

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Александров Евгений Викторович

**ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И
ПРИНЦИПЫ ДИЗАЙНА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ И
ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ**

Специальность 1.4.4 – Физическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук
в виде научного доклада**

Самара – 2022

Работа выполнена в Международном научно-исследовательском центре по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ) ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Научный консультант: Блатов Владислав Анатольевич,

доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Федин Владимир Петрович

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий отделом химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Института неорганической химии имени А. В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск)

Илюшин Григорий Дмитриевич

доктор физико-математических наук (01.04.18 – Кристаллография, физика кристаллов), ведущий научный сотрудник ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (г. Москва)

Корлюков Александр Александрович

доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН.

Защита состоится «18» октября 2022 г. в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05) при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, ауд. 200. Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05); тел./факс (846)3322122; E-mail: orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, д. 18), на сайте диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05) <http://d21221705.samgtu.ru>, на сайте Высшей аттестационной комиссии <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Научный доклад разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.377.03 (Д 212.217.05),

кандидат химических наук, доцент

_____ Ивлева Е.А.

Оглавление

Введение	4
Основное содержание доклада	12
1 Анализ топологических мотивов МОКП	12
2 Топологический анализ переплетений в кристаллических структурах.....	17
3 Метод распознавания топологического сходства и структурной изомерии МОКП.....	19
4 Схемы дизайна периодических структур МОКП	19
5 Топологические особенности формирования новых МОКП	26
6 Топологические особенности формирования ВОК	35
7 Корреляции топологических свойств МОКП с физическими, химическими и физико-химическими свойствами.....	40
8 Корреляции топологических свойств ВОК с физическими, химическими, физико-химическими свойствами.....	45
Заключение и выводы.....	47
Список литературы	48
Публикации 2012-2022 гг. в изданиях уровня Q1 и Q2 по Scopus и книгах	53

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Элементы искусственного интеллекта и математическое моделирование уже представляют неотъемлемую часть химии и материаловедения. Для их развития формируются математический аппарат и модели описания корреляций «структура-свойство». Вместе с тем, методики дизайна материалов с кристаллической структурой стали появляться недавно в отличие от органической химии, где они составляют основу планирования практически каждого синтеза. Это связано с тем, что формирование периодической структуры накладывает стереохимические и топологические ограничения, которые не в полной мере известны. Кроме того, математическое описание периодических структур имеет принципиальные отличия от подходов к описанию конечных (молекулярных) структур и требует развития теории периодических графов. Систематизация информации и использование новых дескрипторов, рассчитанных из свойств периодических графов, позволяют обнаруживать общие и частные закономерности, управляющие структурной организацией и свойствами кристаллов. Эти инструменты, модели и подходы позволяют осуществлять прогнозирование состава, структуры и свойств химических соединений, кристаллов и материалов на их основе, что в совокупности называется дизайном материалов. Дизайн необходим для создания новых материалов, обладающих перспективными свойствами, такими как сорбция, катализ, магнитная восприимчивость, оптические эффекты, электропроводность, механический и химический отклик, ионная и электронная проводимость и др. Все эти типы материалов могут быть созданы на основе металл-органических координационных полимеров (МОКП). МОКП состоят из неорганических (атомов металлов или кластеров) и органических (полидентатные лиганды) строительных единиц. Уникальность МОКП состоит в их рекордной пористости (до 10 000 м²/г) и выдающихся сорбционных свойствах. Структура и свойства МОКП могут широко и направленно варьироваться подбором составляющих неорганических и органических компонентов, которые соединяются по заданному топологическому мотиву, образуя поры определённого размера и химического состава. Поэтому важно иметь представление о доступных строительных единицах и возможных мотивах их сборки. Аналогично осуществляется дизайн пористых водородно-связанных органических каркасов (ВОК). ВОК обладают таким преимуществом, как возможность рекристаллизации. Понимание влияния геометрии молекулярных строительных единиц и водородных связей на конечную структуру важно для раскрытия правил самосборки и развития рационального дизайна новых ВОК.

Таким образом, поиск топологических закономерностей формирования периодических структур и применение полученных знаний для прогнозирования и синтеза новых материалов с требуемыми свойствами представляется актуальной и многообещающей стратегией развития химии МОКП и ВОК.

Цель и задачи научного исследования. Цель работы – поиск топологических закономерностей формирования одно-, двух- и трехпериодических сеток МОКП и ВОК, установление взаимосвязей между их химическим составом, структурой и свойствами, а также разработка на их основе принципов дизайна материалов с практически значимыми свойствами.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие основные задачи:

1. Разработать номенклатуру и систематику периодических сеток и их переплетений для МОКП и ВОК в рамках теории графов.

2. Разработать метод распознавания топологического сходства и структурной изомерии МОКП и ВОК.

3. Провести исследование топологических свойств известных структур кристаллических МОКП, выявить структурно-топологические корреляции, определяющие их строение, и разработать принципы дизайна новых МОКП.

4. Определить топологические особенности формирования новых МОКП и ВОК.

5. Установить зависимости химических, физических и физико-химических свойств от состава и структуры материалов для МОКП и ВОК.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Наиболее полная систематика топологических мотивов в 95 878 МОКП. Структурно-топологические корреляции, определяющие строение кристаллов цепочечных, слоистых, каркасных МОКП и их переплетающихся ансамблей.

2. Топологическая систематика переплетений в кристаллических структурах, основанная на построении и классификации кольцевых сеток и классификация переплетений в 1319 МОКП.

3. Метод распознавания топологического сходства и структурной изомерии МОКП на основе набора топологических дескрипторов. Новый вид изомерии координационных соединений – изомерия переплетения, при которой координационные сетки имеют одинаковый состав и топологию, и различаются последовательностью катенирования колец.

4. Схемы дизайна периодических структур: цианометаллатов, мотивов связывания гексаядерных единиц $\{Zr_6O_8\}$ с ди-, три- и тетракарбоксилатными лигандами, стрелносодержащих каркасов с бисазоловыми лигандами,

стержнесодержащих каркасов с тетракарбоксилатными лигандами, МОКП дикарбоксилатных и димидазолатных лигандов с 4-координированными монометаллатными узлами, комплексов малоновой кислоты и ее производных, комплексов гидроксоизофталевых кислот, комплексов Cu(I,II) с N-оксидными лигандами.

5. Топологические особенности формирования каркасов с кластерными строительными единицами $\{Zr_6O_8\}$ и тетракарбоксилатными лигандами, каркасов La(III) с тетрагидрофульваленттетрабензойной кислотой, гетеролигандных МОКП поликарбоновых кислот и полимидазолатных лигандов, комплексов 2,2-диметилмалоновой кислоты, комплексов 4,5,6-тригидроксиизофталевой кислоты, каркаса, построенного из кластеров $\{Zn_4O\}$, 2-амино-бифенил-4,4'-дикарбоксилатных анионов и молекул 1,2-би(4-пиридил)этилена, комплексов Cu(II) с 1-гидроксиимидазол-3-оксидом и его производными.

6. Топологические особенности формирования ВОК 4,4',4''-(1,3,5-триазин-2,4,6-триил)трибензойной кислоты, 5,10,15,20-тетраakis(4-карбоксифенил)порфирина и его комплексов, N^6, N^6, N^6, N^6 -[этен-1,1,2,2-тетраилтетраakis(4,1-фенилен)]тетраakis[N^2, N^4 -бис(проп-2-ен-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина], N^6, N^6, N^6, N^6 -[этен-1,1,2,2-тетраилтетраakis(4,1-фенилен)]тетраakis[N^2 -этил- N^4 -(проп-2-ен-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина], комплексов Mn(II) с N' -(1-(пиридин-4-ил)этилиден)пиколиногидразидом и N' -(фенил(пиридин-4-ил)метил)изоникотиногидразидом.

7. Корреляции топологических свойств с механической анизотропией 22 МОКП со стержневыми строительными единицами, отшелушиваемостью МОКП Cu(II) с производными 1-гидроксиимидазол-3-оксида, реконструктивными трансформациями в твердом теле двух комплексов полинитрильного лиганда, электрической проводимостью трех каркасов с тетрагидрофульваленттетракарбоксилатным лигандом, генерацией второй оптической гармонии кристаллами трех соединений 4,5,6-тригидроксиизофталевой кислоты, люминесценцией 22 координационных полимеров с поликарбоновыми кислотами и полиимидазолатными лигандами, селективностью сорбции метилового оранжевого на семи МОКП, сорбции анионов $Cr_2O_7^{2-}$ на двух МОКП, сорбцией катионов лантаноидов на одном МОКП, селективностью сорбции изомеров гексана на двух новых МОКП со строительными единицами $\{Zr_6O_8\}$, сорбцией азота и углекислого газа, каталитическим циклоприсоединением углекислого газа к органическим эпоксидам на одном каркасе.

8. Корреляции адсорбции газов и паров, фотокаталитического восстановления углекислого газа, сорбции растворителей и иода с геометрико-топологическими свойствами ВОК соответственно 4,4',4''-(1,3,5-триазин-2,4,6-

триил)трибензойной кислоты, 5,10,15,20-тетраakis(4-карбоксифенил)порфирина и его комплексов, N⁶,N⁶,N⁶,N⁶''-[этен-1,1,2,2-тетраилтетраakis(4,1-фенилен)]тетраakis[N²,N⁴-бис(проп-2-ен-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина] и N⁶,N⁶,N⁶,N⁶''-[этен-1,1,2,2-тетраилтетраakis(4,1-фенилен)]тетраakis[N²-этил-N⁴-(проп-2-ен-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина].

Научная новизна и теоретическая значимость. В результате выполненной работы создано новое научное направление – топологический анализ и дизайн периодических супрамолекулярных структур. В рамках нового направления разработаны топологические подходы к дизайну одно-, двух- и трехпериодических сеток и методы ретикулярной (сеточной) химии МОКП и ВОК. Научное направление реализовано на основе анализа всех доступных в кристаллографических базах данных сведений о МОКП и ВОК, а также синтеза с исследованием структуры и практически значимых свойств 61 новых МОКП и 21 ВОК. Создана наиболее полная периодически обновляемая систематика топологических мотивов МОКП на основе построения и анализа топологических свойств базовых сеток. Предложен новый метод определения с точностью до изоморфизма топологии переплетения колец в кристаллических структурах, основанный на построении кольцевых сеток. Метод апробирован на примере двухпериодических сеток в 1319 МОКП и сеток водородных и ковалентных связей в 7 ВОК. Впервые созданы базы знаний по топологическим дескрипторам молекулярных и полимерных строительных единиц, базовых сеток, кольцевых сеток, сеток пор и каналов пористого пространства в кристаллах МОКП и ВОК. Разработана и введена в общемировую практику система принципов дизайна новых периодических структур, использующая выявленные структурно-топологические корреляции. Изучены топологические закономерности формирования МОКП с карбоновыми кислотами, имидазолатными лигандами, N-оксидными лигандами, гексаядерными строительными единицами, стрежневыми строительными единицами. Исследовано структурообразование 21 нового ВОК. Предложены схемы дизайна и прогнозирования топологии базовых сеток для этих классов материалов. С использованием структурно-топологических дескрипторов, квантово-химического моделирования и экспериментальных подходов впервые выявлены взаимосвязи состава и структуры МОКП с механической анизотропией, электрической проводимостью, отшелушиваемостью, величиной и селективностью сорбции, а также каталитической активностью. Для новых ВОК определены корреляции топологии и состава каркасов и пор с сорбционной емкостью и каталитической активностью.

Практическая значимость. Сформулированные принципы дизайна кристаллических структур МОКП и ВОК, а также созданные базы знаний по структурным особенностям и свойствам изученных кристаллических материалов, доступные в Интернете по адресам <https://topcryst.com/>, <https://topospro.com/> и <https://mofbuilder.com/>, могут быть использованы при разработке новых кристаллических материалов. Созданные базы знаний имеют более 5000 пользователей по всему миру. Топологическую номенклатуру приняли в международном союзе по прикладной химии (IUPAC) и международном союзе кристаллографов (IUCr). Заключены договора на включение топологической систематики кристаллических структур в крупные базы данных The International Centre for Diffraction Data (ICDD) и Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Спрогнозированные и синтезированные цирконий-органические каркасы показали высокую эффективность разделения изомеров C₆ алканов. Осуществлено прогнозирование механических свойств 22 металл-органических каркасов, используемых в качестве сорбентов для хранения и разделения газов под высоким давлением. Общий топологический подход для идентификации уникальных структур и структурных изомеров позволяет снизить затраты вычислительных ресурсов в моделировании сорбционных материалов. Для имидазолатных-карбоксилатных МОКП установлены быстрая и селективная сорбция токсичных красителей, высокая эффективность удаления канцерогенных дихромат-анионов из водного раствора, поглощение из водного раствора катионов редкоземельных элементов, сопряженное с появлением люминесценции продуктов, а также люминесцентные свойства в приложении к детектированию нитроароматических веществ. Исследованы способы сшивки ВОК алкандитиолатными спейсерами с образованием новых органических полимеров; для этих полимеров обнаружена рекордная емкость обратимой сорбции с шестикратным увеличением объема кристаллов для удаления токсичного иода из водного раствора. С использованием топологического подхода удалось спрогнозировать процесс самосборки нового пористого ВОК на основе тетракарбоксилатного порфирина с топологией квадратных слоев. На его основе получена серия металлопорфириновых ВОК с большой площадью поверхности пор и высокой стабильностью. Эта серия ВОК эффективно адсорбирует CO₂ и катализирует его фотовосстановление до CO при комнатной температуре. Доказано эффективное улавливание CO₂ и его каталитическое циклоприсоединение к эпоксидам в мягких условиях с использованием модифицированного сшитого аналога микропористого взаимопроникающего МОКП IRMOF-9. Доказана отшелушиваемость трех слоистых МОКП Cu(II) с 1-гидроксиимидазол-3-оксидом и его производными.

Результаты имеют большое значение для развития промышленности и решения экологических проблем, поскольку могут привести к созданию технологий получения и промышленного производства газовых ловушек и фильтрующих элементов на основе МОКП и ВОК с внедрением этих материалов на промышленных предприятиях. Разработанные методики топологического анализа использовались в совместных исследованиях с научными группами, занимающимися синтезом, структурным анализом, моделирование из первых принципов и изучением свойств МОКП и ВОК в ИНЭОС РАН, ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН, ФИАН, МГУ, СамГМУ, СамГТУ, Самарском университете, Миланском университете, Массачусетском технологическом институте, Чанчуньском педагогическом университете, Ратгерском университете, Университете Балеарских островов, Фуцзяньском институте исследований структуры вещества, Дартмутском колледже.

Методология и методы диссертационного исследования опираются на использование общеизвестных и оригинальных теоретических моделей и методов кристаллохимического анализа, компьютерных технологий построения кристаллохимических баз данных, моделирования из первых принципов, современных прецизионных методов идентификации состава и структуры кристаллических координационных и органических соединений.

Объекты исследования: кристаллоструктурные данные из Кембриджского банка структурных данных, координационные соединения катионов *s*-, *p*-, *d*-, *f*-металлов с поликарбонowymi, полимидазолатными, N-оксидными, полинитрильными, полипиридиновыми лигандами, органические кристаллы с 4,4',4''-(1,3,5-триазин-2,4,6-триил)трибензойной кислотой, 5,10,15,20-тетраakis(4-карбоксифенил)порфирином, N⁶,N^{6'},N^{6''},N^{6'''}-[этен-1,1,2,2-тетраилтетраakis(4,1-фенилен)]тетраakis[N²,N⁴-бис(проп-2-ен-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамином], N⁶,N^{6'},N^{6''},N^{6'''}-[этен-1,1,2,2-тетраилтетраakis(4,1-фенилен)]тетраakis[N²-этил-N⁴-(проп-2-ен-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамином], комплексами Mn(II) с N¹-(1-пиридин-4-ил)этилиден)пиколиногидразидом и N¹-(фенил(пиридин-4-ил)метил)енизонитиногидразидом.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных данных обеспечена применением комплекса современных методов компьютерного кристаллохимического анализа, моделирования из первых принципов и установления кристаллической структуры и состава полученных соединений: методов построения и анализа периодической сетки химических связей в виде конечного фактор-графа, систематики структурных единиц и топологических мотивов структур, построения полиэдров Вороного для атомов и

молекул, разбиения сетки на элементарные полости методом натурального тайлинга, эвристических алгоритмов поиска корреляций «состав-структура-свойство», поиска подсеток и надсеток заданной сложности, рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H и ^{13}C , элементного анализа, высокоэффективной жидкостной хроматографии, газовой хроматографии, измерения равновесной адсорбции, порометрии низкотемпературной адсорбцией азота, электрохимических методов, УФ-видимой спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, квантово-химической оптимизации геометрии структуры и расчета констант эластичности методами теории функционала электронной плотности.

Результаты исследования были представлены и докладывались в период с 2012 по 2022 гг. на 20 международных и отечественных конференциях. Устные доклады по теме диссертации представлены на XII Международной конференции по химии для молодых ученых «MENDELEEV 2021» (г. Санкт-Петербург, РФ), XIX Всероссийской молодежной Самарской конкурс-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (г. Самара, РФ), Пятом научном форуме молодых ученых стран БРИКС (г. Челябинск, РФ), Всероссийском научном симпозиуме-школе с международным участием «Современные вызовы, стоящие перед химией, нефтехимией и нефтепереработкой» (г. Самара, РФ), IX и VIII национальных кристаллохимических конференциях (г. Суздаль, РФ), Симпозиуме молодых ученых по металл-органическим каркасам (г. Райтенхаслах, Германия), 31-ой и 30-ой Европейских кристаллографических конференциях (г. Овьедо, Испания и г. Базель, Швейцария), 24-ом Конгрессе и Генеральной ассамблее Международного союза кристаллографов (г. Хайдарабад, Индия), Шестой международной школе молодых исследователей «Умные наноматериалы и рентгеновская и электронная спектроскопия с использованием лазеров на свободных электронах» (г. Ростов-на-Дону, РФ), Научной конференции грантодержателей Российского научного фонда «Фундаментальные химические исследования XXI-го века». Результаты работы представлены на семинарах в Институте элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, Институте общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Физическом институте имени П. Н. Лебедева РАН, Институте неорганической химии имени А. В. Николаева СО РАН, Миланском университете (г. Милан, Италия), Туринском университете (г. Турин, Италия), Федеральной политехнической школе Лозанны (г. Сион, Швейцария), Стокгольмском

университете (г. Стокгольм, Швеция), Северо-западном политехническом университете (г. Сиань, Китай), Санкт-Петербургском государственном университете, Южном федеральном университете, Нижегородском государственном университете имени Н. И. Лобачевского, Самарском национальном исследовательском университете имени С. П. Королева, Самарском государственном техническом университете, Самарском государственном медицинском университете.

Личный вклад автора. Диссертация содержит результаты исследований, выполненные лично автором или при его непосредственном участии. Автором осуществлены постановка задачи, планирование и проведение теоретических и экспериментальных исследований, анализ полученных данных и обобщение результатов, подготовка публикаций и апробация материалов работы, представление докладов по полученным результатам на российских и зарубежных семинарах и конференциях, формирование научного коллектива для выполнения работ. Автором лично и независимо от соавторов работ (кроме специально оговоренных случаев) для перечисленных в работе МОКП и ВОК создана систематика топологических мотивов и переплетений, выявлены структурно-топологические корреляции, разработан метод распознавания топологического сходства и структурной изомерии, созданы схемы дизайна, выявлены топологические особенности формирования, установлены корреляции топологических свойств физическими, физико-химическими и химическими свойствами.

