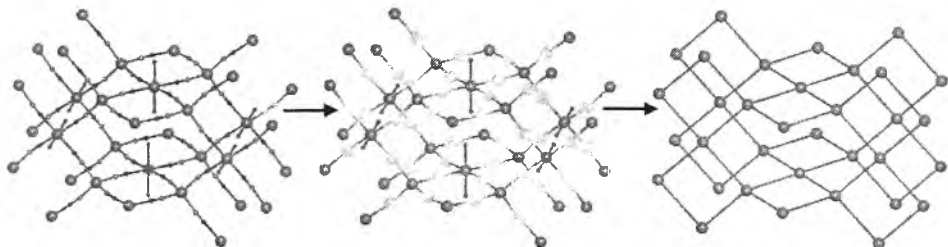


Рис. 2. Упрощение структуры координационного полимера $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_2] \cdot 2(\text{dxn})$ ($\text{dxn}=1,4$ -диоксан) $[\text{NINHOH}]^1$ до базовой сетки (решетка PtS – pts).

Атомы водорода удалены,

двухсвязные узлы на рисунке в центре соответствуют центрам тяжести цианогрупп

В данной работе рассматривались два вида топологического представления каркаса координационного полимера: стандартное и кластерное. *Стандартное представление* в качестве строительных единиц рассматривает атомы металла и лиганды (рис. 2), а впервые предложенная нами процедура построения *кластерного представления* кроме того упрощает полиядерные комплексные группировки и кластеры (рис. 3).

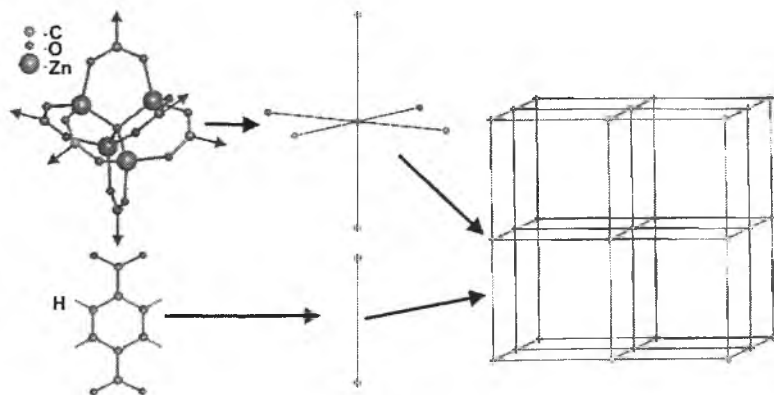


Рис. 3. Кластерные строительные единицы $\{\text{Zn}_4\text{O}\}$ и 1,4-бензенидикарбоксилат-анионы (bdc) образуют в структуре $[\{\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})\}(\mu_4\text{-bdc})_3] \cdot 7(\text{def}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (def=диэтилформамид) [EDUSIF] базовую сетку с топологией примитивной кубической решетки (pcu)

¹ Здесь и далее в квадратных скобках приводится код структуры в БДНС (в виде числа) или КБСД (в виде строки символов)

Затем из первично упрощенной сетки удаляют 0- и 1-связные узлы, а 2-связные преобразуют в ребра (рис. 2). Полученные базовые сетки мы классифицировали по топологическим типам **TTD**-коллекции (база данных топологических типов) комплекса TOPOS.

Базовая сетка стандартного представления может быть получена из сетки кластерного представления процедурами расширения (замена узла сетки на пару связанных друг с другом узлов – димер) и декорирования (замена узлов сетки совокупностями из более чем двух узлов – тримеров, тетрамеров и т.д.). Так, стандартное представление для $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{Mn}\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{CN})_6]$, характеризует топологию связывания отдельных атомов металла посредством мостиковых лигандов (CN^- и Cl^-), аналогичную примитивной кубической решетке (рис. 4). Данная взаимосвязь указывает на возможность получения и других подобных структур, если использовать в синтезе прекурсоры типа октаэдрических гексамеров (кластерные анионы $[\text{M}_6\text{L}_x(\text{CN})_6]^{n-}$).

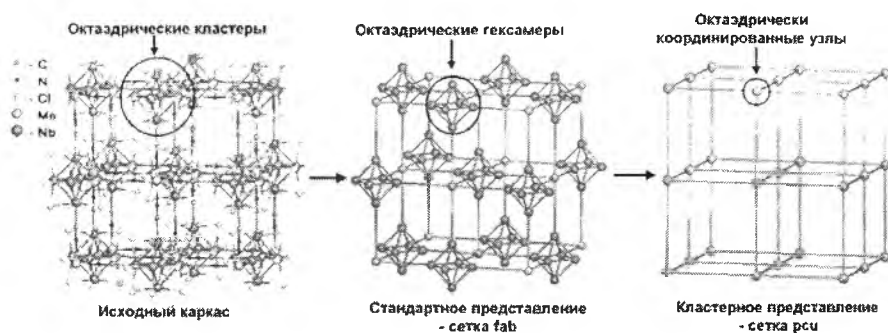


Рис. 4. Взаимосвязь стандартного и кластерного топологических представлений каркаса в $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{Mn}\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{CN})_6]$ [AQEMIS]

Таким образом, кластерное представление соответствует наиболее простому топологическому мотиву каркасной группировки, различные способы расширения и декорирования которого определяют набор родственных ему сеток. Важным результатом топологической классификации ККП стали обнаруженные нами взаимосвязи между 884 топологическими типами каркасов в стандартном представлении и 285 сетками в кластерном представлении (всего 925 способов взаимных трансформаций). Также нами были обнаружены 1874 топологических типов максимально простых базовых сеток для 6676 одинарных каркасов и 117 топологических типов для 1066 ансамблей взаимопроникающих каркасов.