Публикации, приложенные к докладу. Всего по теме диссертации опубликовано 39 статей, 2 главы в монографиях и 17 свидетельств на интеллектуальную собственность (программы для ЭВМ и базы данных), в том числе за последние десять лет (2012-2022 гг.) 2 научных обзора и 30 научных статей в рецензируемых международных научных журналах первого квартиля (21 публикаций) и второго квартиля (11 публикаций), индексируемых Scopus и WoS. Основные публикации в изданиях первого и второго квартилей и книгах перечислены в конце диссертации.

Основное содержание доклада

1 Анализ топологических мотивов МОКП

1.1 Методы и подходы компьютерного кристаллохимического анализа и моделирования кристаллических структур

В обзорах [1–4] показано, как использование теории графов открывает возможности для компьютерной автоматизации процедур описания и прогнозирования структур и свойств кристаллических материалов. Структурно-химическое представление соединений принято выражать в виде набора атомов и связей между ними (рис. 1а), который с математической точки зрения представляет собой граф. Бесконечные периодические графы кристаллических и полимерных веществ называются *сетками* (рис. 1б). В зависимости от числа независимых направлений (одно, два или три), вдоль которых распространяются межатомные взаимодействия (валентные, координационные, водородные, ионные, ван-дер-ваальсовы, металл-металл и др.), происходит соединение структурных группировок (атомов, лигандов, кластеров) в однопериодическую, двухпериодическую или трехпериодическую сетку. Добавлением узлов или ребер, то есть структурных группировок или связей между ними, генерируются *надсетки* более высокой связности, что равносильно сшиванию полимерной сетки. Удалением ребер или узлов воспроизводятся *подсетки* низкой связности, что позволяет описать вакансии или выделить структурные единицы. Молекулярные графы важны для описания строительных единиц, из которых осуществляется самосборка структуры. В виде молекулярного графа также моделируется элементарная клетка, узлы и ребра которой окружают одну полость в структуре, – так называемый *тайл* (рис. 1в). Тайлы образуют разбиение всего кристаллического пространства без пропусков и наложений – *тайлинг*. Тайлинг, состоящий из наименьших по размеру тайлов и имеющий симметрию исходной сетки, называется *натуральным* [5]. Разбиение структуры набором плоскостей, проходящих ортогонально межатомным контактам, позволяет ограничить принадлежащие атомам области пространства в виде полиэдров Вороного (рис. 1г). Топология системы полостей и каналов в межатомном пространстве описывается в виде *сетки Вороного* – сетки вершин и ребер атомных полиэдров Вороного (рис. 1д). Для этого проводится поиск вершин, позиции которых доступны для атомов адсорбируемых молекул. Далее рассчитываются геометрические характеристики полостей и каналов (рис. 1е): объем полости, площадь контактов полости с атомами каркаса, радиус максимальной вложенной сферы для трехпериодической системы широчайших каналов (R_i) и радиус минимальной сферической пробы (R_f), беспрепятственно мигрирующей через систему широчайших каналов [6]. В переплетающихся сетках циклы катенируют

(рис. 2), в определённой последовательности, образуя так называемые Хопфовские связи [7].

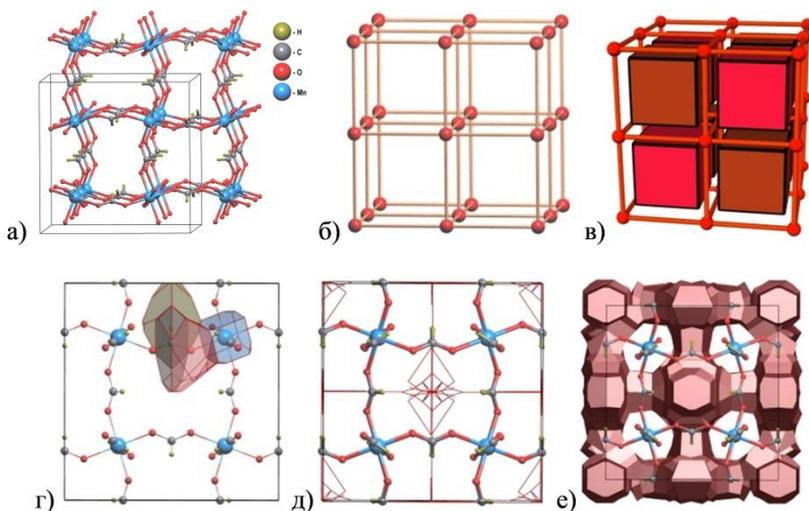
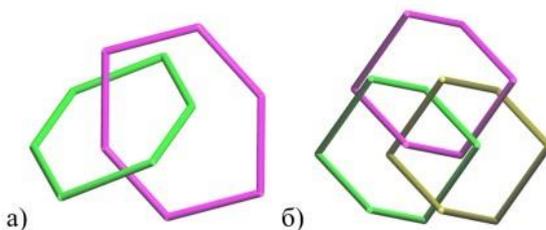


Рис. 1. Описание трехпериодической координационной сетки в структуре $\text{NH}_4[\text{Mn}(\text{HCO}_2)_3]$ (JEXWOZ03)¹ с помощью атомной сетки (а), базовой сетки типа примитивной кубической решетки (**pcu**)² (б), тайлинга (в), состоящего из тайлов 4^6 с 6 гранями из 4-членных колец, разбиения Вороного (показаны только полиэдры Вороного независимых атомов Mn, O, C и H; катионы NH_4^+ для наглядности удалены из пор) (г), сетки Вороного для широчайших каналов (д), полиэдров Вороного для узлов сетки Вороного (е).

Рис. 2. Хопфовский (а) и борроминовский (б) типы соединений 6-членных колец сеток.



Наиболее широко используемым (более 5000 постоянных пользователей) инструментом кристаллохимического анализа является разрабатываемая

¹ Здесь и далее указаны шестибуквенные референтные коды структур в Кембриджском банке структурных данных (CSD) <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

² Здесь и далее указаны трехбуквенные коды сеток в базе данных Ретикулярного химического структурного ресурса (RCSR) <http://rcsr.net/>.

коллективом МНИЦТМ (в который входит диссертант) (<https://sctms.ru/>) автоматизированная система кристаллохимического анализа ToposPro (<https://topospro.com/>) [1]. Она включает набор реляционных кристаллоструктурных баз данных. Диссертант пополнил топологические коллекции ToposPro информацией о строительных единицах структур, топологических мотивах их связывания и геометрико-топологических параметрах пористого пространства и переплетений [1,2,4,7–19]. В рамках диссертационной работы для анализа топологических мотивов кристаллических структур диссертантом разработан алгоритм определения узловых и мостиковых строительных единиц и построения базовой сетки. Мотив связывания кристаллической структуры описывается *базовой сеткой*, узлы и ребра которой соответствуют центрам строительных единиц (атомы металла, лиганды, молекулы, кластеры) и связям между ними [4,14]. Геометрия окружения строительной единицы при этом определяется *координационной фигурой* соответствующего узла базовой сетки, то есть геометрической фигурой, образованной узлами, связанными ребрами с центральным узлом [14,18,20,21]. В дополнении к стандартному (узлы и ребра – атомы металла и лиганды) и кластерному (узлы и ребра – кластеры и органические связки) представлениям, описанным в [9,14], диссертантом разработаны представление точек разветвления и металлов (PE&M подход) и представление простых стержней (STR), рассматривающие в качестве узлов центры функциональных групп лиганда или биядерных кластеров, образованных функциональными группами, соответственно [15]. Ниже перечислены использованные в данной работе основные алгоритмы системы ToposPro, реализованные в программном коде д.х.н. Блатовым В.А. и к.х.н. Шевченко А.П.

1. Алгоритм идентификации химических связей и представления бесконечной периодической сетки связей в виде конечного фактор-графа [14,22].

2. Алгоритм определения топологического типа атомной сетки путем сравнения набора топологических индексов ее графа с топологическими индексами эталонных сеток из топологических коллекций [1,23]. Топологические типы получают имена в соответствии с одной из известных номенклатур: трехбуквенный код базы данных RCSR [24], символ NDK, [14], символ Фишера [25,26], *sqc*-номенклатура [27], и подсетка одно- и двух-узловых сеток (например, **h_{xg}-d-7-R-3c**) [28]. Для обозначения новых (еще не классифицированных) топологических типов часто используется *точечный символ* [29].

3. Алгоритм представления атомов и молекул в виде их полиэдров Вороного [9,30].

4. Алгоритм построения тайлинга [5,9].

5. Алгоритм поиска подсеток и надсеток с заданной сложностью и топологическими параметрами [13,31–33].

6. Связность лигандов с атомами металлов в координационных соединениях описывается символом $L^{mbtkpghon}$ [21,34–36].

Анализ значений структурных дескрипторов, рассчитанных с использованием перечисленных моделей и алгоритмов, позволяет установить новые общие и частные закономерности формирования одно-, двух- и трехпериодических сеток МОКП и ВОК, что является теоретической основой диссертационной работы. В практическом плане выявленные закономерности позволяют осуществлять дизайн новых материалов и сформулировать рекомендации для их синтеза. Топология и геометрия сетки связей в структуре связаны с симметрией и электронным строением химических соединений, и, поэтому, они позволяют управлять многими свойствами кристаллов, такими как адсорбция в порах, механическая упругость, электропроводность, нелинейные оптические свойства, структурная деформируемость, реакционная способность, каталитическая активность, люминесценция.

1.2 Каркасные МОКП

С помощью перечисленных алгоритмов проведен топологический анализ 33790 каркасных МОКП [9,14]. Всего идентифицировано 8555 топологических типов трехпериодических базовых сеток, среди которых пять встречаются более чем в 100 структурах (рис. 3): **pcu**, **dia**, **srs**, **ths**, **cds**. Эти типы содержат один тип узлов и один тип ребер.

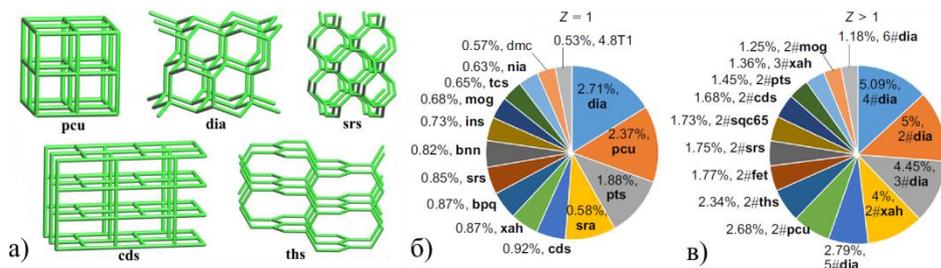


Рис. 3. Наиболее важные трехпериодические сетки (а) и диаграммы распределения наиболее распространённых базовых сеток стандартного представления по топологическим типам в одиночных (б) и взаимопроникающих (в) каркасах.

В 5035 структурах обнаружено взаимопроникновение. Базовые сетки этих каркасов неравномерно распределяются по 1032 топологическим типам, среди

которых также чаще встречаются **pcu**, **dia**, **srs**, **ths**, **cds**. Частота встречаемости экспоненциально падает по мере роста количества каркасов в одной структуре (*степени взаимопроникновения Z*).

Анализ тайлингов показал, что полости наиболее распространенных сеток организованы по тому же топологическому мотиву, что и сами сетки, то есть эти сетки являются *самодуальными* [7,17]. Обнаружены 11 случаев проникновения двухпериодических сеток в полости трехпериодической сетки [37]. Повышение плотности структуры также может быть достигнуто путем *самокатенации*, то есть переплетением циклических цепочек связей одной полимерной сетки [38–43].

Анализ геометрического разнообразия координационных фигур 4-координированных узлов базовых сеток 1262 трехпериодических МОКП с мостиковыми лигандами показал, что сетки **dia**, по сравнению с другими топологиями, могут быть сформированы с наибольшим разнообразием искажений идеальной (тетраэдрической) координационной фигуры. [8]. Это отражает высокую адаптируемость топологии **dia** к строительным единицам с различной геометрией и способствует ее доминированию, что также согласуется с широкой вариабельностью искажений натуральных тайлов [9].

1.3 Слоистые МОКП

Для двухпериодических сеток 25042 слоистых МОКП обнаружено 1388 топологически различных мотивов, среди которых преобладают топологические типы (рис. 4) **sql** (51.9%), **hcb** (15.8%) и **kgd** (3.9 %) [4]. Сетки **sql** и **hcb** отличаются наименьшей топологической сложностью. Слои имеют толщину в диапазоне 3.5–88.7 Å.

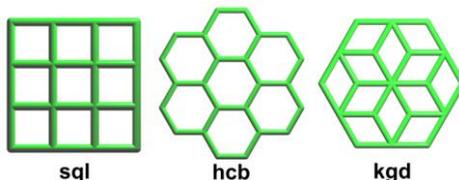


Рис. 4. Наиболее важные двухпериодические сетки.

1.4 Цепочечные МОКП

Самые простые однопериодические сетки 2C1 (47.5%), 2,4C4 (21.1%), 2,2,3C6 (5.1%), 2,2,3C3 (4.7%), 2,6C1 (2.7%), 2,2,3C4 (2.5%) и 4⁴(0,2) (2.3%), обнаруженные среди 37046 цепочечных МОКП (1396 типов), реализуются наиболее часто (рис. 5а) [4]. Для простых цепей (2C1) осуществлена классификация по форме на прямые (10.7%), волнистые (47.6%) и сложные (41.7%). Установлены все варианты для одного (35601), двух (1520), трех (136), четырех (7) и пяти (1) направлений распространения цепей (рис. 5б). Для

однопериодических МОКП установлены переплетения по типу кос, текстиля, вязания, полиротоксанов, взаимопроникновения и поликатенации (рис. 5в-и).

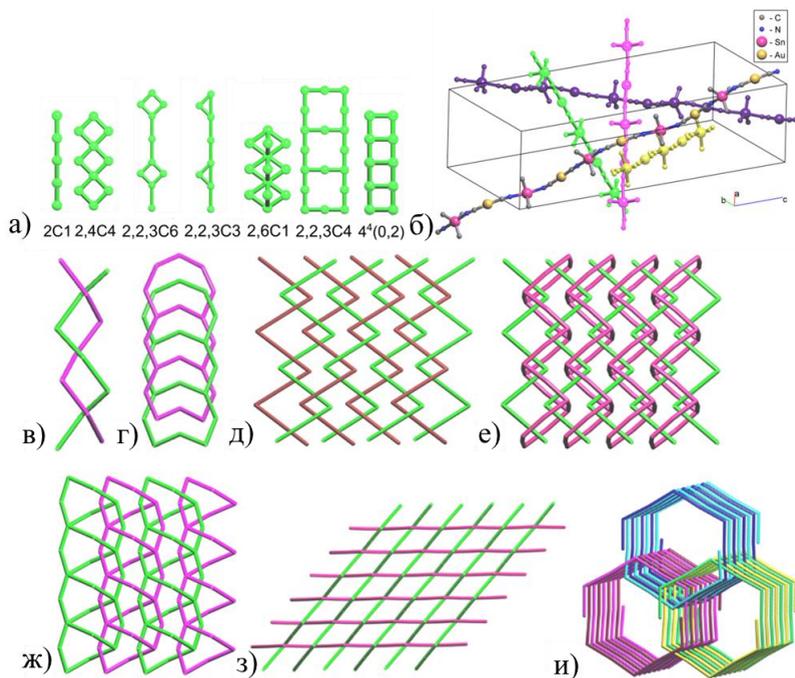


Рис. 5. Наиболее часто встречающиеся однопериодические базовые сетки МОКП (а). Фрагмент структуры $[Au\{Sn(CH_3)_3\}(CN)_2]$ (POZKOF), иллюстрирующий пять направлений распространения координационных цепочек (б). Атомы водорода не показаны для наглядности. Варианты переплетения цепочечных МОКП: однопериодическая коса (в), однопериодическое взаимопроникновение (г), двухпериодическое вязание (д), двухпериодический полиротаксан (е), двухпериодическая поликатенация (ж), двухпериодический текстиль (з), трехпериодическое вязание кос (и).

2 Топологический анализ переплетений в кристаллических структурах

Для характеристики топологического мотива катенации нами использовано построение и сравнение кольцевых сеток, в которых узлы представляют центры базисных колец, а ребра отвечают смежности базисных колец через общее ребро (*конденсированная кольцевая сетка*, ККС) или посредством катенирования (*кольцевая сетка Хопфа*, КСХ), то есть сцепления колец друг с другом (рис. 2, 6)

[7,12]. С помощью построения кольцевых сеток и расчета других топологических дескрипторов изучен феномен переплетения 1319 двухпериодических МОКП [12]. Координационное число узлов КСХ напрямую описывает сложность переплетения, так как равняется количеству колец, переплетающихся с данным.

Для классификации топологии переплетения с учетом топологии базовых сеток нами предложено использовать *расширенную кольцевую сетку* (РКС), которая учитывает, кроме Хопфовских связей, простые сочленения (через ребра) колец самой сетки, то есть объединяет ККС и КСХ. Периодичность РКС напрямую связана с типом переплетения: например, поликатенация описывается трехпериодической РКС, а взаимопроникновение описывается двухпериодической РКС. В результате было описано 216 топологических типов РКС (способов переплетения) и показано преобладание ансамблей с минимальной сложностью переплетения. Всего 21 наиболее простых типов переплетений формируют 74 % всей выборки.

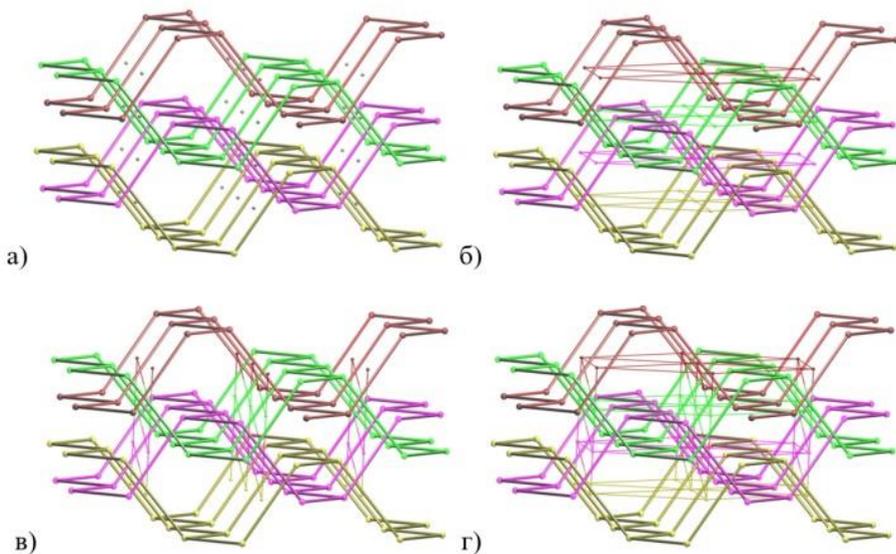


Рис. 6. Построение расширенной кольцевой сетки для МОКП $[\text{Cu}_4\text{L}_6](\text{PF}_6)_4 \cdot \text{CHCl}_2$ ($\text{L} =$ транс-1,2-бис(4-пиридил)этилен)-тетракис(трифенилфосфин)) (MEVCEV): а) поликатенация сеток **hcb**, обозначены центры 6-колец; б) поликатенация и 6-координированная конденсированная кольцевая сетка **hxl**, ребра которой обозначены тонкими линиями; в) поликатенация и 4-координированная кольцевая сетка Хопфа **sql**, ребра которой обозначены тонкими линиями; г) поликатенация и 10-координированная расширенная кольцевая сетка **bct**, ребра которой обозначены тонкими линиями.