Для описания и классификация топологии переплетений сеток в данной работе разработан новый метод, основанный на построении *кольцевой сетки Хопфа* (КСХ). Узлы КСХ соответствуют центрам тяжести колец, а ребра соединяют центры тяжести колец, переплетающихся по Хопфовскому типу (рис. 5). Алгоритм построения КСХ также реализован в комплексе программ TOPOS. При расчете КСХ мы учитывали переплетения только *базисных колец*

(их суммированием можно построить всю сетку) без вырождений и повторений. Топологический тип КСХ однозначно характеризует топологию переплетения исходных топологических мотивов любой сложности. Для 1066 ансамблей взаимопроникающих каркасов координационных полимеров, информация по которым опубликована в КБСД, были установлены 174 типа КСХ (типа взаимопроникновения).

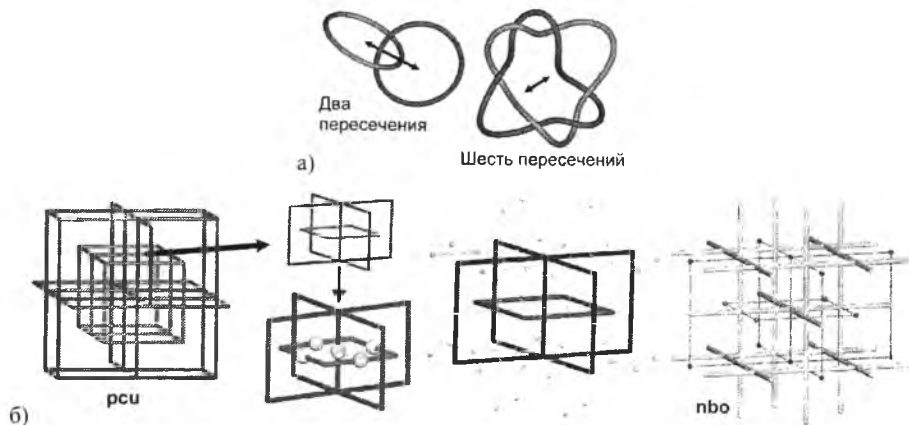


Рис. 5. Переплетения колец Хопфовского типа, *стрелками показаны ребра КСХ* (а).

Построение кольцевой сетки Хопфа на примере двух взаимопроникающих сеток с топологией примитивной кубической решетки **pcu**

(КСХ с топологией **nbo** на двух рисунках в центре представлена тонкими прерывистыми линиями и шарами, а на крайнем рисунке справа цилиндрическими линиями (б))

В **третьей** главе диссертации обсуждаются полученные в ходе исследования результаты. В *первой части* рассматривается топологическая систематика базовых сеток всех проанализированных каркасов координационных полимеров. Распределение одинарных каркасов координационных полимеров по 1874 топологическим типам (рис. 6а) показывает, что преобладают 3- (**srs**), 4- (**dia**, **pts**, **cds**, **sra**, **nbo**), 5- (**bnn**), 6- (**pcu**), 8- (**bcu**) и 3,6-координированная (**rtl**) базовые сетки. В этих сетках реализуются координационные фигуры: треугольник, тетраэдр, тетраэдр+квадрат, квадрат, тетрагональная пирамида, октаэдр, куб и треугольник+октаэдр. Таким образом, гипотеза [2] о преобладании высокосимметричных сеток с небольшими значениями координационных чисел (КЧ) и простыми координационными фигурами подтверждается.

Сравнение распределений для одинарных и взаимопроникающих каркасов (рис. 6а, б) показывает, что далеко не все топологические типы, характерные для одинарных каркасов, реализуются во взаимопроникающих структурных группировках. Действительно, топологическое разнообразие одинарных каркасов (1874 топологических типов, в среднем 3 структуры на тип) значительно богаче, чем у взаимопроникающих каркасов (117 топологических типов, в среднем 9 структур на тип). Группа лидеров

топологических мотивов для взаимопроникающих каркасов выделяется более резко, но среди них встречаются те же гомокоординированные сетки **dia**, **pcu**, **srs**, **cds**, **pts**, **nbo**, **sra** и гетерокоординированная сетка **rtl**. Частота встречаемости сеток падает с повышением разнообразия координационных чисел и фигур узлов сеток.

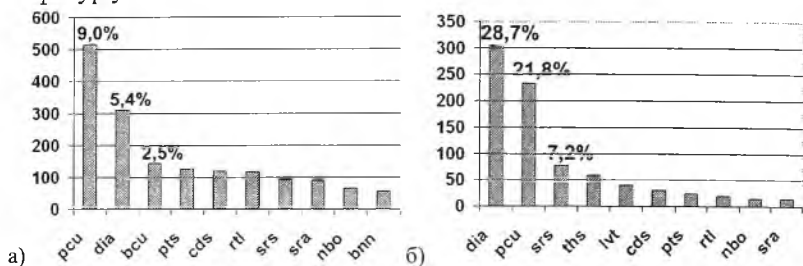


Рис. 6. Распределение наиболее распространенных топологических типов одинарных (а) и взаимопроникающих (б) каркасов координационных полимеров

Проведенный нами кристаллохимический анализ показывает, что форма координационной фигуры и топология базовой сетки в первую очередь определяются координационными возможностями атомов металлов и лигандов.

Большинство атомов металлов, участвующих в образовании ККП, имеют КЧ 6 (34.1%), 4 (21.8%) и 5 (14.5%), и для них характерны координационные полиэдры в форме октаэдра, тетраэдра, квадрата, тетрагональной пирамиды и тригональной бипирамиды. Влияние координационных возможностей лигандов проявляется следующим образом:

- терминальные лиганды понижают КЧ и изменяют координационную фигуру узлов сетки по сравнению с координационным полиэдром атома комплексообразователя (рис. 7а);
- мостиковые μ_2 -лиганды служат спейсерами; хелатные мостиковые лиганды подобно терминальным модифицируют координацию центральных фрагментов (рис. 7а);
- мостиковые лиганды μ_n ($n > 2$), связанные с n атомами металла, соответствуют узлам базовой сетки (рис. 7б); хелатные лиганды μ_n также модифицируют координационную фигуру комплексообразователей.

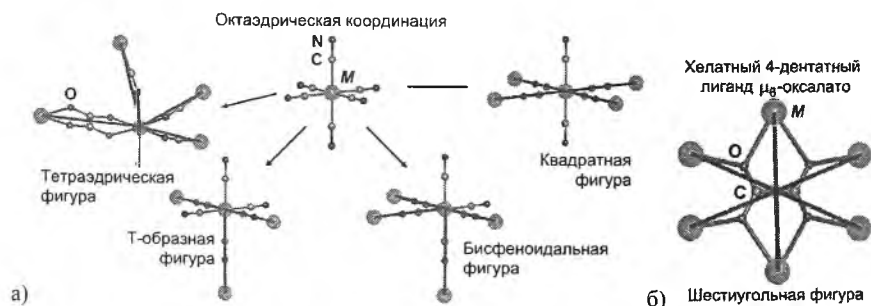


Рис. 7. Модифицирующее действие терминальных и хелатных лигандов на октаэдрические комплексы: реализация тетраэдрической, Т-образной, бисфеноидальной и квадратной формы координационных фигур узлов базовой сетки (а).

Мостиковый хелатный лиганд μ_6 -оксалато образует 6-координированный узел (б)

В результате рассмотрения 2017 различных кластерных представлений одинарных и взаимопроникающих каркасов в 1816 координационных полимерах удалось выделить более сложные варианты координации атомов металлов и лигандов, соответствующие образованию 1490 различных кластерных единиц, содержащих 2 и более атомов металла. Можно выделить следующие закономерности влияния особенностей комплексообразования и структуры кластерных единиц на способ их связывания между собой.

1. Различные атомы металла способны формировать однотипные по строению вторичные строительные единицы.

2. Биядерные кластерные единицы имеют наиболее простое строение и ограниченный набор способов связывания;

3. Удлинение мостиков между атомами металлов и увеличение количества донорных атомов L неметаллов в кластерных структурных единицах приводит к возрастанию вариантов координации и допустимых искажений координационных фигур соответствующих узлов.

4. Комплексные группировки, образованные хелатными лигандами с атомами металлов, и кластеры, содержащие связи металл-металл, в наименьшей степени поддаются искажениям и формируют узлы со строго определенной формой координационной фигуры.

5. Мостиковые и хелатные функциональные группы лигандов, также как и терминальные лиганды, модифицируют форму координационной фигуры, уменьшая КЧ соответствующих кластерным единицам узлов базовой сетки.

Вместе с тем, химический состав комплекса не однозначно определяет топологию базовой сетки: одни и те же координационные фигуры и базовые сетки могут быть построены на основе разных комплексов, а комплексные группировки одного состава способны формировать различные координационные фигуры и соответственно базовые сетки (рис. 8).

Связь формы координационной фигуры с топологией сетки также неоднозначна: координационные фигуры способны различным образом соединяться и при этом образовывать различные базовые сетки. Но химические, геометрические и симметричные закономерности формирования каркасов ограничивают набор сеток, характерных для данной координационной фигуры, и приводят к формированию топологически наиболее предпочтительных сеток.

Различия в распределении каркасов по топологическим типам для одинарных и взаимопроникающих каркасов координационных полимеров являются результатом действия дополнительных ограничений на реализацию того или иного топологического типа во взаимопроникающих каркасах. Учитывая их, можно составить следующую иерархию топологических факторов, оказывающих влияние на вероятность образования системы взаимопроникающих каркасов.

1. Реализация переплетения происходит только через кольца достаточно большой величины, необходимой для вмещения структурных группировок (координационных центров и спейсеров) второго каркаса. Например, именно

поэтому сетка **bcu** (один из лидеров среди одинарных сеток), содержащая только 4-членные кольца, не реализуется во взаимопроникающих каркасах.

2. Реализация взаимопроникновения наиболее естественна для самодуальных сеток (сетки, в которых пустоты расположены по тому же топологическому мотиву, что и сама сетка). Так, из восьми самодуальных сеток (**cds**, **dia**, **hms**, **pcu**, **pyr**, **srs**, **sxd**, **tfa**), встречающихся в каркасах координационных полимеров, три (**dia**, **pcu**, **srs**) встречаются наиболее часто и еще две (**cds**, **pyr**) находятся среди лидеров в общей статистике взаимопроникающих базовых сеток.

3. Узлы второй сетки могут располагаться не только в центрах полостей каркасов, но и в центрах «окон» (кольца базовой сетки). Если кольца сетки имеют достаточно большой размер, то они являются альтернативными пустотами, в которых также могут располагаться центральные структурные группировки другого каркаса. Так, при переплетении сеток **nbo**, узлы одной сетки занимают позиции в центрах тяжести каждого 6-членного кольца второй сетки.

4. Переплетение сеток также может происходить с заполнением только определенной доли пустот (полостей и «окон») узлами другой сетки. Например, при переплетении двух каркасов с топологией базовых сеток **hex** происходит заполнение только половины полостей каждой из сетки, а при заполнении второй половины пустот, число взаимопроникающих каркасов повышается до трех.

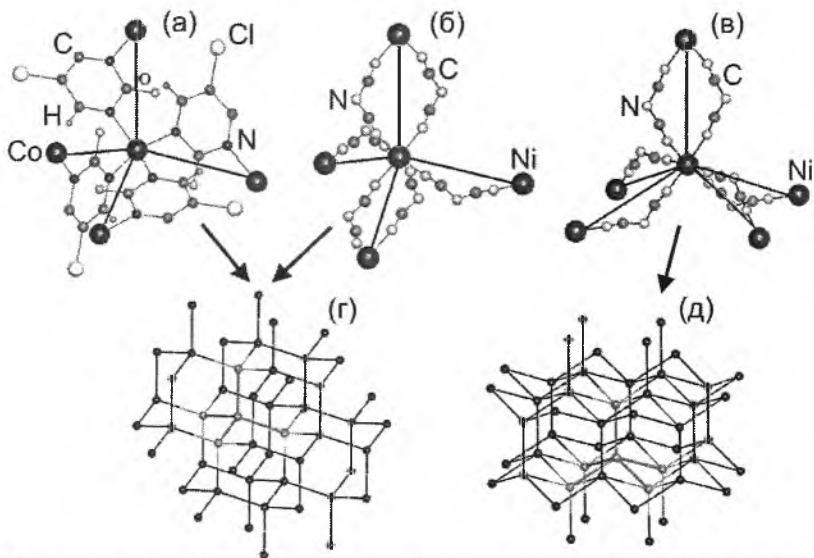


Рис. 8. Фрагменты структур: (а) $[\text{Co}(\mu_2\text{-chpn})_2]$ ($\text{chpn} = 5\text{-хлорпиримидин-2-онато}$) [JENNEW], (б) $((n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N})[\text{Ni}(\mu_2\text{-CNCNC})_3]$ [GANBON], (в) $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{Ni}(\mu_2\text{-CNCNC})_3]$ [GANCAA] и соответствующие базовые сетки (г) **dia** и (д) **sqp**.