3 Метод распознавания топологического сходства и структурной изомерии МОКП

Для характеристики топологической изомерии МОКП нами разработаны алгоритмы распознавания изомеров строительных единиц (лигандов и кластеров), изомеров связывания строительных единиц, сеточных изомеров, изомеров переплетения. *Изомерные строительные единицы* различаются своими помеченными молекулярными графами. *Изомеры связывания строительных единиц* отличаются числом и/или расположением координационных связей между строительными единицами. *Сеточные изомеры* отличаются глобальными (на уровне теоретически бесконечной системы связей) последовательностями связывания строительных единиц. *Изомерия переплетения* встречается, когда периодические структуры имеют одинаковый состав и топологию базовой сетки, и различаются способом катенирования колец. Разработанный подход для идентификации уникальных структур и структурных изомеров [44] основан на сравнении набора дескрипторов: элементный состав сетки, состав и граф строительных единиц, координационная формула соединения, базовая сетка, характеристики переплетений. Критерии и алгоритм отбора идентичных структур и изомеров рассмотрены на примере анализа известной базы данных CoRe MOF [45], содержащей 502 структуры МОКП. В результате обнаружено 78 дублированных записей и 52 изомеров различного типа: шесть пар структур с изомерными лигандами, 10 изомеров с различным типом координации лиганда, две пары изомеров с различной топологией координационных сеток. С использованием топологической классификации базовых сеток и типов координации лигандов в сочетании с дескрипторами пористости удалось распознать 157 «деформируемых» топологий в 1366 «дышащих» *полимерных сетках*, структура которых может деформироваться при адсорбции в порах молекул газов и/или жидкостей [9]. Топологический тип РКС позволил обнаружить и описать изомерию переплетения для 20 двухпериодических МОКП [12].

4 Схемы дизайна периодических структур МОКП

Набор созданных нами баз данных содержит информацию о геометрических и топологических свойствах 1281254 координационных центров металлов и 204828 лигандов в 593879 кристаллических структурах координационных соединений [10]. Эти базы данных содержат структурные дескрипторы, приведенные в таблице 1. Базы данных топологических дескрипторов были использованы нами для нахождения корреляций между параметрами координации металл/лиганд и топологией сетки и построения схем дизайна периодических структур [11].

Таблица 1. Структурные дескрипторы в топологических базах данных.

Наименование	Значение
Объем атомного домена	Объем полиэдра Вороного, построенного для данного атома в кристаллической структуре
Радиус сферического домена атома	Радиус сферы, объем которой равен объему полиэдра Вороного, построенного для данного атома в кристаллической структуре
Площадь контакта	Площадь грани полиэдра Вороного
Телесный угол контакта	Телесный угол грани полиэдра Вороного, соответствующей контактирующей паре атомов
Длина связи	Расстояние между химически связанными атомами
Координационное число (КЧ)	Число атомов или узлов, связанных с центральным атомом или узлом
Координационный полиэдр	Геометрическая фигура, образованная атомами, химически связанными с центральным атомом
Координационная фигура (КФ)	Геометрическая фигура, образованная узлами базовой сетки, связанными ребрами с центральным узлом
Тип координации лиганда	Символом $L^{mbkpg_\text{h}on}$, где L представляет собой букву М, В, Т, К, Р, G, Н, О, N, обозначающую число (1, 2, 3, ..., 9) донорных атомов, координированных к металлу (А), и целые числа m, b, t, \dots равны количеству атомов металла, связанных с одним, двумя, тремя, ... донорными атомами.
Периодичность сетки связей	Число независимых трансляций, вдоль которых с распространяется сетка химически связанных атомов или базовая сетка
Топологический тип базовой сетки	Определенная последовательность связывания узлов посредством ребер, выражаемая через уникальный набор топологических индексов (инвариантов сетки)
Степень взаимопроникновения	Число взаимопроникающих полимерных группировок или базовых сеток

4.1 Цианометаллаты

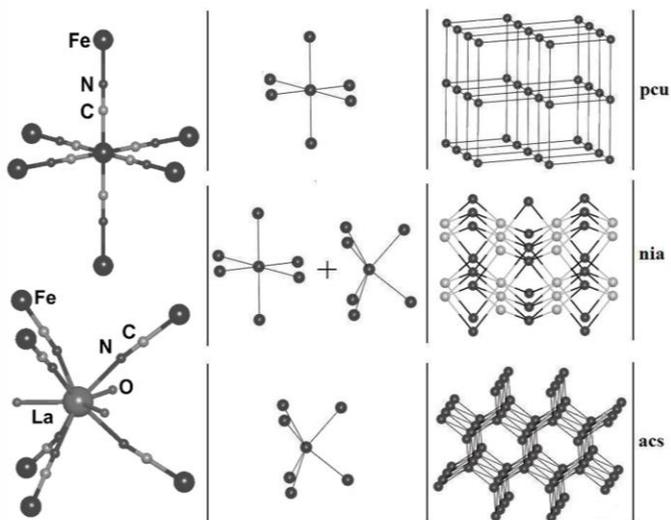
Из анализа молекулярных (3877 записей), однопериодических (940), двухпериодических (681), трехпериодических (918) и гетеропериодических (197) структур цианометаллатов были установлены следующие закономерности [21].

1. В рассматриваемой выборке чаще реализуются те же топологические типы, что и в общей статистике для всех координационных соединений (рис. 7). В этих случаях геометрия колец и тайлов соответствует минимально искаженным

правильным координационным фигурам узлов (треугольник, квадрат, тетраэдр, октаэдр и др.).

2. Искажение координационной фигуры может приводить к реализации колец и тайлов других размеров и геометрии, которые образуют различные сетки.

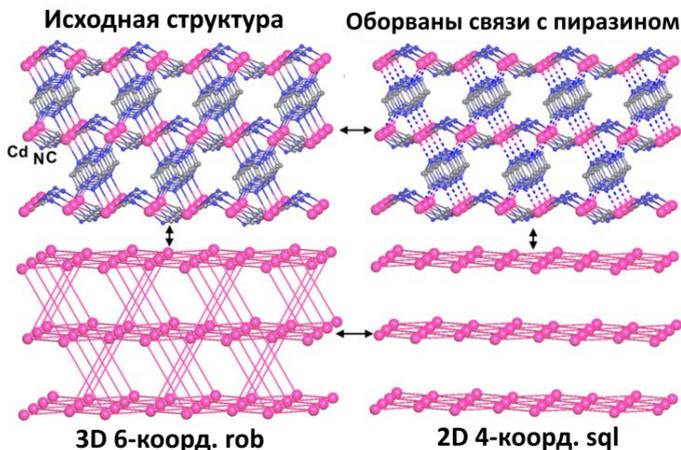
Рис. 7. Схема взаимосвязей в структурах цианометаллатов между октаэдрической и тригонально-призматической координационными фигурами и базовыми сетками топологических типов **pcu**, **nia**, **asc**.



3. Предпочтительные топологии чаще адаптируются к изменению состава и геометрии строительных единиц и их координации. Отклонения от идеальной геометрии могут контролироваться подбором соответствующих компонентов: крупных терминальных лигандов, молекул растворителей и противоионов в полостях структуры, полядерных строительных единиц, органических связок. Такие взаимосвязи открывают широкие возможности для дизайна новых МОКП.

4. Строение гетеролигандных цианометаллатов может рассматриваться с точки зрения связывания цианидных сеток нецианидными лигандами. Так, каркасы топологии **rob** могут быть результатом соединения параллельных слоев топологии **sql** органическими связками (рис. 8). Такой подход открывает возможности для дизайна трехпериодических МОКП с использованием двухпериодических и однопериодических строительных единиц.

Рис. 8. Взаимосвязи между топологией **rob** каркаса $[\text{Cd}(\text{CN})_2(\text{пиразин})]$ и **sql** слоев $\{\text{Cd}(\text{CN})_2\}$.



4.2 Каркасы со строительными единицами $\{\text{Zr}_6\text{O}_8\}$

Проанализировано разнообразие топологических мотивов 211 Zr-МОКП на основе шестиядерных кластеров $\{\text{Zr}_6\text{O}_8\}$ и карбоксилатных лигандов в зависимости от комбинации координационных фигур строительных единиц, в результате чего построена соответствующая схема дизайна (рис. 9) [33].

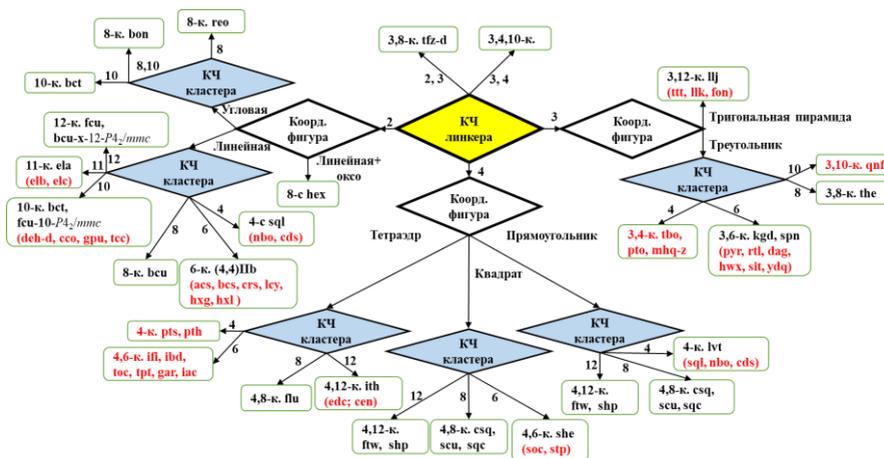


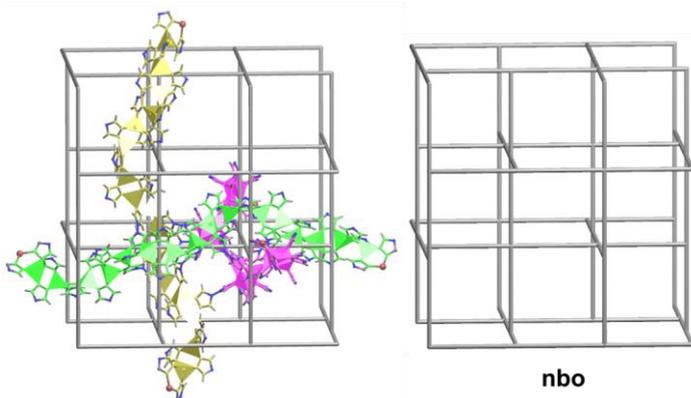
Рис. 9. Схема дизайна каркасов со строительными единицами $\{\text{Zr}_6\text{O}_8\}$ и дикарбоксилатными, дитопными, (145) или поликарбоксилатными, политопными, (56) лигандами. Красным шрифтом обозначены сетки с минимальным числом узлов и ребер, которые еще не наблюдались в каркасах Zr-МОКП.

Установлено, что базовая сетка **ftw** реализуется только с теми лигандами, у которых соотношение сторон прямоугольной координационной фигуры ближе к единице и не превосходит 1.45. Другая закономерность проявляется в отношениях сетка-подсетка между базовыми сетками высокой и низкой координации. Так 4,8-, 4,6- и 4-координированные сетки **scu** и **lvt** могут быть получены из 4,12-координированной сетки **ftw** исключением части 4-координированных узлов, что эквивалентно моделированию упорядоченных дефектов решетки, обусловленных понижением содержания лиганда в каркасе.

4.3 Стержнесодержащие каркасы с бисазоловыми лигандами

К периодическим строительным единицам также относятся так называемые стержневые строительные единицы (ССЕ), которые представляют собой однопериодические цепи из координационных полиэдров, контактирующих через общие вершины или внешние связи и атомы, с образованием циклов размером до 8 атомов включительно. Описан уникальный случай изоструктурных металл-органических каркасов $[\text{Cu}_2(\text{btr})_2](\text{NO}_3)_2$ ($\text{btr} = 4,4'$ -би-1,2,4-триазол) и $[\text{Ag}_2(\text{btr})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с ССЕ спиралевидной формы (рис. 10) [46].

Рис. 10. Три спиралевидных стержня (в полиэдрическом представлении для атомов металлов) с пересекающимися средними линиями по мотиву сетки **nbo** в структуре $[\text{Cu}_2(\text{btr})_2](\text{NO}_3)_2$.



ССЕ распространяются в трех ортогональных направлениях, и их средние линии пересекаются с образованием мотива **nbo**. В результате анализа 18 трехпериодических структур, содержащих 4,4'-би-1,2,4-триазольный лиганд, установлено, что ССЕ формируются в соотношении металл:лиганд = 1:1. Анализ конформации бисазольных лигандов в 36 структурах трехпериодических МОКП с ССЕ $\{\text{MN}_4\}$ показал, что неплоская и угловая конформации бисазольного лиганда способствуют образованию спиральных стержней.

4.4 Стержнесодержащие каркасы с тетракарбоксилатными лигандами

Одним из распространенных механизмов электрической проводимости в МОКП является прыжковый перенос заряда, который осуществляется благодаря близкому расположению лигандов или атомов металлов. Такое расположение возможно обеспечить посредством дизайна каркаса с ССЕ и колоннами взаимодействующих лигандов, распространяющихся параллельно друг другу. Для достижения этой цели подходящим лигандом является тетраафульваленттетрабензойная кислота, поскольку она имеет карбоксильные группы, способные формировать ССЕ, и сопряженную π -систему, способную вступать в $\pi \cdots \pi$ стекинг, способствующий переносу заряда. Для установления схемы дизайна стержнесодержащих каркасов с тетраафульваленттетрабензойной кислотой мы проанализировали 44 стержнесодержащих металл-органических каркасов редкоземельных металлов с плоскими прямоугольными тетракарбоксилатными лигандами и 29 каркасов, образованных тетраафульваленттетрабензойной кислотой (H_4TTFTB) [15]. Мы выделили две основные особенности лиганда H_4TTFTB , которые приводят к разнообразию топологий полимерных сеток с ССЕ: варибельность соотношения сторон прямоугольной координационной фигуры лиганда (ССП) и необычные $\pi \cdots \pi$ взаимодействия с участием атомов серы. Из данных о топологии 44 стержневых Ln-МОКП можно сделать вывод, что три топологических типа (в представлении PE&M) трехпериодических 3,4,6-координированной сетки нового топологического типа (точечный символ $(4.6^2)_2(4^2.6^6.7.8^5.9)(6^4.7.8)$) и сетки 3,4,6T160 и двухпериодической **bex** благоприятны для образования колонн контактирующих лигандов.

4.5 МОКП дикарбоксилатных и диимидазолатных лигандов с 4-координированными монометаллатными узлами

Анализ выборки из 1102 структур позволил определить топологические закономерности в образовании МОКП на основе сочетания диимидазолатных и дикарбоксилатных лигандов с 4-координированным центральным атомом [41]. Показано преобладание (в сумме 91%) однопериодических сеток 2,4C4 и 4⁴(0,2), двухпериодических **sql** и **hcb**, трехпериодических **dia**, **cds** и **dmp**, при этом наиболее типичными являются двухпериодические (58.4%) и трехпериодические (28.0%) сетки. Ожидается переплетения реализуются в большинстве трехпериодических МОКП (81%), тогда как для двухпериодических и однопериодических мотивов переплетения встречаются только в 27% и 5% случаев, соответственно.

4.6 Комплексы малоновой кислоты и ее производных

Проведен топологический анализ структур 794 комплексов на основе производных малоновой кислоты ($R_x\text{malH}_2$) [47,48]. Выявлены следующие основные закономерности их структурной организации.

1) Избыток $R_x\text{mal}^{2-}$ приводит к формированию молекулярных комплексов, в которых $R_x\text{mal}^{2-}$ координирован только по бидентатно-хелатному типу. Для комплексов меди слабые координационные связи Cu-O способны объединять изолированные группировки $[\text{Cu}(R_x\text{mal})_2]^{2-}$ в цепи и слои. Дополнительная координация молекул воды к атомам Cu(II) ограничивает возможность формирования полимерного мотива.

2) Повышение соотношения металл/лиганд вызывает формирование нейтральных слоев и каркасов, топология которых варьируется в зависимости от природы координационного центра.

3) Комбинирование малонатных комплексов *d*-металлов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов часто приводит к сложным и редким топологическим мотивам. Такие комплексы содержат большее число контактов металл-лиганд и проявляют большее разнообразие типов координации $R_x\text{mal}^{2-}$.

4) Неполная диссоциация H_2R_xmal изменяет соотношение металл/лиганд и характер водородных связей в структуре, что сказывается на типе координации лигандов и топологии полимера.

5) Изменение заместителей в $R_x\text{mal}^{2-}$ приводит к кардинальному изменению топологии полимера в целом. Так, типы координации замещённых аналогов малоновой кислоты в целом отличаются для комплексов с одинаковыми координационными центрами и соотношением металл/лиганд.

4.7 Комплексы гидроксизофталевых кислот

К таким лигандам относятся 5-гидроксизофталевая кислота (H_2 -5-hip, 59 комплексов), 4-гидроксизофталевая кислота (H_2 -4-hip, два комплекса) и 4,6-дигидроксизофталевая кислота (H_2 -4,6-dhip, два комплекса) [35]. Установлены следующие топологические взаимосвязи:

1. Депротонирование происходит только по карбоксильным группам, в то время как гидроксогруппы удерживают атомы водорода. H_2 -5-hip предпочитает координацию карбоксилатными группами, и реже гидроксильной группой, в то время как H_2 -4-hip и H_2 -4,6-dhip используют как карбоксилатные, так и гидроксильные группы в хелатировании катиона металла.

2. Координация лигандов описывается 28 разными символами $L^{\text{mbtkpghon}}$. Однако при учете всех особенностей координации 28 символов расширяются в 34 топологически или 40 геометрически различных типов (рис. 11).

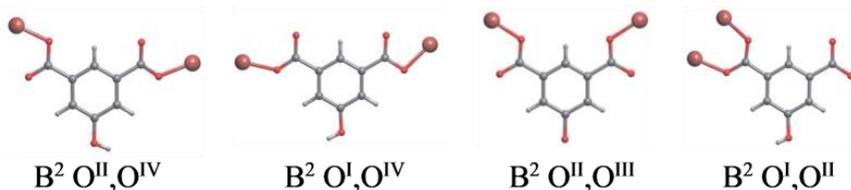


Рис. 11. Геометрически (O^I, O^{IV} , O^I, O^{IV} , O^{II}, O^{III}) и топологически (O^I, O^{II} , $O^I, O^{IV}=O^{II}, O^{III}=O^{II}, O^{IV}$) различные варианты координации, описываемые одним символом координации V^2 .

3. Гидроксоизофталатные лиганды имеют плоскую геометрию и в кристаллических структурах часто взаимодействуют посредством $\pi \cdots \pi$ стекинга между бензольными кольцами.