Вторая часть третьей главы диссертации посвящена топологии переплетения трехпериодических сеток. Установлены следующие варианты переплетений базовых сеток взаимопроникающих каркасов.

1. «Нормальный» способ переплетения самодуальных базовых сеток. При нормальном способе переплетения количество колец одной сетки, которые переплетаются с одним из колец другой сетки, и КЧ узлов КСХ (c), равно количеству ребер, составляющих кольцо (n). При этом c принимает минимальные значения и растет пропорционально количеству взаимопроникающих сеток (Z) в соответствии с выражением $c=n(Z-1)$. Каркасы могут быть различным образом ориентированы друг относительно друга, при этом локальная топология взаимопроникновения по нормальному способу переплетения совпадает, но различается дальний порядок, соответствующий разным топологическим типам КСХ. Нормальный тип взаимопроникновения является наиболее предпочтительным. Например, для взаимопроникающих систем из 2 сеток **dia** нормальный тип взаимопроникновения по мотиву 6-координированной КСХ **hxg** встречается в 84 из 85 случаев.

2. Взаимопроникновение искаженных сеток. В единственном примере взаимопроникающей системы из 2 сеток **dia**, переплетающихся не по нормальному типу, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-dppn})(\mu_2\text{-niph})]$ (**dppn**=1,3-ди(4-пиридил)пропан, **niph**=5-нитроизофталато) [LAYKOM] половина 6-членных колец формы «кресла» сильно искажается за счет большой длины и специфичной изогнутой формы лигандов-спейсеров (рис. 9).



Рис. 9. Переплетение неискаженных (слева) и искаженных (в центре и справа атомы водорода для наглядности удалены) колец двух взаимопроникающих базовых сеток **dia** по мотиву 6,10-координированной КСХ (большие светлые шары) в $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\mu_2\text{-dppn})(\mu_2\text{-niph})]$ (**dppn**= 1,3-ди(4-пиридил)пропан, **niph**= 5-нитроизофталато) [LAYKOM]

Неискаженные кольца переплетаются с 6 другими кольцами («нормальный» тип переплетения), искаженные кольца переплетаются с 10 другими 6-членными кольцами («анормальный» тип) и, как следствие, реализуется 6,10-координированная КСХ. Такой «анормальный» способ приводит к увеличению координации КСХ по сравнению с «нормальным» типом взаимопроникновения.

3. *Переплетение не самодуальных базовых сеток.* Существуют следующие варианты способов переплетения не самодуальных сеток.

а. *Не все ребра колец одной сетки пронизывают кольца второй сетки.* Например, переплетение 10-членных колец двух сеток **ths** происходит с участием только шести ребер, поэтому КЧ узлов КСХ равно 6 (топология **h₁₀g**) и не может достичь максимального значения (10);

б. *Не все кольца участвуют в переплетении.* Этот вариант характерен для сеток (**lvt**, **pts**, **rtl**, **sra**), содержащих кольца малого размера (3-, 4-членные), которые не способны участвовать в переплетении. При этом топология переплетения определяется расположением крупных колец, а кольца малого размера формируют группировки, располагающиеся внутри полостей сетки. Если топология КСХ совпадает для двух систем взаимопроникающих сеток, то они могут быть трансформированы в одну посредством стягивания в центры тяжести расположенных в полостях каркаса атомных группировок. Например, КСХ **h₁₀g** характерна для переплетений 11 видов сеток (**dia**, **dia-a**, **dme**, **gis**, **icf-3,4-R $\bar{3}c$** , **lig**, **lvt**, **pcu**, **sra**, **ths**, **utp**), 8 из которых (**dia-a**, **gis**, **icf-3,4-R $\bar{3}c$** , **lig**, **lvt**, **sra**, **ths**, **utp**) могут быть трансформированы в одну наиболее простую сетку с топологией **dia**;

в. *Через кольца одной сетки проходят 2 и более ребра второй сетки.* Это может происходить благодаря тому, что количество колец одной сетки, способных участвовать в переплетениях, меньше количества ребер, соответствующих заключенным внутри полостей узлам второй сетки. В результате может происходить возрастание числа переплетающихся колец и соответствующее увеличение координации КСХ. Например, для систем из двух сеток **pts** характерна 20,28-координированная КСХ.

В *третьей части третьей главы* подробно рассматриваются взаимосвязи локальной и глобальной топологии комплексных группировок на примере каркасов цианокомплексов. Цианид-ион (CN^-) способен координироваться как атомом углерода, так и атомом азота, быть σ -донором и π -акцептором. Благодаря этому CN^- -группа выступает в роли линейного спейсера в комплексах *d*- и *f*-металлов и на примере цианокомплексов можно наиболее наглядно проследить взаимосвязь между координацией координационных центров и топологией базовой сетки. Кроме CN^- , в роли спейсеров могут выступать разнообразные комплексные фрагменты: $[M(CN)_2]^-$ ($M=Cu^+$, Ag^+ , Au^+ и Hg^{2+}) (рис. 10а), комплексы переходных металлов с КЧ>2 $[ML_x(\mu-CN)_2]$, в которых все позиции в координационной сфере атома М, кроме двух, заняты концевыми (рис. 10б) или хелатными лигандами, и полиядерные комплексы (рис. 10в).