4. Большое количество донорных атомов в лигандах и большое разнообразие способов координации с катионами металлов приводит к большому разнообразию топологических типов двухпериодических и трехпериодических базовых сеток. Наиболее часто реализуются топологические типы $2C1$ и $sq1$. Близкое расположение донорных атомов в лигандах приводит к образованию кластеров в большинстве комплексов.

4.8 Комплексы $Cu(I,II)$ с N -оксидными лигандами

Выявлены топологические закономерности структурной организации 623 МОКП гетероциклических N -оксидов с $Cu(I,II)$ и колигандами (дополнительными лигандами) [3]. Структуры были разделены на три основные группы сочетаний топологических дескрипторов, способствующих образованию молекулярных комплексов (I), полимерных структур (II) и структур с кластерами $\{Cu_xO_y\}$ (III). Выполнен прогноз топологии базовой сетки $sq1$ для МОКП с бидентатными лигандами и отношением металл:лиганд = 1:2.

5 Топологические особенности формирования новых МОКП

5.1 Каркасы с кластерными строительными единицами $\{Zr_6O_8\}$ и тетракарбоксилатными лигандами

Топологические корреляции, определённые для Zr -МОКП с октаэдрическими кластерами $\{Zr_6O_8\}$, использованы в дизайне трех новых каркасов $[Zr_6O_4(OH)_4(bptc)_3]$ (Zr - $bptc$; H_4bptc = 3,3',5,5'-бифенилтетракарбоновая кислота), $[Zr_6O(OH)_4(abtc)_2(OH)_4(H_2O)_4]$ (Zr - $abtc$; H_4abtc = 5,5'-(диазен-1,2-дил)диизофталевая кислота) и $[Zr_6O_4OH_4(tpctMe_2)(HCOO)_4(OH)_4(H_2O)_4]$ (Zr - $tpctMe_2$; $H_4tpctMe_2$ = 2',5'-диметил-[1,1':4',1''-терфенил]-3,3'',5,5''-тетракарбоновая кислота) соответственно топологии **ftw**, **scu** и **lvt** с оптимизированным размером

пор для эффективного разделения изомеров С6 алканов (рис. 12) [33]. Материалы получены и экспериментально изучены группой проф. Джинг Ли (Ратгерский университет, США).

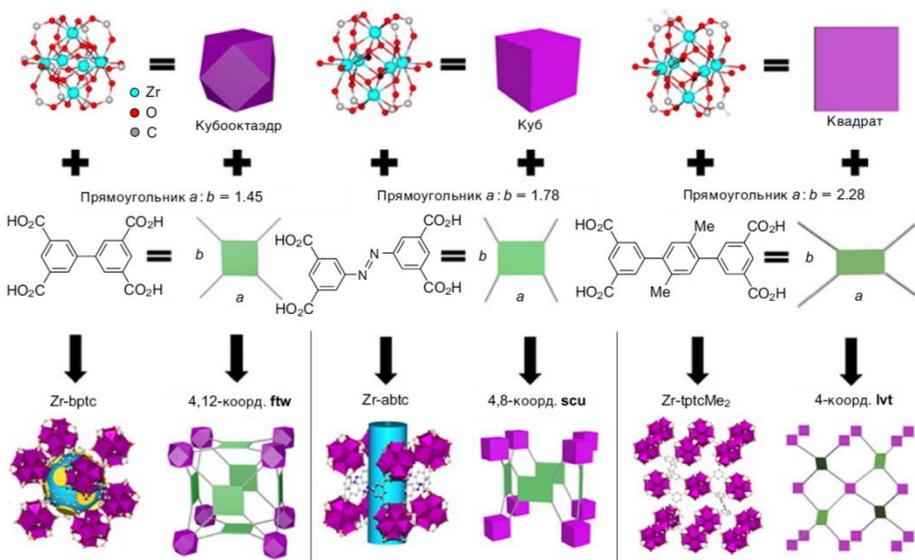


Рис. 12. Схема дизайна трех пористых каркасов слева-направо $[\{Zr_6(O)_4(OH)_4\}(bptc)_3]$, $[\{Zr_6(O)_4(OH)_4\}(abtc)_2(OH)_4(H_2O)_4]$ и $[\{Zr_6(O)_4(OH)_4\}(tptcMe_2)(HCOO)_4(OH)_4(H_2O)_4]$.

5.2 Каркасы тетраафульваленттетрабензойной кислоты и La(III)

С использованием корреляций, определяющих строение МОКП с ССЕ, осуществлен дизайн трех новых каркасов $[La_4(HTTFTVB)_4(ДМФА)(H_2O)_8] \cdot 12H_2O$, $[La(HTTFTVB)(ДМФА)_{0.75}(H_2O)_{1.25}] \cdot 4H_2O$, $[La_4(TTFTVB)_3(H_2O)_6] \cdot 13H_2O$ ($H_4TTFTVB$ = тетраафульваленттетрабензойная кислота), которые получены и экспериментально охарактеризованы группой Мирча Динка (Массачусетский технологический институт, США) (рис. 23) [15]. Все три фазы имеют колонны лигандов, контактирующих через $\pi \cdots \pi$ взаимодействия с участием атомов серы, и доступные для растворителя каналы. Базовые сетки в представлениях PE&M и STR для трех соединений относятся к различным новым топологическим типам.

5.3 Гетеролигандные МОКП поликарбоновых кислот и полиимидазолатных лигандов

Выявленные закономерности формирования гетеролигандных МОКП поликарбоновых кислот и полиимидазолатных лигандов подтверждаются синтезом

и структурными исследованиями 35 новых соединений (получены группой проф. Хуадонга Гуо в Чанчуньском педагогическом университете, Китай), построенных на основе четырех диимидазолатных и двух трисимидазолатных лигандов в сочетании с одиннадцатью дикарбоновыми и тремя трикарбоновыми кислотами (рис. 13, таблица 2) [37,39–43,49]. Топологический анализ позволил выявить следующие особенности комплексообразования этих лигандов с *d*-металлами.

1. Лиганды выступают в роли μ -, μ_3 -, μ_4 -связок, как это, например, наблюдается соответственно для *tmpo* и *tipo* в ряду соединений $[\text{Cd}_2(\mu\text{-ndc})_2(\mu\text{-tipo})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}_2(\mu\text{-bpdc})_2(\mu_3\text{-tipo})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cd}_2(\mu\text{-bpdc})(\mu_4\text{-tmpo})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 3\text{DMFA}$ [37,39].

2. 35 МОКП классифицированы по 23 топологическим типам, из которых наиболее частыми являются **sql** (11) и **dia** (3). Например, в случае μ -*tipo*, μ -*ndc*²⁻ и 4-координированного узла Cd^{2+} в $[\text{Cd}_2(\text{ndc})_2(\text{tipo})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ реализуется гофрированная двухпериодическая координационная сетка топологии **sql** [37].

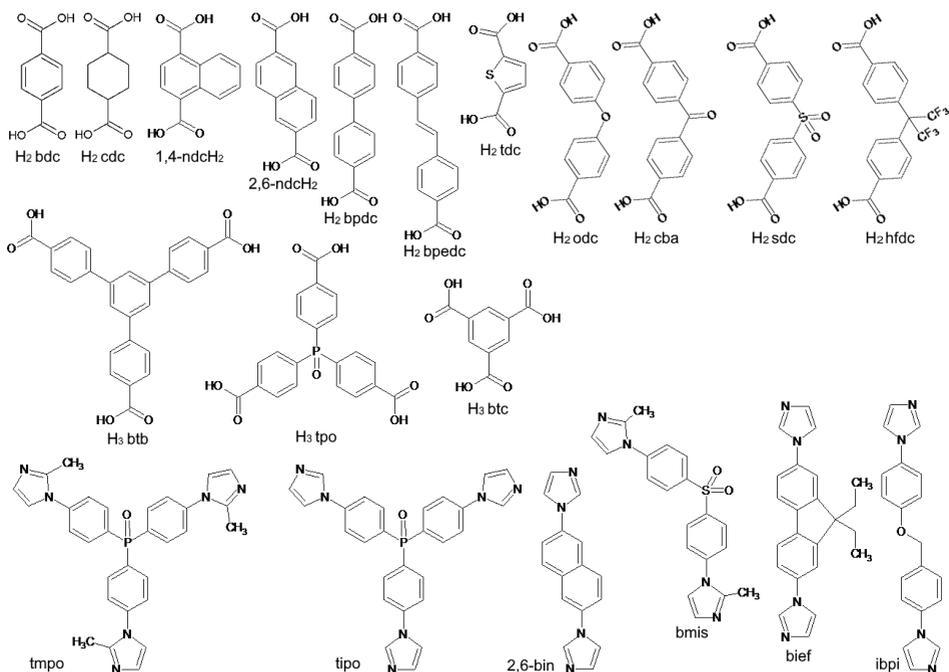


Рис. 13. Структурные формулы 20 органических лигандов, использованных в синтезе 35 новых МОКП.

Таблица 2. Состав, топология и свойства 35 новых МОКП полиимидазолатных и поликарбоксилатных лигандов.

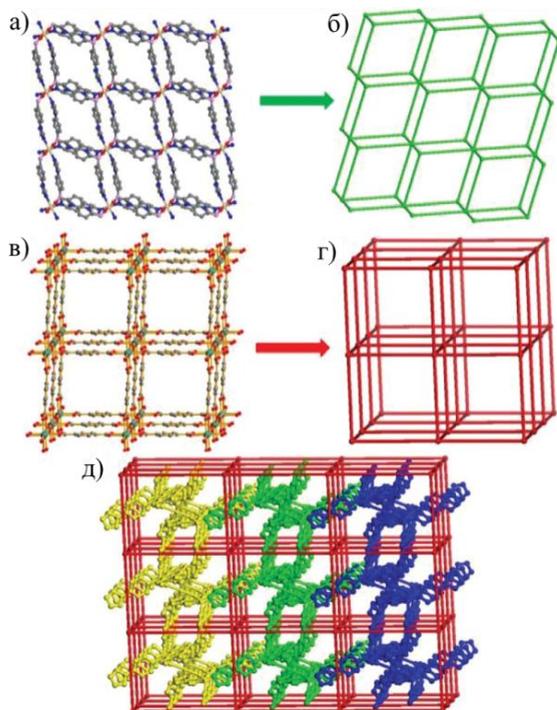
Соединение	Топология	Свойства	Публикация
Свойства не изучены			
$[\text{Co}_2(\text{tdc})_2(\text{ibpi})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3D 8T10 (СК)	-	[42]
$[\text{Ni}_2(\text{sdc})_2(\text{ibpi})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2D sql (НК)	-	[42]
$[\text{Cd}_2(\text{bpcd})_2(\text{bief})_2]$	2D sql (Z=2)	-	[49]
$[\text{Cd}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{bief})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3D tsi	-	[49]
Люминесценция			
$[\text{Cd}(\text{sdc})(\text{ibpi})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2D sql (Z=3)	456 нм под 412 нм	[42]
$[\text{Cd}(\text{Hbtc})(\text{ibpi})]$	3D mab	461 нм под 398 нм	[42]
$[\text{Cd}_2(\text{bpcd})_2(\text{ibpi})_2]$	2D sql (ПК, Z=2)	462 нм под 380 нм	[42]
$[\text{Cd}_2(\text{tdc})_2(\text{ibpi})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3D pcu (Z=3)	464 нм под 388 нм	[42]
$[\text{Cd}_2(\text{cdc})_2(\text{ibpi})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3D 8T21 (СК)	475 нм под 399 нм	[42]
$[\text{Cd}(\text{cba})(\text{ibpi})]$	2D sql (Z=2)	495 нм под 424 нм	[42]
$[\text{Cd}_3(\text{btb})_2(\text{bmis})_2] \cdot 5\text{ДМФА}$	2D 3,10L3	388 нм под 330 нм	[41]
$[\text{Cd}_2(\text{bdc})_2(\text{bmis})_2]$	3D 4T19 (СК)	395 и 410 нм под 350 нм	[41]
$[\text{Zn}_2(2,6\text{-ndc})_2(\text{bmis})_2]$	3D dia (Z=3)	395 и 410 нм под 362 нм	[41]
$[\text{Cd}_2(\text{bpcd})_2(\text{bmis})_2]$	3D dia (Z=4)	433 нм под 350 нм	[41]
$[\text{Zn}(\text{sdc})(\text{bmis})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2D sql (ПК)	440 нм под 365 нм	[41]
$[\text{Cd}(\text{odc})(\text{bief})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2D sql (ПК)	392 нм под 338 нм	[49]
$[\text{Cd}(\text{sdc})(\text{bief})]$	2D sql (ПК)	395 нм под 343 нм	[49]
$[\text{Cd}(\text{tdc})(\text{bief})(\text{H}_2\text{O})]$	3D bcu	410 нм под 330 нм	[49]
$[\text{Cd}_2(1,4\text{-ndc})_2(\text{bief})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2D 4,6L56 (ПК)	424 нм под 353 нм	[49]
$[\text{Cd}_3(2,6\text{-ndc})_3(\text{tmpo})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{ДМФА}$	3D <i>cnk3</i> (СК)	438 нм под 370 нм	[39]
$[\text{Cd}_2(\text{bpcd})(\text{tmpo})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{ДМФА}$	3D <i>cnk4</i>	440 нм под 400 нм	[39]
$[\text{Cd}_2(\text{ndc})_2(\text{tipo})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2D sql (ПК)	371 и 396 нм под 347 нм	[37]
$[\text{Cd}_2(\text{hfcd})_2(\text{tipo})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2D sdd (Z=2)	378 и 424 нм под 337 нм	[37]
$[\text{Zn}_2(\text{bpcd})_2(\text{tipo})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2D 3,3,4L34 (ПК)	382 нм под 338 нм	[37]
$[\text{Cd}(\text{tipo})_2][\text{Cd}_2(\text{bdc})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2D kgd + 3D pcu	430 нм под 330 нм	[37]
$[\text{Cd}_2(\text{bpedc})_2(\text{tipo})_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	3D 3,5T1 (Z=4)	435 и 463 нм под 403 нм	[37]
Сорбция катионов и анионов из водного раствора			
$[\text{Cd}_3(\text{bdc})(\text{HCOO})_2(\text{tipo})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 6\text{ДМФА}$	3D <i>cnk1</i> (СК)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	[40]
$[\text{Zn}_8(\text{OH})_4(\text{bpcd})_6(\text{tipo})_4] \cdot 16\text{ДМФА}$	3D <i>cnk2</i> (СК)	Eu^{3+} и Tb^{3+} с люминесценцией	[40]
$[\text{Cd}_3(\text{tpo})_2(2,6\text{-bin})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{ДМФА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3D 3,4,6T206 (СК)	МО	[43]
$[\text{Cd}_2(\text{tdc})_2(2,6\text{-bin})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3D dia (Z=5)	МО	[43]
$[\text{Zn}_3(\text{btb})_2(2,6\text{-bin})] \cdot 8\text{ДМФА}$	3D 3,8T72	МО	[43]
$[\text{Cd}_2(\text{hfcd})_2(2,6\text{-bin})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2D sql (ПК)	МО	[43]
$[\text{Cd}_2(\text{bzcd})_2(2,6\text{-bin})] \cdot 4\text{ДМФА}$	2D sql (Z=2)	МО	[43]
$[\text{Cd}_2(\text{odc})_2(2,6\text{-bin})_2] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$	3D 4T25 (Z=2)	МО	[43]
$[\text{Ni}_2(\text{tipo})_2(\text{bpedc})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 2\text{ДМФА}$	2D bey (Z=2)	МО и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	[37]

СК – самокатенация, НК – наклонная поликатенация, ПК – параллельная поликатенация, МО – метиловый оранжевый.

3. Редкие топологии проявляются вследствие разнообразия способов связывания лигандов, как это наблюдается в случаях реализации тридентатного связывания *tipo* и тетрадентатного связывания *tmro* в $[\text{Zn}_2(\text{bpdc})_2(\text{tipo})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cd}_2(\text{bpedc})(\text{tmro})_2] \cdot 2\text{NO}_3 \cdot 3\text{ДМФА}$, которое приводит к формированию 3,4-координированной двухпериодической сетки 3,3,4L34 и 4,5-координированной трехпериодической сетки *cnk4* [37,39].

4. Полученные МОКП являются в основном двухпериодическими (16 случаев) или трехпериодическими (18). Кроме того, в $[\text{Cd}(\text{tipo})_2][\text{Cd}_2(\text{bdc})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ координационные сетки $[\text{Cd}(\mu_3\text{-tipo})_2]_n^{2n+}$ и $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-bdc})(\mu_4\text{-bdc})_2]_n^{2n-}$ переплетаются друг с другом, создавая редкую поликатенацию двухпериодической и трехпериодической сеток (рис. 14) [37]. Новое соединение является первым примером поликатенации двухпериодической сетки **kgd** и трехпериодической сетки **pcu**.

Рис. 14. Фрагмент слоя $[\text{Cd}(\text{tipo})_2]_n^{2n+}$ (а) и соответствующей базовой сетки **kgd** (б), фрагмент каркаса $[\text{Cd}_2(\text{bdc})(\text{bdc})_2]_n^{2n-}$ (в) и соответствующей базовой сетки **pcu** (г), поликатенация сеток **kgd** и **pcu** в структуре $[\text{Cd}(\text{tipo})_2][\text{Cd}_2(\text{bdc})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (д).



5. Катенация колец реализуется практически во всех структурах (33 из 35), что приводит к взаимопроникновению в 13 структурах, параллельной поликатенации двухпериодических сеток в 9 структурах, наклонной

поликатенации в одной структуре, поликатенации двухпериодической и трехпериодической сеток в одной структуре и самокатенации каркасов в 9 структурах. Высокая координация сетки (например, **bcu**, **tsi**) обычно снижает вероятность взаимопроникновения каркасов, но не ограничивает самокатенацию. Например, $[\text{Cd}_2(\text{cdc})_2(\text{ibpi})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой уникальный 8-координированный самокатенированный каркас топологии 8T21, которая может быть представлена набором трех взаимопроникающих сеток **pcu**, связанных друг с другом дополнительными ребрами [42].

б. В случаях, когда карбоксилатная группа координируется более чем к одному катиону, формируются трехядерные (2 соединения) или биядерные (9 соединений) кластерные узлы. Кластерные узлы имеют большее координационное число по сравнению с катионом металла. Например, $[\text{Cd}(\text{tdc})(\text{bief})(\text{H}_2\text{O})]$ построен по мотиву 8-координированной 3D сетки **bcu** с биядерными узловыми фрагментами $\{\text{Cd}_2(\text{COO})_4\}$, соединенными друг с другом связками tdc^{2-} и **bief** [49]. Кроме того, кластеры способствуют образованию трехпериодических структур (9 случаев).

5.4 Комплексы 2,2-диметилмалоновой кислоты

Исследованы топологические особенности комплексообразования с моноядерным дианионом $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{mal})_2]^{2-}$, ($\text{H}_2\text{Me}_2\text{mal} = 2,2$ -диметилмалоновая кислота) который был использован в качестве строительной единицы в синтезе б новых МОКП: $\text{Li}_2(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{mal})_2]$ (**LiCu-Me₂mal**), $\text{Na}_2(\text{EtOH})_2[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{mal})_2]$ (**NaCu-Me₂mal**), $\text{K}_8(\text{H}_2\text{O})_6[\text{CuH}_2\text{O}(\text{Me}_2\text{mal})_2]_2[\text{Cu}_2(\text{Me}_2\text{mal})_4]$ (**KCu-Me₂mal**), $\text{K}_2\text{M}(\text{H}_2\text{O})_8[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{mal})_2][\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_2\text{mal})_2]$ (**M = Mg(II)** в **KMgCu-Me₂mal** или **Ni(II)** в **KNiCu-Me₂mal**; изоструктурные соединения), и $\text{K}_4\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_2\text{mal})_2]_2[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Me}_2\text{mal})_2]_2$ (**KCoCu-Me₂mal**) [47]. Соединения получены и экспериментально изучены группой акад. РАН Еременко И.Л. в ИОНХ РАН. Проведенный нами топологический анализ выявил известные топологические мотивы 3-координированной сетки $4^4(0,2)$ и 5-координированной сетки **cem** в комплексах **LiCu-Me₂mal** и **NaCu-Me₂mal**, соответственно. Координационные сетки других комплексов относятся к новым топологическим типам 3,4,6-координированной (**KCu-Me₂mal**, **KMgCu-Me₂mal** и **KNiCu-Me₂mal**) и 3,4,7-координированной (**KCoCu-Me₂mal**) сеток.

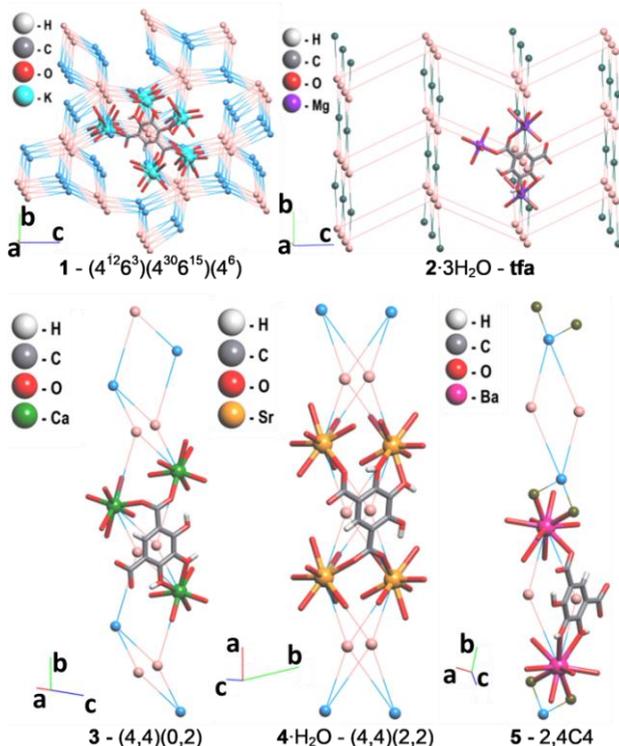
Также, группой акад. РАН Еременко И.Л. получен и экспериментально изучен ряд соединений **Co(II)** и **Cd(II)**, содержащих $\text{Me}_2\text{mal}^{2-}$ в сочетании с ионами K^+ и Ba^{2+} : $[\text{K}_3\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HMe}_2\text{mal})(\text{Me}_2\text{mal})_3]$ (**KCo-Me₂mal**), $[\text{Ba}_4\text{Co}_4(\text{Me}_2\text{mal})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**BaCo-Me₂mal**), $[\text{K}_2\text{Cd}(\text{Me}_2\text{mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**KCd-Me₂mal**) и $[\text{Ba}_3\text{Cd}_3(\text{Me}_2\text{mal})_6(\text{H}_2\text{O})_5]$ (**BaCd-Me₂mal**) [50]. Соединения

представляют собой МОКП с каркасной (KCo-Me₂mal) или слоистой (BaCo-Me₂mal, Kcd-Me₂mal, BaCd-Me₂mal) структурой. Проведенный нами топологический анализ показал, что топологический мотив соединений KCo-Me₂mal, BaCo-Me₂mal и BaCd-Me₂mal представлен новыми 4,5,6-координационными базовыми сетками, а соединение Kcd-Me₂mal имеет новую 4,6-координационную базовую сетку. При этом подсетки, образованные только координационными связями с *d*-металлами, имеют более простое цепочечное (KCo-Me₂mal, BaCo-Me₂mal) или слоистое (Kcd-Me₂mal, BaCd-Me₂mal) строение с топологией базовых сеток соответственно 3,4C4, 3,4-координированной новой цепи, **hcb**, **sql**.

5.5 Комплексы 4,5,6-тригидроксиизофталевой кислоты

Под руководством диссертанта выполнен дизайн и синтез пяти новых МОКП 4,5,6-тригидроксиизофталевой кислоты (H₂-4,5,6-thip): [K₂(4,5,6-thip)(H₂O)₂], [Mg(4,5,6-thip)(H₂O)₂]·3H₂O, [Ca(4,5,6-thip)(H₂O)₃], [Sr(4,5,6-thip)(H₂O)₃]·H₂O, [Ba(4,5,6-thip)(H₂O)₆] и одной соли (NH₄)₂(4,5,6-thip)·2H₂O, изоструктурной первому соединению (рис. 15) [35].

Рис. 15. Координационное окружение строительных единиц и базовые сетки для комплексов [K₂(4,5,6-thip)(H₂O)₂] (1), [Mg(4,5,6-thip)(H₂O)₂] (2), [Ca(4,5,6-thip)(H₂O)₃] (3), [Sr(4,5,6-thip)(H₂O)₃] (4), [Ba(4,5,6-thip)(H₂O)₆] (5).



Рентгеноструктурные исследования проведены к.х.н. Вологжаниной А.В. в ИНЭОС РАН и НИЦ «Курчатовский институт». Диссертантом установлены следующие особенности строения этих комплексов.

1. Во всех пяти соединениях наблюдается депротонирование обеих карбоксильных групп. Наибольшее координационное число лиганда (10) обнаружено для комплекса с одновалентным металлом $[K_2(4,5,6\text{-thip})(H_2O)_2]$. Мостиковый хелатный способ координации аниона выражается символом G^{91} . Способы координации аниона по отношению к катионам $Mg(II)$ и $Ca(II)$ одинаковые: мостиковый хелатный способ координации аниона K^{21} . Мостиковый анион является пентадентатным (P^{31}) и тридентатным (T^{11}) в комплексах $Sr(II)$ и $Ba(II)$, соответственно.

2. Соединения $K(I)$ и $Mg(II)$ являются каркасными МОКП, а соединения $Ca(II)$, $Sr(II)$, $Ba(II)$ – цепочечными. Координационные сетки комплексов $K(I)$, $Mg(II)$, $Ca(II)$, $Sr(II)$, $Ba(II)$ относятся соответственно к топологическим типам 4,6,10-координированной сетки с точечным символом $(4^{12}.6^3)(4^{30}.6^{15})(4^6)$, 3,4-координированной сетки **tfa**, 3-координированной однопериодической сетки $4^4(0,2)$, 4-координированной однопериодической сетки $4^4(2,2)$, 2,4-координированной однопериодической сетки 2,4C4. Максимально симметричное вложение первых двух базовых сеток не содержит центра инверсии, что приводит к хиральному строению кристаллических структур.

3. Характерной особенностью супрамолекулярной организации для этих соединений является наличие упаковки анионов в колонны в результате $\pi \cdots \pi$ взаимодействий.

4. Структуры содержат многочисленные водородные связи, которые конкурируют с координационными связями, образуя максимальное общее количество взаимодействий с неподеленными электронными парами атомов кислорода аниона. Все пять соединений содержат координированные молекулы воды, и с увеличением содержания воды также возрастает связность сетки водородных связей.

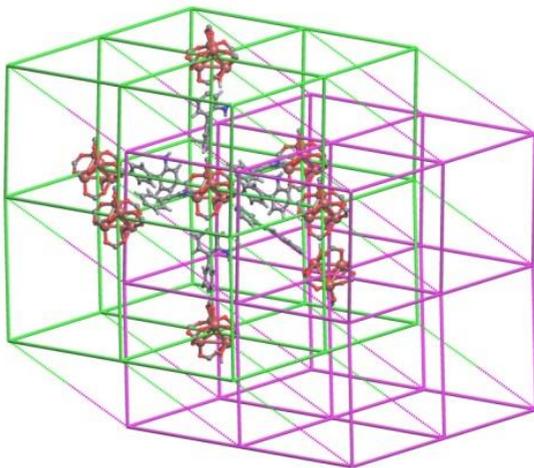
5.6 Каркас с кластерами $\{Zn_4O\}$, 2-амино-бифенил-4,4'-дикарбоксилат анионом и 1,2-би(4-пиридил)этиленом

Предложен метод дизайнера новых каркасов на основе повышения связности известных каркасов. Так, образованный двумя лигандами, 2-амино-бифенил-4,4'-дикарбоксилат анионом ($NH_2\text{-bpdc}^{2-}$) и 1,2-би(4-пиридил)этиленом (bpe), каркас $[Zn_4O(NH_2\text{-bpdc})_3(bpe)_{0.5}(H_2O)]$ (получен группой проф. Хуадонга Гуо в Чанчуньском педагогическом университете, Китай) с 7-координированной базовой сеткой **hxg-d-7-R-3c** (рис. 16) представляет результат соединения

связками $\nu_{\text{ре}}$ двух взаимопроникающих каркасов $\{\text{Zn}_4\text{O}(\text{NH}_2\text{-bpdc})_3\}$ с 6-координированной базовой сеткой **pcu**, что повышает стабильность материала и регулирует размеры пор [38].

Рис. 16. Каркас $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{NH}_2\text{-bpdc})_3(\nu_{\text{ре}})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 10\text{DMFA}$ с топологией

7-координированной сетки **hxg-d-7-R-3c**. Длинные толстые и тонкие линии обозначают соответственно $\text{NH}_2\text{-bpdc}^{2-}$ и $\nu_{\text{ре}}$.



5.7 Комплексы **Cu(II)** с 1-гидроксиимидазол-3-оксидом и его производными

С использованием выявленных топологических взаимосвязей для комплексов **Cu(I,II)** с N-оксидными лигандами под руководством диссертанта осуществлен дизайн и синтез пяти новых координационных соединений **Cu(II)** с 1-гидроксиимидазол-3-оксидом (HImO_2), 2-метил-1-гидроксиимидазол-3-оксидом (HMeImO_2) и 4,5-диметил-1-гидроксиимидазол-3-оксидом (HMe_2ImO_2): $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{ImO}_2)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_3(\text{ImO}_2)_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{MeImO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{MeImO}_2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{ImO}_2)_2]$ (рис. 17) [36]. Рентгеноструктурный анализ выполнен к.х.н. Вологжаниной А.В. в ИНЭОС РАН. N-оксидные группы лигандов во всех соединениях депротонированы, лиганд координирован мостиковыми способами μ , μ_3 и μ_4 . $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{ImO}_2)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{MeImO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ содержат двухъядерные вторичные строительные единицы. $[\text{Cu}_3(\text{ImO}_2)_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ содержит трехъядерную строительную единицу. $[\text{Cu}_3(\text{ImO}_2)_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ демонстрирует трехпериодическую архитектуры топологического типа **pcu**, остальные имеют слоистое строение с топологией слоев **sql**.

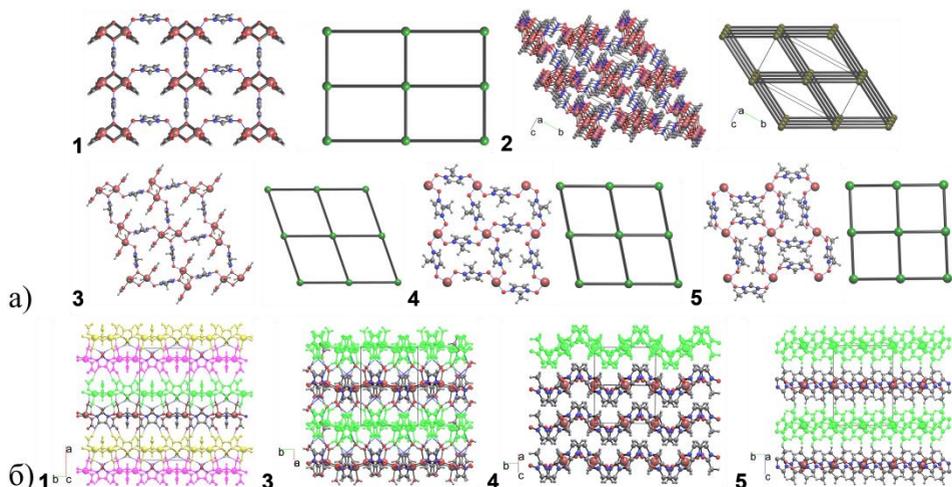


Рис. 17. Фрагменты МОКП с соответствующими базовыми сетками (а) и упаковка слоев (б) в структурах соединений $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{ImO}_2)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Cu}_3(\text{ImO}_2)_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ (2), $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{MeImO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3), $[\text{Cu}(\text{MeImO}_2)_2]$ (4), $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{ImO}_2)_2]$ (5).

6 Топологические особенности формирования ВОК

6.1 Каркасы 4,4',4''-(1,3,5-триазин-2,4,6-триил)трибензойной кислоты

Спрогнозирован топологический мотив **hcb** сетки водородных связей для трех (PFC-11, PFC-12, PFC-13) новых ВОК, образованных 4,4',4''-(1,3,5-триазин-2,4,6-триил)трибензойной кислотой (H_3TATB) [51]. Кристаллы получены группой проф. Тиан-Фу Лиу (Фуцзяньский институт исследований структуры вещества, Китай). Также для трех новых ВОК обнаружена изомерия переплетения (рис. 18). Рекордно высокая **волнистость** (определяемая, как удвоенное максимальное отклонение атомов от средней плоскости) слоев в этих структурах, равная 49.3, 37.7 и 72.7 Å, приводит к рекордной сложности их переплетения. Один слой в PFC-11 переплетается с 24 другими слоями (степень катенации, DOC = 24), в то время как кольца переплетаются с 12 или 14 другими кольцами (12,14-координированная кольцевая сетка Хопфа), и требуется удалить 20 слоев, чтобы разделить переплетающийся массив на две отдельные части (индекс разделения, IS = 20). PFC-12 имеет DOC = 18, IS = 14 и 12-координированную КСХ. Наконец, PFC-13 имеет самые высокие зарегистрированные DOC = 36 и IS = 35 с 12-координированной КСХ.

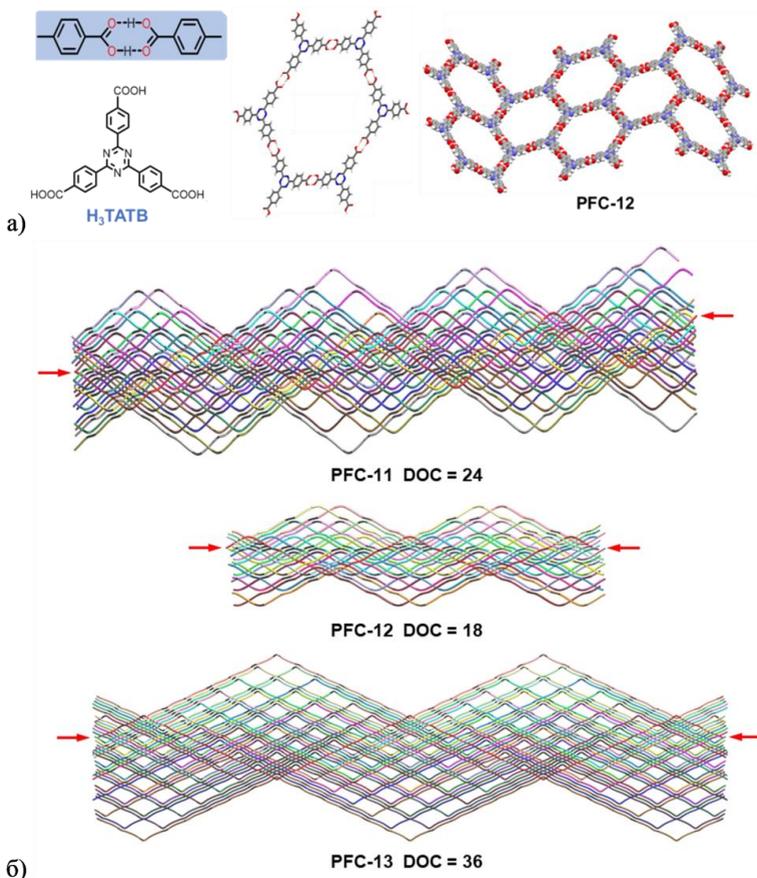


Рис. 18. Структура двухпериодического ВОК топологии **hcb** в PFC-12, построенного из H₃TATB (а). Массивы поликатенированных сеток **hcb** в изомерных ВОК PFC-11, PFC-12, PFC-13 (б).

6.2 Каркасы 5,10,15,20-тетраakis(4-карбоксифенил)порфирина

Для химии ВОК важно решить проблему их низкой структурной стабильности. Для тетраопной строительной единицы, 5,10,15,20-тетраakis(4-карбоксифенил)порфирина (ТСПР), предсказана топология **sql** параллельно упакованных слоев (рис. 19) [52]. Обнаружено, что введение переходного металла (ТСПР-М, М=Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) в порфириновый центр не меняет топологию сетки, но улучшает структурную стабильность материалов. Кристаллы получены группой проф. Тиан-Фу Лиу (Фуцзяньский институт исследований структуры вещества, Китай). Квантово-химическое моделирование и

выполненный диссертантом кристаллохимический анализ показали, что металлизация вызывает большее перекрытие орбиталей соседних порфириновых колец, заметное изменение молекулярной геометрии и более прочные ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

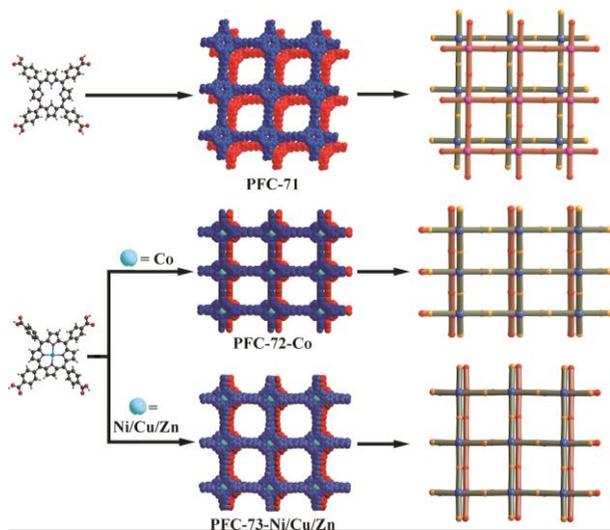


Рис. 19. Структура водородно-связанных каркасов, построенных на основе ТССР и ТССР-М.