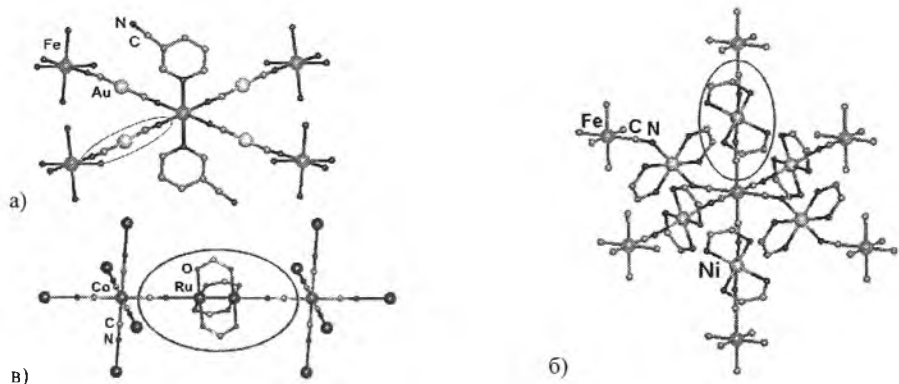


Рис. 10. Примеры разных типов спейсеров: $\{M(CN)_2\}^n$ в $[Au_6Fe_3(\mu_2-CN)_{12}(3-pyCN)_6] \cdot 2H_2O$ (pyCN=3-цианопиридин) [WАНМЕУ] (а), $\{M(CN)_2L_4\}$ в $[FeNi_3(CN)_6(en)_6](PF_6)_2$ (en=этилендиамин) [НОБЛОФ] (б), $\{M_2(CN)_2L_4\}$ в $[CoRu_6(HCO_2)_{12}(CN)_6]$ [ОГИНУТ] (в).
Атомы водорода для наглядности удалены

Координационный центр может быть моно- и полиядерным. Моноядерными координационными центрами являются атомы переходных металлов (M), комплексы d -металлов ML_n^I и лантаноидов LnL_n^I . Примеры полиядерных центров приведены на рис. 11. Узлы базовой сетки также могут соответствовать μ_3 - и μ_4 -мостиковым CN-группам.

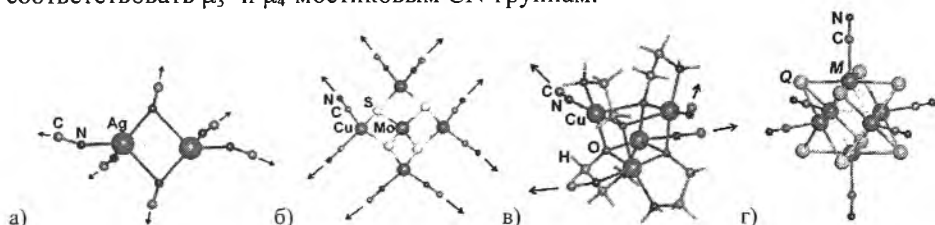


Рис. 11. Полиядерные координационные центры: «фонариковые» группировки $\{Ag_2\}$ (а), халькогенидные комплексы $\{Cu_4MoS_4\}$ (б); металл-органические комплексы $\{Cu_4(\mu_3-hea)_4\}$ (hea=2-гидроксиэтиламин) (в); кластеры $[M_6Q_8(CN)_6]^n$ ($M=Mo, Re, Ru, W$; $Q=S, Se, Te$) (г)

В результате анализа топологии связывания этих строительных единиц в каркасы цианокомплексов были выявлены следующие корреляции между составом строительных единиц, формой координационных фигур и топологией базовых сеток.

1. Топология базовой сетки определяется координацией структурных группировок в исходной структуре, соответствующих узлам сетки, а также соотношением узлов различной координации. Например, в шестикоординированных базовых сетках цианокомплексов встречаются координационные фигуры в форме октаэдра и тригональной призмы. Октаэдрическая координация реализуется для октаэдрических комплексов, кластеров и полиядерных комплексных группировок, и на их основе наиболее часто формируется сетка **pcu**. Тригонально-призматическая координация узлов реализуется в каркасах уже другой топологии – **acs** (рис. 12). Данная

координационная фигура в основном образуется в результате модификации терминальными лигандами трехшпачной тригонально-призматической координации атома лантаноида. В то же время сочетание узлов с октаэдрической и тригонально-призматической координациями в соотношении 1:1 характерно для топологического типа *nia* (решетка атомов NiAs, рис. 12). Эта сетка наиболее часто возникает при сочетании атомов металлов с октаэдрической и тригонально-призматической координациями. В качестве узлов с октаэдрической координацией способны также выступать октаэдрические кластеры, а тригонально призматическая координация встречается для фонариковых биядерных комплексных группировок и моноядерных комплексов лантаноидов, координационные полиэдры которых модифицируются в тригонально-призматическую координационную фигуру терминальными и хелатными лигандами.

2. Наиболее распространенные топологические типы отвечают наиболее высокосимметричным сеткам с минимальными отклонениями координационных фигур узлов от идеальной формы. Часто встречающиеся топологические типы (*pcu*, *dia* и др.) отвечают статистически наиболее вероятному сочетанию различных вариантов координаций узлов, которые являются типичными для атомов металлов (октаэдрической, тетраэдрической и т.д.). Так, среди сеток с тетраэдрической координацией узлов преобладает алмазная топология (максимальная симметрия $Fd\bar{3}m$), октаэдрической – топология примитивной кубической решетки (максимальная симметрия $Pm\bar{3}m$), наиболее симметричная реализация которых также содержит узлы, координированные по типу идеального тетраэдра и октаэдра соответственно.