6.3 Каркасы $N^6, N^{6'}, N^{6''}, N^{6'''}$ -[этен-1,1,2,2-тетраилтетраakis(4,1-фенилен)]тетраakis[N^2, N^4 -бис(проп-2-ен-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина] и $N^6, N^{6'}, N^{6''}, N^{6'''}$ -[этен-1,1,2,2-тетраилтетраakis(4,1-фенилен)]тетраakis[N^2 -этил- N^4 -(проп-2-ен-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина]

Молекулы $N^6, N^{6'}, N^{6''}, N^{6'''}$ -[этен-1,1,2,2-тетраилтетраakis(4,1-фенилен)]тетраakis[N^2, N^4 -бис(проп-2-ен-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина] и (мономер 1) и $N^6, N^{6'}, N^{6''}, N^{6'''}$ -[этен-1,1,2,2-тетраилтетраakis(4,1-фенилен)]тетраakis[N^2 -этил- N^4 -(проп-2-ен-1-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина] (мономер 2) содержат тетрафенилэтиленовую группу в центре и четыре меламиновых ответвления по углам прямоугольника. Меламиновые ответвления содержат 12 доноров и 12 акцепторов водородной связи. Группой проф. Ченфенга Ке (Дартмутский колледж, США) были синтезированы и экспериментально изучены оба мономера и их кристаллы [53]. В кристаллах обоих мономеров каждая молекула связана с шестью соседними молекулами посредством 20 водородных связей $N-H \cdots N$, среди которых 16 входят в 8 кольцевых синтонов

$\{\cdots\text{NCNH}\}_2$. Диссертант описал архитектуру ВОК трехпериодической 6-координированной сеткой **snw** (рис. 20). Альтернативно мономер можно представить в виде группы из пяти узлов, образующих центрированный прямоугольник: один в центре фрагмента C_2Ph_4 и четыре в центрах меламинаковых ответвлений. В результате получается новая тринодальная 4-координированная сетка, которой присвоено новое имя *cdc1*.

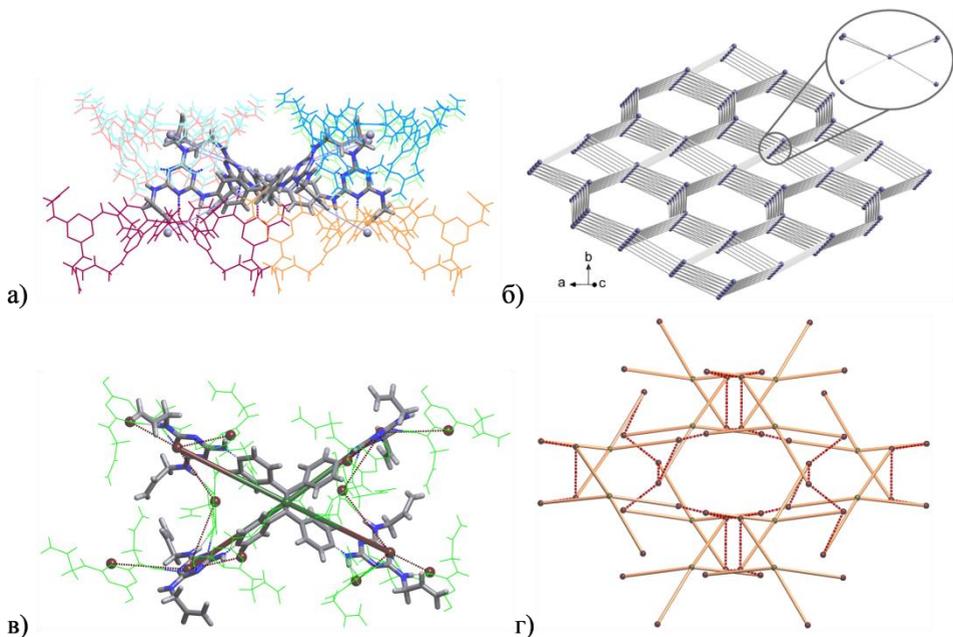


Рис. 20. Топология ВОК, построенного из мономеров 1, (а) описывается трехпериодической 6-координированной сеткой **snw** (б), либо, с учетом разветвлений в центре мономера и меламинаковых группах (в), 4-координированной сеткой *cdc1* (г). Пунктирные линии соответствуют связыванию меламинаковых групп посредством водородных связей $\text{N-H}\cdots\text{N}$.

Пользуясь наличием трехпериодических каналов в кристаллах и возможностью фотоиницирования реакции алкилдитиолов ($(\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{SH}, n = 2, 3, 4, 6)$) с аллильными группами мономеров 1 и 2, группа проф. Ченфенга Ке синтезировала семь новых ковалентно-связанных полимеров **HCOF-2** (мономер 1 с $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$), **HCOF-3** (мономер 1 с $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$), **HCOF-4** (мономер 1 с $\text{HS}(\text{CH}_2)_4\text{SH}$), **P5** (мономер 2 с $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$), **P6** (мономер 2 с $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$), **P7**

(мономер 2 с HS(CH₂)₄SH), **P8** (мономер 2 с HS(CH₂)₆SH). Диссертантом использован топологический подход для прогнозирования топологии сеток ковалентного сшивания мономеров алкандитиолатными связками [18]. Перебором надсеток мы смогли теоретически воспроизвести все 17 топологически возможных вариантов шивки аллильных групп. Для четырех из них найдено соответствие со строением **P5**, **P6**, **НСОФ-2**, **НСОФ-3**, для которых удалось установить кристаллическую структуру. В структурах **P5** и **P6** ковалентно-связанные полимеры имеют цепочечное строение (топологический тип 2C1), с тем отличием, что волнистые цепочки либо переплетаются по типу двухпериодического вязания либо располагаются параллельно. **НСОФ-2** построен по мотиву трехпериодической самокатенированной 3,3,4-координированной сетки нового топологического типа с точечным символом (6.10.12)₂(6.12²)₂(6².10.12³). **НСОФ-3** имеет топологию новой двухпериодической 3,4-координированной сетки с точечным символом (7.8²)₂(7³.8³).

6.4 Молекулярная упаковка комплексов Mn(II) с N'-(1-(пиридин-4-ил)этилиден)пиколиногидразидом и N'-(фенил(пиридин-4-ил)метил)изоникотиногидразидом]

Нами охарактеризована топология межмолекулярных взаимодействий в структурах новых моноядерных комплексов [Mn(NCS)₂(HLI)₂(MeOH)₂] (**1**), [Mn(NCS)₂(HLI)₂(EtOH)₂] (**2**) и [Mn(NCS)₂(HLII)₂(EtOH)₂] (**3**), полученных группой Антонио Фронтера (Университет Балеарских островов, Испания) из Mn(NCS)₂ и N'-(1-(пиридин-4-ил)этилиден)пиколиногидразида (HLI) и N'-(фенил(пиридин-4-ил)метил)изоникотиногидразида (HLII) в метаноле или этаноле [54]. Все полученные комплексы структурно подобны, а комплексы **1** и **2** изоструктурные. Молекулярная упаковка **1** и **2** имеет наиболее прочные межмолекулярные водородные связи OH...O, тогда как молекулярная упаковка **3** имеет межмолекулярные водородные связи OH...N. В структурах **1-3** обнаруживаются цепочки с топологией 2C1, когда в качестве узла рассматривается молекула комплекса, а в качестве ребер рассматриваются водородные связи (рис. 21). Межмолекулярные взаимодействия внутри цепочек 2C1 также имеют наибольший телесный угол контакта. Последовательный учет нековалентных взаимодействий, упорядоченных по убыванию телесного угла межмолекулярных граней полиэдров Вороного, топология упаковки комплексов **1** и **2** может быть расширена до 4-координированной топологии **sql**. Следующие уровни топологического описания молекулярной упаковки в структурах **1** и **2** учитывают более слабые взаимодействия в последовательности 6-коорд. **pcu**→8-коорд. **hex**→10-коорд. **bct**→12-коорд. *gsp1*→14-коорд. 14T72. Для структуры **3**

последовательность имеет вид 4-коорд. **cds**→8-коорд. *sqc117*→10-коорд. **fcu**-10-*I4₁/acd*→12-коорд. **fcu**→14-коорд. **bcu-x**→16-коорд. 16T3.

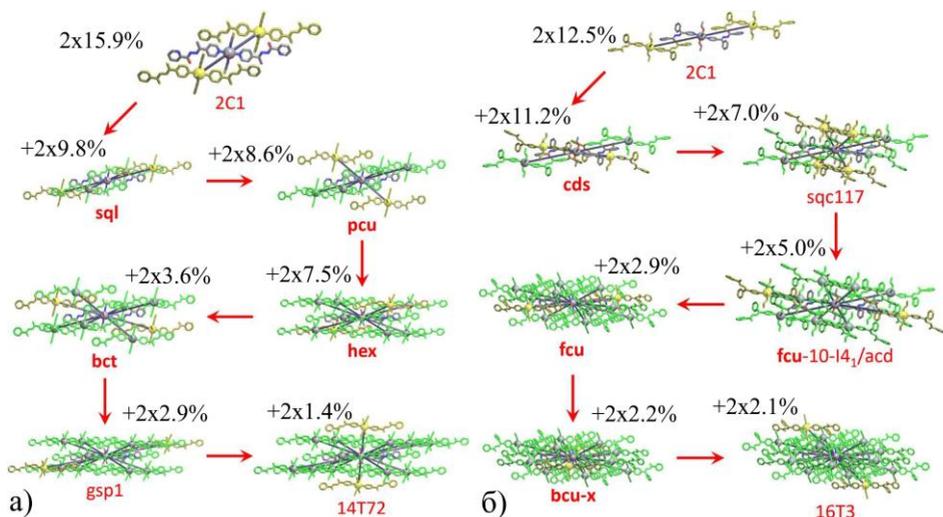


Рис. 21. Многоуровневое топологическое описание молекулярной упаковки в структурах $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{HLI})_2(\text{MeOH})_2]$ (а) и $[\text{Mn}(\text{NCS})_2(\text{HLII})_2(\text{EtOH})_2]$ (б) в соответствии с вкладом (от 4π) телесного угла межмолекулярных контактов.

7 Корреляции топологических свойств МОКП с физическими, химическими и физико-химическими свойствами

7.1 Механическая анизотропия

Эксперименты показывают, что адсорбционные свойства коррелируют с гибкостью «дышащих» МОКП [16]. В связи с этим нами проведен полный тензорный анализ упругих констант второго порядка, рассчитанных из первых принципов для 22 микропористых МОКП с ССЕ [55]. Расчеты из первых принципов были выполнены с помощью пакета VASP (<https://www.vasp.at>). Упругие постоянные определены из известной зависимости деформации от напряжения. Наличие направлений неупругой деформации может обеспечить обратимое набухание при адсорбции некоторых молекул в шести каркасах. Четыре каркаса семейства MIL-53 полностью удовлетворяют критериям наличия направления мягкого направления неупругой деформации ($\lambda_{\min} < 1.5$ ГПа, $\beta_{\max} > 100$ ТПа⁻¹) и они обладают высокой анизотропией механических свойств ($A_E > 43$, $A_G > 34$). Для каркаса CAU-10-H установлен большой коэффициент линейного расширения ($\beta_{\max} = 85$ ТПа⁻¹). Каркас MIL-118(Al) демонстрирует

высокий максимум и отрицательный минимум коэффициента линейного расширения ($\beta_{max} = 51 \text{ ТПа}^{-1}$, $\beta_{min} = -6.2 \text{ ТПа}^{-1}$). В то же время САУ-8 с большим β_{max} (78 ТПа^{-1}) и низким λ_{min} (0.7 ГПа) не имеет эффекта дыхания, и существование отрицательного коэффициента линейного расширения для МІL-116 и МІL-122 противоречит их высокой жесткости. Это означает, что вряд ли можно найти универсальный набор диапазонов значений A_E , A_G , β_{min} , β_{max} и λ_{min} для строгого прогнозирования «дышащих» МОКП. Однако явление «дыхания» имеет тенденцию проявляться для металл-органических каркасов с одинаковым геометрико-топологическим мотивом, например, для изоретикулярных каркасов МІL-53. Опираясь на этот факт, мы спрогнозировали «дыхание» для каркасов изоретикулярной серии САУ-10-Н: NOTT-401, САУ-10-ОСН₃, САУ-10-СН₃ и САУ-10-Вг.

7.2 Особенности диспергирования двухпериодических МОКП в жидких средах

Преимуществом наночешуек, полученных из двухпериодических МОКП, является вариабельность состава, структуры и возможных применений [36]. Однако круг известных примеров отшелушиваемых наноматериалов все еще очень узок и требует расширения. Для отшелушивания наночастиц синтезированные монокристаллы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{ImO}_2)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_3(\text{ImO}_2)_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{MeImO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{MeImO}_2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{ImO}_2)_2]$ обрабатывали ультразвуком в ацетоне, этаноле и ДМФА и центрифугировали. Диспергирование кристаллов на наночастицы наблюдалось по появлению эффекта Тиндаля при пропускании красного лазерного луча через полученную суспензию. Обработка ультразвуком в жидкой фазе приводила к диспергированию соединения $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{ImO}_2)_2]$ в ацетоне (эффект средней интенсивности), соединения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{MeImO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ДМФА (средний эффект) и соединения $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{ImO}_2)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в этаноле и ДМФА (сильный эффект). ДМФА частично растворяет $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{MeImO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{MeImO}_2)_2]$, $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{ImO}_2)_2]$. Для соединения $[\text{Cu}_3(\text{ImO}_2)_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ ни диспергирование, ни растворение невозможны. Вода не смогла диспергировать ни одно из пяти соединений. Таким образом, увеличение КЧ Cu(II) и полярности межмолекулярных взаимодействий от ван-дер-ваальсовых $\text{H} \cdots \text{H}$ в $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{ImO}_2)_2]$ и ван-дер-ваальсовых $(\text{C})\text{H} \cdots \text{Cu}$ и $(\text{C})\text{H} \cdots \text{O}$ в $[\text{Cu}(\text{MeImO}_2)_2]$ к водородным связям в $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{MeImO}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCO}_2)(\text{ImO}_2)] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, приводят к повышению степени диспергирования в полярных растворителях и одновременно понижению растворимости этих материалов. Диспергированное соединение $[\text{Cu}(\text{Me}_2\text{ImO}_2)_2]$ имеет более слабые гидрофобные межслоевые взаимодействия, чем $[\text{Cu}(\text{MeImO}_2)_2]$. Соединение $[\text{Cu}_3(\text{ImO}_2)_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ с трехпериодическим

каркасным строением не диспергировалось, и отслоение наночешуек возможно только для кристаллов двухпериодических МОКП. Таким образом, для проявления эффекта отшелушивания необходима слоистая структура МОКП и жидкая среда, снижающая поверхностную энергию твердого тела для облегчения отрыва наночешуек от макрофазы кристалла.

7.3 Прогнозирование реакций в твердом теле

Продемонстрирована применимость топологического подхода к предсказанию возможных продуктов и путей реакции в твердом теле для ряда МОКП [13,32]. Преобразование полимерной сетки может быть представлено разрывом или образованием ребер соответствующей базовой сетки (рис. 22).

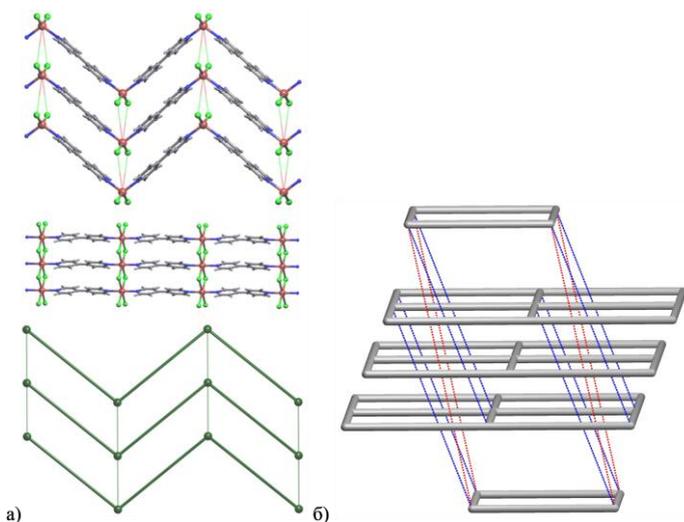


Рис. 22. а) Обратимое структурное превращение высокотемпературной (сверху) и низкотемпературной (по центру) фаз $[ZnCl_2(4,4'\text{-bipy})]$ с изменением топологии базовой сетки $2C1 \leftrightarrow sql$ (снизу), благодаря формированию или разрыву связей, показанных тонкими линиями [57]. б) Необратимое преобразование трехкратной взаимопроникающей базовой сетки **pcu** в четырехкратную для $[Zn_2(4,4'\text{-бифенилдикарбоксилат})_2(4,4'\text{-бис}(4\text{-пиридил)бифенил})]$ [58]. Синие и красные пунктирные линии показывают связи, которые должны быть разорваны и образованы, соответственно.

Эти две операции приводят к преобразованию исходной сетки в ее подсетку или надсетку, соответственно. Формализм отношений «надсетка-подсетка» был разработан ранее проф. Блатовым В.А., автоматизирован в ToposPro и рассмотрен

на примере фазовых трансформаций аллотропов углерода [31,56]. Мы показали, что если КЧ узлов конечной фазы выше начальной, то создаются только новые связи, поэтому переход имеет тип «подсетка-надсетка», и наоборот, если конечная фаза имеет более низкие КЧ узлов, то наблюдается переход типа «надсетка-подсетка» (рис. 22а). В случае, когда начальная и конечная фазы имеют одинаковые КЧ узлов и разные топологии, может произойти переход через промежуточную фазу, которая описывается общей подсеткой или надсеткой (рис. 22б). Это самый общий случай, когда переход сопровождается как разрывом, так и образованием связей. Нами также рассмотрен новый пример дегидратации $[M(\text{tcnopr3OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($M = \text{Ni}^{\text{II}}$ и Co^{II} ; $\text{tcnopr3OH}^- = [(\text{NC})_2\text{CC}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH})\text{C}(\text{CN})_2]^-$) с превращением однопериодического МОКП в трехпериодический ($1\text{D} \rightarrow 3\text{D}$) [32]. Пути преобразования параллельных цепей 2,4С4 в **flu**-3,6-С2/с ограничены химическими и геометрическими требованиями. Два варианта трансформации $[\text{Ni}(\text{tcnopr3OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ в $[\text{Ni}(\text{tcnopr3OH})_2]$ и один для $[\text{Co}(\text{tcnopr3OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ в $[\text{Co}(\text{tcnopr3OH})_2]$ предложены как наиболее вероятные, с минимальным числом обрывающихся связей и образующихся (из кратчайших контактов) связей. Таким образом, предложенный подход к описанию структурных переходов в МОКП может дать ценные сведения для изучения твердофазных превращений координационных соединений.

7.4 Электрическая проводимость

Для трех новых каркасов $[\text{La}_4(\text{HTTFTVB})_4(\text{DMFA})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($1\text{-La}_4(\text{TTFTVB})_4$), $[\text{La}(\text{HTTFTVB})(\text{DMFA})_{0.75}(\text{H}_2\text{O})_{1.25}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($2\text{-La}(\text{TTFTVB})$), $[\text{La}_4(\text{TTFTVB})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($3\text{-La}_4(\text{TTFTVB})_3$) установлены общие черты в строении, которые определяют наличие электрической проводимости [15]. ССЕ определяют образование колонн из лигандов TTFTVB. По степени $\pi \cdots \pi$ перекрытия (убывание контактного расстояния $(\text{S} \cdots \text{S})_{\text{min}}$) фазы можно расположить в ряд $1\text{-La}_4(\text{TTFTVB})_4$ (7.07 \AA) $>$ $2\text{-La}(\text{TTFTVB})$ (4.08 \AA) $>$ $3\text{-La}_4(\text{TTFTVB})_3$ (3.60 \AA), что имеет обратную корреляцию с соответствующими значениями проводимости $2.5(7) \cdot 10^{-6}$, $9(4) \cdot 10^{-7}$, $1.0(5) \cdot 10^{-9}$ См/см, измеренными группой проф. Мирча Динка. Это общее правило позволяет настраивать электрическую проводимость на уровне полупроводников.