3. Искажение наиболее симметричной топологии обусловлено следующими химическими факторами: (а) наличием объемных концевых лигандов; (б) наличием объемных внекаркасных частиц (сольватные молекулы, анионы и катионы) в полостях трехмерной сетки; (в) большим объемом и отклонением геометрии спейсеров от линейной; (г) усложнением структуры координационного центра за счет образования комплексных и кластерных частиц. Так, например, для упомянутых выше 6-координированных сеток с октаэдрической координацией узлов кроме топологии *pcu* также встречаются менее симметричные сетки *bcs* ($Ia\bar{3}d$), *rob* ($Cccm$) и *lcy* ($P4_132$), узлы которых имеют искаженную октаэдрическую форму (рис. 12).

Топология *bcs* реализуется в $((n-C_4H_9)_4N)[Ni\{Au(CN)_2\}_3]$ [EDECOC], где каркас построен на основе октаэдрических комплексов ионов Ni^{2+} и протяженных достаточно гибких спейсеров $\{Au(CN)_2\}^-$, искажение которых обуславливается наличием внекаркасных катионов тетра-*n*-бутиламмония. В комплексах $[Co\{MI(CH_3)_3(CN)_2\}_3]$ ($MI=Pb, Sn$) [DOMPUQ, KUCXIP], $(Me_4N)[Nb_6Cl_{12}\{Mn(acacen)(CN)_2\}_3]$ (*acacen*=этиленбис(ацетилацетонимин)) и $[Cu_2\{Cu(CN)_2\}_2\{M2(dmf)_4(CN)_2\}]$ ($M2=Cu, Zn$; *dmf*=диметилформамид) [DOLXOR, UBUROY] сетка *rob* появляется в результате искажения объемных спейсеров $\{MI(CH_3)_3(CN)_2\}$, $\{Mn(acacen)(CN)_2\}$ и $\{M2(dmf)_4(CN)_2\}$. В $[M\{(n-C_4H_9)_3Sn(CN)_2\}_3]$ ($M=Co, Fe$) [GIZYAP, GIZXUI] по сравнению

с $[\text{Co}\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{CN})_2\}_3]$ (топология **rob**) большой объем спейсеров $\{(\text{H-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}(\text{CN})_2\}_3$ обуславливает формирование каркаса топологии **lcy**.

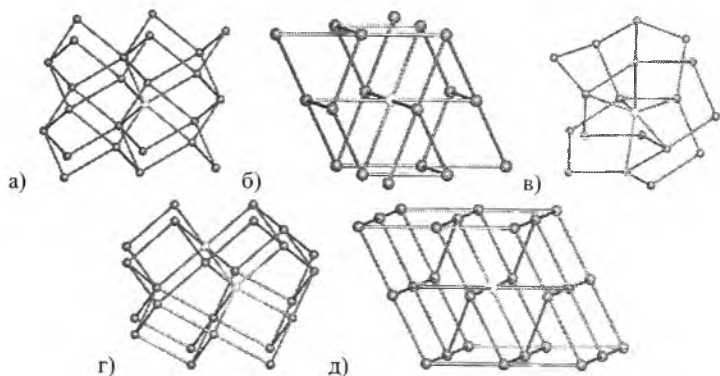


Рис. 12. Фрагменты шестикоординированных сеток **acs** (а), **bcs** (б), **lcy** (в), **nia** (г) и **rob** (д)

4. Увеличение длины спейсеров приводит к реализации нескольких взаимопроникающих каркасов (рис. 13), при этом влияние искажающих факторов ослабляется: большинство (71%) взаимопроникающих мотивов в цианидах имеют топологии **pcu**, **dia**, **acs**, **cds** или **pts**. Спейсеры специфической формы и больших размеров, как и присутствие внекаркасных частиц и крупных терминальных лигандов, могут препятствовать взаимопроникновению и приводить к реализации редких топологий. Так, 71% каркасов, относящихся к топологическому типу **pcu**, являются одинарными, и все они содержат объемные спейсеры либо внекаркасные ионы или молекулы. Описанные выше каркасы с топологиями **rob** и **lcy** являются одинарными ввиду большого объема спейсеров, а в каркасе с топологией **bcs** взаимопроникновению препятствуют крупные внекаркасные катионы.

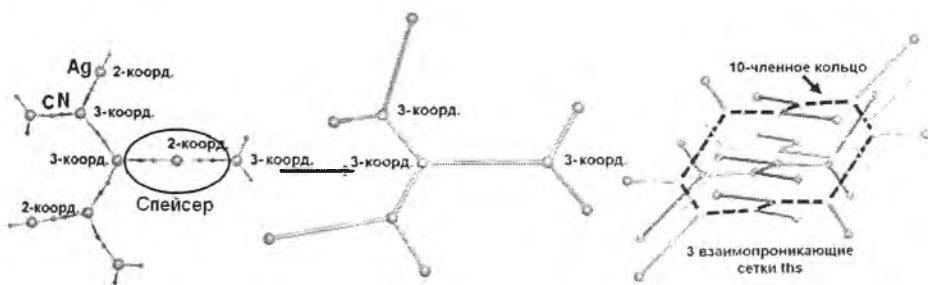


Рис. 13. Пример структуры соединения $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2[\text{Ag}_6(\text{CN})_8]$ [СЕНТЕР] с базовой сеткой топологии **ths**, в которой реализуются 3 взаимопроникающих каркаса. Показано одно из 10-членных колец, участвующих в переплетении сеток

5. Наиболее симметричные топологии (**pcu**, **dia** и др.) одновременно являются наиболее устойчивыми к воздействию искажающих факторов. Например, сетка **pcu** сохраняется при декорировании узлов и расширении ребер, а также реализуется при наличии больших отклонений от линейности спейсеров в $[\text{Cr}\{\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{Cu}(2,2'\text{-dpa})(\text{CN})_2)_2\}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2,2'-dpa**=2,2'-дипиколиламин) [JEDKEJ], $[\text{Fe}\{\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{Ni}(1,3\text{-pn})_2(\text{CN})_2)_2\}_2\{\text{Ni}(1,3\text{-pn})_2(\text{CN})_2\}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (**1,3-pn**=1,3-пропандиамин) [QEQCIY] и $[\text{Mo}\{\text{Li}(\text{dmf})_2(\text{CN})_2\}_3]$ [XIGWUF], а в структурах $[\text{Cr}\{\text{Cu}(1,3\text{-pn})_2(\text{CN})_2\}_3][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ [GOBTEX] и $(\text{Co}(\text{Cp})_2)[\text{Fe}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{CN})_2)_3]$ (**Cp**=циклопентадиен) [YUTGEZ] при наличии пустот, достаточных для размещения в них таких крупных частиц, как гексацианохромат-анион и кобальтоцен соответственно.

6. Процедуры расширения и декорирования узлов базовой сетки эквивалентны замене в ККП простых координационных центров (атом металла или μ_n -лиганд) на более сложные полиядерные комплексные группировки. Взаимосвязи между топологическими типами в кластерном и стандартном представлениях определяют способы трансформации сеток друг в друга и разнообразие каркасов, которые могут быть получены на основе одного наиболее простого топологического мотива. Так, в цианокомплексах типа $[\{ML'_2\}_2L_2]$ октаэдрические комплексы $[ML'_2L_4]^{2-}$, соответствующие узлам, координированным по типу квадрата, с помощью комплексных спейсеров *L* формируют каркас топологии **cds**, которая может быть преобразована в сетку **ths** процедурой расширения ее узлов в димеры (рис. 14). Следовательно, если заменить центральные фрагменты $[ML'_2L_4]^{2-}$ на двухъядерные комплексные группировки типа $[M_2(\mu-L^m)L_4]^{2-}$, то полученный каркас может иметь в стандартном представлении топологию **ths**.

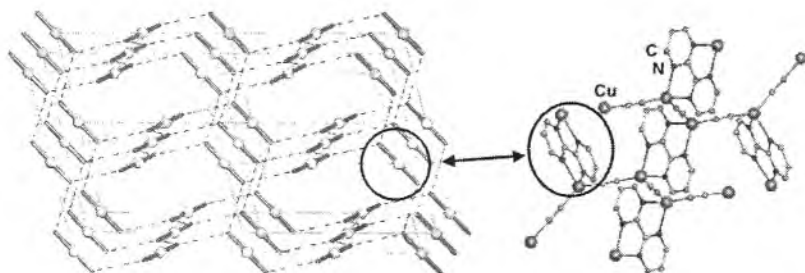


Рис. 14. Каркас в $[\text{Cu}_2(\mu\text{-}2,2'\text{-bipyridine})(\mu\text{-CN})_2] \cdot n\text{NH}_3$ (**2,2'-bipyridine**=2,2'-бипиридин; атомы водорода для наглядности удалены) [CAVLOB] и базовые сетки в стандартном (3-координированная **ths**, изображенная палочками и прерывистыми линиями) и кластерном (4-координированная **cfs**, узлы – шары в центрах тяжести палочек) представлениях

Выявленные закономерности определяют набор принципиально возможных топологических типов каркасов и способов переплетений координационных полимеров, которые строго связаны с локальными топологическими характеристиками комплексных группировок. На основе этих

закономерностей нами разработана детализированная схема дизайна каркасных координационных соединений требуемого состава и строения. Эта схема состоит из следующих уровней, на каждом из которых необходимо учитывать те или иные топологические особенности строения получаемого каркаса:

1. *Локальная топология комплексных группировок* определяет форму координационной фигуры узлов базовой сетки и соотношение узлов с различной координацией. Локальная топология комплексных группировок в свою очередь определяется координационными возможностями атомов-комплексобразователей и лигандов. Например, ионы Cu^+ и анионы CN^- в соотношениях 2:3 и 1:2 склонны образовывать каркасы, в которых ионы Cu^+ координируют цианогруппы по углам треугольника и тетраэдра соответственно. В данных случаях узлы базовой сетки, соответствующие ионам Cu^+ , имеют аналогичную форму координации. Добавлением в реакционную систему определенного количества лигандов, способных координироваться по терминальному и/или хелатному типу, можно модифицировать координационный полиэдр центрального атома до нужной координационной фигуры. Например, для октаэдрических комплексов можно получить координационные фигуры в форме квадратной пирамиды, квадрата, бисфеноида, тригональной пирамиды, а также Т-образной, угловой и линейной формы.

2. Следующий супрамолекулярный уровень организации – *топология вторичных строительных единиц*. Из простейших строительных единиц (мономерные комплексные группировки) можно предварительно получить другие более сложные вторичные строительные единицы (полиядерные комплексные группировки и кластеры). Например, кластерные анионы $[\text{M}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{n-}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{W}$, $\text{Q}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) и катионы $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$, которые используют в качестве октаэдрических строительных единиц в синтезе цианидов $[\text{ML}'_2]_x[\text{M}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{n-}_y$ и карбоксилатов $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{R}(\text{COO})_2)_3]$ ($\text{R}(\text{COO})_2=1,4\text{-бензендикарбоксилат}$, $1,4\text{-азобензендикарбоксилат}$ и др.). Кроме того связностью и топологией сетки можно управлять, подбирая молекулы растворителя и/или противоионов подходящих размеров для реализации полостей по форме и размеру соответствующих тому или иному топологическому типу.

3. Третий уровень – *глобальная топология каркаса*. Топология базовой сетки в конечном итоге определяется дальнейшим топологическим порядком связывания строительных единиц. Каждой комбинации координационных фигур соответствует свой определенный ограниченный набор топологических типов, из которого с наибольшей вероятностью формируются наиболее высокосимметричные сетки. Остальные топологии можно получить, если подобрать необходимый вид искажения высокосимметричной сетки (использование различного типа и формы координационных центров и спейсеров, а также внекаркасных противоионов и молекул растворителя) и соответствующие термодинамические условия синтеза (температура, давление, скорость диффузии реагентов и др.).