7.5 Генерация второй оптической гармоники

Нецентросимметричная кристаллическая структура кристаллов $(\text{NH}_4)_2(4,5,6\text{-thip}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{K}_2(4,5,6\text{-thip})(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Mg}(4,5,6\text{-thip})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обеспечивает возможность реализации нелинейных оптических свойств [35]. Проф. Стефанович С. Ю. в МГУ провел измерения генерации второй оптической гармоники (выход излучения с вдвое меньшей длиной волны, $\lambda = 532 \text{ нм}$) для этих

соединений относительно стандарта KH_2PO_4 . Относительная интенсивность зеленого света для $(\text{NH}_4)_2(4,5,6\text{-thip})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{K}_2(4,5,6\text{-thip})(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Mg}(4,5,6\text{-thip})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составила 4,9, 1,5 и 1,0, соответственно. С помощью спектроскопии диффузного отражения УФ-Вид.-БЛИК света для $[\text{K}_2(4,5,6\text{-thip})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Mg}(4,5,6\text{-thip})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2(4,5,6\text{-thip})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, измеренной проф. Тайдаковым И. В. в ФИАН РАН, показано, что в диапазоне 532-1064 нм материалы являются прозрачными. Также из спектров рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны соответственно 3,56, 3,67 и 3,44 эВ, величины которой характерны для широкозонных полупроводников. Новые соединения обладают приемлемой термической стабильностью и низкой растворимостью в обычных органических растворителях, что делает их перспективными нелинейными оптическими материалами.

7.6 Люминесценция

Для 22 МОКП $\text{Cd}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ с полимидазолатными и поликарбоксилатными лигандами изучено влияние топологии базовой сетки на люминесцентный отклик [37,39,41,42,49]. Измерения люминесценции осуществлены группой проф. Хуадонга Гуо. Каркасы равномерно распределены по 19 сочетаниям топологии базовой сетки и переплетений, однако для всех обнаружена люминесценция в фиолетовой области спектра при возбуждении ультрафиолетовым излучением, обусловленная присутствием в составе лигандов с сопряженной системой кратных связей (таблица 2). Топология базовой сетки определяет наличие доступных каналов в МОКП, и адсорбция молекул влияет на интенсивность люминесценции. Так, $[\text{Cd}_2(\text{bpedc})(\text{tmpo})_2]\cdot 2\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{ДМФА}$ адсорбирует электронодефицитные нитроароматические соединения, которые вызывают перенос заряда с каркаса на гостевую молекулу и тушение люминесценции [39]. Благодаря этому эффекту интенсивность люминесценции обратно пропорциональна концентрации нитроароматических соединений в растворе, что может использоваться в целях детектирования взрывчатых веществ.

7.7 Сорбция катионов и анионов

Семь топологически изученных нами МОКП показывают быструю и селективную сорбцию красителя метиловый оранжевый из водного раствора (таблица 2) [37,43]. Каркасы $[\text{Cd}_3(\text{bdc})(\text{HCOO})_2(\text{tipo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{NO}_3\cdot 6\text{ДМФА}$ и $[\text{Ni}_2(\text{tipo})_2(\text{bpedc})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{NO}_3\cdot 2\text{ДМФА}$ способны быстро концентрировать в каналах анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [37,40]. $[\text{Ni}_2(\text{tipo})_2(\text{bpedc})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{NO}_3\cdot 2\text{ДМФА}$ сорбирует 100 % метилового оранжевого (78.8 мг/г) и 96 % дихромата (99.5 мг/г) через 20 минут. Каркас $[\text{Zn}_8(\text{OH})_4(\text{bpedc})_6(\text{tipo})_4]\cdot 16\text{ДМФА}$ имеет доступные атомы кислорода фосфин-оксидной группы на поверхности каналов и поэтому сорбирует

катионы Eu^{3+} и Tb^{3+} из водного раствора, что приводит к усилению их люминесценции [40]. Эксперименты осуществлены группой проф. Хуадонга Гуо.

7.8 Адсорбция и разделение газов

Два новых каркаса $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{bptc})_3]$ (Zr-bptc) и $[\text{Zr}_6\text{O}(\text{OH})_4(\text{abtc})_2(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Zr-abtc) имеют размеры каналов, оптимизированные посредством дизайна топологии базовой сетки **ftw** и **scu** для эффективного разделения изомеров C_6 алканов [33]. Измерения адсорбции и диффузии газов осуществлены группой проф. Джинг Ли. Показано, что оптимальный диаметр каналов (4.5 Å) каркаса Zr-bptc позволяет ему поглощать большое количество *n*-гексана (на 70% больше, чем у промышленного цеолита 5A), но не разветвленные изомеры гексана. Каркас Zr-abtc (диаметр каналов 7.0 Å) способен разделять три C_6 изомера с наибольшей селективностью для 3-метилпентана по отношению к 2,3-диметилбутану.

Новый каркас $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{NH}_2\text{-bpcdc})_3(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]$ с определенной нами топологией **hxg-d-7-R-3c** имеет минимальный радиус каналов 2.1 Å и аминогруппы лиганда $\text{NH}_2\text{-bpcdc}^{2-}$ на поверхности каналов [38]. Измеренные группой проф. Хуадонга Гуо изотермы адсорбции N_2 и CO_2 показали площадь поверхности Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) 319,5 м²/г и общий объем пор 0,15 см³/г. Активированный материал показывает высокое поглощение CO_2 78,6 см³/г при 273 К и 46,6 см³/г при 298 К под давлением 1 атм, что превосходит показатели многих микропористых МОКП.

7.9 Катализ циклоприсоединения CO_2 к органическим эпоксидам

Показано, что активированный каркас $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{NH}_2\text{-bpcdc})_3(\text{bpe})_{0.5}]$ топологии **hxg-d-7-R-3c** может быть использован как эффективный катализатор циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам [38]. Группой проф. Хуадонга Гуо установлена 94,2 % конверсия 1,2-эпоксигептана с данным катализатором (5 %) при 1 атм CO_2 и 80 °С в течение 12 ч. Диссертантом показано, что синергетический эффект открытой пористости, свободных координационных позиций на $\text{Zn}(\text{II})$ (связывают эпоксиды) и доступности аминогрупп (связывают CO_2) имеет решающее значение для повышенной каталитической способности материала.

8 Корреляции топологических свойств ВОК с физическими, химическими, физико-химическими свойствами

8.1 Адсорбция газов и паров

Благодаря различиям в поликатенации волнистых сеток топологии **hcb** два ВОК PFC-11 и PFC-12 имеют однопериодические каналы, тогда как PFC-13

содержит закрытые поры [51]. Размеры каналов в PFC-11 и PFC-12 определяются R_f равным 2,76 и 3,26 Å, соответственно. Диссертантом показано, что поверхность каналов в PFC-11 и PFC-12 имеет высокую полярность за счет sp^2 гибридизованных атомов N, C, O, что может обеспечить взаимодействие с молекулами CO_2 и ароматических веществ. Группой проф. Тиан-Фу Лиу измерены адсорбция N_2 , CO_2 , бензола, толуола, гексана. PFC-11 и PFC-12 демонстрируют площадь поверхности БЭТ 751,3 и 653,6 м²/г, соответственно. Значения поглощения CO_2 в PFC-11, равные 90 и 65 см³/г при температуре 273 и 298 К и давлении 1 атм, являются одними из самых высоких для ВОК. Кроме того, PFC-11 и PFC-12 показывают большее поглощение бензола и толуола чем циклогексана.

Для пяти новых ВОК топологии **sql** также обнаружена открытая пористость [52]. Введение катиона металла в порфириновое кольцо деформирует порфириновый лиганд в неплоскую седловидную форму, что приводит к укорачиванию расстояния между слоями и увеличению сечения каналов в PFC-72-Co и PFC-73-M (M = Ni, Cu, Zn). В результате уменьшается теоретическая поверхность пор с 2078 м²/см³ (PFC-71) до 1292 м²/см³ (PFC-72-Co). Группой проф. Тиан-Фу Лиу также измерена адсорбция N_2 для этих пяти ВОК. Из-за низкой стабильности активированный PFC-71 показывает гораздо меньшую площадь поверхности БЭТ (600 м²/г) и объем пор (0,248 см³/г) по сравнению с рассчитанными диссертантом теоретическими значениями (площадь БЭТ 3073 м²/г и объем пор 0,868 см³/г). Напротив, металлизированные ВОК имеют гораздо большую площадь поверхности и объем пор (1646 м²/г и 0,683 см³/г для PFC-72-Co), которые ближе к результатам расчетов (1630 м²/г и 0,665 см³/г). Следует отметить, что PFC-72-M среди известных ВОК имеют одни из самых высоких величин поглощения N_2 (447-483 см³/г), что делает их перспективными сорбентами.

8.2 Катализ превращения CO_2 в CO

Объединение порфириновых фотосенсибилизаторов и каталитических металло-центров в микропористых ВОК топологии **sql** позволяет PFC-72-Co, PFC-73-Ni и PFC-73-Cu катализировать фотовосстановление CO_2 до CO [52]. Фотокаталитические эксперименты проведены группой проф. Тиан-Фу Лиу. PFC-72-Co показывает наибольшую скорость конверсии 14,7 мкмоль/(г·ч), что в 1,5 раза выше PFC-73-Ni (9,8 мкмоль/(г·ч)), и в 3 раза выше PFC-73-Cu (4,4 мкмоль/(г·ч)).

8.3 Сорбция растворителей и йода

Поскольку HCOF-2 и HCOF-3 построены по мотивам трехпериодической и двухпериодической полимерных сеток, то они не могут быть растворены, но HCOF-3 может расслаиваться [53]. В то же время полимерные сетки подвержены набуханию. Рекордная способность поглощения йода из водной среды в размере

3,23±0,18 г, 3,00±0,09 г и 3,57±0,10 г на грамм сорбента была зарегистрирована группой проф. Ченфенга Ке для HCOF-2, HCOF-3 и HCOF-4, соответственно. Наблюдалось постепенное набухание кристаллов трехпериодического самокатенированного HCOF-3 с анизотропным расширением ортогонально двухпериодическим катенированным участкам, но без расслоения. HCOF-3 при набухании расслаивается в соответствии с двухпериодической архитектурой полимерной сетки. Сорбция ДМСО приводит к меньшему, но температурно-зависимому обратимому набуханию этих ВОК. В процессе десорбции происходит восстановление водородных связей с возвращением в кристаллическое состояние. Таким образом, различия HCOF-2 и HCOF-3 в поглощении иода и температурной зависимости их фазовых переходов в ДМСО доказывают определяющий вклад топологии сшивания и водородных связей в свойства ВОК.

Заключение и выводы

1. Разработан общий подход к исследованию топологических свойств координационных полимеров и водородно-связанных органических каркасов, основанный на расчете и анализе широкого набора топологических дескрипторов кристаллической структуры. Создана кристаллохимическая систематика кристаллических структур 95 878 металл-органических координационных полимеров. Установлены наиболее предпочтительные топологические типы трехпериодических, двухпериодических и однопериодических сеток и их геометрико-топологические особенности, обуславливающие частую встречаемость.

2. Разработан метод определения и топологической классификации переплетений в кристаллических структурах, основанный на построении кольцевых сеток, создана топологическая систематика переплетений в 1319 двухпериодических координационных полимерах. Показано преобладание наиболее простых кольцевых сеток.

3. Предложен автоматизированный метод распознавания топологического сходства и структурной изомерии координационных полимеров на основе набора топологических дескрипторов. Для характеристики топологической изомерии введены понятия изомерии строительных единиц, изомерии связывания строительных единиц, сеточной изомерии, изомерии переплетения. Введен в мировую практику исследований новый вид изомерии координационных соединений – изомерия переплетения.

4. На основании корреляций между химическим составом строительных единиц, геометрическими и топологическими дескрипторами локального окружения, типом глобальной топологии базовой сетки и топологией

переплетений разработаны схемы дизайна восьми классов периодических структур металл-органических координационных полимеров.

5. С использованием топологических подходов для определения химического состава строительных единиц, геометрических и топологических дескрипторов локального окружения, типа глобальной топологии базовой сетки и топологии переплетений выявлены особенности формирования 61 новых координационных полимеров семи классов.

6. С использованием топологических подходов для определения химического состава строительных единиц, геометрических и топологических дескрипторов локального окружения, типа глобальной топологии базовой сетки и топологии переплетений выявлены топологические особенности формирования 21 водородно-связанных органических каркасов.

7. Показано, что топологический тип и геометрия базовой сетки и состав металл-органических координационных полимеров определяют механическую анизотропию, топологию, состав поверхности и размеры пор, электрическую проводимость, генерацию второй гармоники, возможность тушения люминесцентного отклика, селективную адсорбцию катионов и анионов из водного раствора, адсорбцию и катализа циклоприсоединения диоксида углерода к органическим эпоксидам, отшелушиваемость слоев жидкофазным диспергированием.

8. Показано, что топологический тип и геометрия базовой сетки и состав водородно-связанных органических каркасов определяют структурную стабильность, наличие постоянной пористости, форму и объем пор, способность улавливать углекислый газ и пары ароматических веществ, способность к фотокатализу превращения диоксида углерода в монооксид углерода, возможность фотохимической сшивки, обратимое набухание в растворителях, рекордную сорбцию иода.

Список литературы

1. Blatov V.A., Alexandrov E.V., Shevchenko A.P. Topology: ToposPro // Comprehensive Coordination Chemistry III. Elsevier, 2021. P. 389–412.
2. Shevchenko A.P. et al. From Topological Descriptors to Expert Systems: A Route to Predictable Materials // Materials Informatics. Wiley, 2019. P. 107–147.
3. Агафонов М.А. et al. Металл-органические координационные полимеры в России: от синтеза и структуры к функциональным свойствам и материалам // Журн. структ. химии. 2022. Т. 63, № 5. С. 535–718.

4. Александров Е.В. et al. Топологические методы анализа и дизайна координационных полимеров // Успехи химии. 2022. Т. 91, № 4 (RCR5032). С. 1–30.
5. Blatov V.A. et al. Three-periodic nets and tilings: Natural tilings for nets // Acta Crystallogr., Sec. A. 2007. Vol. 63, № 5. P. 418–425.
6. Blatova O.A., Golov A.A., Blatov V.A. Natural tilings and free space in zeolites: models, statistics, correlations, prediction // Z. Kristallogr., Cryst. Mater. 2019. Vol. 234, № 7–8. P. 421–436.
7. Alexandrov E.V., Blatov V.A., Proserpio D.M. A topological method for the classification of entanglements in crystal networks // Acta Crystallogr., Sec. A. 2012. Vol. 68, № 4. P. 484–493.
8. Nicholas T.C. et al. Visualization and Quantification of Geometric Diversity in Metal–Organic Frameworks // Chem. Mater. 2021. Vol. 33, № 21. P. 8289–8300.
9. Shevchenko A.P. et al. Topology *versus* porosity: what can reticular chemistry tell us about free space in metal–organic frameworks? // Chem. Comm. 2020. Vol. 56, № 67. P. 9616–9619.
10. Alexandrov E.V., Shevchenko A.P., Blatov V.A. Topological Databases: Why Do We Need Them for Design of Coordination Polymers? // Cryst. Growth Des. 2019. Vol. 19, № 5. P. 2604–2614.
11. Alexandrov E.V. et al. New knowledge and tools for crystal design: Local coordination versus overall network topology and much more // CrystEngComm. 2015. Vol. 17, № 15. P. 2913–2924.
12. Alexandrov E.V., Blatov V.A., Proserpio D.M. How 2-periodic coordination networks are interweaved: entanglement isomerism and polymorphism // CrystEngComm. 2017. Vol. 19, № 15. P. 1993–2006.
13. Alexandrov E.V. et al. Topological transformations in metal–organic frameworks: a prospective design route? // CrystEngComm. 2022. Vol. 24, № 16. P. 2914–2924.
14. Alexandrov E.V. et al. Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database // CrystEngComm. 2011. Vol. 13, № 12. P. 3947.
15. Xie L.S. et al. Diverse π – π stacking motifs modulate electrical conductivity in tetrathiafulvalene-based metal–organic frameworks // Chem. Sci. 2019. Vol. 10, № 37. P. 8558–8565.
16. Сайфутдинов Б.Р. et al. Исследование селективной адсорбции ароматических соединений из растворов металлоорганической каркасной структурой MIL-53(AI) // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 5. С. 1039–1048.
17. Александров Е.В., Блатов В.А., Прозерпио Д.М. Взаимопроникновение трехпериодических сеток в кристаллических структурах: методы описания и

классификации, геометрико-топологические условия реализации // Журн. структ. химии. 2014. Т. 55, № S1. С. 126–144.

18. 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.

19. Шмелев М.А. et al. Синтез координационных полимеров из гетерометаллических карбоксилатных комплексов с хелатирующими N-донорными лигандами // Коорд. химия. 2020. Т. 46, № 1. С. 3–16.

20. Shevchenko A.P. et al. Local Coordination versus Overall Topology in Crystal Structures: Deriving Knowledge from Crystallographic Databases // Cryst. Growth Des. 2017. Vol. 17, № 2. P. 774–785.

21. Alexandrov E.V. et al. Topological Motifs in Cyanometallates: From Building Units to Three-Periodic Frameworks // Chem. Rev. 2015. Vol. 115, № 22. P. 12286–12319.

22. Blatov V.A. A method for topological analysis of rod packings // Struct. Chem. 2016. Vol. 27, № 6. P. 1605–1611.

23. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package topospro // Cryst. Growth Des. 2014. Vol. 14, № 7. P. 3576–3586.

24. O’Keeffe M. et al. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets // Acc. Chem. Res. 2008. Vol. 41, № 12. P. 1782–1789.

25. Koch E., Fischer W. Types of sphere packings for crystallographic point groups, rod groups and layer groups // Z. Kristallogr., New Cryst. Struct. 1978. Vol. 148, № 1–2. P. 107–152.

26. Sowa H., Koch E., Fischer W. Hexagonal and trigonal sphere packings. I. Invariant and univariant lattice complexes // Acta Crystallogr., Sec. A. 2003. Vol. 59, № 4. P. 317–326.

27. Ramsden S.J., Robins V., Hyde S.T. Three-dimensional Euclidean nets from two-dimensional hyperbolic tilings: Kaleidoscopic examples // Acta Crystallogr., Sec. A. 2009. Vol. 65, № 2. P. 81–108.

28. Blatov V.A. Topological relations between three-dimensional periodic nets. I. Uninodal nets // Acta Crystallogr., Sec. A. 2007. Vol. 63, № 4. P. 329–343.

29. Blatov V.A., O’Keeffe M., Proserpio D.M. Vertex-, face-, point-, Schläfli-, and Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: recommended terminology // CrystEngComm. 2010. Vol. 12, № 1. P. 44–48.

30. Blatov V.A. Voronoi-Dirichlet polyhedra in crystal chemistry: Theory and applications // Crystallogr. Rev. 2004. Vol. 10, № 4. P. 249–318.