4. На следующем уровне организации структурных единиц следует учитывать *возможность реализации супрамолекулярного ансамбля взаимопроникающих каркасов*. Она определяется топологией каркаса, длиной спейсеров, формой терминальных лигандов и внекаркасных частиц (противоионов и клатратных молекул растворителя). Вероятность получения взаимопроникающих каркасов выше для каркасов с высокосимметричными базовыми сетками, синтезированных на основе протяженных малообъемных спейсеров (например, $\{Ag(CN)_2\}^-$ или $\{Au(CN)_2\}^-$). Появление взаимопроникновения можно предотвратить, если использовать растворитель с молекулами большого молекулярного веса и объема (например, тетрахлорметан), объемные противоионы (например, тетраметиламмоний), крупные терминальные (диметилсульфоксид) и мостиковые лиганды (2,2'-бипиридин), размеры которых сравнимы с размерами полостей в каркасе. Топология взаимопроникновения определяется геометрией структурных единиц и, как следствие, формой колец базовой сетки. При незначительном действии искажающих факторов для каркасов с одной топологией базовых сеток наиболее вероятен один и тот же мотив взаимопроникновения, соответствующий минимально напряженной взаимной ориентации каркасов. В случаях больших отклонений формы колец от правильной геометрии становится возможной реализация других более редких способов взаимопроникновения. Их набор, тем не менее, существенно ограничен и определяется разнообразием способов переплетения колец и размещения структурных группировок в полостях каркасов.

В результате учета всех факторов можно предложить общую схему дизайна ККП. Согласно этой схеме можно производить выбор варианта влияния на топологию каркасов и их взаимопроникновения и получать ККП с требуемым составом, топологией, структурой и свойствами. Ввиду однотипности строения строительных единиц открываются перспективы синтеза новых соединений с использованием различных координационных центров и лигандов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Создана топологическая систематика 6676 одинарных и 1066 взаимопроникающих каркасов координационных полимеров. Показано, что наиболее часто встречающимися типами топологии каркасов в обеих группах являются наиболее симметричные и простые по строению типы примитивной кубической решетки и алмазной сетки, что хорошо согласуется с результатами других исследований. Обнаружено, что топологическое разнообразие взаимопроникающих каркасов (117 топологических типов) значительно меньше, чем в случае одинарных каркасов (1874 топологических типов).

2. Впервые систематизированы взаимосвязи различных представлений и топологических типов каркасов координационных полимеров и исследованы

925 способов трансформации топологических типов базовых сеток методами кластеризации, расширения и декорирования.

3. Установлены следующие взаимосвязи между составом комплексных группировок, их геометрическими характеристиками и глобальной топологией для 663 каркасных цианокомплексов d - и f -элементов:

а) топология базовой сетки определяется локальной координацией структурных группировок в исходной структуре, а также соотношением группировок различной координации;

б) разнообразие базовых сеток определяется разнообразием координационных фигур узлов;

в) искажение формы координационной фигуры узлов, колец и пустот сетки обуславливается наличием объемных концевых лигандов в составе каркаса, внекаркасных частиц (сольватные молекулы, анионы и катионы) в полостях каркаса, отклонением геометрии спейсеров от линейной и образованием полядерных комплексных и кластерных частиц;

г) увеличение длины спейсеров приводит к реализации нескольких взаимопроникающих каркасов и ослаблению влияния искажающих факторов;

д) высокосимметричные топологии каркасов (pcu , dia и др.) наиболее устойчивы к воздействию искажающих факторов.

4. Предложен новый метод топологической классификации типов переплетений и исследования изомерии взаимопроникновения в координационных полимерах, основанный на построении кольцевой сетки Хопфа. Показано, что топологический тип кольцевой сетки Хопфа однозначно характеризует топологию взаимопроникновения и может быть использован для изучения изомерии взаимопроникновения в координационных полимерах.

5. Создана кристаллохимическая систематика 1066 ансамблей взаимопроникающих каркасов по 174 топологическим типам кольцевых сеток Хопфа, на основе которой установлены следующие закономерности:

а) взаимопроникновение наиболее часто реализуется для самодуальных сеток (dia , pcu , srs и др.);

б) взаимопроникающие сетки, имеющие одну и ту же топологию переплетения (одинаковые кольцевые сетки Хопфа), могут быть трансформированы друг в друга;

в) для сеток одного топологического типа преобладает один тип взаимопроникновения, характерный для переплетения колец с минимальными искажениями;

г) редко встречающиеся кольцевые сетки Хопфа реализуются при значительных отклонениях формы колец сетки от правильной;

д) количество взаимопроникающих каркасов и возможных способов их переплетения строго ограничено вариантами размещения строительных единиц одного каркаса в полостях другого.

6. Предложена детализированная схема дизайна каркасных координационных соединений требуемого состава и строения, состоящая

из рекомендаций по управлению топологией каркаса на 4-х уровнях структурной организации:

- а) координация лигандов к атомам металлов;
- б) координация вторичных строительных единиц;
- в) топология каркаса;
- г) возможность реализации и топология взаимопроникновения получаемых каркасов.

Список цитированной литературы:

1. O'Keeffe M., Peskov M. A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. // *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. No. 12. P. 1782-1789; <http://rcsr.anu.edu.au/>.
2. 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. No. 3. P. 176-182.
3. Koch E., Fischer W., Sowa H. Interpenetration of homogeneous sphere packings and of two-periodic layers of spheres. // *Acta Cryst.* 2006. V. A62. N. 3. P. 152-167.
4. Blatov V.A. Multipurpose crystallochemical analysis with the program package TOPOS. // *IUCr CompComm Newsl.* 2006. No. 7. P. 4-38; <http://www.topos.samsu.ru>

Список публикаций в ведущих рецензируемых научных журналах

1. Александров Е.В., Пономарева А.С., Блатов В.А. Топологическая систематика каркасных координационных полимеров, образованных комплексами железа, кобальта или никеля // *Коорд. химия.* 2011. Т. 37. № 2. С. 83-95.

2. Alexandrov E.V., Blatov V.A., Kochetkov A.V., Proserpio D.M. Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database // *CrystEngComm.* 2011. V. 13. No. 12. P. 3947-3958.

3. Alexandrov E.V., Blatov V.A., Proserpio D.M. A topological method for classification of entanglements in crystal networks // *Acta Cryst.* 2012. V. A68. No. 4. P. 484-493.