31. Blatov V.A. et al. Network topological model of reconstructive solid-state transformations // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 6007.
32. Dmitrienko A.O. et al. Solid-state 1D → 3D transformation of polynitrile-based coordination polymers by dehydration reaction // *Dalton Transact.* 2020. Vol. 49, № 21. P. 7084–7092.
33. Wang H. et al. Topologically guided tuning of Zr-MOF pore structures for highly selective separation of C6 alkane isomers // *Nature Comm.* 2018. Vol. 9, № 1. P. 1745.
34. Serezhkin V.N. et al. Crystallochemical formula as a tool for describing metal–ligand complexes – a pyridine-2,6-dicarboxylate example // *Acta Crystallogr., Sec. B.* 2009. Vol. 65, № 1. P. 45–53.
35. Sokolov A.V. et al. Coordination Properties of Hydroxyisophthalic Acids: Topological Correlations, Synthesis, Structural Analysis, and Properties of New Complexes // *Chem. Europ. J.* 2021. Vol. 27, № 35. P. 9180–9192.
36. Sokolov A.V. et al. Design and synthesis of coordination polymers with Cu(II) and heterocyclic *N*-oxides // *CrystEngComm.* 2022. Vol. 24, № 13. P. 2505–2515.
37. Sun Y. et al. Variation of topologies and entanglements in metal-organic frameworks with mixed tris[4-(1H-imidazol-1-yl)phenyl]phosphine oxide and dicarboxylate ligands // *Dalton Transact.* 2019. Vol. 48, № 16. P. 5450–5458.
38. Zhou T. et al. An Amino-Decorated Self-Catenated Metal–Organic Framework for Efficient Capture and Conversion of CO₂ // *Cryst. Growth Des.* 2021. Vol. 21, № 10. P. 5724–5730.
39. Ma R. et al. Assembly of two novel self-catenated metal-organic frameworks from a tripodal N,O-donor ligand: Syntheses, structures and properties // *Inorg. Chim. Acta.* 2019. Vol. 496. P. 119032.
40. Sun Y. et al. Two Novel Self-Catenated Metal–Organic Frameworks with Large Accessible Channels Obtained by a Mixed-Ligand Strategy: Adsorption of Dichromate and Ln 3+ Postsynthetic Modification: research-article // *Cryst. Growth Des.* 2019. Vol. 19, № 9. P. 5267–5274.
41. Liu S. et al. Coordination polymers from bent ligands or how to obtain rare topologies with simple linkers and nodes // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. Vol. 474. P. 73–80.
42. Liu S. et al. A family of entangled coordination polymers constructed from a flexible bisimidazole ligand and versatile polycarboxylic acids: Syntheses, structures and properties // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. Vol. 453. P. 704–714.
43. Liu S. et al. Structural diversity of six metal-organic frameworks from a rigid bisimidazole ligand and their adsorption of organic dyes // *RSC Advances.* 2018. Vol. 8, № 8. P. 4039–4048.
44. Barthel S. et al. Distinguishing Metal-Organic Frameworks // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18, № 3. P. 1738–1747.

45. Chung Y.G. et al. Computation-Ready, Experimental Metal–Organic Frameworks: A Tool To Enable High-Throughput Screening of Nanoporous Crystals // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26, № 21. P. 6185–6192.
46. Alexandrov E.V. et al. Two Exceptional Patterns of Helical Secondary Building Units Found in Metal-Organic Framework Structures // *Cryst. Growth Des.* 2017. Vol. 17, № 6. P. 2941–2944.
47. Gogoleva N.V. et al. Chemical Design of Heterometallic Coordination Polymers Based on {Cu(Me₂mal)₂} Fragment // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 3. P. 547–562.
48. Зорина-Тихонова Е.Н. et al. 2D-Координационные полимеры AgI-МII (МII = Ni, Cu) с анионами замещенных малоновых кислот // *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 3. С. 759–766.
49. Sun S. et al. Construction of Cd(II) coordination polymers from a fluorene-based bisimidazole ligand and polycarboxylic acids: syntheses, structures and properties // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. Vol. 483. P. 165–172.
50. Gogoleva N.V. et al. Analysis of the dependence of dimethylmalonate complexes structure on the nature of heterometals by the example of Co(II) и Cd(II) compounds with K and Ba atoms // *J. Mol. Struct.* 2022. Vol. 1256. P. 132532.
51. Li Y.-L. et al. Record Complexity in the Polycatenation of Three Porous Hydrogen-Bonded Organic Frameworks with Stepwise Adsorption Behaviors // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. Vol. 142, № 15. P. 7218–7224.
52. Yin Q. et al. Metallization-Prompted Robust Porphyrin-Based Hydrogen-Bonded Organic Frameworks for Photocatalytic CO₂ Reduction // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2022. Vol. 61, № 6.
53. Jiang X. et al. Topochemical Synthesis of Single-Crystalline Hydrogen-Bonded Cross-Linked Organic Frameworks and Their Guest-Induced Elastic Expansion: research-article // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141, № 27. P. 10915–10923.
54. Mahmoudi G. et al. Supramolecular architectures of Mn(NCS)₂ complexes with N'-(1-(pyridin-4-yl)ethylidene)picolinohydrazide and N'-(phenyl(pyridin-4-yl)methylene)isonicotinohydrazide // *Polyhedron.* 2020. Vol. 190. P. 114776.
55. Alexandrov E.V. et al. Anisotropy of Elastic Properties of Metal–Organic Frameworks and the Breathing Phenomenon // *J. Phys. Chem. C.* 2019. Vol. 123, № 40. P. 24651–24658.
56. Blatov V.A. et al. High-throughput systematic topological generation of low-energy carbon allotropes // *npj Comput. Mater.* 2021. Vol. 7, № 1. P. 15.
57. Hu C., Englert U. Crystal-to-Crystal Transformation from a Chain Polymer to a Two-Dimensional Network at Low Temperatures // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44, № 15. P. 2281–2283.
58. Shivanna M. et al. A dynamic and multi-responsive porous flexible metal–organic material // *Nature Comm.* 2018. Vol. 9, № 1. P. 3080.

Публикации 2012-2022 гг. в изданиях уровня Q1 и Q2 по Scopus и книгах

Научные обзоры:

1. Александров, Е. В. Топологические методы анализа и дизайна координационных полимеров / Е. В. Александров, А. П. Шевченко, Н. А. Некрасова, В. А. Блатов // *Успехи химии*. 2022. Т. 91. № 4, RCR5032. С. 1–30. <https://doi.org/10.1070/RCR5032>. **Q1**
2. Alexandrov, E.V. Topological motifs in cyanometallates: from building units to three-periodic frameworks / E.V. Alexandrov, A.V. Virovets, V.A. Blatov, E.V. Peresyphkina // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115. P. 12286–12319. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00320>. **Q1**

Научные статьи:

3. Alexandrov, E.V. Topological transformations in metal-organic frameworks: a prospective design route? / E.V. Alexandrov, Y. Yang, L. Liang, J. Wang, V. A. Blatov // *CrystEngComm*. 2022. Vol. 24. P. 2914–2924. <https://doi.org/10.1039/D2CE00264G>. **Q2**
4. Sokolov, A.V. Design and Synthesis of Coordination Polymers with Cu(II) and Heterocyclic N-Oxides / A.V. Sokolov, A.V. Vologzhanina, T.V. Sudakova, Y.V. Popova, E.V. Alexandrov // *CrystEngComm*. 2022. Vol. 24. P. 2505–2515. <https://doi.org/10.1039/D2CE00139J>. **Q2**
5. Gogoleva, N.V. Analysis of the dependence of dimethylmalonate complexes structure on the nature of heterometals by the example of Co(II) и Cd(II) compounds with K and Ba atoms / N.V. Gogoleva, E.N. Zorina-Tikhonova, P.Y. Khapaeva, M.A. Shmelev, M.A. Kiskina, E.V. Alexandrov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko // *J. Mol. Struct.* 2022. Vol. 1256, № 132532. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132532>. **Q2**
6. Yin, Q. Metallization-Prompted Robust Porphyrin-Based Hydrogen-Bonded Organic Frameworks for Photocatalytic CO₂ Reduction / Q. Yin, E.V. Alexandrov, D.-H. Si, Q.-Q. Huang, Z.-B. Fang, Y. Zhang, A.-A. Zhang, W.-K. Qin, Y.-L. Li, T.-F. Liu, D.M. Proserpio // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. Vol. 61, № e202115854. P. 1–8. <https://doi.org/10.1002/anie.202115854>. **Q1**
7. Nicholas, T.C. Visualization and Quantification of Geometric Diversity in Metal–Organic Frameworks / T.C. Nicholas, E.V. Alexandrov, V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, D.M. Proserpio, A.L. Goodwin, V.L. Deringer // *Chem. Mater.* 2021. Vol. 33. P. 8289–8300. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c02439>. **Q1**
8. Zhou, T. An Amino-Decorated Self-Catenated Metal–Organic Framework for Efficient Capture and Conversion of CO₂ / T. Zhou, S. Liu, E.V. Alexandrov, H. Guo, P. Gao, S. Mi, Q. Su, X. Guo, T. Hu // *Cryst. Growth Des.* 2021. Vol. 21. P. 5724–5730. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00564>. **Q1**

9. Sokolov, A.V. Coordination Properties of Hydroxyisophthalic Acids: Topological Correlations, Synthesis, Structural Analysis, and Properties of New Complexes / A.V. Sokolov, A.V. Vologzhanina, E.D. Barabanova, S.Y. Stefanovich, P.V. Dorovatovskii, I.V. Taydakov, **E.V. Alexandrov** // Chem. Europ. J. 2021. Vol. 27. P. 9180–9192. <https://doi.org/10.1002/chem.202100733>. **Q1**
10. Shevchenko, A. P. Topology versus porosity: what can reticular chemistry tell about free space in metal-organic frameworks? / A.P. Shevchenko, **E.V. Alexandrov**, A.A. Golov, O.A. Blatova, A.S. Duyunova, V.A. Blatov // Chem. Comm. 2020. Vol. 56. P. 9616–9619. <https://doi.org/10.1039/D0CC04004E>. **Q1**
11. Gavryushkin, P. N. Metastable structures of CaCO₃ and their role in transformation of calcite to aragonite and post-aragonite / P.N. Gavryushkin, A. Belonoshko, N. Sagatov, D. Sagatova, E. Zhitova, A. Recnik, N. Daneu, **E.V. Alexandrov**, I.V. Medrish, Z.I. Popov, K.D. Litasov // Cryst. Growth Des. 2021. Vol. 21. P. 65–74. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00589>. **Q1**
12. Mahmoudi, G. Supramolecular architectures of Mn(NCS)₂ complexes with N'-(1-(pyridin-4-yl)ethylidene)picolinohydrazide and N'-(phenyl(pyridin-4-yl)methylene)isonicotinohydrazide / G. Mahmoudi, M. Kubicki, D. Choquesillo-Lazarte, B. Mirosław, **E.V. Alexandrov**, P.N. Zolotarev, A. Frontera, D.A. Safin // Polyhedron. 2020. № 114776. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114776>. **Q2**
13. Dmitrienko, A.O. Solid-State 1D → 3D Transformation of Polynitrile-Based Coordination Polymers by Dehydration Reaction / A.O. Dmitrienko, M.I. Buzin, Z. Setifi, F. Setifi, **E.V. Alexandrov**, E.D. Voronova, A.V. Vologzhanina // Dalton Transact. 2020. Vol. 49. P. 7084–7092. <https://doi.org/10.1039/d0dt00917b>. **Q1**
14. Li, Y.-L. Record Complexity in the Polycatenation of Three Porous Hydrogen-Bonded Organic Frameworks with Stepwise Adsorption Behaviors / Y.-L. Li, **E.V. Alexandrov**, Q. Yin, L. Li, Z.-B. Fang, W. Yuan, D. M. Proserpio, T.-F. Liu // J. Am. Chem. Soc. 2020. Vol. 142. P. 7218–7224. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02406>. **Q1**
15. Alexandrov, E.V. Anisotropy of Elastic Properties of Metal–Organic Frameworks and the Breathing Phenomenon / **E.V. Alexandrov**, A.V. Goltsev, R.A. Eremin, V.A. Blatov // J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123. P. 24651–24658. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08434>. **Q1**
16. Xie, L.S. Diverse π – π stacking motifs modulate electrical conductivity in tetrathiafulvalene-based metal–organic frameworks / L.S. Xie, **E.V. Alexandrov**, G. Skorupskii, D.M. Proserpio, M. Dincă // Chem. Sci. 2019. Vol. 10. P. 8558–8565. <https://doi.org/10.1039/c9sc03348c>. **Q1**
17. Ma, R. Assembly of two novel self-catenated metal-organic frameworks from a tripodal N, O-donor ligand: syntheses, structures and properties / R. Ma, X. Guo, Y.

- Sun, F. Wang, S. Sun, T. Zhou, S. Liu, H. Guo, **E.V. Alexandrov** // *Inorg. Chem. Acta*. 2019. Vol. 496, № 119032. P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119032>. **Q2**
18. Guo, M. Two novel self-catenated metal-organic frameworks with large accessible channels obtained by mixed-ligand strategy: adsorption of dichromate and Ln³⁺-post synthetic modification / M. Guo, F. Wang, R. Ma, X. Guo, S. Sun, Y. Sun, S. Liu, H. Guo, **E.V. Alexandrov** // *Cryst. Growth Des.* 2019. Vol. 19. P. 5267–5274. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00657>. **Q1**
19. Jiang, X. Topochemical Synthesis of Single-Crystalline Hydrogen-bonded Crosslinked Organic Frameworks and Their Guest-induced Elastic Expansion / X. Jiang, X. Cui, A. J.E. Duncan, L. Li, R.P. Hughes, R.J. Staples, Y. Wu, D.M. Proserpio, **E.V. Alexandrov**, C. Ke // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. Vol. 141. P. 10915–10923. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05232>. **Q1**
20. Alexandrov, E.V. Topological databases: why do we need them for design of coordination polymers? / **E.V. Alexandrov**, A.P. Shevchenko, V.A. Blatov // *Cryst. Growth Des.* 2019. Vol. 19. P. 2604–2614. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01721>. **Q1**
21. Sun, Y. Variation of Topologies and Entanglements in Metal-Organic Frameworks with mixed tris[4-(1H-imidazol-1-yl)phenyl]phosphine oxide and dicarboxylate ligands / Y. Sun, X. Chen, F. Wang, R. Ma, X. Guo, S. Sun, H. Guo, **E.V. Alexandrov** // *Dalton Transact.* 2019. Vol. 48. P. 5450–5458. <https://doi.org/10.1039/c9dt00249a>. **Q1**
22. Sun, S. Construction of Cd(II) coordination polymers from a fluorene-based bisimidazole ligand and polycarboxylic acids: syntheses, structures and properties / S. Sun, Y. Sun, H. Guo, X. Fu, M. Guo, S. Liu, X. Guo, L. Zhang, **E.V. Alexandrov** // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. Vol. 483. P. 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.08.018>. **Q2**
23. Wang, H. Topologically guided tuning of Zr-MOF pore structures for highly selective separation of C6 alkane isomers / H. Wang, X. Dong, J. Lin, S.J. Teat, S. Jensen, J. Cure, **E.V. Alexandrov**, Q. Xia, K. Tan, Q. Wang, D.H. Olson, D.M. Proserpio, Y.J. Chabal, T. Thonhauser, J. Sun, Y. Han, J. Li // *Nature Comm.* 2018. Vol. 9, № 1745. P. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04152-5>. **Q1**
24. Barthel, S. Distinguishing metal-organic frameworks / S. Barthel, **E.V. Alexandrov**, D.M. Proserpio, B. Smit // *Cryst. Growth Des.* 2018. Vol. 18. P. 1738–1747. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01663>. **Q1**
25. Liu, S. Coordination polymers from bent ligands or how to obtain rare topologies with simple linkers and nodes / S. Liu, M. Guo, Y. Sun, H. Guo, X. Guo, **E.V. Alexandrov** // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. Vol. 474. P. 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.01.018>. **Q2**

26. Liu, S. Structural diversity of six metal-organic frameworks from a rigid bisimidazole ligand and their adsorption of organic dyes / S. Liu, M. Guo, H. Guo, Y. Sun, X. Guo, Sh. Sun, **E.V. Alexandrov** // RSC Advances. 2018. Vol. 8. P. 4039–4048. <https://doi.org/10.1039/c7ra11754j>. **Q1**
27. **Alexandrov, E.V.** Two Exceptional Patterns of Helical Secondary Building Units Found in Metal–Organic Framework Structures / **E.V. Alexandrov**, A.V. Goltsev, M. O’Keeffe, D.M. Proserpio // Cryst. Growth Des. 2017. Vol. 17. P. 2941–2944. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00430>. **Q1**
28. **Alexandrov, E.V.** How 2-periodic coordination networks are interweaved: entanglement isomerism and polymorphism / **E.V. Alexandrov**, V. A. Blatov and D. M. Proserpio // CrystEngComm. 2017. Vol. 19. P. 1993–2006. <https://doi.org/10.1039/c7ce00313g>. **Q2**
29. Gogoleva, N.V. Chemical design of heterometallic coordination polymers based on $\{\text{Cu}(\text{Me}_2\text{mal})_2\}$ fragment / N.V. Gogoleva, E.N. Zorina-Tikhonova, A.S. Bogomyakov, N.N. Efimov, **E.V. Alexandrov**, E.A. Ugolkova, M.A. Kiskin, V.V. Minin, A.A. Sidorov, V.M. Novotortsev, I.L. Eremenko // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. № 3. P. 547–562. <https://doi.org/10.1002/ejic.201601047>. **Q2**
30. Liu, S. A family of entangled coordination polymers constructed from a flexible bisimidazole ligand and versatile polycarboxylic acids: Syntheses, structures and properties / S. Liu, Y. Yan, M. Guo, H. Guo, X. Guo, **E.V. Alexandrov** // Inorg. Chim. Acta. 2016. Vol. 453. P. 704–714. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.09.044>. **Q2**
31. **Alexandrov, E.V.** New knowledge and tools for crystal design: local coordination versus overall network topology and much more / **E.V. Alexandrov**, A.P. Shevchenko, A.A. Asiri, V.A. Blatov // CrystEngComm. 2015. Vol. 17. P. 2913–2924. <https://doi.org/10.1039/c4ce02418d>. **Q2**
32. **Alexandrov, E.V.** A topological method for classification of entanglements in crystal networks / **E.V. Alexandrov**, V.A. Blatov, D.M. Proserpio // Acta Crystallogr., Sec. A. 2012. Vol. 68. P. 484–493. <https://doi.org/10.1107/S0108767312019034>. **Q1**
- Главы в книгах:**
33. Blatov, V.A. Topology: ToposPro / V.A. Blatov, E.V. Alexandrov, A.P. Shevchenko // Comprehensive Coordination Chemistry III. Elsevier. 2021. P. 389–412. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14576-7>
34. Shevchenko, A.P. From Topological Descriptors to Expert Systems: A Route to Predictable Materials / A.P. Shevchenko, **E.V. Alexandrov**, O.A. Blatova, D.E. Yablokov, V.A. Blatov // Materials Informatics: Methods, Tools and Applications. Eds. O. Isayev, A. Tropsha, S. Curtarolo. Wiley-VCH. 2019. P. 107–148. <https://doi.org/10.1002/9783527802265.ch4>